

Sven O. Schopf

**Highly porous nanoparticle layers
from the gas phase – Stabilization
through mechanical compression
to withstand capillary forces
during imbibition**

Highly porous nanoparticle layers from the gas phase – Stabilization through mechanical compression to withstand capillary forces during imbibition

Vom Fachbereich Produktionstechnik

der

UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte

Dissertation

von

M. Sc. Sven O. Schopf

Gutachter: Herr Prof. Dr.-Ing. habil. Lutz Mädler
Herr Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Stefan Heinrich (TU Hamburg)

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Juni 2018

Berichte aus der Verfahrenstechnik

Sven O. Schopf

**Highly porous nanoparticle layers from the gas phase
– Stabilization through mechanical compression to
withstand capillary forces during imbibition**

D 46 (Diss. Universität Bremen)

Shaker Verlag
Aachen 2018

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Bremen, Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2018

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6088-1

ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Zusammenfassung

In der Arbeit „Highly porous nanoparticle layers from the gas phase – Stabilization through mechanical compression to withstand capillary forces during imbibition“ wird der Einfluss von mechanischer Komprimierung auf die Stabilität und die Struktur von hochporösen Nanopartikelschichten aus der Gasphase untersucht. Darüber hinaus wird der kapillargetriebene Flüssigkeitseintritt in diese Schichten analysiert, um die Kräfte, die dabei auf die Nanopartikel wirken, zu quantifizieren. Mit diesen Untersuchungen wird eine Vorhersage, unter welchen Voraussetzungen hochporöse Nanopartikelschichten den Kräften während des Flüssigkeitseintritts widerstehen können, ermöglicht. Diese Vorhersagen eröffnen neue Anwendungsfelder für hochporöse Nanopartikelschichten aus der Gasphase, z.B. in flüssigen Umgebungen.

Für die Untersuchungen wurde ein neues zweistufiges Verfahren zur Herstellung von mechanisch stabilisierten hochporösen Nanopartikelschichten aus der Gasphase entwickelt. Im ersten Prozessschritt werden die Nanopartikel mittels Flammensprühpyrolyse (Hochtemperaturprozess) in der Gasphase synthetisiert und auf einem Filter abgeschieden. Anschließend wird dieser Nanopartikel-Filterkuchen mittels mechanischer Komprimierung in einem Laminierprozess auf das finale Substrat übertragen. Durch die Verwendung einer Aerosolabscheidung ermöglicht das Verfahren eine nahezu vollständige Ausbeute der synthetisierten Partikel. Außerdem können durch die Entkopplung des zu beschichtenden Substrats von der Hochtemperatursynthese temperatur sensible Substratmaterialien verwendet werden. Innerhalb der Arbeit werden die für den Schichttransfer erforderlichen Prozessparameter ermittelt.

Zudem wird der Einfluss der mechanischen Komprimierung der Nanopartikelschichten während des Herstellungsverfahrens auf die Schichtstruktur und die Stabilität der Schichten quantifiziert. Dazu werden Analysen der Porenstruktur, des perkolierenden Partikelnetzwerks und des Eindringwiderstands gegen einen Prüfkörper durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass mit zunehmendem Laminierdruck während der Herstellung die Porengrößenverteilung innerhalb der Schicht zu kleineren Poren hin verschoben wird. Gleichzeitig steigt die Anzahl an Partikelkontakten innerhalb der Schicht, was zu einem erhöhten Widerstand gegen das Eindringen des Prüfkörpers führt.

Um die Kräfte, die während des Flüssigkeitseintritts auf die Nanopartikel innerhalb der Schicht wirken, quantifizieren zu können, werden experimentelle Untersuchungen zur Eindringgeschwindigkeit in die Schichten durchgeführt. Die Ergebnisse weisen eine Abweichung des Eindringverhaltens von der klassischen Kapillarthorie auf (Bell,

Cameron, Lucas und Washburn), die auf die komplexe Porenstruktur innerhalb der Schichten zurückgeführt wird. Da in der Literatur kein Modell existiert, das den Flüssigkeitseintritt in die hochporösen Nanopartikelschichten akkurat beschreiben kann, wird innerhalb der Arbeit ein neues Kapillarmodell entwickelt. Es ermöglicht die Beschreibung des Flüssigkeitseintritts in hochporöse Schichten aus aggregierten Partikeln und die Bestimmung eines äquivalenten Porendurchmessers der Schichten.

