



(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2006 055 218 A1 2008.05.29

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2006 055 218.0

(22) Anmeldetag: 21.11.2006

(43) Offenlegungstag: 29.05.2008

(51) Int Cl.⁸: **B82B 3/00** (2006.01)
B01D 9/02 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Bayer Technology Services GmbH, 51373
Leverkusen, DE**

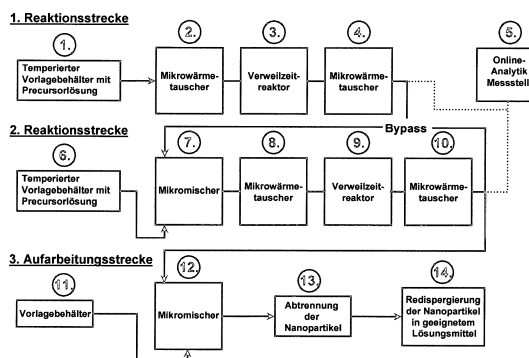
(72) Erfinder:

**Rauscher, Frank, Dr., 50968 Köln, DE; Haverkamp,
Verena, Dr., 51467 Bergisch Gladbach, DE;
Henninger, Björn, Dr., 50677 Köln, DE; Mieczko,
Leslaw, Prof. Dr., 41542 Dormagen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Kontinuierliches Verfahren zur Synthese von nanoskaligen metallhaltigen Nanopartikel und Nanopartikeldispersion**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung morphologisch einheitlicher und nahezu monodispers verteilter metallhaltiger Nanopartikel, dadurch gekennzeichnet, dass durch eine Regelung der Temperatur und Volumenströme eine zeitliche und örtliche Trennung der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse erreicht wird, wobei die Reaktion und Partikelbildung vorzugsweise in einem geeigneten mikrostrukturierten modularen Reaktorsystem initiiert und durchgeführt wird. Die Modularisierung der Mikroreaktionstechnikanlage (Mikrowärmtauscher, Reaktor, Mikromischer etc.) erlaubt eine optimale Einstellung der jeweiligen chemischen und verfahrenstechnischen Prozessparameter und somit die Herstellung von nahezu monodispers verteilten und morphologisch einheitlichen Nanopartikeln.



Beschreibung

Dosierungs- und Reaktionstemperaturen.

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen Halbleiterpartikeln (auch bekannt als Quantum Dots oder Nanokristalle) in der Flüssigphase unter Nutzung von speziell dimensionierten mikrostrukturierten Reaktionsmodulen wie Wärmetauschern, Reaktoren und Mischern.

Stand der Technik

[0002] Neben den klassischen Einsatzgebieten von funktionellen nanoskaligen Partikeln z.B. in der Katalyse oder als Pigmente stehen heute zunehmend High-Tech-Anwendungen in der Biotechnologie, der Medizin, der Sicherheitstechnologie, der Computer-, Elektro- und Energietechnik sowie der Optik im Fokus. Darüber hinaus bestehen vielfältige Einsatz- und Verwendungsmöglichkeiten in den Materialwissenschaften, da funktionelle Nanopartikel Kompositmaterialien zu völlig neuen Eigenschaften verhelfen können. Für die jeweiligen speziellen Anwendungen ist die Kontrolle der Produkteigenschaften u.a. die Partikelmorphologie, die Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung, die kolloidale Stabilität der Dispersionen sowie die Verarbeitungseigenschaften der Partikel entscheidend. Gerade bei Halbleiternanopartikeln

variieren die physikalisch-chemischen Eigenschaften sehr stark mit der Partikelgröße, der Partikelmorphologie und der Breite der Partikelgrößenverteilung. Damit kommt der kontrollierten Synthese, die ein gezieltes Einstellen der Partikeleigenschaften erlaubt, ein besonders hoher Stellenwert zu (T. Trintade et al., Chem. Mater., 2001, 13, 3843–3858; C. Burda et al., Chem. Rev., 2005, 105, 1025–1102).

[0003] Nanoskalige Halbleiterpartikel können mittels Gasphasensynthesen hergestellt werden, diese eignen sich allerdings auf Grund des apparativen Aufwands und der Komplexität der vorgeschlagenen Verfahren kaum für die Herstellung größerer Mengen.

[0004] Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung besteht in der Flüssigphasensynthese von nanoskaligen Halbleiterpartikeln. Diese nasschemischen Verfahren, die entweder Wasser (hydrothermal) oder organische Lösungsmittel (solvothermal) nutzen, können sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

[0005] Die diskontinuierlichen Verfahren sind am ausführlichsten untersucht worden. Bei diesen Verfahren wird entweder von einer oder mehreren Precursorlösungen, die dann zu vermischen sind, ausgegangen. Unterschiede bestehen unter anderem in der Art des eingesetzten Lösungsmittels, der verwendeten Tenside, der eingesetzten Precursor und der

[0006] C. B. Murray et al. beschreibt erstmals ein diskontinuierliches, solvothermales Verfahren zur Herstellung von nahezu monodispers verteilten Halbleiternanopartikeln (C. B. Murray et al., J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 8706–8715). Dabei dient eine reine Tensidlösung als Reaktionsmedium für die Synthese. Ein Precursor wird unter inerter Atmosphäre in einem thermostatisierten Rührkesselreaktor vorgelegt und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die zweite Precursorlösung wird dann möglichst schnell unter intensivem Rühren und bei gleichzeitigem Absenken der Temperatur der ersten Precursorlösung zugeetzt (Hot Injection Methode).

[0007] C. de Mello et al. gibt einen Überblick über die üblichen Prozessbedingungen und die verwendeten Lösungsmittel und Tenside für diese „Hot Injection“ Methode zur Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln (C. de Mello et al., Small, 2005, 1, 1152–1162).

[0008] Die Herstellung von Halbleiternanopartikeln erfolgt im diskontinuierlichen Verfahren unter Verwendung eines koordinierend wirkenden Lösungsmittels (z.B. Trioctylphosphinoxid TOPO), um den Partikelbildungsprozess unter kontrollierten Bedingungen ablaufen zu lassen. Nach der Zudosierung einer zweiten Precursorlösung zu einer auf Temperatur gebrachten ersten Precursorlösung (Hot Injection Methode), lässt man das Reaktionsgemisch bis auf eine bestimmte Temperatur abkühlen, sodass der Wachstumsprozess nicht parallel zum Keimbildungsprozess stattfindet (siehe dazu z.B. WO 2001007689 A2, US 6 872 249).

