

Ostwald-Reifung

Die Wachstumskinetik von ZnO Nanopartikeln

Version RB_03/07
Änderungen AS_04/10

Zusammenfassung

Sie lernen mit diesem Versuch den Effekt der Ostwald-Reifung kolloidaler Systeme kennen. Gemessen wird die Wachstumskinetik von ZnO Nanopartikeln über die zeitliche Rotverschiebung der Absorptionskante der Teilchen, die direkt mit deren Radius verknüpft ist.

Der an die Veröffentlichungen von Hale *et al.* [1] und Wong *et al.* [2] angelehnte Versuch baut auf keinem anderen Praktikumsversuch auf, aber es bestehen Beziehungen zu den Versuchen *Grenzflächenspannung* und *Dynamische Lichtstreuung an kolloidalen und makromolekularen Systemen* des Praktikums *PC II*. Bei den verwendeten Symbolen folgt die Anleitung den Empfehlungen der IUPAC [3]. Es werden durchgängig SI-Einheiten verwendet.

1 Einführung

Kolloide sind Teilchen mit einer Größe von etwa 1-1000 nm, deren Eigenschaften sich von jenen einzelner (kleiner) Moleküle, aber auch von denen der davon aufgebauten makroskopischen Phasen unterscheiden [4–6]. Nach der Bindungsart der Atome im Partikel unterscheidet man Dispersions-, Molekül- und Assoziationskolloide. Bei den Dispersionskolloiden stellt der kolloidale Zustand eine Zerteilungsform der Materie dar, die sich durch Zerkleinerung, Kondensation oder Peptisation für die meisten Stoffe erreichen lässt, sofern sie nicht (ausreichend) im Dispersionsmedium löslich sind. Da bei dieser Klasse die Herstellung einer kolloidalen Lösung nur unter Energieaufwand möglich ist und die Lösungen auch nicht thermodynamisch stabil sind, gehören alle Dispersionskolloide in die Klasse der lyophoben Kolloide. Molekülkolloide sind organische oder anorganische Makromoleküle ($\gtrsim 100$ Atome) die bei Zugabe von Wasser zuerst quellen und dann spontan in Lösung gehen, während Assoziationskolloide aus geeignet gebauten niedermolekularen Verbindungen bestehen, die sich beim Überschreiten einer Schwellenkonzentration spontan zu kolloidalen Aggregaten zusammen lagern. Ein typisches Beispiel sind Mizellen aus Tensidmolekülen. Molekül- und Assoziationskolloide gehören zur Klasse der lyophilen Kolloide, da deren Lösungen thermodynamisch stabil sind.

Die *Ostwald*-Reifung ist eine charakteristische Erscheinung von Dispersionskolloiden, bei denen die im Teilchen eingebauten Moleküle oder Ionen im Gleichgewicht mit ihrer Lösung im Dispersionsmedium stehen. Wegen der stärkeren Krümmung kleiner Partikel haben diese eine höhere freie Energie und sind daher instabiler als größere. Damit wachsen die großen Kolloidteilchen auf Kosten der kleineren [4, 7]. Bei Emulsionen ist dieser Effekt ein wichtiger Grund für deren Instabilität. Für die Synthese fester Nanopartikel, aber auch ganz allgemein bei Kristallisationsprozessen, ist dieser Effekt aber von Vorteil, da er bei ausreichender Reifezeit die ursprünglich breite Größenverteilung der Teilchen auf Kosten der kinetisch begünstigten kleinen Kristallite reduziert und so die Herstellung monodisperser Teilchen erleichtert [5]. Die höhere freie Energie gekrümmter Oberflächen erklärt auch, warum Kristalle zuerst an den Ecken und Kanten schmelzen. Dort ist gegenüber dem Material im Inneren des Kristalls der Schmelzpunkt reduziert. Dieser Effekt bildet die Grundlage aller Sinterprozesse von der Pulvermetallurgie bis hin zur Keramikherstellung.

