Fabian Gyger (Autor)

Mikroemulsionen mit flüssigem Ammoniak und ihre Verwendung zur Synthese von Nanomaterialien

https://cuvillier.de/de/shop/publications/6540

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

1 Einleitung

Das globale Marktvolumen für Nanomaterialien wird von der Europäischen Kommission auf einen Wert von jährlich rund 20 Milliarden Euro geschätzt.[1] Die Bezeichnung „Nano“ (von griech. *nános* = Zwerg) bezieht sich dabei auf die Größe der Materialien von weniger als 100 nm. Durch die geringe Größe und das große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis können selbst bei bekannten Festkörpern neuartige Eigenschaften auftreten. Daraus ergeben sich für Nanomaterialien vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, z. B. in der Katalyse, für dünne Schichten oder in der Medizin.

„Dem Anwenden muss das Erkennen vorausgehen.“ Diesem Leitspruch der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften entsprechend, muss auch in der Nanotechnologie die Grundlagenforschung einer anwendungsorientierten Forschung vorausgehen. Neue Nanomaterialien mit neuen Effekten müssen erst entdeckt werden, bevor diese für eine Anwendung genutzt werden können. Für eine gezielte Verbesserung und Weiterentwicklung solcher Anwendungen ist häufig ein Verständnis der beobachteten Phänomene notwendig. Im Fokus der grundlagenorientierten, nanotechnologischen Forschung steht also die Synthese und Charakterisierung neuer Nanomaterialien. Auch die Beobachtung und das Verständnis von Größeneffekten bilden ein Kernfeld dieses Forschungsgebietes. Durch ein hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis können sich thermodynamische Eigenschaften, wie z. B. die Wärmeleitfähigkeit oder der Schmelzpunkt eines Festkörpers, stark vom Volumenmaterial unterscheiden. Größenquantisierungseffekte, also Effekte aufgrund der gequantelten Energie, können bei Nanomaterialien zu neuen optischen, magnetischen oder elektronischen Eigenschaften führen.

Eine typische Synthesemethode für Nanopartikel ist die Mikroemulsionsmethode, mit der unterschiedlichste Materialien mit einer geringen Größenverteilung synthetisiert werden können. Ein Vorteil dieser Methode liegt in der Verwendung von Tensiden, welche die Partikel schon während der Synthese stabilisieren. Da diese Methode einen hohen Lösungsmittel- und Materialaufwand erfordert, ist der Einsatz meist auf die Synthese kleinerer Mengen begrenzt. Aufgrund der hervorragenden Zugangsmög-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

lichkeit zu neuen Nanomaterialien wird die Mikroemulsionsmethode jedoch häufig in der grundlagenorientierten Forschung verwendet.

Während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit wurden über 2900 fachwissenschaftliche Artikel veröffentlicht, die sich mit der Synthese von Nanomaterialien in Mikroemulsionen beschäftigen.[2] Dabei wurde fast ausnahmslos Wasser als polare Phase verwendet. Lediglich zwei dieser Artikel beschrieben eine Synthese von Nanopartikeln in einer nichtwässrigen Mikroemulsion.[3-4] Wasser ist in der Lage, so viele anorganische Salze zu lösen wie kein anderes Lösungsmittel. Durch die Verwendung von Wasser werden die Synthesemöglichkeiten jedoch auf solche Edukte und Produkte beschränkt, die unempfindlich gegen Hydrolyse und Oxidation sind.