[0009] US 6 576 291 beschreibt die Mischung zweier Precursorlösungen unter Verwendung geeigneter Tenside (Trioctylphosphin TOP) bei Raumtemperatur und die anschließende, schnelle Zugabe dieser Mischung in eine reine Tensid/Lösungsmittelmischung die auf eine Temperatur von 360°C gebracht wurde. Auch hier wird nach dem Dosierungsschritt die Temperatur für das kontrollierte und langsame Wachstum der Halbleiternanopartikel auf 275°C abgesenkt.

[0010] WO 1997010175 beschreibt außerdem die Bildung eines organischen Precursors aus den für die Partikelbildung notwendigen Komponenten durch eine Komproportionierungsreaktion (Liganden Metathese). Nach der Einmischung dieses Precursors in eine Tensid/Lösungsmittelmischung wird der gesamte Reaktorinhalt möglichst schnell auf die für die Partikelbildung notwendige Temperatur 250°C gebracht und auf dieser Temperatur über 30 Minuten gehalten.

[0011] Diskontinuierliche Verfahren eignen sich auch für die Synthese von sogenannten Kern-Schale Nanopartikeln, wobei die Synthese der Kern-Nanopartikel zuerst nach bereits beschriebenen Methoden

erfolgt. Anschließend wird in einem zweiten Schritt die entsprechende Precursorlösung für den Aufbau der Schale bei Temperaturen von ca. 220°C zugegeben (siehe dazu z.B. US 6 207 229, US 6 815 064).

[0012] US 6 225 198 beschreibt, dass die Precursorkonzentration, die Reaktionstemperatur und die spezifischen Eigenschaften der eingesetzten Tenside und der Precursorlösung im Batch-Verfahren auch die Form der Nanopartikel beeinflussen kann, sodass neben 0D- auch 1D-, 2D- und 3D-Strukturen synthetisiert werden können.

[0013] Entscheidend für die kontrollierte Bildung der Halbleiternanopartikeln sind unter anderen ein möglichst homogenes Temperaturfeld im Reaktor und eine stabile Reaktionstemperatur, die Möglichkeit einer sehr schnellen Wärmezu- und abfuhr und im Falle einer Zudosierung einer zweiten Precursorlösung eine effiziente Vermischung. Bei diskontinuierlichen Verfahren lassen die Güte der Temperaturkontrolle und der Vermischung aber mit zunehmenden Gesamtreaktionsvolumen stark nach, sodass diese Verfahren üblicherweise nur die Synthese geringer Mengen dieser Halbleiternanopartikel (1–50 ml Ansätze) erlauben. Für die Herstellung größerer Mengen müssen somit unter beträchtlichem Arbeitsaufwand diskontinuierliche Synthesen parallel oder nacheinander durchgeführt werden. Schwankungen bei der Durchführung der einzelnen Synthesen führen dann zwangsläufig zu einem Qualitätsverlust.

[0014] Um möglichst monodispers verteilte Nanopartikel herzustellen, ist es zweckmäßig den sogenannten Keimbildungsprozess zeitlich vom nachfolgenden Wachstumsprozess zu entkoppeln (J. de Mello et al., Lab Chip, 2004, 4, 11N–15N).

[0015] Darüber hinaus könnte eine örtliche Trennung zwischen Keimbildungs- und Wachstumsprozess eine präzise Einstellung der idealen jeweiligen Prozessparameter und somit eine optimale Steuerung der Partikeleigenschaften ermöglichen. Eine örtliche Trennung ist aber bei diskontinuierlichen Verfahren nicht möglich. Eine kontinuierliche Betriebsweise, die sowohl eine zeitliche als eine örtliche Trennung der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse ermöglicht, ist bisher nicht bekannt und könnte inhärente Vorteile gegenüber der etablierten diskontinuierlichen Fahrweise (Batch-Synthese) bieten.

[0016] Außerdem stellt die Tatsache, dass die üblicherweise verwendeten Tenside und Lösungsmittel einen erheblichen Teil der Synthesekosten ausmachen, ein weiteres Hemmnis bei der Herstellung größerer Mengen dieser Halbleiter-Nanopartikel dar.

[0017] In WO 2005052996 wird die Verwendung von preiswerten Wärmeträgerölen (z.B. Dowtherm A) als Reaktionsmedium für die Batch-Synthese be-

schrieben. Neben den bis dato teilweise verwendeten nicht-koordinierenden Lösungsmitteln wie Octadecen, kann so nach mal eine deutliche Kostenabsenkung erzielt werden.

[0018] Erste Versuche kontinuierlich betriebene Reaktoren für die Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln zu nutzen, führten zur Verwendung von dünnen Kapillaren die in ein Ölbad getaucht und auf die benötigten Temperaturen aufgeheizt wurden. Die Precursorlösungen werden dabei unter Verwendung von koordinierenden Lösungsmitteln vorgemischt und bei leicht erhöhten Temperaturen der auf bis zu 330°C temperierten Kapillare zugeführt (H. Nakamura et al., Lab Chip, 2004, 4, 237–240).

[0019] Auch verschiedene andere funktionelle Nanopartikel konnten in Kapillarreaktoren kontinuierlich dargestellt werden. In allen Fällen dient die Kapillare der schnellen Temperierung der Reaktionslösung um die Reaktion und anschließende Partikelbildung zu initiieren. In EP 1 452 225 A1 ist die Synthese von Gold-, Cadmiumsulfid- und Cadmiumselenid-Nanopartikeln beschrieben. Patent US 6 179 912 beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von verschiedenen Halbleiter-Nanopartikeln, dass unter Verwendung koordinierend wirkender Lösungsmittel (TOPO) mehrere Mischungsstrecken nutzt, um die Precursorlösung vor der Zuführung in den kontinuierlich bei stark erhöhten Temperaturen betriebenen Reaktor, zu vermischen. Dabei müssen auch schon die Vorlagebehälter und die Mischstrecken beheizt werden, da das verwendete Lösungsmittel bei Raumtemperatur als wachsartiger Feststoff vorliegt.

[0020] Ähnlich der Vorgehensweise bei der Batch-Synthese lässt sich auch für die kontinuierliche Betriebsweise eine Dosierung der beiden Reaktanden in eine zuvor auf die entsprechende Temperatur gebrachte Tensidlösung (TOPO) realisieren (M. Kawa et al., J. Nanopart. Res., 2003, 5, 81–85).

[0021] US 5 652 192 beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Synthese von nanoskaligen Partikeln in wässriger Phase unter Nutzung eines temperierten und unter Druck (hydrothermal) gesetzten, kontinuierlich betriebenen Reaktors.