Feste Sole, also kristallin aufgebaute Kolloidteilchen aus Metallen oder Halbleitern mit einem Durchmesser $\lesssim 500$ nm, erscheinen für eine rasch zunehmende Anzahl von (potentiellen) Anwendungen interessant, da wegen relevant werdender Quanteneffekte viele physikalische Eigenschaften stark mit der Größe variieren [8]. Das betrifft im besonderen die optischen Eigenschaften. Allgemein bekannt ist die intensive Rotfärbung von Rubingläsern durch kolloidal gelöstes Gold mit einem Teilchendurchmesser von ~ 40 nm. Das hier untersuchte Zinkoxid ist für Teilchen mit weniger als 100 nm Durchmesser im sichtbaren Licht transparent, aber opak für UV-Licht, so dass es als Lichtschutz in Sonnenschutzmitteln interessant ist. Seine Fluoreszenzeigenschaften, die es als Leuchtstoff für Displays interessant machen, sind ebenfalls von der Teilchengröße abhängig [2]. Diese wenigen Beispiele zeigen deutlich, dass die Steuerung der Teilchengröße von zentraler Bedeutung für die technische Anwendung fester Nanopartikel ist.

2 Theorie

2.1 Thermodynamik und Kinetik der Ostwald-Reifung

Gegeben seien kolloidale Teilchen (Index “p”) vom Radius R_p und damit der Oberfläche $A = 4\pi R_p^2$, die aus Molekülen oder Ionen der Sorte i bestehen. Befinden sich die eingebauten Moleküle im Gleichgewicht mit ihrer molekulardispersen Lösung im Dispersionsmittel, so lässt sich pro Mol Teilchen für die *Gibbs*-Energie der Überführung eines Moleküls i aus der Lösung (s) in ein Kolloidteilchen schreiben

$$\begin{aligned}\Delta G &= \mu_{ip} - \mu_{is} \\ &= \mu_{ip}^* + N_A \gamma_{ps} \Delta A - (\mu_{is}^\ominus + RT \ln a_{is})\end{aligned}\quad (1)$$

Dabei sind R und N_A die Gaskonstante bzw. die Avogadrozahl, μ_{ip}^* und $\mu_{is}^\ominus$ die Standardwerte der chemischen Potentiale von i im Teilchen und in der Lösung; a_i die Aktivität der Spezies i in der Lösung. γ_{ps} ist die Grenzflächenspannung zwischen dem Teilchen und der Lösung und ΔA ist die Änderung der Teilchenoberfläche beim Einbau eines Moleküls i .

Das Volumen V_p des Kolloidteilchens ist über die Aggregationszahl n_i mit dem Volumen V_i eines einzelnen Moleküls verknüpft, also

$$V_p = \frac{4\pi}{3} R_p^3 = n_i V_i \quad (2)$$

Damit ändert sich in guter Näherung beim Einbau eines Moleküls i der Radius des Teilchens um den Betrag

$$\Delta R_p = \frac{V_i}{4\pi R_p^2} \quad (3)$$

solange $R_p \gg \Delta R_p$. Die entsprechende Flächenänderung beträgt dann

$$\Delta A \approx \frac{2V_i}{R_p} \quad (4)$$

Setzt man dieses Ergebnis in Gl. (1) ein, so erhält man

$$\Delta G = (\mu_{ip}^* - \mu_{is}^\ominus) - RT \ln a_{is} + N_A \gamma_{ps} \frac{2V_i}{R_p} \quad (5)$$

Der letzte Term von Gl. (5) ist immer positiv, aber um so kleiner — also günstiger für die Gesamtenergiebilanz — je größer der Teilchenradius R_p ist. Befinden sich damit zwei unterschiedlich große Kolloidteilchen jeweils im Kontakt mit der gleichen gesättigten Lösung von i der Aktivität a_i , so wird sich das kleinere Teilchen auflösen, während das größere wächst, solange Material von kleineren nachgeliefert wird. Für makroskopische Partikel, also $R_p \rightarrow \infty$, verschwindet der Grenzflächenterm.

