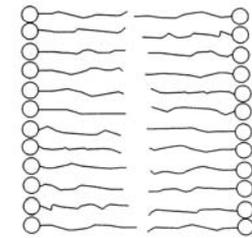
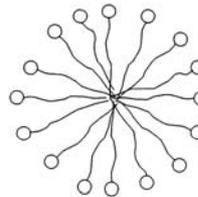


Mizellkolloid



Lamelle lyotroper Mesophasen



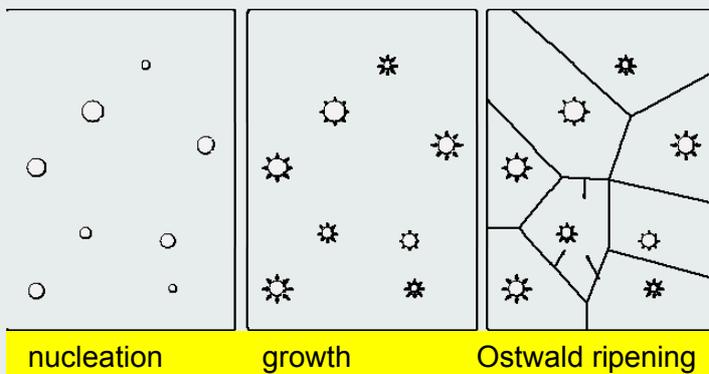
31.10.2007

Nanochemistry UIO

1

Theory of Nucleation- Thermodynamics

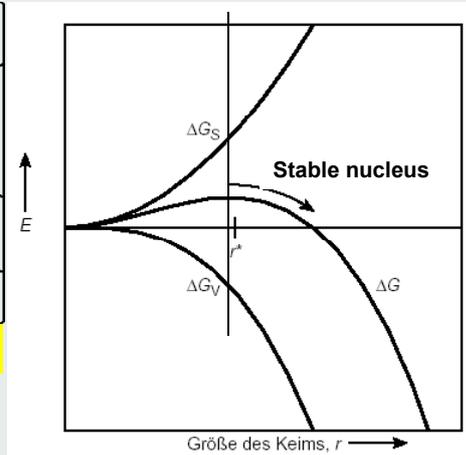
ΔG = free energy of particle with radius r ,
 ΔG_s = surface tension of particle with radius r ,
 ΔG_v = bulk or volume energy of particle with radius r ,
 particles with $r < r^*$ dissolve again; particles with $r > r^*$ grow on



nucleation

growth

Ostwald ripening



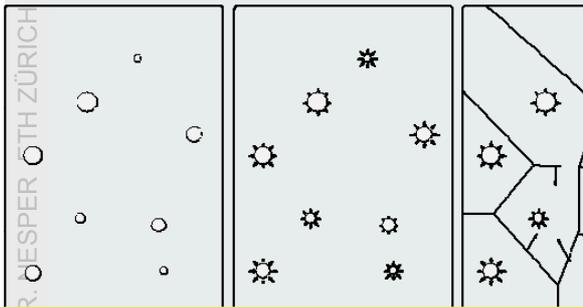
31.10.2007

Nanochemistry UIO

2

Nucleation

R. NESPER ETH ZÜRICH & COLLEGIUM HELVETICUM



nucleation growth Ostwald ripening

31.10.2007

Nä

Partikelbildungsprozess

homogene Lösung



Wie erreicht man eine homogene Übersättigung? Wie lässt sich inhomogene Übersättigung nutzen?

Precursor



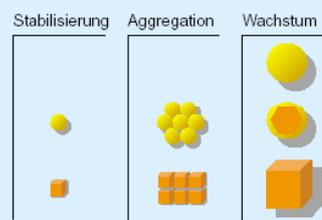
Existenz?

kritische Keime



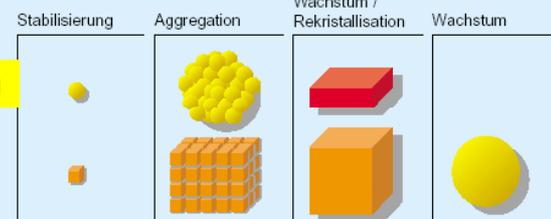
Struktur?

Zwischenstufen



Struktur?

entstehende Partikel



Wie lässt sich die Strukturbildung durch Prozessparameter und/oder Additive steuern?

ETH
Empfohlene Lehrbücher:
Sauer, Fundamentals of Nanotechnology, Wiley
Sauer, Fundamentals of Nanotechnology, Wiley

Theory of Nucleation

R. NESPER ETH ZÜRICH & COLLEGIUM HELVETICUM

Das Lehrbuchwissen lässt sich folgendermaßen zusammenfassen.^[11, 14, 16, 17] Ein mehrkomponentiges System liegt zunächst im einphasigen Zustand vor. Durch Änderung der Randbedingungen wie Temperatur und Druck oder auch durch homogene Vermischung mit einer weiteren Komponente ändert sich die Freie Energie derart, dass ein phasenseparierter Zustand energetisch günstiger ist. Der verwendete Ansatz geht davon aus, dass sich Partikel (Atome, Ionen, Moleküle) der einen Phase zusammenlagern und Keime der auszuscheidenden Phase bilden, wobei es zunächst noch unerheblich ist, ob es sich hierbei z.B. um Ausscheidungen einer festen Phase im flüssigen Medium (Gegenstand dieses Artikels), um Kondensation aus der Gasphase oder um Bläschenbildung in einer Flüssigkeit (Schäumen) handelt. Die Freie Energie eines sphärischen Keimes mit dem Radius r ist in Bezug auf den einphasigen Zustand in erster Näherung durch Gleichung (1) gegeben (mit den Indices S und V sind die Oberflächen- bzw. die Bulkgröße gekennzeichnet), wobei γ die Oberflächenspannung zwischen beiden Phasen und Δg_v die Differenz der Freien Energie pro Volumeneinheit zwischen den beiden Phasen bezeichnet. Die beiden Terme auf der rechten Seite dieser Gleichung haben entgegengesetztes Vorzeichen, sodass ΔG als Funktion von r ein Maximum durchläuft (Abbildung 4). Der kritische Keimradius r^* ist durch die Position des Maximums der Freien Energie definiert und ergibt sich gemäß Gleichung (2). Partikel mit einem Radius kleiner als r^* lösen sich wieder auf, während Teilchen, die aufgrund statistischer Fluktuationen diese Größe überschreiten, stabil sind und weiter wachsen können.

31.10.2007

Die Keimbildungsrate, d.h. die Zahl der Keime, die sich pro Zeit- und Volumeneinheit bilden, wird im Rahmen eines Quasi-Gleichgewicht-Ansatzes (Arrhenius) beschrieben [Gl. (3)], wobei A durch die Frequenz der molekularen Prozesse bestimmt ist und k und T die übliche Bedeutung haben. Für die Keimbildungsrate ergibt sich damit Gleichung (4), wobei die Übersättigung $S = c(r)/c^*$ gemäß der Beziehung (5) mit dem Partikelradius verknüpft ist; v ist das Molekülvolumen, $c(r)$ bezeichnet die Löslichkeit eines Partikels mit dem Radius r und c^* die Gleichgewichtslöslichkeit.