Als Alternative zu Wasser wurde in dieser Arbeit wasserfreier, flüssiger Ammoniak verwendet (vgl. Kapitel 4.2), da dieser zum einem wasserähnliche Eigenschaften besitzt und zum anderen einzigartige synthetische Möglichkeiten, wie z. B. die Synthese von unedlen Metallen oder Metallnitriden, bietet (vgl. Kapitel 4.1.1). Die Schwierigkeit der Realisierung einer solchen Ammoniak-in-Öl-Mikroemulsion liegt dabei in der Wahl geeigneter Tenside. In der Literatur finden sich ausschließlich nicht erfolgreiche Versuche, Tenside zu verwenden, die üblicherweise in wässrigen Systemen angewendet werden.[5] In dieser Arbeit wurde daher die Suche nach geeigneten Tensiden umfassender durchgeführt und nicht nur die Gemeinsamkeiten zwischen Wasser und Ammoniak, sondern auch deren Unterschiede in die Kriterien der Suche einbezogen.

Über die Realisierung einer solchen neuartigen Ammoniak-in-Öl-Mikroemulsion hinaus widmet sich diese Arbeit auch der Verwendung dieser Mikroemulsion zur allgemeinen Synthese hydrolyseempfindlicher Nanopartikel. Neben nanoskaligen Metallen (vgl. Kapitel 4.3, 4.4, 4.5) liegt dabei ein Hauptaugenmerk auf nanoskaligen Metallnitriden (vgl. Kapitel 4.6, 4.7), die kolloidchemisch bislang schwer zugänglich sind.

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit liegt auf der Synthese von nanoporösen Nitriden in einer Ammoniak-flüssigkristallinen-Phase (Kapitel 5). Unter dem Begriff „nanoporöse Festkörper“ werden alle Materialien zusammengefasst, die Poren zwischen 1–100 nm besitzen. Solche Materialien haben ähnlich wie Nanopartikel ein sehr großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, häufig in Verbindung mit einer hohen mechanischen und

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

thermischen Stabilität. Aufgrund der Porenverteilung und der großen Oberfläche kommen für nanoporöse Materialien vor allem Anwendungen in der Katalyse[6], bei der Trennung und Speicherung von Gasen[7], in der Sensorik oder als Elektrodenmaterial für Brennstoffzellen oder Batterien[8-9] in Betracht. Eine mögliche Synthesemethode solcher poröser Festkörper ist ein Templatmechanismus mittels einer flüssigkristallinen Phase.

Diese Arbeit widmet sich daher auch der Fragestellung, ob die Tensidaggregation in flüssigem Ammoniak von einer Ammoniak-in-Öl-Mikroemulsion auf die Ausbildung einer nichtwässrigen flüssigkristallinen Phase ausgedehnt werden kann. Ziel ist dabei die Entwicklung einer allgemeinen Synthesemethode von porösen Metallnitriden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Mikroemulsionen

2.1.1 Grundlegendes zu Mikroemulsionen

Eine Emulsion ist eine tropfenförmige Verteilung einer Flüssigkeit (dispergierte Phase) in einer anderen Flüssigkeit (Dispersionsphase), die miteinander nicht mischbar sind.[10] In den meisten Fällen handelt es sich bei den Phasen um unpolare Kohlenwasserstoffe (Öl-Phase) und Wasser (Wasser-Phase). Diese Systeme werden aufgrund der Verhältnisse der beiden Komponenten benannt; liegt also Wasser im Überschuss vor, wird das System als Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion) oder auch als „normale Emulsion“ bezeichnet. Analog dazu nennt man eine Emulsion mit einem Öl als Dispersionsphase Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion) oder „inverse Emulsion“. Der Zustand der Emulsion ist ohne die Zugabe eines Tensids nicht stabil, da sich die Tröpfchen, die sog. Mizellen, wieder vereinigen (Koaleszenz) und sich die Emulsion wieder entmischt. Fügt man diesem „ungeschützten“ Zweikomponentensystem ein Tensid hinzu, lässt sich sein Zustand kinetisch stabilisieren und die Entmischung verzögern. Ein Tensid ist dabei ein grenzflächenaktiver Stoff mit einem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest und einer hydrophilen Kopfgruppe. Aufgrund dieser Eigenschaft bezeichnet man diese Stoffe auch als Amphiphile. Die hydrophile Gruppe kann ionisch (anionisch, kationisch, zwitterionisch) oder auch nichtionisch sein.[11] Durch die Anlagerung dieser Tenside an der Grenzfläche ist die Koaleszenz sterisch gehindert und wird damit verzögert, jedoch findet auch in diesen Systemen durch Energieeintrag (z. B. durch Wärme) eine Entmischung statt. Die Tröpfchengröße in solchen Emulsionen liegt typischerweise über 1 µm und die Tröpfchen sind mit dem Lichtmikroskop erkennbar. Daher stammt der Begriff Makroemulsion für dieses Dreikomponentensystem.