Gleichung (5) gilt allgemein, also zum Beispiel auch für suspendierte Flüssigkeitstropfen im Gleichgewicht mit ihrem Dampf (Nebel) oder beim Überschreiten einer Phasengrenze aus einer homogenen Phase heraus — Stichworte: homogene Nukleation und Keimbildung. Die Bildung von ersten kleinen Teilchen der neuen Phase (z.B. Kristallkeime beim Übergang $l \rightarrow s$ oder Dampfblasen für $l \rightarrow g$) ist wegen des Grenzflächenterms in Gl. (5) benachteiligt. Damit diese gebildet werden und dann weiter wachsen können, muss das chemische Potential der Ausgangsphase über seinen Wert beim Gleichgewicht zwischen den beiden makroskopischen

Phasen ansteigen. Das bedeutet, dass eine Schmelze zuerst ausreichend unterkühlt bzw. eine Lösung übersättigt werden muss, bevor sie kristallisiert. Analog ist eine Flüssigkeit zu überhitzen damit deren Sieden einsetzt bzw. der Dampf ist zu unterkühlen, bevor makroskopische Tropfen gebildet werden. Die Effekte für das l/g -Gleichgewicht werden durch die *Kelvin*-Gleichung beschrieben, die in der Vorlesung und den Übungen zur Thermodynamik im 5. Semester behandelt wurde. Zumindest teilweise kann man die beschriebenen, durchaus sicherheits- (Siedeverzug!) oder kostenrelevanten Phänomene (technische Kristallisationsprozesse) umgehen durch heterogene Keimbildung an geeigneten Oberflächen (Siedesteine, wirksam wegen der hier auftretenden Kapillarkondensation; Impfkristalle oder durch Anreiben erzeugte hochenergetische Defekte an Glasoberflächen).

Liegen nur kugelförmige Teilchen mit Radius R_p im Gleichgewicht mit der an i gesättigten Lösung vor, so erhält man mit der Gleichgewichtsbedingung $\Delta G = 0$ aus Gl. (5) unter Vernachlässigung des Aktivitätskoeffizienten der gelösten Moleküle die *Gibbs-Thomson*-Gleichung

$$c(R_p) = c_\infty \exp\left[-\frac{2\gamma_{ps}V_{mi}}{RT} \frac{1}{R_p}\right] \quad (6)$$

für die Sättigungskonzentration $c(R_p)$ an i in Gegenwart der Kolloidpartikel. Dabei ist c_∞ die Sättigungskonzentration bei Vorhandensein eines makroskopischen Bodenkörpers ($R_p \rightarrow \infty$) und $V_{mi} = N_A V_i$ das Molvolumen von i . Da sich die Sättigungskonzentrationen nicht sehr unterscheiden, kann man in guter Näherung Gl. (6) in Reihe entwickeln und nach dem linearen Glied abbrechen, so dass

$$c(R_p) = c_\infty + \frac{2\gamma_{ps}V_{mi}c_\infty}{RT} \frac{1}{R_p} \quad (7)$$

Gleichung (7) dient als Ausgangsbasis für die Herleitung eines Ausdrucks für die Wachstumsgeschwindigkeit der größeren Kolloidpartikel auf Kosten der kleineren [2]. Dabei wird vorausgesetzt dass das Wachstum diffusionskontrolliert erfolgt, also dass weder die Auflösung der kleineren Teilchen noch der Einbau der i -Moleküle in das größere geschwindigkeitsbestimmend sind, sondern der Transport der Moleküle in der Lösung. Das ist dann der Fall, wenn die Diffusionslänge — in etwa der halbe mittlere Teilchenabstand — sehr viel größer als R_p ist. Geht man nun davon aus, dass durch die Auflösung der kleineren Kolloidpartikel im ausreichend großen Abstand zur wachsenden Teilchenoberfläche eine konstante Konzentration c_b aufrecht erhalten wird,¹ so wird der das Wachstum kontrollierende Fluss J an i durch das erste *Fick*'sche Gesetz beschrieben. Also für Kugelsymmetrie durch

$$\begin{aligned} J &= -4\pi R_p^2 D_i \frac{c_b - c(R_p)}{R_p} \\ &= -4\pi R_p D_i \left(c_b - c_\infty - \frac{2\gamma_{ps}V_{mi}c_\infty}{RT} \frac{1}{R_p} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

wobei D_i der Diffusionskoeffizient der i -Moleküle ist.

Wegen der Massenerhaltung muss sich der Fluss an i hin zum wachsenden Teilchen unmittelbar in dessen Volumen bzw. Radius niederschlagen, so dass

$$J = \frac{1}{V_{mi}} \frac{dV_p}{dt} = \frac{4\pi R_p^2}{V_{mi}} \frac{dR_p}{dt} \quad (9)$$

¹Offensichtlich ist das gegen Ende der Wachstumsperiode nicht mehr der Fall. Eine rigorose mathematische Behandlung, die auch die Einbaukinetik berücksichtigt, wird durch die *LSW*-Theorie geliefert [9].