$$J = A \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (3)$$

$$J = A \exp(- (16\pi\gamma^3 v^2) / (3k^3 T^3 [\ln S]^2)) \quad (4)$$

$$kT \ln(S) = 2\sigma v/r \quad (5)$$

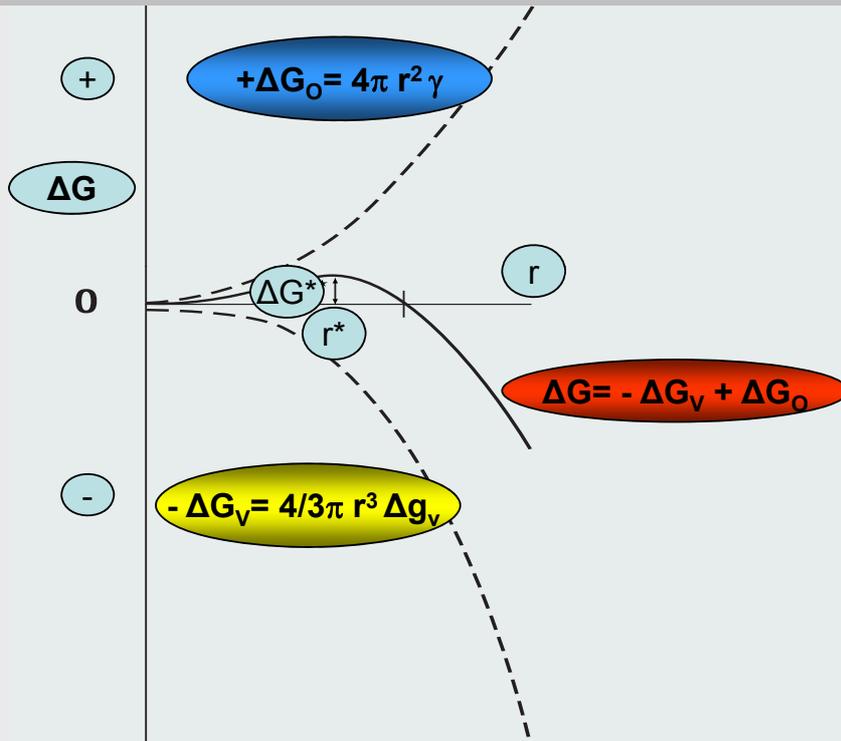
In der klassischen Kolloidchemie gibt es eine weitere Modellvorstellung, die insbesondere zur Erklärung der Monodispersität in bestimmten Systemen herangezogen wird^[18] (Abbildung 5): Die Konzentration eines gelösten Stoffes steigt, beispielsweise durch Freisetzung in einer Reaktion, solange an, bis die kritische Nucleierungskonzentration erreicht ist. Zu diesem Zeitpunkt bildet sich ein Schauer von Keimen, die zu wachsen beginnen. Hierdurch sinkt die Konzentration augenblicklich unter die kritische Schwelle, sodass keine neuen Keime mehr entstehen können. Die bereits gebildeten Keime wachsen solange, bis die Konzentration des noch gelösten Stoffes auf die Gleichgewichtslöslichkeit gesunken ist.

Nanochemistry UIO

4

ETH
Empfohlene Lehrbücher:
Sauer, Fundamentals of Nanotechnology, Wiley
Sauer, Fundamentals of Nanotechnology, Wiley

Free Enthalpy (ΔG) as Function of Nucleus Radius (r)



31.10.2007

Nanochemistry UIO

5

Critical Nucleus and Nucleation Rate

$$\Delta G = \Delta G_s - \Delta G_v = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v$$

$$r^* = -2\gamma / \Delta g_v$$

γ = surface tension
 Δg_v = energy difference of liquid and solid phase
 r^* = critical radius of nucleus

$$J = A \exp(-\Delta G^*/kT)$$

$$J = A \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 [\ln S]^2}\right)$$

$$kT \ln(S) = 2\sigma v / r$$

J = nucleation rate
 $S = c(r) / c^*$
 c^* = equilibrium concentration
 v = molecular volume
 r^* = critical radius of nucleus

31.10.2007

Nanochemistry UIO

6

Super Saturation

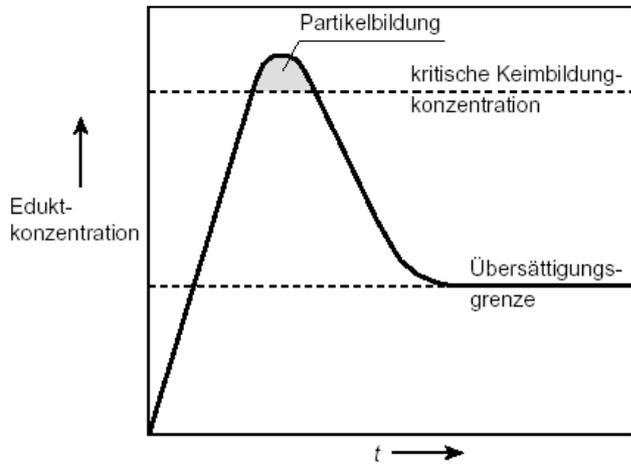


Abbildung 5. Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse bei der kontrollierten Partikelbildung gemäß der Modellvorstellung von LaMer^[18a] (Erläuterung siehe Text).

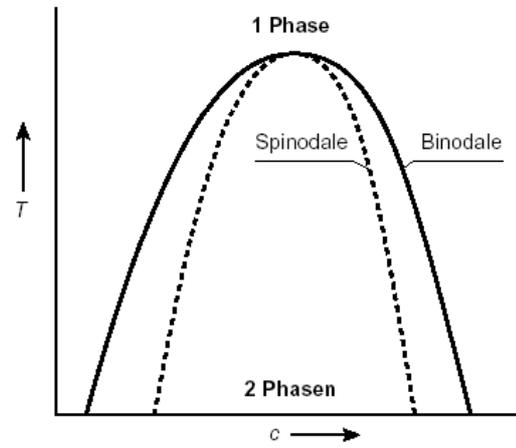
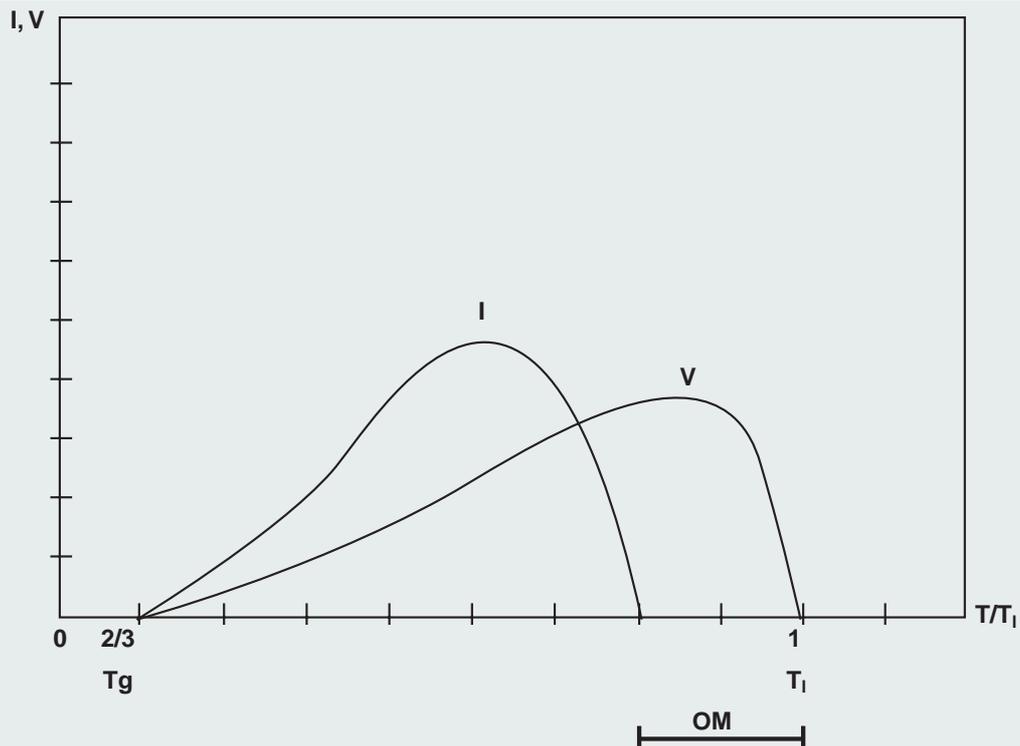
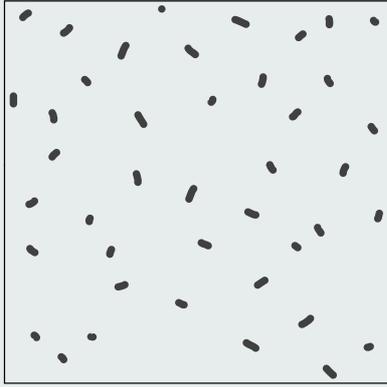


Abbildung 6. Phasendiagramm eines Zweikomponentensystems mit Mischbarkeitslücke. Der Bereich zwischen den Kurven für binodale und spinodale Entmischung (Binodale bzw. Spinodale) entspricht dem metastabilen Bereich, in dem gemäß der klassischen Theorien die Teilchenbildung durch Keimbildung und Wachstum abläuft, während sich das System unterhalb der Spinodalen spontan entmischt.