Der Begriff der Mikroemulsion wurde von *Schulman* eingeführt und bezieht sich auf ein Mehrkomponentensystem aus einer hydrophilen, einer hydrophoben und einer amphiphilen Komponente, welches thermodynamisch stabil, optisch transparent und isotrop ist und sich durch ein reversibles Temperaturverhalten auszeichnet.[12-13] Im Allgemeinen wird

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

dabei zusätzlich zum Tensid ein nichtionisches Cotensid hinzugefügt, es handelt sich also um ein Vierkomponentensystem. Die optische Transparenz sowie die Isotropie lässt sich durch die kleinen Tröpfchengrößen einer Mikroemulsion erklären, die im Bereich unter 100 nm liegen und daher das Licht weniger stark streuen als Makroemulsionen. Entgegen dem historisch bedingten Begriff Mikroemulsion sind diese Emulsionen also eigentlich „Nanoemulsionen".

Zu Mikroemulsionen sind zahlreiche Übersichtsartikel erschienen, die sich mit der Mikrostruktur sowie den physikochemischen Eigenschaften beschäftigen, die zur Beschreibung der Mikroemulsionen in der vorliegenden Arbeit zusammengefasst wurden.[14-18]

Bei Zugabe eines Tensids zu einer Emulsion wird deren Grenzflächenspannung herabgesetzt, was eine feinere Verteilung der Mizellen, also die Vergrößerung der Oberfläche mit weniger Energieaufwand verbindet. Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabil, d. h. sie besitzen eine negative, freie Energie der Grenzfläche (ΔG). Diese lässt sich durch Terme für die freie Energie der Grenzflächenspannung (ΔG_{GFS}), der Interaktion der Mizellen (ΔG_{IM}) und einem Entropieterm (S_M) für die Verteilung der Mizellen im Dispersionsmedium beschreiben:

$$\Delta G = \Delta G_{GFS} + \Delta G_{IM} - T\Delta S_M \tag{2.1}$$

Üblicherweise wird beim Einstellen einer Mikroemulsion, verglichen mit einer Makroemulsion, eine deutlich höhere Tensidmenge verwendet. Dadurch verringert sich die freie Energie der Grenzfläche, wird jedoch nicht negativ. Im Gleichgewichtszustand erhält man hier meist kleine positive Werte. Durch die Ansammlung von Tensid und Cotensid an der Grenzfläche wird allerdings auch deren chemisches Potential abgesenkt, wodurch ΔG negativ wird. Die Mizellen bilden sich also spontan selbst, sobald eine kritische Konzentration des Tensids überschritten wird. Man nennt diese Konzentration „kritische Mizellbildungskonzentration" (engl. *critical micelle concentration*, CMC). Die Grenzflächenspannung wird also mit Zugabe von Tensiden kleiner, bis eine kritische Mizellenkonzentration erreicht ist. Ab diesem Punkt bleibt die Grenzflächenspannung bei weiterer Zugabe konstant.