Kombiniert man die Gleichungen (8) und (9) und löst die Differentialgleichung mit der Anfangsbedingung $R_p(t_0) = R_0$ für $t_0 = 0$, so erhält man das integrale Zeitgesetz

$$R_p^3(t) - R_0^3 = Kt \quad (10)$$

für den Partikelradius R_p als Funktion der Zeit t , wenn R_0 der Radius vor Beginn des Wachstums war. Die Geschwindigkeitskonstante K ist gegeben durch den Ausdruck

$$K = \frac{8\gamma_{ps}D_iV_{mi}^2c_\infty}{9RT} \quad (11)$$

Die Auftragung von R_p^3 als Funktion der Zeit sollte also linear sein mit der Steigung K . Im Experiment hat man natürlich kein monodisperses Kolloid, sondern eine Verteilung von Teilchengrößen, so dass die Radien in Gl. (10) nach der Häufigkeit gewichtete Mittelwerte darstellen.

Da das Molvolumen von ZnO, $V_{mi} = 14.338 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, die Grenzflächenspannung, $\gamma_{ps} = 0.24 \text{ mJ m}^{-2}$, und die Sättigungskonzentration von ZnO, $c_\infty = 1.63 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, bekannt sind, ist der (mittlere) Diffusionskoeffizient zugänglich.

Nach dem *Stokes-Einstein*-Modell ist der Diffusionskoeffizient D_i

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i} \quad (12)$$

mit dem hydrodynamischen Radius r_i des diffundierenden Teilchens verknüpft. Dabei sind k_B die *Boltzmann*-Konstante und η die dynamische Viskosität des Lösungsmittels. Nimmt man an, dass $R_p \approx r_i$ ist, ergibt sich die Möglichkeit das vorgestellte Modell der *Ostwald*-Reifung zu überprüfen.

2.2 Lichtabsorption von Halbleitermaterialien

Ein Halbleiter wie ZnO absorbiert nur Licht, dessen Frequenz und damit Energie größer ist als die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron vom Valenzband des Materials in dessen Leitungsband anzuregen. Der Transfer des Elektrons in das Leitungsband hinterlässt im Valenzband ein positiv geladenes Loch. Zwischen dem negativ geladenen angeregten Elektron und dem positiven Loch besteht eine starke elektrostatische Anziehung, so dass es zur Bildung eines Excitons kommt. Vereinfacht lässt sich dieses als gegenseitiges Umkreisen von Elektron und Loch beschreiben, wobei im makroskopischen Material der Abstand der beiden, der Excitonen- oder *Bohr*-Radius R_B , durch die Dielektrizitätszahl ϵ des Halbleitermaterials determiniert wird. Sind nun die synthetisierten Teilchen kleiner als dieser *Bohr*-Radius, so machen sich Quanteneffekte bemerkbar. Aus diesem Grund absorbieren ZnO Nanopartikel, die kleiner sind als 20 nm Licht bei einer kürzeren Wellenlänge als das makroskopische Material. Grund dafür ist, dass zusätzlich zum Überwinden der Bandlücke des Halbleiters nun Energie benötigt wird, um das Exciton im Nanoteilchen "einzuschließen". Da für das "eingeschlossene" Exciton nur diskrete Energiezustände erlaubt sind, kommt es für $R_p < R_B$ zu einer Quantisierung der Anregungsenergie. Aus diesem Grund werden Halbleiternanopartikel auch als *quantum dots* bezeichnet, die zur Zeit sehr intensiv untersucht werden.

Die Lage der Excitonenanregung eines kolloidalen Systems hängt im wesentlichen ab von der Größe und der Form der Teilchen. Aber auch der Brechungsindex des Dispersionsmittels und eventueller Adsorbatschichten auf dem Teilchen, sowie der Teilchenabstand spielen

eine Rolle. Für ZnO-Partikel mit $R_p \approx 3 \text{ nm}$ liegt die der Bandlücke entsprechende *cut-off*-Wellenlänge (λ_c) bei ca. 340 nm. Für kleinere Kolloide ist eine Blauverschiebung zu erwarten, während größere Teilchen eine entsprechende Rotverschiebung von λ_c zeigen und sich dem Wert des makroskopischen Materials, $\lambda_c^{\text{bulk}} = 365 \text{ nm}$, annähert. Die Breite der Absorptionsbande ist ein Maß für die Polydispersität der Kolloidlösung, wobei eine breite Bande eine stärkere Verteilung von Teilchengrößen anzeigt.