Rate of Nucleation (I) and of Crystallization (V)

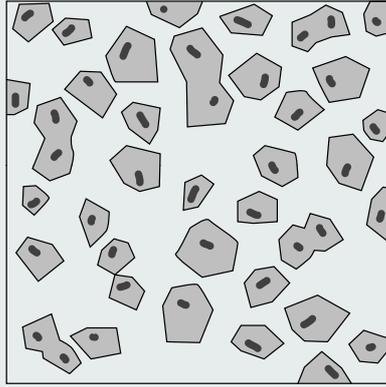


Volume Nucleation



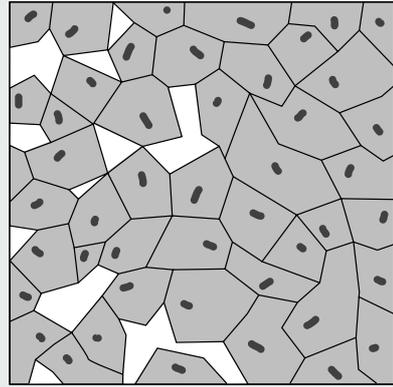
a)

nucleation



b)

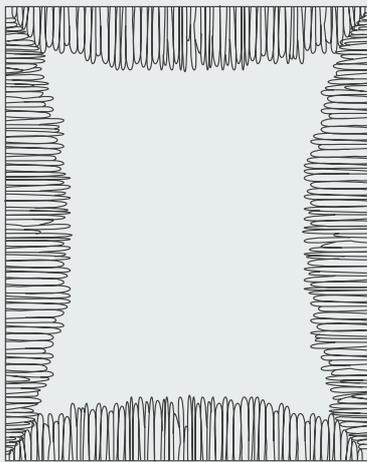
Crystal growth



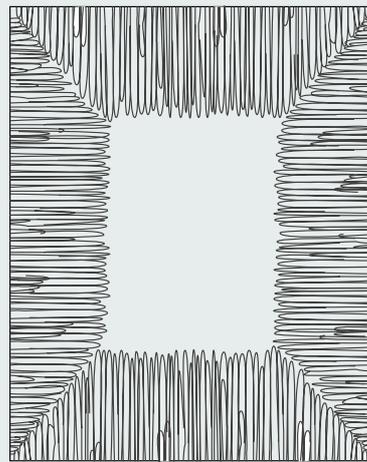
c)

Glas ceramics

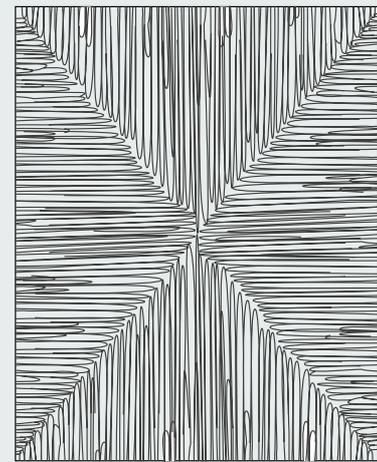
Surface crystallization



a)



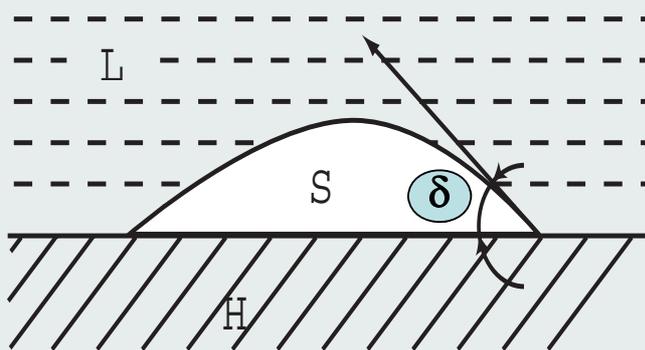
b)



c)

crystallization without volume nucleation

Heterogeneous Nucleation



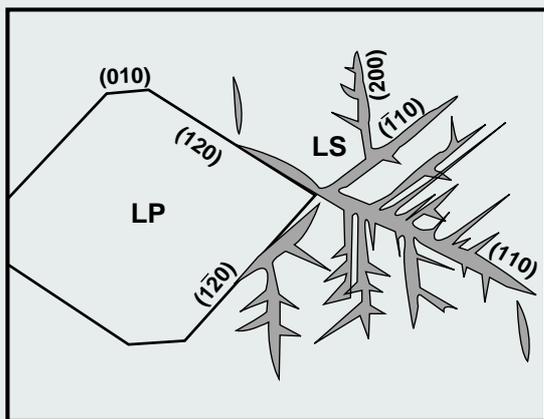
$$\Delta G_H^* = \Delta G^* f(\delta)$$

$$f(\delta) = (2 + \cos \delta)(1 - \cos \delta)^2 / 4$$

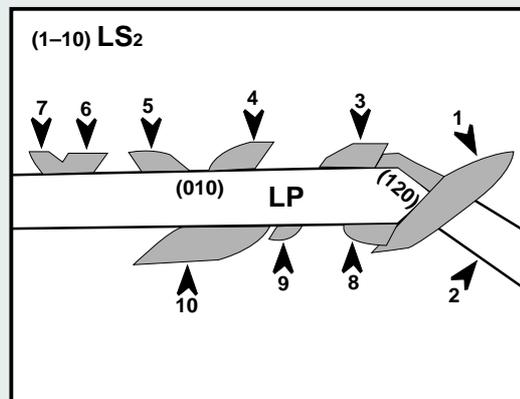
L = liquid, mother phase
 S = nucleus, FK
 H = heterogeneous substrate, catalyst
 δ = contact angel



Epitaxial Growth



Growth of Li_2SiO_3 (LS)
 on Li_3PO_4 (LP)



Growth of $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (LS2)
 on Li_3PO_4 (LP)