Die Auswahl des Tensids geschieht aufgrund des Hydrophil-Lipophil-Gleichgewichts (engl. *hydrophil lipophil balance*, HLB) des Tensids und der

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Öl-Phase, damit eine negative Grenzflächenenergie eingestellt werden kann. Die HLB ist eine empirische Eigenschaft, um die Grenzflächenaktivität zu quantisieren. Die Grenzfläche lässt sich dabei nicht nur thermodynamisch beschreiben, sondern auch über die Löslichkeit der einzelnen Komponenten. Man geht hier von einem 3- bzw. 4-Komponenten-Phasendiagramm aus. Diese Betrachtungsweise lässt sich vor allem auf Systeme mit nichtionischen Tensiden anwenden, da diese häufig ohne Cotensid eingestellt werden können.

Eine weitere Betrachtungsweise ist die Theorie der gemischten Filme, bei der der Grenzflächenfilm aus Tensid und Cotensid als Duplexfilm mit unterschiedlichen Eigenschaften auf der Wasser- und der Öl-Seite gesehen wird. Die Spannung innerhalb des Films ist dabei abhängig von der Grenzflächenspannung bei vorhandenem Cotensid und entgegengesetzt zum Spreizungsdruck des Films, der mit dem Eindringungsvermögen des Amphiphils in die Öl-Phase zusammenhängt. Da die Spannung innerhalb des Films gegen null tendiert, stellt sich ein Gleichgewichtsradius ein. Mithilfe dieser Theorie lässt sich die Mikrostruktur der Mikroemulsion sehr gut beschreiben. Die Krümmung der Grenzfläche (H), die per definitionem positiv ist für O/W–Mikroemulsionen und negativ für W/O–Mikroemulsionen, ist bei Verwendung eines nichtionischen Tensids vor allem von der Temperatur abhängig (vgl. Abbildung 2.1a). Aufgrund dessen kann es zu einer temperaturinduzierten Phaseninversion, also dem Wechsel von W/O zu O/W oder umgekehrt, kommen. Ionische Tenside sind in der Regel nicht in der Lage, eine solch starke Krümmung zu stabilisieren, da sich die polaren Köpfe abstoßen, was nicht durch den sterischen Druck der Alkylketten kompensiert werden kann. Aus diesem Grund wird zum Einstellen einer Mikroemulsion ein hydrophobes Cotensid zwischen das hydrophile Tensid eingebracht. Die Krümmung wird dadurch weitgehend temperaturunabhängig, hängt nun aber von der Zusammensetzung des Films ab (vgl. Abbildung 2.1b). Tenside mit zwei langen Alkylketten sind teilweise aufgrund ihrer Form in der Lage, auch ohne ein Cotensid eine Mikroemulsion zu bilden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

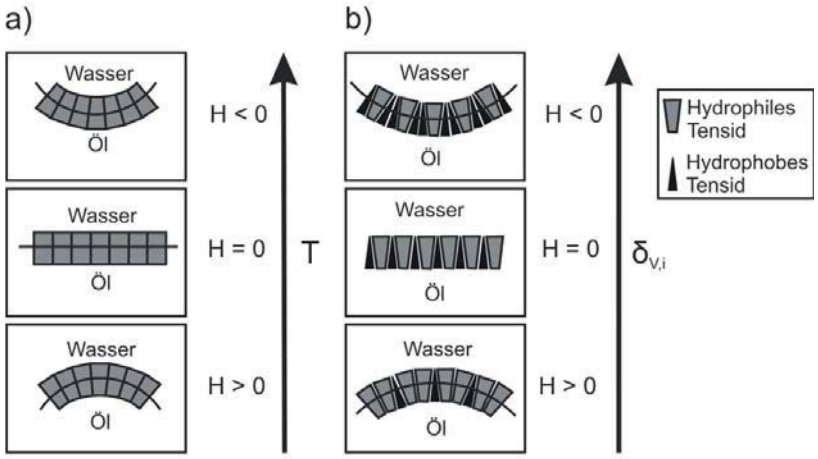

Abbildung 2.1: *Schematische Darstellung der Filmkrümmung H einer Emulsion a) ohne Cotensid in Abhängigkeit von der Temperatur T b) mit hydrophobem Cotensid in Abhängigkeit von der Filmzusammensetzung. (Modifizierte Reproduktion nach [15].)*

Die Krümmung des Films und damit auch die Mizellenform hängen zudem von der Geometrie der Tenside ab. In Abbildung 2.2 ist zu sehen, wie sich die Mizellenform in Abhängigkeit von der Fläche der Kopfgruppe (a_0), dem Volumen der Alkylkette und der maximalen Länge (l_c), zu der die Alkylkette ausgedehnt werden kann, ändert.