Diese Größenabhängigkeit von λ_{max} kann nun benutzt werden, um für die untersuchten ZnO-Dispersionen R_p als Funktion der Zeit zu ermitteln. Für die Auswertung der Spektren bietet sich das Modell der effektiven Massen [10] an, das sich schreiben lässt als

$$E_g^* = E_g^{\text{bulk}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R_p^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_e} + \frac{1}{m_h^* m_e} \right) - \frac{1.8e_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R_p} - \frac{0.124e_0^4}{\hbar^2(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_e} + \frac{1}{m_h^* m_e} \right)^{-1} \quad (13)$$

Dabei ist E_g^* die Bandlückenenergie des Teilchens vom Radius R_p , E_g^{bulk} diejenige des makroskopischen Materials (für ZnO: $E_g^{\text{bulk}} = 3.4 \text{ eV}$). $\hbar = h/2\pi$ ist die *Planck*-Konstante, $m_e^* = 0.24$ und $m_h^* = 0.45$ sind die effektiven relativen Massen des angeregten Elektrons bzw. des Lochs, bezogen auf die Ruhemasse des Elektrons, m_e ; e_0 ist die Elementarladung, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und $\epsilon = 3.7$ die Dielektrizitätszahl des Festkörpers. Da die Bandlückenenergie der Kolloidteilchen, E_g^* , nach dem in Abbildung 1 gezeigten Verfahren über die *cut-off*-Wellenlänge $\lambda_c = hc/E_g^*$ aus den experimentellen Spektren ermittelt werden kann, ist über Gl. (13) der Teilchenradius R_p zugänglich. Die spektroskopisch erhaltenen Radien sind etwas größer ($\sim 1 \text{ nm}$) als über Transmissionselektronenmikroskopie oder Röntgendiffraktion erhaltene Werte. Wahrscheinlich liegt das daran, dass die Spektren empfindlicher für die Größenverteilung sind.

3 Versuchsdurchführung

Achten Sie auf eine saubere und möglichst *wasserfreie* Arbeitsweise. Eventuelle Änderungen nachfolgender Durchführung werden Ihnen vom Assistenten mitgeteilt.

- Lösen Sie unter lebhaftem Schütteln bei 65°C in einem 100 ml Erlenmeyer-Kolben 0.2 mmol Zinkacetat $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, $M = 219.50 \text{ g mol}^{-1}$ in 16 ml 2-Propanol.
- Überführen Sie diese Lösung in einen 250 ml Erlenmeyer und geben Sie 168 ml gekühltes 2-Propanol zu. Lassen Sie die Mischung im Eisbad auf 0°C abkühlen.
- Geben Sie zur gekühlten Zinkacetatlösung innerhalb einer Minute unter dauerndem Umschütteln 16 ml einer 0.02 M Lösung von NaOH in 2-Propanol.
- Stellen Sie die entstehende ZnO-Suspension für die Kinetikmessung in den auf 65°C eingestellten Thermostaten.
- Ziehen Sie nach 0, 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 90 und 120 Minuten 5 ml-Proben und messen Sie nach Anweisung des Assistenten deren Absorptionsspektren. Die Proben können in den bereitgestellten Schraubdeckelgläsern im Eisbad zwischengelagert werden.

Entstehender Abfall ist in den bereitstehenden Abfallkanister zu entsorgen. Die Arbeiten mit heißem 2-Propanol sind im Abzug durchzuführen (Schutzbrillen tragen).