Micelles and Vesicles

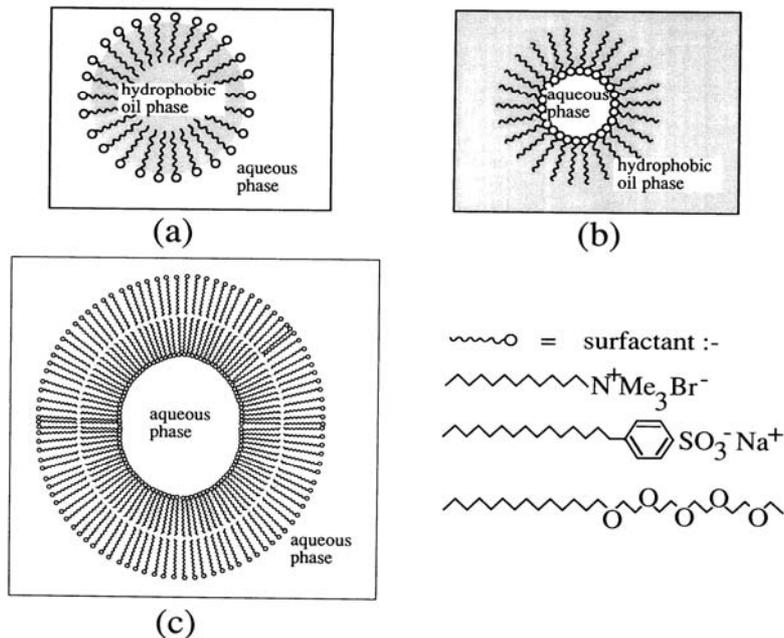
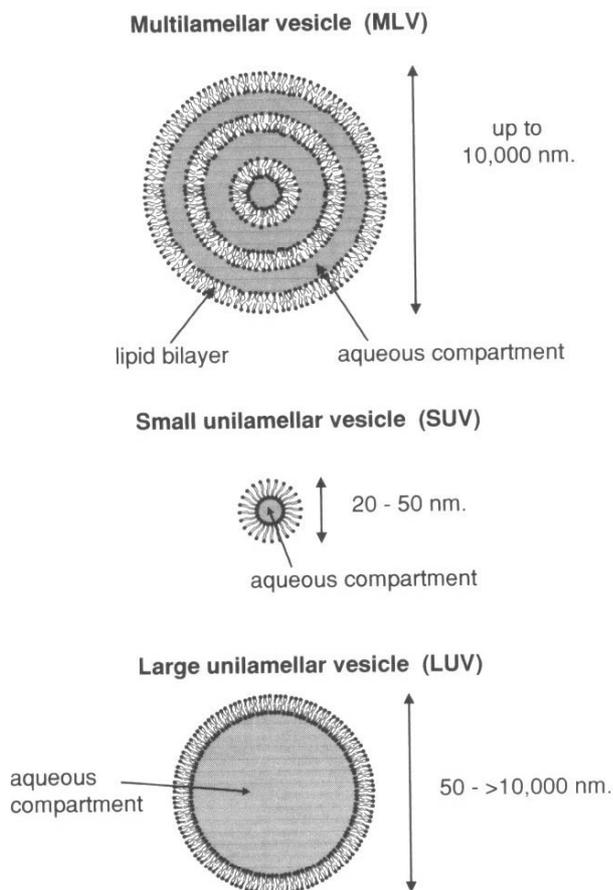
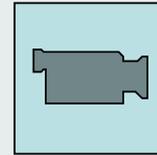
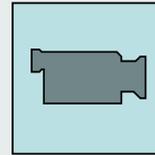
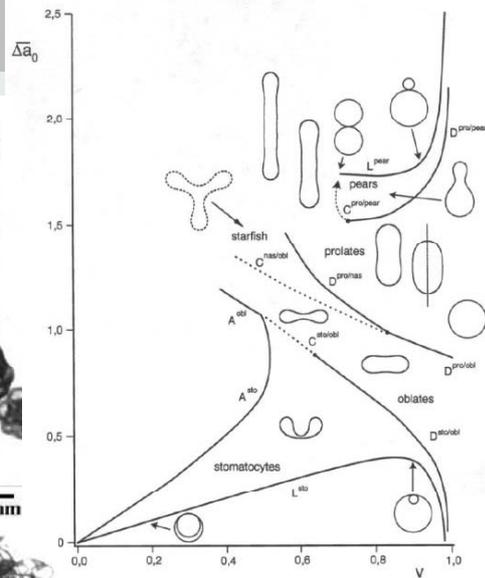
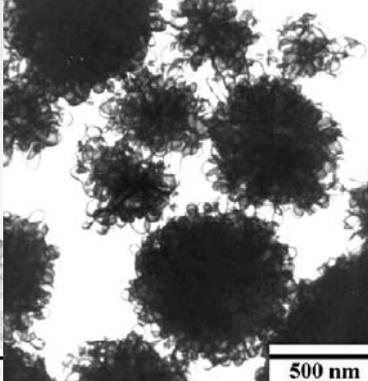
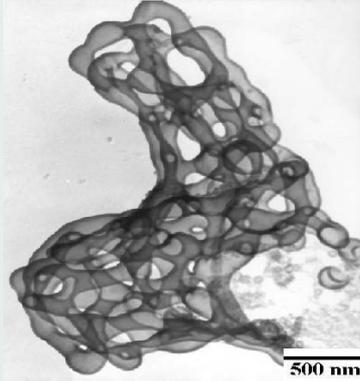
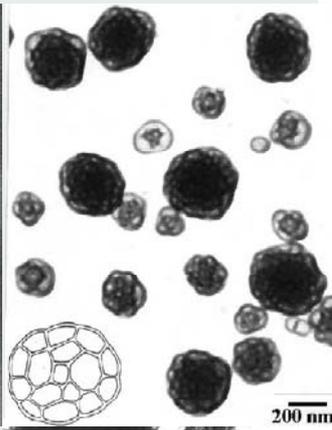
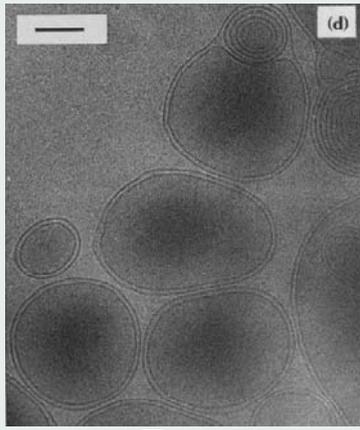


Figure 6-10. a) Surfactant oil in water micelles, b) water-in-oil reverse micelles, and c) vesicles. Metal colloids can be generated in the intraparticle space.

Micelles and Vesicles



Forms and Transforms

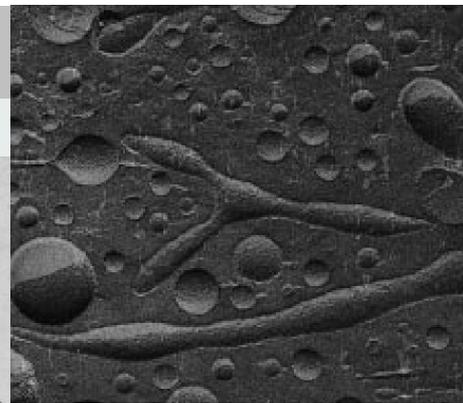
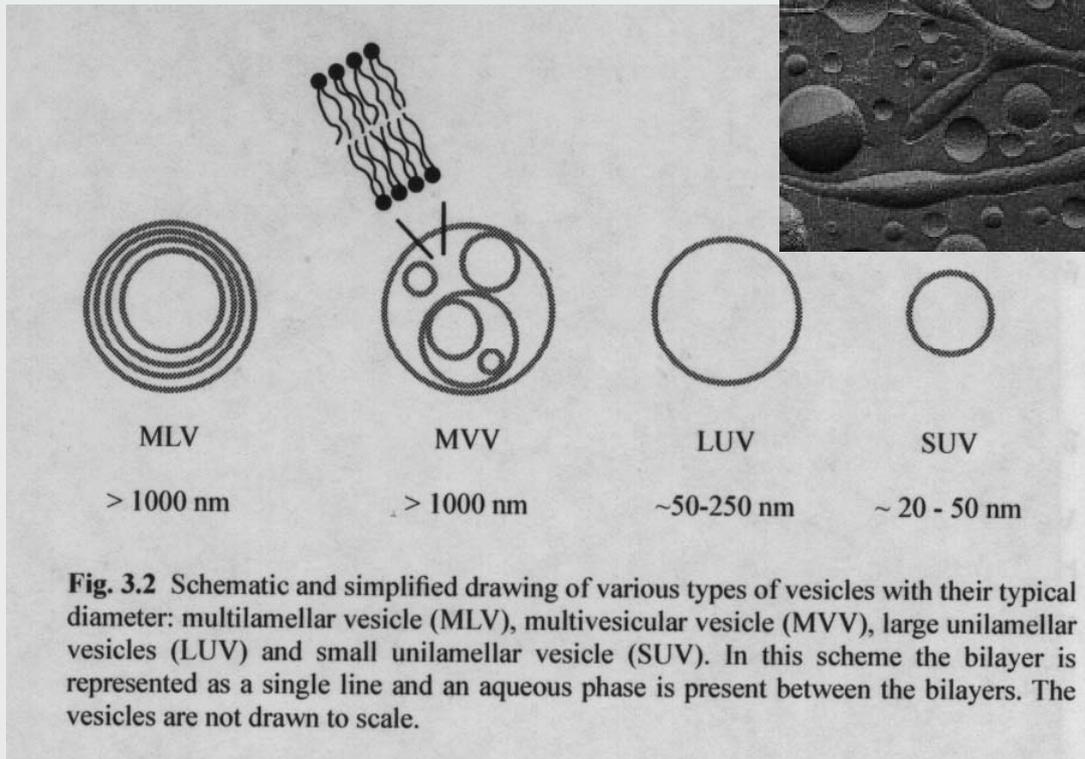