[0022] Die Integration von Mischer, Aufheiz- und Verweilzeitstrecke in ein Bauteil zur Synthese nanoskaliger Partikel wird in WO2005020659 beschrieben. Die Verwendung mehrerer Zudosierungsstellen erlaubt so auch die Beschichtung von Nanopartikeln (Herstellung von Kern-Schale Partikeln).

[0023] Um die evidenten Nachteile der Kapillarverfahren, wie extrem niedrige Volumenströme, ungenügende Vermischung der Eduktströme, breite Verweilzeitverteilungen aufgrund des laminaren Strömungsprofils und daraus resultierende breite Partikelgrö-

ßenverteilungen auszugleichen, werden auch sogenannte „segmented flow“-Konzepte zur Synthese von funktionellen Nanopartikeln eingesetzt (B.K.H. Yen et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 5447–5451). Dabei wird ein segmentierendes Fluid (Gas oder nichtmischbare Flüssigkeit) eingesetzt, um in einem kontinuierlich durchströmten Reaktor diskrete Reaktionsvolumen, die einer Eigenzirkulation unterliegen, zu erzeugen.

[0024] In WO 1998002237 wird allgemein die Durchführung von Fällungsreaktionen zur Synthese von Feststoffpartikeln in einem segmentiert durchströmten Rohrreaktor beschrieben. Die Vermischung der beiden Reaktanden kann dabei zeitgleich mit der Segmentierung erfolgen oder ist dieser vorgeschaltet.

[0025] Die Nutzung von segmentiert durchströmten Reaktoren liefert im Vergleich zur Durchführung der Reaktion im Kapillarreaktor Nanopartikel mit einer deutlich engeren Partikelgrößenverteilung. Allerdings nimmt auch hier die Qualität der Nanopartikel deutlich ab, wenn höhere Volumenströme (ml/min) durchgesetzt und somit größere Mengen an Nanopartikeln (g/h) produziert werden sollen. Des Weiteren steigt der Komplexitätsgrad des Verfahrens, da die Dosierung des Segmentationsfluids sehr präzise und gleichmäßig erfolgen muss. Dies ist bei höheren Volumenströmen nahezu unmöglich.

[0026] Alternative Verfahren, die zur kostengünstigen nasschemischen Synthese größerer Mengen an nanoskaligen Halbleiterpartikeln mit gezielt einstellbarer Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung geeignet sind, werden daher gebraucht. Dies bezieht sich insbesondere auf Verfahren, mit denen man konzentrierte und kolloidal-stabile (d. h. mit höheren Standzeiten insbesondere von einigen Stunden bis hin zu mehreren Tagen) Partikeldispersionen reproduzierbar und im industriellen Maßstab herstellen kann und die die genannten Nachteile der etablierten Verfahren nicht aufweisen.

[0027] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren und insbesondere ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen Halbleiterpartikeln bzw. anderen metallhaltigen funktionellen Nanopartikeln und/oder deren Dispersion mit einer Standzeit im Bereich von Stunden und insbesondere im Bereich von Tagen bereitzustellen, ermöglicht. Außerdem soll dieses Verfahren die genannten Produkte in gewünschter Qualität, d.h. mit gezielt einstellbarer mittlerer Partikelgröße, einer nahezu monodispersen Partikelgrößenverteilung, einer gewünschten Partikelmorphologie in größeren Mengen und insbesondere im Bereiche von g/h und mehr liefern.

[0028] Die Aufgabe wird in der vorliegende Erfin-

dung durch ein nasschemisches Verfahren in einem Reaktor ermöglicht, wobei eine separate Regelung der Temperaturen, eine Kontrolle der durchgesetzten Volumenströme und eine zeitliche und örtliche Trennung der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse erreicht wird.

[0029] Vorzugsweise wird das Verfahren in einem Reaktor durchgeführt, der z.B. durch Einbau von statischen Mischern, eine enge Verweilzeitverteilung ermöglicht, vorzugsweise in einer Mikroreaktionstechnikanlage.

[0030] Eine Mikroreaktionstechnikanlage weist bei der vorliegenden Erfindung modulare aufgebaute Mikroreaktionstechnikkomponenten, üblicherweise mindestens einen Mikroreaktor, insbesondere einen mikrostrukturierten Reaktor mit höheren Volumen auf.

[0031] Das erfindungsgemäße Syntheseverfahren wird üblicherweise kontinuierlich betrieben.

[0032] Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei der Verwendung von geeigneten organischen Lösungsmitteln (nasschemisches Verfahren) durch das o.g. Verfahren in einer modularen Mikroreaktionstechnikanlage metallhaltige Nanopartikel insbesondere Halbleiternanopartikel mit gewünschter Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Partikelmorphologie kontinuierlich hergestellt werden können. Überraschenderweise wurde auch festgestellt, dass bei Verwendung geeigneter Lösungsmittel die entsprechenden Precursor bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur (insbesondere $\leq 100^\circ\text{C}$) bis in den molekularen Bereich durchmischt nicht in signifikantem Maße miteinander reagieren und, dass insbesondere die Keimbildung durch eine Temperaturkontrolle unterdrückt werden kann. Ob eine Reaktion stattfindet, kann z.B. durch Überwachung der Farbe oder Eintrübung der Precursurlösung festgestellt werden. Darüber hinaus wurde gefunden, dass die extrem hohen Wärmeübertragungsraten in Mikroreaktionstechnikkomponenten in Kombination mit temperierbaren mikrostrukturierten Reaktoren mit statischen Mischungseinbauten eine zeitliche und örtliche Trennung der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse ermöglichen, die zu bestimmten Partikelgrößen bzw. Partikelmorphologien und engen Partikelgrößenverteilungen der Halbleiternanopartikel führen können. Die Steuerung der zeitlichen und örtlichen getrennten Keimbildungs- und Wachstumsprozesse ermöglicht dann eine gezielte Einstellung der Partikelgröße, der Partikelgrößenverteilung und der Partikelmorphologie, sodass 0D-, 1D-, 2D- und 3D-Strukturen selektiv synthetisiert werden können, wobei 0D-Strukturen Kugel, 1D-Strukturen z.B. Stäbchen, 2D-Strukturen z. B. Plättchen und 3D-Strukturen z. B. Tetrapoden, oder weitere verzigte Nanostrukturen sind.