Geformte Strukturen	Sphärische Mizellen	Zylindrische Mizellen	Flexible Vesikel / Doppelschichten	Planare Doppelschichten	Inverse Mizellen
Kritische Packungsform	Kegel (a_0, v, l_c)	Kegelstumpf	Kegelstumpf	Zylinder	Inverser Kegelstumpf / Keil
Kritischer Packungsparameter: $v/a_0 l_c$	< 1/3	1/3–1/2	1/2–1	~1	> 1

Abbildung 2.2: *Beziehung zwischen dem Aggregationstyp, den geometrischen Verhältnissen der Kopfgruppe und der Alkylkette des Tensids. (Modifizierte Reproduktion nach [17].)*

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Das Phasenverhalten einer Mikroemulsion lässt sich in einem ternären oder pseudo-ternären (konstantes Tensid-zu-Cotensid-Verhältnis) Phasendiagramm in Dreiecks- oder Tetraederkoordinaten in zwei oder drei Dimensionen darstellen (vgl. Abbildung 2.3). Allgemein hängt das Phasendiagramm dabei von der Temperatur, dem Druck sowie der Natur und der Verhältnisse der Komponenten ab. Bei einer bestimmten Temperatur nimmt die Löslichkeit des Tensids aufgrund der Mizellbildung sprunghaft zu (Kraft-Punkt). Auch Additive, wie etwa gelöste Salze, haben großen Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften und damit auch auf das Phasenverhalten der Mikroemulsionen. So verringern lyotrope Salze die Löslichkeit zwischen Wasser und Tensid (z. B. NaCl, KCl), hydrotrope Salze erhöhen diese (z. B. $NaClO_4$, C_6H_5PCl). Aufgrund des Salzgehalts kann es auch in Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden zu einer Phaseninversion kommen.

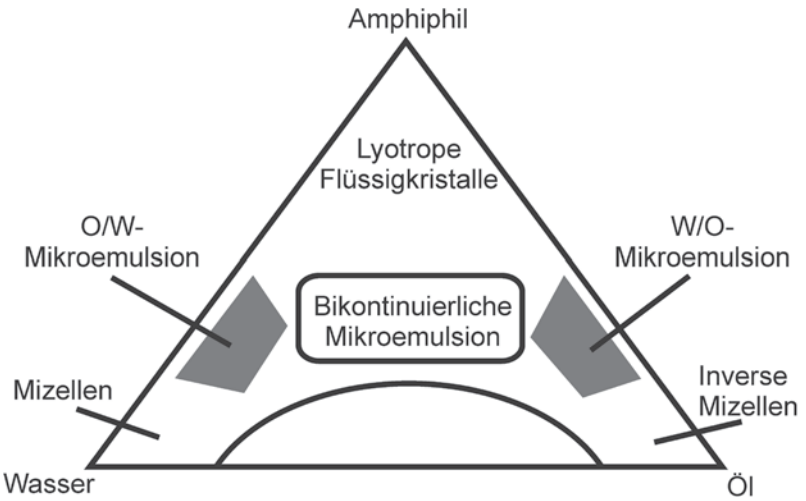

Abbildung 2.3: *Übersicht über die Positionen der verschiedenen Mikroemulsionsgebiete im ternären System. (Reproduktion nach [10].)*