31.10.2007

Nanochemistry UIO

15

Vesicles - Classification



31.10.2007

Nanochemistry UIO

16

Micelle and Vesicle Forms

R. NESPER ETH ZÜRICH & COLLEGIUM HELVETICUM

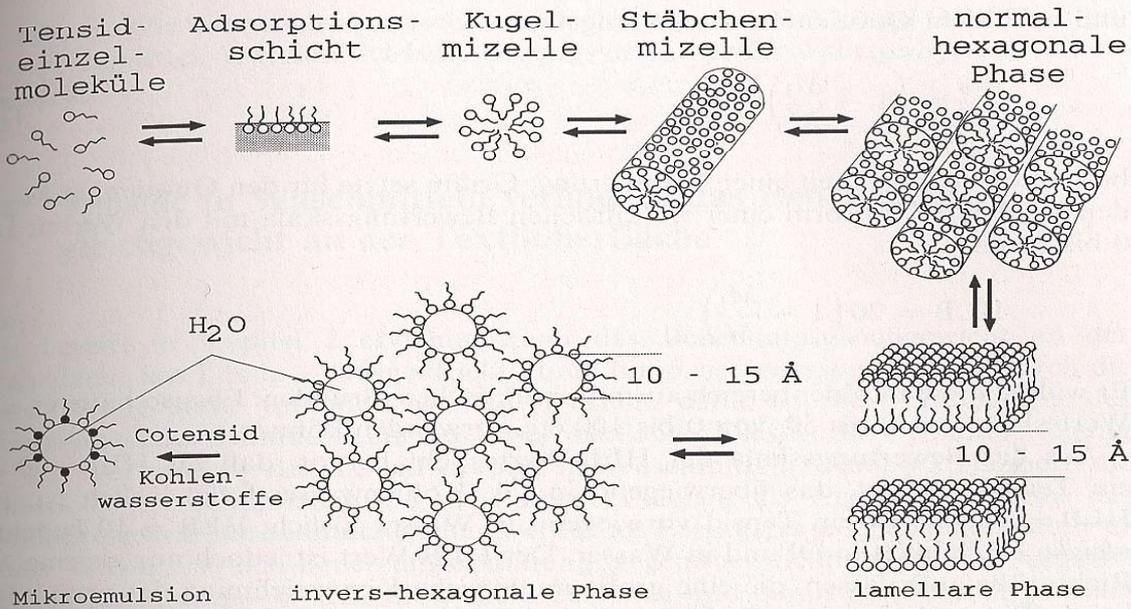


Abb. 7-2 Einzelschritte der Strukturbildung und Aggregationsformen in Tensidlösungen in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration und/oder der Temperatur: Tensidadsorptionsschichten, Kugelmizelle, Stäbchenmizelle, normalhexagonale Phase, lamellare Phase, invershexagonale Phase, Mikroemulsionen.

Micelles – Microscopic Construction

R. NESPER ETH ZÜRICH & COLLEGIUM HELVETICUM

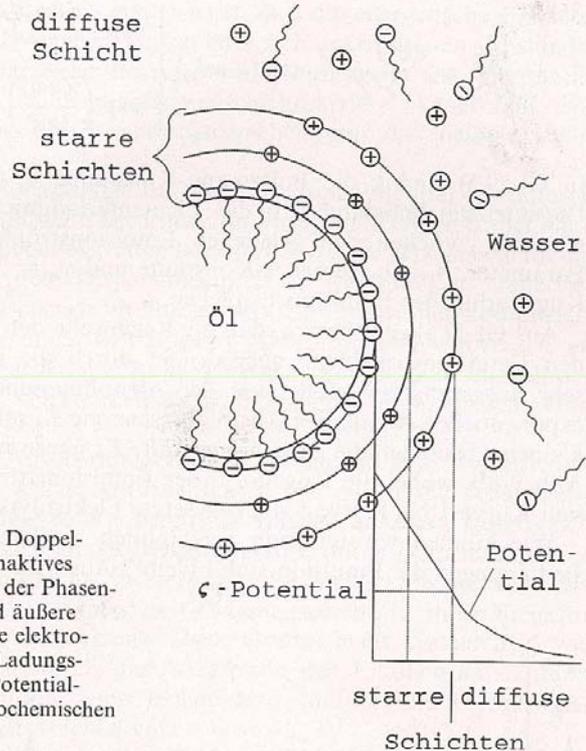
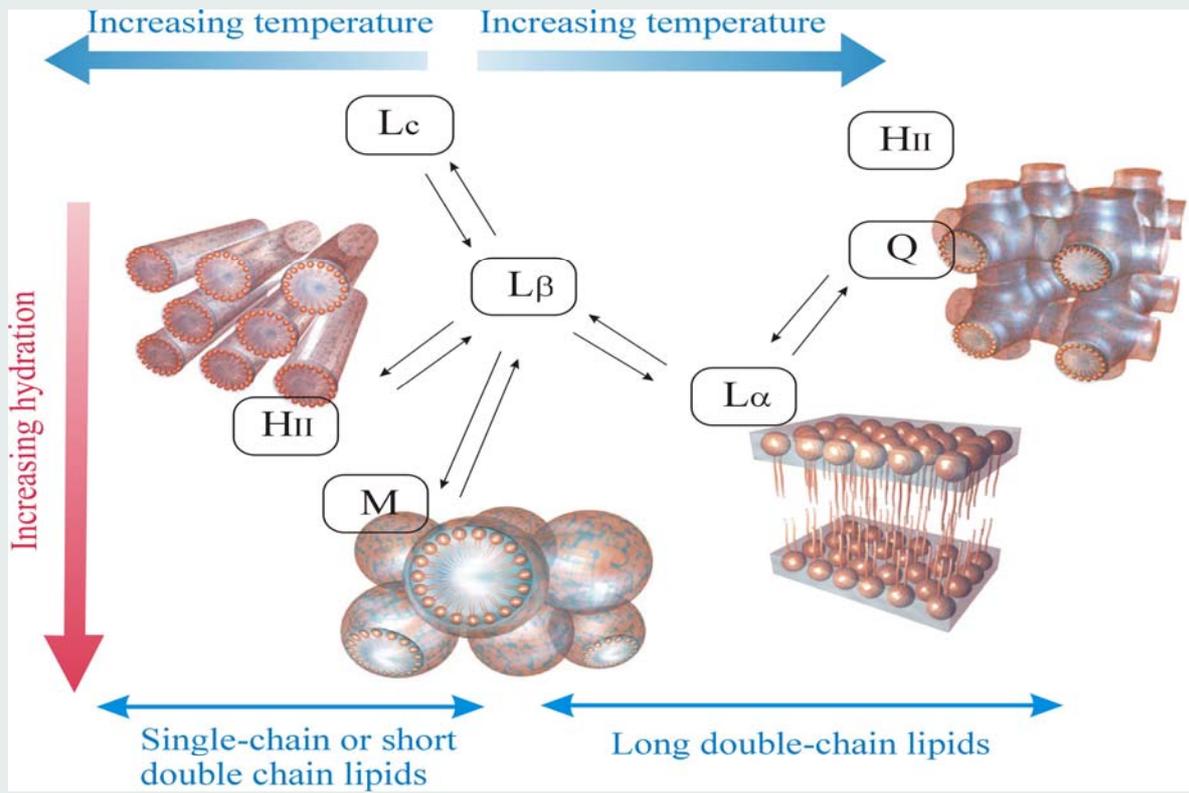


Abb. 9-7 Ladungsaufbau, das heißt Doppelschichtstruktur eines durch ein anionaktives Tensid stabilisierten Öltröpfchens an der Phasengrenze Öl/Wasser. An die innere und äußere starre Schicht schließt sich die diffuse elektrochemische Doppelschicht an. Diese Ladungsstruktur erzeugt einen spezifischen Potentialabfall in der Phasengrenze der elektrochemischen Doppelschicht Öl/Wasser.