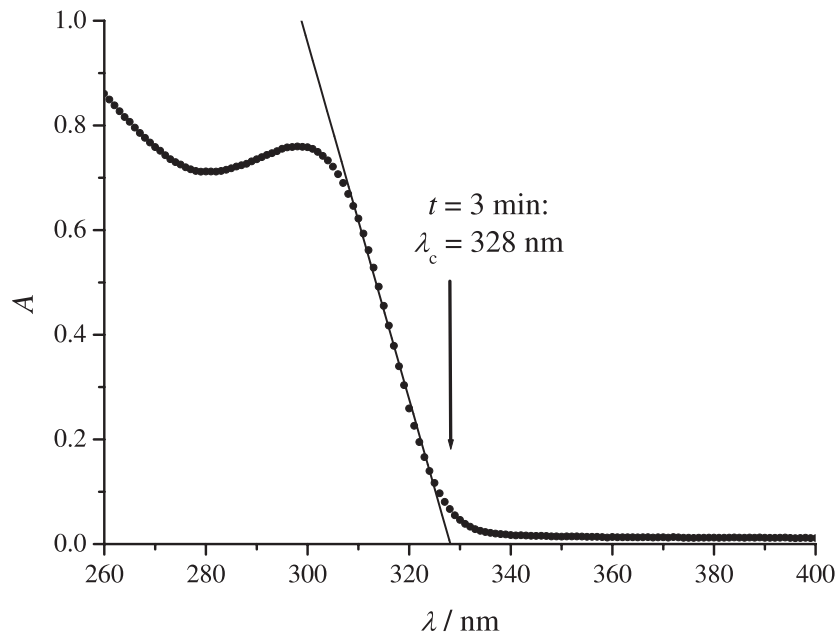


Abbildung 1: Absorptionsspektrum eines bei 65 °C gealterten ZnO-Kolloids. Die vom Teilchenradius R_p abhängige *cut-off*-Wellenlänge λ_c ergibt sich aus der linearen Extrapolation der Absorptionskante auf die Extinktion $A = 0$.

4 Aufgabenstellung und Versuchsauswertung

- Bestimmen Sie für Ihre Messpunkte aus den Spektren die Bandlücke der ZnO-Teilchen und damit den Teilchenradius $R_p(t)$. Tabellieren Sie Ihre Ergebnisse.
- Tragen Sie R_p^3 als Funktion von t auf und ermitteln Sie mit linearer Regression die Steigung K und daraus den Diffusionskoeffizienten D_i samt seiner Standardabweichung.
- Vergleichen Sie das so erhaltene D_i mit dem über die *Stokes-Einstein*-Gleichung berechneten Diffusionskoeffizienten von Zn^{2+} [$\eta = 1.04 \times 10^{-3} \text{ N s m}^{-2}$ für 1-Propanol bei 50 °C, $r_i(\text{Zn}^{2+}) = 0.51 \text{ nm}$ in Alkoholen]. Begründen Sie mögliche Abweichungen.
- Vergleichen Sie Ihr Ergebnis für den experimentellen Diffusionskoeffizienten mit den Daten der Nachbargruppe und diskutieren Sie die möglichen Ursachen für eine eventuelle Abweichung.
- Nennen Sie einige Beispiele für Dispersions-, Molekül- und Assoziationskolloide.
- Bezeichnen Sie typische Verwendungsgebiete von Zinkoxid.
- Leiten Sie die Gleichungen (3) & (4) her.

Literatur

- [1] P. S. Hale, L. M. Maddox, J. G. Shapter, M. J. Ford und E. R. Waclawik, *Growth kinetics and modeling of ZnO nanoparticles*, J. Chem. Educ. **82** (2005) 775.

- [2] E. M. Wong, J. E. Bonevich und P. C. Searson, *Growth kinetics of nanocrystalline ZnO particles from colloidal suspension*, J. Phys. Chem. B **102** (1998) 7770.
- [3] I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay und K. Kuchitsu, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 2nd ed., Blackwell, Oxford 1993. [86/VE 5030 M657(2)]
- [4] D. F. Evans und H. Wennerström, *The Colloidal Domain*, Wiley, New York 1999. [86/VE 8000 E92]
- [5] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford 2001. [86/VE 8000 H946(2)]
- [6] T. Hofmann, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen: Kolloide*, Chem. Unserer Zeit **38** (2004) 24.
- [7] P. Taylor, *Ostwald ripening in emulsions*, Adv. Colloid Interface Sci. **75** (1998) 107.
- [8] K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley, New York 2001. [86/VE 9670 K63]
- [9] (a) I.M. Lifshitz und V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids **19** (1961) 35; (b) C. Wagner, Z. Elektrochem. **65** (1961) 581.
- [10] L. E. Brus, *Nanostructured Materials* **1** (1992) 71.