[0033] Insbesondere wurde festgestellt, dass der Wachstumsprozess und damit der Aufbau der sekundären Struktur (Morphologie der Nanopartikel) durch die eingesetzten Tenside, die Konzentrationen der Reaktanden und Tenside und durch die Verhältnisse der jeweiligen Konzentrationen sowie durch die Kontrolle der Temperatur bei der Keimbildung und während der Wachstumsphase insbesondere mit Hilfe geeigneter Verhältnisse von Wärmeübertragungsfläche zu Reaktionsvolumen (A/V-Verhältnisse) gesteuert werden kann.

[0034] Gegenstand der Erfindung ist daher ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung, insbesondere von morphologisch einheitlichen und nahezu monodispers verteilten, metallhaltigen Nanopartikeln und/oder Nanopartikeldispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass durch eine Regelung der Temperatur und Volumenströme eine zeitliche und örtliche Trennung der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse erreicht wird, wobei die Reaktion und Partikelbildung vorzugsweise in einem geeigneten mikrostrukturierten, modularen Reaktorsystem initiiert und durchgeführt wird. Die Modularisierung der Mikroreaktionstechnikanlage (Mikrowärmetauscher, Mikroreaktor, Mikromischer etc.) erlaubt eine optimale Einstellung der jeweiligen chemischen und verfahrenstechnischen Prozessparameter und somit die Herstellung von nahezu monodispers verteilten und morphologisch einheitlichen Nanopartikeln.

[0035] Gleichzeitig erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren die kontinuierliche Herstellung von größeren Mengen dieser Nanopartikel (im Bereich g/h).

[0036] Bevorzugt können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nanoskalige Partikel mit einer charakteristischen mittleren Partikelgröße bis zu 40 nm, in einer bevorzugten Ausführung von 0,5 bis 20 nm und in einer ganz besonders bevorzugten Ausführung Partikel mit charakteristischen Abmessungen von 1 bis 10 nm hergestellt werden, wobei die charakteristische Abmessung die eigenschaftsbestimmende Abmessung, z.B. Stäbchendurchmesser oder Armdurchmesser bei Tetrapoden darstellt.

[0037] Üblicherweise kann eine Partikelgrößenverteilung mit einer Standardabweichung von ± 10 nm, bevorzugt von ± 5 nm, besonders bevorzugt von ± 2 nm erreicht werden. Eine Partikelgrößenverteilung kann beispielsweise durch eine statistische Analyse von Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen erstellt und ausgewertet werden.

[0038] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht weiterhin eine einstellbare Partikeleigenschaftsverteilung sphärischer und insbesondere nicht-sphärischer Partikel wie z.B. Stäbchen, Plättchen oder Tetrapoden. Insbesondere erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren eine Eigenschaftsverteilung mit ei-

ner Standardabweichung von ± 20 %, bevorzugt von ± 10 % und insbesondere von ± 5 %. Eine interessierende Eigenschaft kann z.B. das UV-Vis Absorptionsmaxima, der Brechungsindex oder die Schmelztemperatur.

[0039] Die Nanopartikel werden in der Flüssigphase unter Zuhilfenahme von Tensiden synthetisiert. Die Partikeloberfläche ist während des Partikelbildungsprozesses und auch nach dessen Abschluss mit einer Tensidschicht umhüllt. Diese Tensidschicht erlaubt die Abtrennung und Redispersierung der Nanopartikel in den meisten organischen Lösungsmitteln (z.B. Toluol, Cyclohexan, Tetrahydrofuran, Chloroform, Methylenchlorid), um eine weitere Verarbeitung bzw. Handhabung zu ermöglichen oder um kolloidal-stabile Partikeldispersionen herzustellen.

[0040] Weiterhin lässt das erfindungsgemäße Verfahren eine einfache Überführung von einem Labor auf einen Produktionsmaßstab zu.

[0041] Bevorzugt ermöglicht das Verfahren die Synthese von Nanopartikeln, insbesondere funktionellen Nanopartikeln wie z.B. Metalloxide oder kolloidale Edelmetalle und besonders bevorzugt die Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln (z.B. II-VI bzw. III-V-Verbindungshalbleiter).

[0042] Besonders bevorzugt ermöglicht das Verfahren die kontinuierliche Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln (z.B. II-VI bzw. III-V-Verbindungshalbleiter) verschiedener Form (sphärische Partikel, Stäbchen, Plättchen, Tetrapoden, Kern-Schale oder dotierte Nanopartikel) und Größe in einem geeignetem organischem Lösungsmittel.

[0043] Bei dem vorliegenden Verfahren werden als Reaktanden üblicherweise metallische Precursor wie z.B. Cd, Zn, In, Pb, Ga, Cu, Sn, Mn, Fe, Ti, deren Metalloxide oder andere Salze (Edukt **1**), sowie Se-, Te-, As-, S-, P-, O-haltige Verbindungen (Edukt **2**) eingesetzt. Die Edukte werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren in gelöster Form (Precursorlösungen bestehend aus Edukt, Tensid und Lösungsmittel) verwendet.

[0044] Zur Vorbereitung der Precursorlösungen werden üblicherweise Tenside benötigt.

[0045] Als Tenside und zur Bildung der entsprechenden Lösung des metallischen Precursors (üblicherweise Edukt **1**) eignen sich besonders langkettige Fettsäuren, z.B. Ölsäure, Linolsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Tetradecansäure, Undecansäure etc.

[0046] Als Tenside und zur Bildung der entsprechenden Lösung des weiteren Precursors (üblicherweise Edukt **2**) eignen sich insbesondere:

- lineare oder verzweigte Alkylphosphane z.B. Tri-Butylphosphan, Tri-Hexylphosphan, Tri-Octylphosphan, Tri-(tert-butyl)phosphan, Tris-(trimethylsilyl)phosphan,
- Tri-Octylphosphanoxid sowie Phosphon- und Carbonsäuren z.B. Tetradecylphosphonsäure, Octadecylphosphonsäure,
- mit koordinierenden Gruppen funktionalisierte Oligothiophene sowie
- unsymmetrisch substituierte Perylene mit koordinierend wirkenden Gruppen.

[0047] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Lösungsmittel bevorzugt, die das Mischen der Precursorlösungen bei Raumtemperatur, bzw. einer Temperatur bei der Reaktion und Keimbildung nicht in signifikantem Maße ablaufen, zulassen und stabil bei Temperaturen von bis zu 350°C bleiben.

[0048] Bevorzugt werden Lösungsmittel, die sowohl die Edukte (Precursor) als auch die Tenside lösen.

[0049] Geeignet sind insbesondere organische Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt (z.B. Octadecen,) bzw. Wärmeträgeröle (Siliconöle, Alkylaromaten, teilydrierte Terphenyle etc.).