Bilayer Arrangements in Space

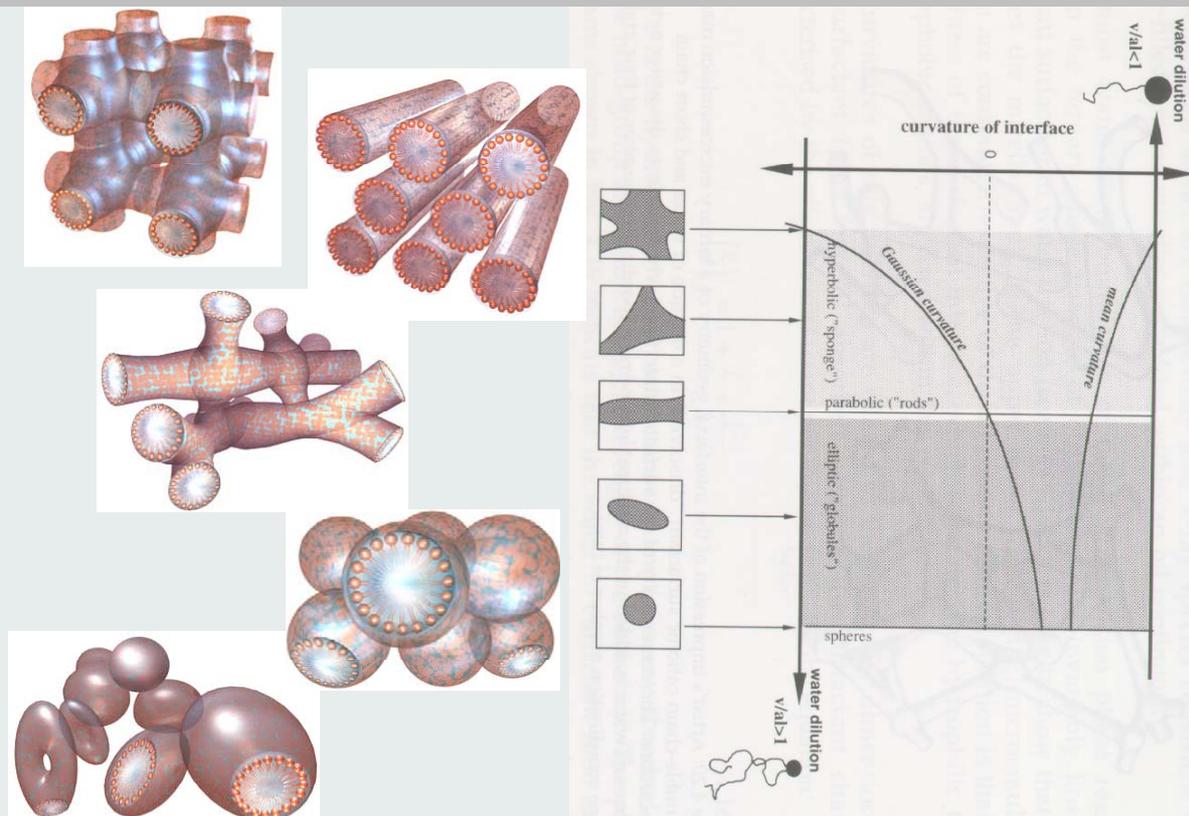


31.10.2007

Nanochemistry UIO

19

Template / Tenside Solutions



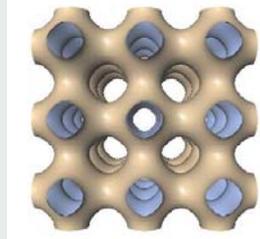
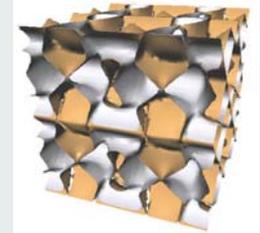
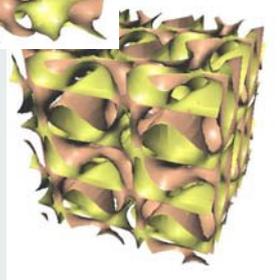
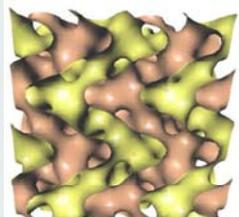
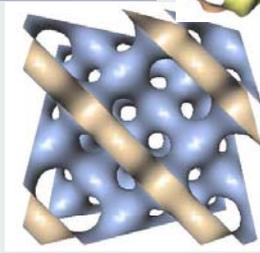
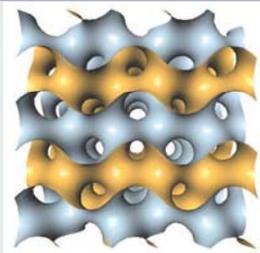
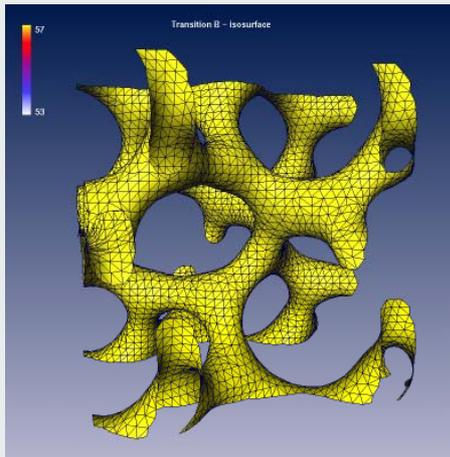
31.10.2007

Nanochemistry UIO

20

Liquid Crystal Structures

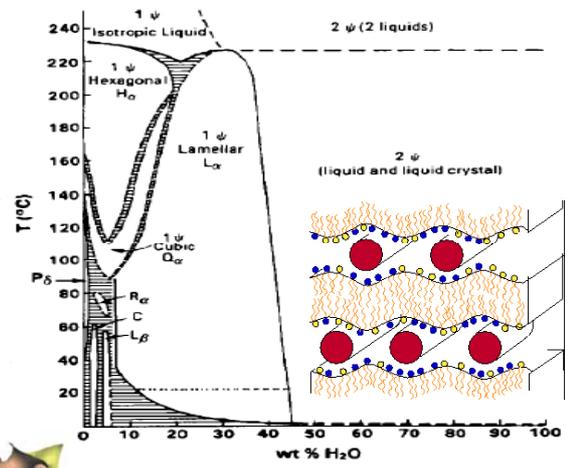
3D-Structures



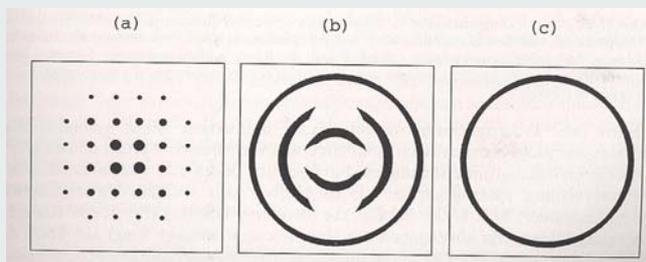
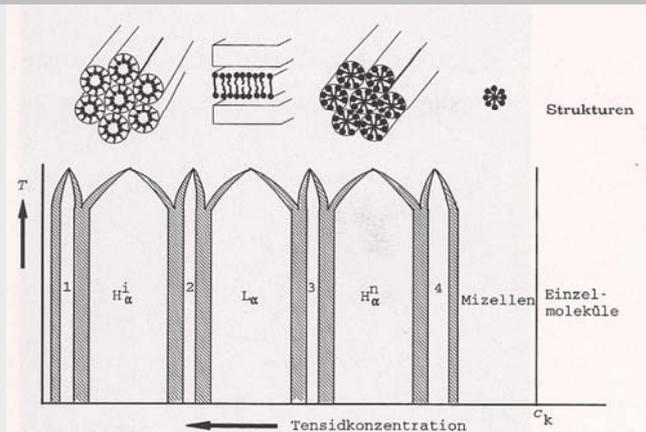
31.10.2007