Mit Hilfe des ermittelten äquivalenten Porendurchmessers werden die während des Flüssigkeitseintritts auf die Schicht wirkenden Kräfte approximiert. Diese werden mit den Adhäsionskräften in physikalischen Bindungen zwischen Nanopartikeln, die in anderen Studien aus der Literatur ermittelt wurden, verglichen. Messungen des Partikelabtrags zeigen, dass die beim Flüssigkeitseintritt wirkenden Kapillarkräfte für den Partikelabtrag verantwortlich sind. Die auftretenden Reibungskräfte durch die Strömungen innerhalb der Schicht sorgen lediglich für den Abtransport der bereits abgelösten Partikeln in die Flüssigkeit. Mit Anpassung des Laminierdrucks während der Herstellung der Schichten ist es möglich, den auftretenden Partikelabtrag auf unter zwei Prozent der ursprünglichen Schichtmasse zu reduzieren. Damit zeigen die Ergebnisse die Möglichkeit, hochporöse Nanopartikelschichten aus der Gasphase mittels mechanischer Komprimierung zu stabilisieren, damit diese den Kräften während des Flüssigkeitseintritts widerstehen können. Dies ermöglicht einen Einsatz der Schichten in flüssigen Umgebungen. Vor der Entwicklung des neuen Verfahrens war dies nur für nasschemisch synthetisierte oder thermisch gesinterte Schichten möglich, da die direkte Abscheidung aus der Gasphase zu sehr hohen Porositäten und damit verbunden sehr geringen mechanischen Stabilitäten führt.

Mit den ermittelten Zusammenhängen erweitert die vorliegende Arbeit das Anwendungsfeld für hochporöse Nanopartikelschichten aus der Gasphase und verbessert die Effizienz ihrer Herstellung. Sie dient als Ausgangspunkt für weitere Arbeiten, die sich mit den konkreten Anwendungsfeldern beschäftigen. Dabei müssen die Eigenschaften der mittels des neuen Herstellungsverfahrens hergestellten Schichten mit konventionell nasschemisch hergestellten Schichten verglichen werden. Im Ausblick der Arbeit wird zudem gezeigt, dass die Aerosolabscheidung des neuen Verfahrens eine einfache Kombination mehrerer Materialien innerhalb der Schichten ermöglicht. Dies eröffnet neue Möglichkeiten für Anwendungen, die mit den bisherigen Herstellungsverfahren nicht realisierbar waren.

Das neu entwickelte Modell zum Flüssigkeitseintritt kann auf andere Systeme, in denen hochporöse Schichten aus aggregierten Partikeln auftreten, übertragen werden. Ein mögliches Anwendungsfeld, das im Ausblick bereits einleitend untersucht wird, ist ein

neues Herstellungsverfahren für Polymer-Nanopartikel Komposite. Bei diesem Verfahren werden hochporöse Nanopartikelnetzwerke mit Monomerlösungen kapillargetrieben infiltriert, die anschließend polymerisiert werden. Hier ermöglicht das Modell die Ermittlung der Prozesszeit, die für das vollständige Infiltrieren der Monomerlösung benötigt wird. Darüber hinaus kann das Modell verwendet werden, um die Benetzbarkeit und die freie Oberflächenenergie von Nanomaterialien zu bestimmen. Wie bei der „thin-layer wicking“ Methode werden dazu Eindringversuche mit polaren und unpolaren Flüssigkeiten mit bekannter Oberflächenspannung durchgeführt. Aus der Auftragung der Eindringgeschwindigkeit über den Flüssigkeitseigenschaften können mit Hilfe des Modells die Eigenschaften des Nanomaterials bestimmt werden.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer und Gutachter Herrn Prof. L. Mädler für die Ermöglichung dieser Forschungsarbeit und seine wichtigen Beiträge in zahlreichen Diskussionen. Ohne ihn wäre eine Fertigstellung der Dissertation in der jetzigen Form nicht möglich gewesen.

Herrn Prof. S. Heinrich danke ich für die Bereitschaft, als Gutachter für diese Arbeit zur Verfügung zu stehen.

Ich danke auch Herrn Prof. A. Hartwig und Herrn Prof. U. Fritsching für Ihre Beiträge in unseren gemeinsamen Diskussionen, die mir bei der Interpretation meiner Messergebnisse geholfen haben.