[0050] Durch Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels können die entsprechenden Precursor bei leicht erhöhten Temperaturen maximal bis 150°C, bevorzugt bis 120°C und besonders bevorzugt bis 100°C als eine Mischung vorgelegt, ohne das dabei Reaktion und Keimbildung in signifikantem Maße ablaufen, gefördert werden.

[0051] Die Mischung der Precursor kann auch durch Verwendung von Mischern mit mikrostrukturierten internen Mischstrukturen (z.B. Mikromischer) erfolgen, die ein effizientes und schnelles Vermischen erlauben.

[0052] Das Verfahren ermöglicht durch Variation der chemischen und verfahrenstechnischen Parameter (Konzentrationen, Temperaturen, Volumenströme etc.) die gezielte Einstellung der Partikelgröße, der Partikelgrößenverteilung und der Partikelmorphologie.

[0053] Die chemischen Parameter betreffen dabei die Zusammensetzung der Precursorlösungen, die Auswahl der eingesetzten Tenside, die Auswahl der Konzentrationen und der Konzentrationsverhältnisse und, optional, die Auswahl von Aufarbeitungsschritten.

[0054] In einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt diese Synthese aus einer vollständig homogenisierten Mischung beider Precursorlösungen die bei Temperaturen unterhalb 100°C keine signifikanten Reaktionen und ins-

besondere keine Keimbildung erkennen lässt.

[0055] Erfindungsgemäß wird als Precursorlösung **1** bevorzugt eine Lösung aus Edukt **1** mindestens einem metallischen Precursor, Lösungsmittel und mindestens einem Tensid **1**, bevorzugt langkettige Fettsäuren eingesetzt. Als Precursorlösung **2** wird bevorzugt eine Lösung aus Se-, Te-, As-, S-, P-, O-haltigen Verbindungen, Lösungsmittel und mindestens einem Tensid **2**, bevorzugt ein Tri-Alkylphosphan oder ein funktionalisiertes Oligothiophen eingesetzt.

[0056] Die Tenside werden zweckmäßigerweise mit einer Konzentration zwischen 0,1 M und 2 M, bevorzugt zwischen 0,2 M und 1,25 M und insbesondere zwischen 0,4 M und 1,0 M in den Precursorlösungen verwendet.

[0057] Als Precursor **1** werden zweckmäßigerweise metallische Edukte mit einer Konzentration zwischen 0,001 M und 2 M, bevorzugt zwischen 0,01 M und 1,0 M und insbesondere zwischen 0,01 M und 0,5 M eingesetzt.

[0058] Als Precursor **2** werden zweckmäßigerweise Se-, Te-, As-, S-, P-, O-haltige Verbindungen mit einer Konzentration zwischen 0,001 M und 2 M, bevorzugt zwischen 0,01 M und 1,0 M und insbesondere zwischen 0,01 M und 0,5 M eingesetzt.

[0059] Bevorzugt werden frisch angesetzte Precursorlösungen eingesetzt.

[0060] Zweckmäßigerweise liegt das äquivalente Verhältnis von metallischem Precursor zu der entsprechenden Se-, Te-, As-, S-, P-, O-haltige Verbindung in der Precursormischung zwischen 0,5 und 10,0, bevorzugt zwischen 0,7 und 5,0 und insbesondere zwischen 0,9 und 2,0.

[0061] Das die Reaktivität der Precursorlösung bestimmende Einsatzverhältnis von Precursor und Tensid liegt zweckmäßigerweise in den jeweiligen Precursormischungen zwischen 0,01 und 1 bevorzugt zwischen 0,05 und 0,8 und insbesondere zwischen 0,06 und 0,5.

[0062] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens erfolgt die Zudosierung von Precursorlösungen entlang der Reaktionsstrecke.

[0063] Die Zudosierung von Precursorlösung **1** wird zweckmäßigerweise mit einer Konzentration des metallischen Precursors zwischen 0,001 M und 2 M, bevorzugt zwischen 0,01 M und 1 M und insbesondere zwischen 0,01 M und 0,5 M durchgeführt.

[0064] Zur Zudosierung von Precursorlösung **2** werden zweckmäßigerweise Se-, Te-, As-, S-, P-, O-haltige Verbindungen mit einer Konzentration zwischen

0,001 M und 2 M, bevorzugt zwischen 0,01 M und 1 M und insbesondere zwischen 0,01 M und 0,5 M eingesetzt.

[0065] Bevorzugt werden frisch angesetzte Precursorlösungen eingesetzt.

[0066] Zweckmäßigerweise liegt bei der Zudosierung das äquivalente Verhältnis von metallischem Precursor zu der entsprechenden Se-, Te-, As-, S-, P-, O-haltigen Verbindung in der Precursormischung zwischen 0,5 und 10,0, bevorzugt zwischen 0,7 und 5,0 und insbesondere zwischen 0,9 und 2,0.

[0067] Das die Reaktivität der Precursorlösung bei der Zudosierung bestimmende Einsatzverhältnis von Precursor und Tensid liegt zweckmäßigerweise in den jeweiligen Precursormischungen zwischen 0,01 und 1, bevorzugt zwischen 0,05 und 0,8 und insbesondere zwischen 0,06 und 0,5.

[0068] Ggf. können den Precursorlösungen weitere lösliche Substanzen wie z.B. niedrig-molekulare Additive, Salze zugesetzt werden.

[0069] Beim dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Nanopartikelsynthese auch durch Einstellung und Variation der verfahrenstechnischen Parameter wie Versuchstemperaturen (Aufheizrate, Temperatur der Verweilstrecke, Abkühlrate etc.), Volumenströme bzw. Verweilzeiten und über die Mischungsbedingungen gesteuert werden. Zusätzliche Zudosierungsstellen entlang der Reaktionsstrecke erlauben außerdem vorzugsweise die gezielte Einstellung und Kontrolle der Precursorkonzentrationen im Mikroreaktor.

[0070] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich sowohl für mischungs- als auch temperaturinitiierte Partikelsynthesen, da die Nutzung von geeigneten Mikroreaktionstechnikkomponenten sowohl bei Stoff- als auch bei Wärmeübertragungsvorgängen deutlich höhere Werte erlaubt, als in Batch- bzw. Kapillarreaktoren unter Idealbedingungen erzielbar sind. Des Weiteren kann über die Verwendung von Mikromischern entlang der Reaktionstrecke die kontrollierte Zudosierung der Precursorlösung bzw. einer weiteren Precursorlösung erfolgen, um gezielt die Form und Größe einzustellen oder Nanopartikel mit einer anorganischen Hülle (Kern-Schale Nanopartikel) zu beschichten bzw. gewünschte Dotierungen vorzunehmen.