Nanochemistry UIO

21



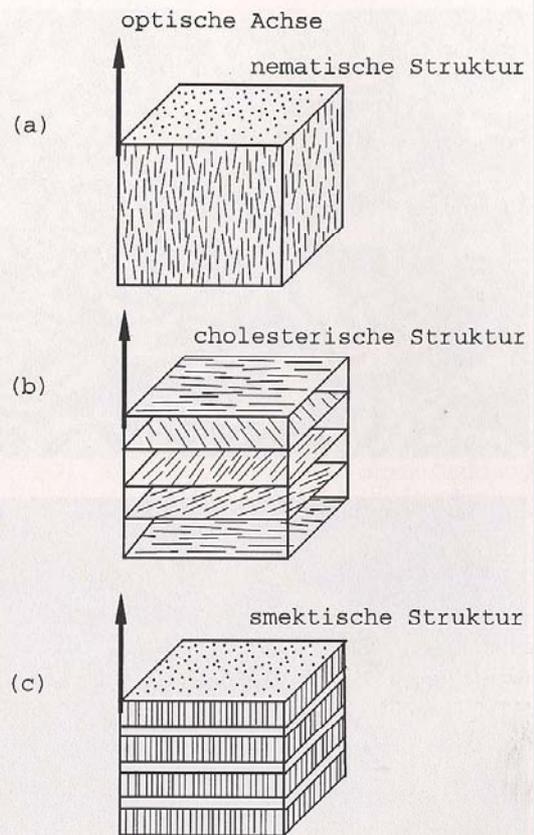
Liquid Crystal Structures



31.10.2007

Nanochemistry UIO

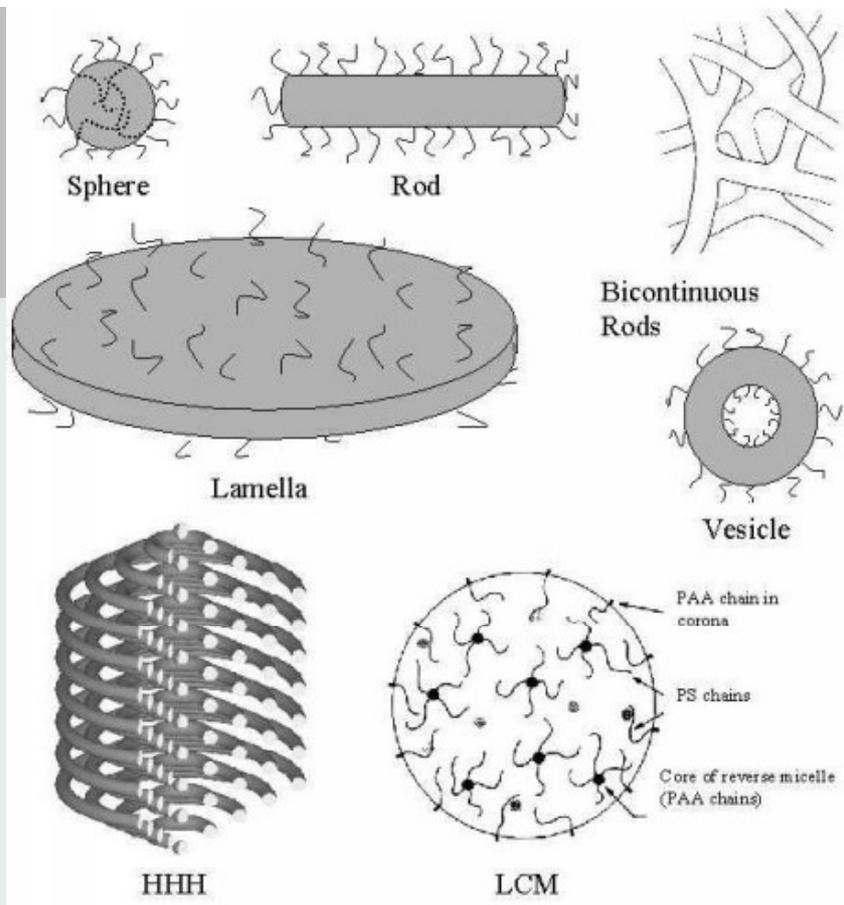
22



Overview

General Forms

R. NESPER, ETH ZÜRICH & COLLEGIUM HELVETICUM



31.10.2007

Nanochemistry UIO

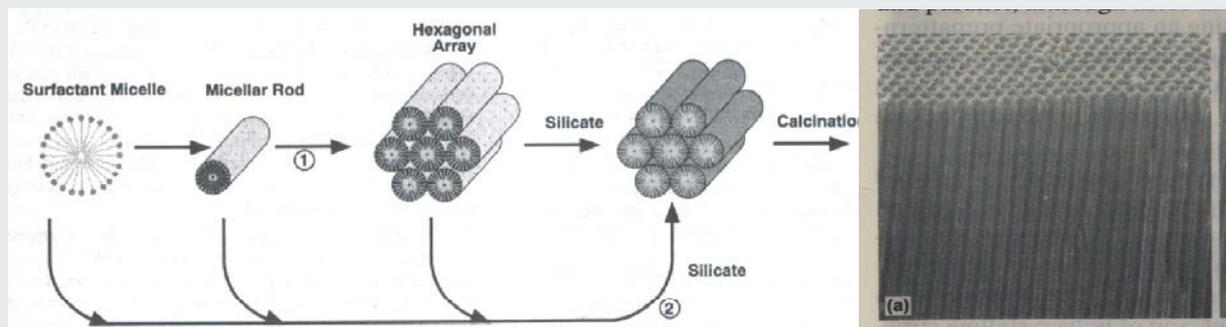
23



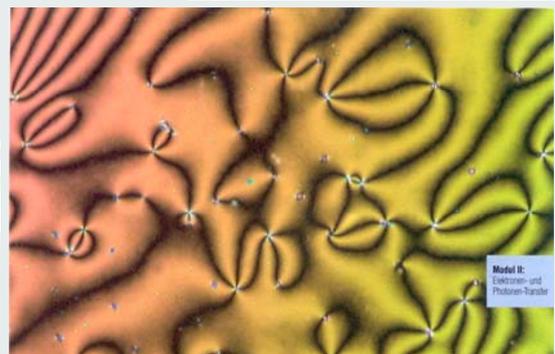
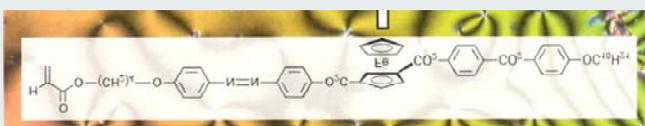
Mesoporous Silicates: MCM41 / MCM48