Des Weiteren danke ich allen Mitarbeitern der mechanischen Verfahrenstechnik, insbesondere den Kollegen und Kolleginnen der Abteilung Reaktive Sprühtechnik, für die angenehme Zusammenarbeit während meiner Zeit am Institut. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meinen studentischen Mitarbeitern bedanken, die tatkräftig an den Experimenten mitgewirkt haben.

Ein großer Dank gebührt meiner Familie, die mich während der Zeit des Schreibens immer unterstützt hat.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung innerhalb des Projekts “Experimentelle und computerbasierte Analyse der auftretenden Kräfte innerhalb hochporöser Nanopartikelschichten während kapillargetriebenen Flüssigkeitseintritts” (MA3333/10-1, HA2420/16-1), ohne die die vorliegende Arbeit nicht hätte erstellt werden können.

Darüber hinaus danke ich den Gruppen an der Universität Bremen von Herrn Prof. K. Rezwan vom Institut „Advanced Ceramics“ für die Verwendung der isostatischen Presse, von Herrn Prof. N. Rübiger vom Institut für Umweltverfahrenstechnik (IUV) für die Verwendung des Kontaktwinkelmessgeräts und von Herrn Prof. M. Dreyer vom Zentrum für angewandte Raumfahrttechnologie und Mikrogravitation (ZARM) für die durchgeführten Oberflächenspannungsmessungen.

Contents

Zusammenfassung	v
Danksagung	ix
Preface	xiii
List of figures	xv
List of tables	xviii
Abbreviations	xix
Symbols	xxi
1 Introduction	1
1.1 Stabilization of nanoparticle layers from the gas phase.....	3
1.2 Methods for determination of the mechanical stability of layers	9
1.3 Imbibition into porous media.....	13
1.4 Fabrication of polymer-nanoparticle composites.....	19
1.5 Objectives and Outline.....	21
2 Materials and Methods.....	25
2.1 Fabrication of highly porous nanoparticle layers.....	25
2.1.1 Flame-Spray-Pyrolysis	26
2.1.2 Nanoparticle characterization.....	28
2.1.3 Layer transfer <i>via</i> low pressure lamination	29
2.1.4 Layer transfer quantification	31
2.2 Analysis of layer restructuring and stabilization	31
2.2.1 Pore structure.....	31
2.2.2 Nanoparticle network	34
2.2.3 Layer morphology	38
2.2.4 Young's modulus of the layers.....	39
2.3 Analysis of imbibition into highly porous nanoparticle layers.....	42
2.3.1 Imbibition velocity	42
2.3.2 Nanoparticle removal during imbibition	46
2.4 Statistical analysis.....	51
2.4.1 Propagation of uncertainties.....	52
2.4.2 Differences between measuring series	52
2.4.3 Outliers within a measuring series	54

3 Results and Discussion.....	55
3.1 Two-step layer transfer process.....	55
3.1.1 Transfer of nanoparticle layers to various substrates.....	55
3.1.2 Pore structure analysis of the layers.....	58
3.1.3 Particle network within the transferred layers.....	62
3.1.4 Mechanical stability of the transferred layers.....	68
3.1.5 Summary.....	74
3.2 Imbibition into highly porous layers of aggregated particles.....	75
3.2.1 Model development for the capillary rising.....	76
3.2.2 Validation of the new capillary rising model with imbibition experiments.....	81
3.2.3 Influences on the imbibition process.....	89
3.2.4 Summary.....	96
3.3 Stability of nanoparticle layers during imbibition.....	97
3.3.1 Forces acting on highly porous nanoparticle layers during imbibition.....	97
3.3.2 Nanoparticle removal through friction and capillary forces.....	99
3.3.3 Influence of layer storage on the stability of nanoparticle layers.....	104
3.3.4 Summary.....	106
4 Conclusions.....	109
5 Outlook.....	113
5.1 Further experimental studies.....	113
5.1.1 Influence of the electrostatic double layer force on the stability of layers.....	113
5.1.2 In-situ measurements of layer restructuring during imbibition.....	114
5.2 Computational studies of the processes.....	117
5.3 New applications for transferred nanoparticle layers.....	119
5.3.1 Synthesis of materials combinations for new catalysts.....	119
5.3.2 Fabrication of mechanically stabilized gas sensors.....	120
5.3.3 Fabrication of polymer-nanoparticle composites.....	122
Bibliography.....	127
Student projects.....	137
Appendix.....	xv
A XRD analysis of TiO_2	xv
B XRD analysis of $\text{In}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ and $\text{In}_{1.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_3$	xvi