[0071] Bei der diskontinuierlichen als auch bei der kontinuierlichen Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln über solvothermale/hydrothermale Verfahren muss zur Initiierung der Partikelbildungsreaktion Wärme zugeführt werden.

[0072] Zur Temperierung kann die Kapillare oder

der Mikroreaktor in ein Ölbad eingesetzt werden um so die notwendige Temperaturerhöhung zu realisieren. Auch die Nutzung von Mikrowellentechnik kann zum schnellen Aufheizen der Reaktionslösung führen. Bevorzugt werden jedoch Mikrowärmetauscher bzw. in Mikroreaktoren integrierte Wärmetauscher verwendet, die für eine deutlich verbesserte Wärmeübertragung und somit für eine schnellere und effizientere Aufheizung der Reaktionslösung sorgen. Kontinuierliche Verfahren mit solchen Temperier- bzw. Mischeinheiten haben gegenüber Batch- bzw. Kapillarverfahren den Vorteil, dass die Hochskalierung der Produktion von einem Labor- auf einen Produktionsmaßstab durch das "numbering up" Prinzip (anstatt "scaling up") vereinfacht wird. Außerdem ermöglichen diese Mikroreaktionstechnikbauteile das Einstellen von unterschiedlichen Temperaturniveaus entlang der Reaktionsstrecke.

[0073] Besonders bevorzugt werden Mikrowärmetauscher bzw. Mikroreaktoren mit integrierter statischer Mischfunktion verwendet, in welchen die Partikelbildungsreaktion unter definierten Strömungsbedingungen, wie gute radiale Vermischung und enge Verweilzeitverteilung, im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt werden kann (z.B. der Sandwich-Reaktor von Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH).

[0074] Die verwendete Bezeichnung "Mikroreaktor" steht dabei stellvertretend für mikrostrukturierte, vorzugsweise kontinuierlich arbeitende Reaktoren, die unter der Bezeichnung Mikroreaktor, Minireaktor, Mikrowärmetauscher, Minimischer oder Mikromischer bekannt sind. Beispiele sind Mikroreaktoren, Mikrowärmetauscher, T- und Y-Mischer sowie Mikromischer verschiedenster Firmen (z.B. Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, Siemens AG, CPC-Cellulare Process Chemistry Systems GmbH), wobei ein „Mikroreaktor“ im Sinne der vorliegenden Erfindung üblicherweise charakteristische/bestimmende innere Abmessungen von bis zu 1 mm aufweist.

[0075] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein nasschemisches Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln und Nanopartikeldispersionen in einem Mikroreaktor durch folgende Schritte gekennzeichnet:

- a) Injektion bzw. Förderung einer Precursorlösung die mindestens einen Precursor und mindestens ein Tensid beinhaltet in bzw. durch den Mikroreaktor mit durchgesetzten Volumenströme vorzugsweise von 0,05 ml/min bis 500 ml/min bevorzugt 0,5 ml/min bis 250 ml/min und insbesondere von 1,0 ml/min bis 100 ml/min,
- b) gegebenenfalls Injektion bzw. Förderung einer weiteren Precursorlösung die mindestens einen weiteren Precursor und ein Tensid beinhaltet, und Mischung der Precursorlösungen a) und b) über ein geeignetes Mischelement (z.B. Mikromischer)

zu einer Reaktionslösung,

c) Initiierung von chemischer Reaktion und insbesondere Keimbildung durch schnelles Aufheizen der Reaktionslösung auf eine Temperatur bei der Reaktion und Keimbildung in signifikantem Maße stattfinden, üblicherweise über 200°C,

d) kontrolliertes Wachstum der Nanopartikel durch Temperieren/Heizen der Reaktionslösung in einem Reaktor auf eine Temperatur von mehr als 150°C, wobei die Temperatur niedriger als die benötigte Temperatur für die Keimbildung sein muss.

[0076] In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens wird in einem weiteren Schritt e) das Partikelwachstum durch möglichst abrupte Abkühlung der Reaktionslösung (Quenching) gestoppt, wobei die Abkühlungstemperatur deutlich niedriger als die Temperatur für die Keimbildung und die Wachstumstemperatur ist.

[0077] Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der nanoskaligen Halbleiterpartikel in einem vollständig aus modularen Mikroreaktionstechnikkomponenten bestehendem System, wie z.B. in [Fig. 1](#) dargestellt, ohne sich darauf zu begrenzen, durchgeführt. Dieses System enthält bevorzugt mindestens einen temperierbaren und mit Inertgas gespülten Vorlagebehälter (1), einen Mikrowärmetauscher (2), einen temperierbaren mikrostrukturierten Reaktor mit statischen Mischeinbauten (3), einen Mikrowärmetauscher (4) zur schnellen Abkühlung der Reaktionslösung und gegebenenfalls eine On-line Analytikmessstelle (5).

[0078] Besonders bevorzugt wird dabei die Precursorlösung über Pumpen oder Hochdruckpumpen, bspw. HPLC-Pumpen, mit konstanter Flussrate (sehr geringe Pulsation) durch die Anlage bestehend aus modularen Mikroreaktionstechnikkomponenten bzw. anderen geeigneten Komponenten wie z.B. einem Kapillarsystem gepumpt. Besonders bevorzugt folgt der ersten Reaktionsstrecke zur Durchführung der Reaktionsschritte a) bis e) (als Reaktionsstrecke ist dabei bevorzugt eine Folge von modularen Mikroreaktionstechnikkomponenten zu verstehen, die für den beschriebene Partikelbildungsprozess geeignet sind) eine zweite Reaktionsstrecke, die die Zudosierung frischer Precursorlösung aus einem weiteren mit Inertgas gespülten und temperierbaren Vorlagebehälter (6) zu aus der ersten Reaktionsstrecke austretender Reaktionslösung erlaubt. Die Mischung beider Volumenströme erfolgt bevorzugt in einem mikrostrukturierten Mischer (7) der eine schnelle und effiziente Vermischung ermöglicht. Die mit frischer Precursorlösung angereicherte Reaktionslösung wird dann durch einen weiteren Mikrowärmetauscher (8), einen temperierbaren mikrostrukturierten Reaktor mit statischen Mischeinbauten (9) und einen Mikrowärmetauscher (10) zur schnellen Abkühlung der Reaktionslö-

sung gefördert. Auch diese zweite Reaktionsstrecke kann durch eine On-line Analytikmessstelle überwacht werden.