Bei inversen Mizellen unterscheidet man im Allgemeinen zwischen einer mizellaren Lösung und einer Mikroemulsion je nach Größe des in der Mizelle enthaltenen Wasserpools. Dieser wird durch das molare Verhältnis von Wasser zu Tensid charakterisiert:

$$w_0 = \frac{H_2O}{T} \tag{2.2}$$

Dabei werden Mizellen mit einem Wassergehalt über w_0 = 15 als Mikroemulsionen bezeichnet.[19] Diese Definition bezieht sich insbesondere auf

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

das Tensid Natriumdioctylsulfosuccinat (AOT), da hier bei einem Wert von $w_0 > 15$ freies Wasser gefunden wird. Als „frei“ wird dabei das Wasser bezeichnet, das nicht zur Lösung des Tensids oder des Gegenions des Tensids verwendet wird (vgl. Abbildung 2.4).

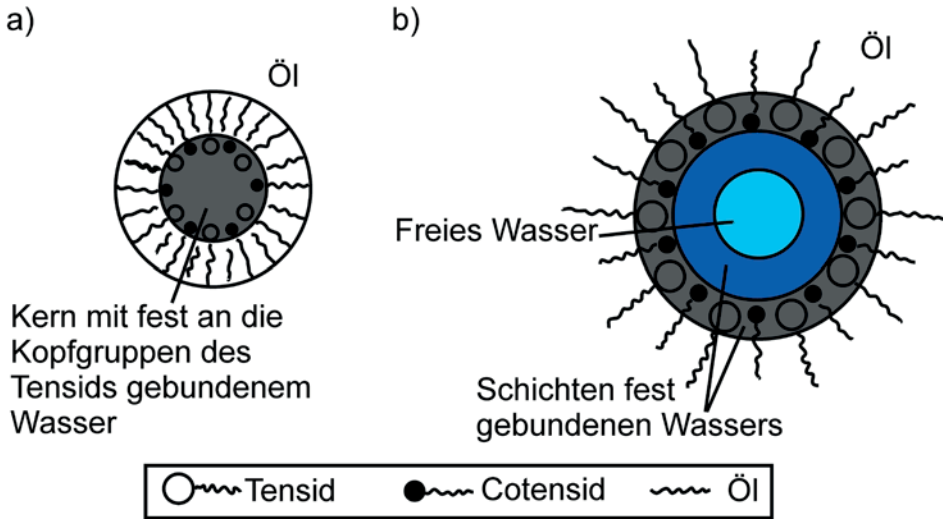

Abbildung 2.4: *Schematische Darstellung der Unterscheidung von a) mizellarer Lösung und b) Mikroemulsion. (Modifizierte Reproduktion nach [18].)*

2.1.2 Synthese von Nanopartikeln in Mikroemulsionen

Per definitionem werden Objekte, welche einen Durchmesser von $d < 100$ nm aufweisen, als Nanopartikel oder nanoskalige Partikel bezeichnet. Durch diese kleinen Dimensionen sind die Eigenschaften der Nanomaterialien häufig verschieden zu denen der Volumenmaterialen gleicher Zusammensetzung. Eigenschaften, die von der Oberfläche des Materials abhängen, können verstärkt auftreten, da die Nanopartikel ein deutlich erhöhtes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis besitzen. Beispiele hierfür sind etwa die verstärkte katalytische Aktivität von Nanopartikeln oder der teilweise erheblich erniedrigte Schmelzpunkt. Des Weiteren sind viele andere Stoffeigenschaften größenabhängig, wie etwa die optische Transparenz von Nanopartikelschichten, wenn die Partikel deutlich kleiner sind als die Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Auch die ferro-, ferri-, oder antiferromagnetischen Eigenschaften eines Stoffes ändern sich, wenn die Größe der Nanopartikel kleiner ist als die magnetischen Domänen, denn dadurch können die Partikel paramagnetische Eigenschaften besitzen (Superparamagnetismus). Auch die Eigenschaften, die auf der elektronischen Struktur des Materials beruhen, können deutlich verändert sein. Wenn die

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.