R. NESPER, ETH ZÜRICH & COLLEGIUM HELVETICUM



Liquid crystal systems



Model II: Elektronen- und Protonen-Transfer

31.10.2007

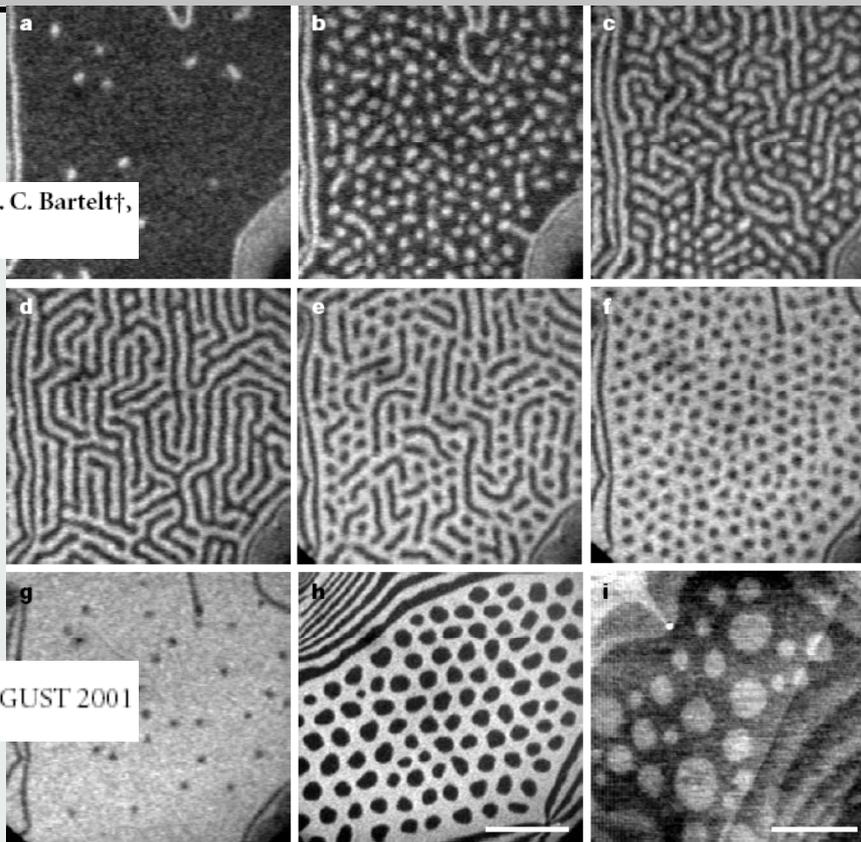
Nanochemistry UIO

24



Selfassembled Domain Patterns

Richard Plass*, Julie A. Last*, N. C. Bartelt†, G. L. Kellogg*



NATURE | VOL 412 | 30 AUGUST 2001

31.10.2007

Multi Component Systems

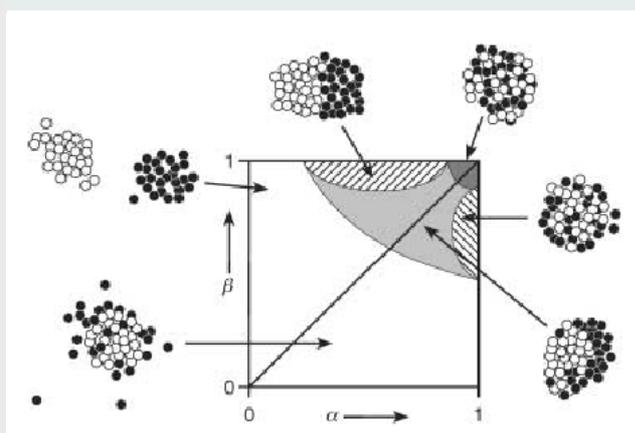


Abbildung 7. „Morphologiediagramm“ von Zwei-Komponenten-Clustern, wobei α die Stärke der Wechselwirkung zwischen den beiden („schwarzen“ und „weißen“) Partikeln und β die Stärke der Kohäsion zwischen den „weißen“ Partikeln im Vergleich zum entsprechenden Wert der „schwarzen“ Partikel ist (nach Lit. [48], Copyright© American Institute of Physics, 1994).

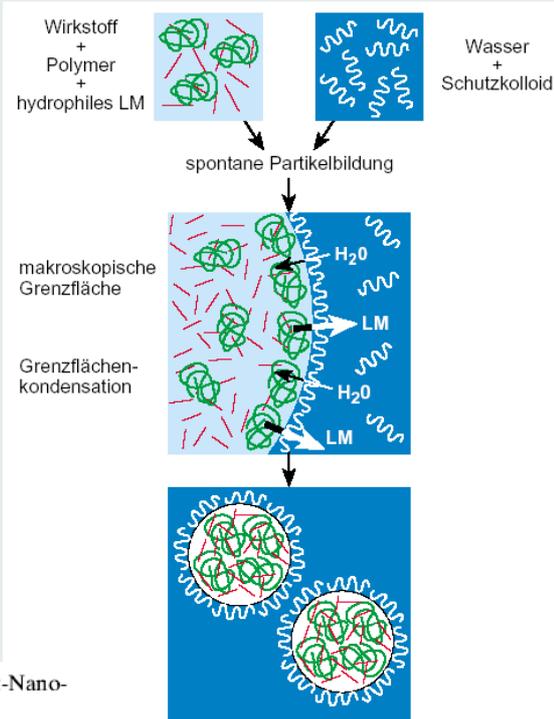
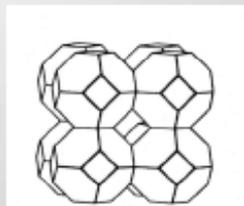


Abbildung 14. Prinzip der Herstellung von Wirkstoff/Pseudolatex-Nanopartikeln durch Grenzflächenkondensation.

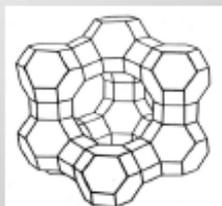
Zeolites



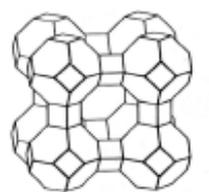
4



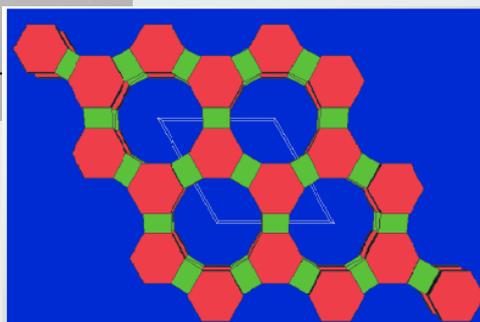
Sodalith



Linde X/Y, Faujasit



Linde A



31.10.2007

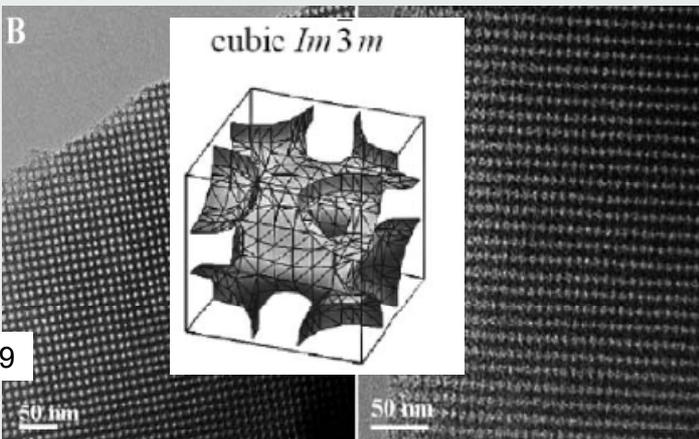
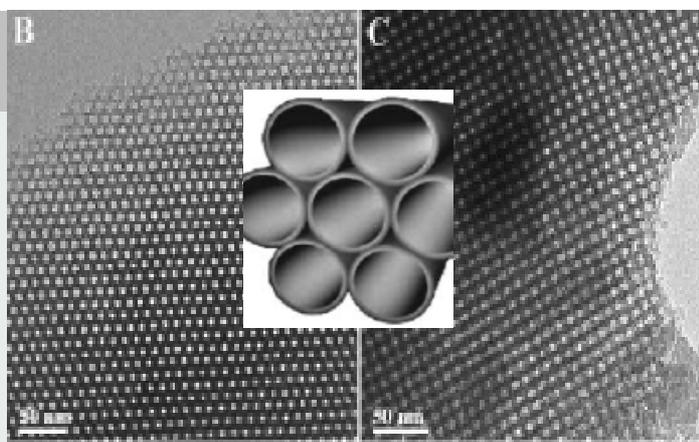
Nanochemistry UIO

27

Mesoporous

The body-centered cubic ($Im\bar{3}m$) mesostructured silica (S2) 0.80 g F127 and 0.084 g AOT were dissolved in a mixture of 31.0 g water and 9.0 g H_2SO_4 (2.0 M) at 45 uC to obtain a clear solution. After 3.80 g TEOS was added to the solution under vigorous stirring, the mixture was continuously stirred at 45 °C for 1 day. The precipitate together with the solution was transferred into a Teflon autoclave and then heated at 100 °C for 24 h.

J. Mater. Chem., 2006, 16, 1511–1519



31.10.2007

Nanochemistry UIO

28