[0079] Der modularisierte Aufbau bietet im Gegensatz zu komplett integrierten Verfahren (siehe WO2005020659) den Vorteil der optimalen Entkopplung und damit der präzisen Kontrolle der einzelnen Prozessstufen und somit eine noch bessere Möglichkeit die Partikeleigenschaften gezielt zu kontrollieren und einzustellen.

[0080] Zur Durchführung im kontinuierlichen Betrieb werden manche verfahrenstechnische Parameter wie z.B. die Auswahl des Mikroreaktors festgelegt, andere wie z.B. Temperatur, Volumenströme, Druck und Konzentrationen entlang der Reaktionsstrecke können während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gezielt variiert und eingestellt werden. So werden z.B. auch die mittleren Verweilzeiten in der Anlage kontrolliert.

[0081] Die Flussrate bzw. der Volumenstrom der Precursorlösung entlang der Reaktionsstrecke liegt zweckmäßigerweise von 0,05 ml/min bis 500 ml/min bevorzugt von 0,5 ml/min bis 250 ml/min und insbesondere von 1,0 ml/min bis 100 ml/min.

[0082] Bevorzugt werden die Precursorlösungen über Hochdruckpumpen mit konstanten Flussrate/Volumenstrom (geringe Pulsation) durch die modulare Mikroreaktionstechnikapparatur bzw. durch die Apparatur mit mikrostrukturierten Bauteilen gepumpt.

[0083] Die eingesetzten Mikrowärmetauscher haben zweckmäßigerweise ein Verhältnis von Wärmeübertragungsfläche zu Reaktionsvolumen (A/V Verhältnis) von mindestens 20.000 l/m, bevorzugt von mindestens 25.000 l/m und insbesondere von mindestens 30.000 l/m.

[0084] Die eingesetzten Mikrowärmetauscher zum Aufheizen der Reaktionslösung ermöglichen Temperaturen von mehr als 200°C, bevorzugt Temperaturen von 250°C bis 400°C und insbesondere von 260°C bis 350°C.

[0085] In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens findet Schritt c) in dem Mikrowärmetauscher (2) statt und die Temperaturerhöhung im Schritt c) wird vorzugsweise mit Hilfe eines Verhältnisses von Wärmeübertragungsfläche zu Reaktionsvolumen (A/V-Verhältnis) von mindestens 20.000 l/m erreicht.

[0086] Die Verweilzeiten im eingesetzten Mikrowärmetauscher (2) liegen zweckmäßigerweise von 0,036 s bis 360 s, bevorzugt von 0,072 s bis 36 s und insbesondere von 0,18 s bis 18 s bei einer Flussrate

der Reaktionslösung von 0,05 ml/min bis 500 ml/min bevorzugt 0,5 ml/min bis 250 ml/min und insbesondere von 1,0 ml/min bis 100 ml/min.

[0087] Insbesondere kann während des Keimbildungsprozesses die Morphologie der Nanopartikel durch die eingesetzten Tenside, die Konzentrationen der Reaktanden und Tenside und die Verhältnisse der jeweiligen Konzentrationen zueinander sowie durch die Kontrolle der Temperatur gesteuert werden.

[0088] In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens wird die Keimbildung aus Schritt c) und das Wachstum aus Schritt d) der Partikel in der Reaktionslösung durch eine abrupte Abkühlung (Quenching) gestoppt. Bevorzugt wird für die Reaktionslösung so eine Temperatur von weniger als 150°C, bevorzugt Temperaturen von 0 bis 100°C und insbesondere von 0 bis 50°C eingestellt.

[0089] In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens findet Schritt d) in temperierbaren mikrostrukturierten Reaktoren mit statischen Mischeinbauten (3) statt. Als temperierbare mikrostrukturierte Reaktoren (3) werden zweckmäßigerweise kontinuierlich betriebene Reaktoren mit einem Verhältnis von Wärmeübertragungsfläche zu Reaktionsvolumen (A/V-Verhältnis) von mindestens 800 l/m, bevorzugt 1000 l/m und insbesondere mit einem Verhältnis von mindestens 1200 l/m eingesetzt. Die eingestellte Temperatur für das kontrollierte Wachstum beträgt üblicherweise mehr als 150°C, bevorzugt liegt sie zwischen 180°C und 280°C und insbesondere zwischen 220°C und 280°C. Wobei die Temperatur im Reaktor (3) vorzugsweise kleiner gleich der Temperatur im Schritt c) (Keimbildung) ist und vorzugsweise mit Hilfe eines A/V-Verhältnisses von mindestens 1000 l/m erreicht wird.

[0090] Die statischen Mischeinbauten sorgen dabei aufgrund der guten radialen Durchmischung für eine optimale Wärmeübertragung und eine enge Verweilzeitverteilung. Die mittleren Verweilzeiten in den eingesetzten Reaktoren liegen zweckmäßigerweise zwischen 10 s und 300 s, bevorzugt zwischen 60 s und 600 s und insbesondere zwischen 90 s und 1200 s bei einer festgelegten Flussrate der Reaktionslösung von 0,05 ml/min bis 500 ml/min, bevorzugt von 0,5 ml/min bis 250 ml/min und insbesondere von 1,0 ml/min bis 100 ml/min. Dadurch, dass die Verweilzeitverteilung in den eingesetzten mikrostrukturierten Reaktoren durch die statischen Mischeinbauten deutlich enger ist als in einem Rohr oder einer Kapillare, wird so die Synthese von Nanopartikeln mit einer engen Größenverteilung ermöglicht. Der Reaktor dient dem gleichmäßigen und definierten Wachstum der in der Stufe c) gebildeten Nanopartikelkeime hin zu Nanopartikeln der gewünschten Größe. Die Größe kann dabei sowohl über die chemischen Parame-

ter und vorzugsweise über die Temperatur und den Volumenstrom kontrolliert werden.

[0091] In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens wird die schnelle Temperaturabsenkung im Schritt e) vorzugsweise mit Hilfe eines nachgeschalteten Mikrowärmetauschers (4) mit einem A/V-Verhältnis von mindestens 20.000 l/m erreicht.

[0092] Vorzugsweise werden in der bereits beschriebenen ersten Reaktionsstrecke Nanopartikel mit einer maximalen charakteristischen Abmessung (z.B. Durchmesser bei runden Nanopartikeln) von 10 nm produziert. Zur kontrollierten Herstellung von monodispers verteilten größeren Nanopartikeln, verzweigten Nanostrukturen, dotierten Nanopartikeln oder Kern-Schale-Strukturen ist es vorteilhaft, die gebildeten Nanopartikel aus der ersten Reaktionsstrecke mit den folgenden Schritten weiterzubehandeln:

- f) Injektion frischer Precursorlösungen über ein geeignetes Mischelement (z.B. Mikromischer),
- g) Wiederholung der Schritte d) und e).

[0093] Die zweite Reaktionsstrecke wird bevorzugt zur Herstellung von Kern-Schale Nanopartikeln (Core-Shell Particle), dotierten Nanopartikeln, Nanostäbchen (Nanorods), Nanoplättchen oder Nanotetrapoden genutzt, da sie die separate Einstellung und Kontrolle idealer Reaktionsbedingungen (Temperatur, Verweilzeit, Konzentration etc.) ermöglicht. Die Nutzung der zweiten Reaktionsstrecke erlaubt auch die Herstellung von größeren aber monodispers verteilten Nanopartikeln.

[0094] Sind die Precursorlösungen im Schritt f) identisch mit den Lösungen der Schritten a) und b) so können größere oder verzweigte Nanopartikel (z.B. Nanostäbchen oder Nanotetrapoden) synthetisiert werden.

[0095] Sind die Precursorlösungen im Schritt f) nicht identisch mit den Lösungen aus den Schritten a) und b) können Kern-Hülle-Strukturen bzw. dotierte Nanopartikel erreicht werden. Des Weiteren können in diesem Fall auch mehrfach verzweigte Nanopartikel hergestellt werden, vorausgesetzt die jeweiligen Precursorlösungen erlauben den Aufbau ähnlicher Kristallstrukturen.

[0096] Vorzugsweise weist die zweite Reaktionsstrecke einen Mikromischer zur Durchführung von Schritt f), einen mikrostrukturierten Wärmetauscher und einen temperierbaren mikrostrukturierten Reaktor mit statischen Mischeinbauten sowie einen nachgeschalteten Wärmetauscher auf, deren Eigenschaften den der Komponenten aus der ersten Reaktionsstrecke äquivalent sind.

[0097] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens folgt der zweiten Reaktionsstrecke eine Auf-

arbeitsstrecke. Ein geeignetes Lösungsmittel (Antisolvent) zur temporären Ausfällung der Nanopartikel wird aus einem Vorlagebehälter (11) gefördert und bevorzugt in einem mikrostrukturierten Mischer (12), der eine schnelle und effiziente Vermischung ermöglicht, mit der aus einer der beiden Reaktionsstrecken austretenden Reaktionslösung vermischt. In einer weiteren Stufe (13) kann dann die Abtrennung der nanoskaligen Halbleiterpartikel erfolgen.

[0098] Die in der zweiten Reaktionsstrecke und in der Aufarbeitungsstrecke verwendeten Mikromischer haben zweckmäßigerweise eine Mischzeit kleiner als 10 s, bevorzugt kleiner als 5 s, und insbesondere kleiner als 0,5 s.

[0099] Ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung ist daher ein kontinuierliches Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl die Synthese von Halbleiternanopartikeln (erste Reaktionsstrecke) als auch deren weitere Modifikation zu Kern-Schale Nanoteilchen, dotierten Nanopartikeln, Nanostäbchen, Nanoplättchen und Nanotetrapods (zweite Reaktionsstrecke mit Zudosierung) sowie die Aufarbeitung der so synthetisierten Nanostrukturen (Aufarbeitungsstrecke) in einem kontinuierlichen und modularen Verfahren integriert werden.

[0100] Zur Abtrennung der Halbleiternanopartikel von gelösten Begleitstoffen wie überschüssigen Tensiden und nicht umgesetzten Precursoren und zur Aufkonzentrierung der Nanopartikeldispersion können üblicherweise die gängigen Verfahren wie Ultrafiltration, Membranfiltration, Dialyse und Zentrifugation genutzt werden. Außerdem erlaubt die Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels (Antisolvent), zur gezielten Einleitung der Aggregation und Sedimentation der Nanopartikel, die Abtrennung aus der Reaktionslösung.

[0101] In einer weiteren optimierten Ausführungsform des Verfahrens können diese Trennungsvorgänge kontinuierlich betrieben werden und sich der bereits integrierten Aufarbeitungsstrecke anschließen.

[0102] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Nanopartikeldispersion mittels Standardverfahren (Ultrafiltration, Membranfiltration, Dialyse, Zentrifugation und Eindampfen) aufkonzentriert und ggf. gewaschen werden.

[0103] Durch einen Waschschrift oder durch einen Zusatz von Additiven können ggf. die kolloidchemische Stabilität und die anwendungstechnischen Eigenschaften der Halbleiternanopartikeldispersion optimiert werden.

[0104] Zur Herstellung der Nanopartikeldispersion können schließlich in einem weiteren Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens die Nanopartikel in ei-

nem geeigneten Lösungsmittel redispergiert werden.

[0105] Zur Untersuchung der Partikel wurden die Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung, und die Partikelmorphologie mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Philips CM 20) bestimmt. Außerdem eignen sich Messverfahren wie die dynamische Lichtstreuung (hydrodynamische Partikelgröße, Brookhaven BIC-90 Plus) und die UV/VIS-Spektroskopie (Hewlett Packard Diode Array Spectrophotometer 8452A), um nanoskalige Halbleiterpartikel zu charakterisieren.

[0106] Das Verfahren kann zur kontinuierlichen Herstellung von nanoskaligen Halbleiterpartikeln und deren Dispersionen bzw. Formulierungen z.B. für Katalysatoren, Beschichtungsmaterialien, dünne funktionelle Schichten, Materialien für die Elektronik, Materialien mit optischen Eigenschaften, Biolabel, Herstellung von halbleitenden Nano- und Mikrostrukturen, Materialien für Anti-Fälschungsmethoden und Kunststoffkomposite verwendet werden.

Abbildungen

[0107] [Abb. 1](#): Schematische Darstellung des Verfahrens

[0108] Diese Abbildung zeigt eine schematische Darstellung der Vorrichtung zur Durchführung der kontinuierlichen Synthese von funktionellen Nanopartikeln, ohne sich darauf zu begrenzen.

[0109] [Abb. 2](#): CdSe Nanopartikel hergestellt nach Beispiel 1.

[0110] [Abb. 3](#): InP Nanopartikel hergestellt nach Beispiel 2.

[0111] [Abb. 4](#): CdTe Nanopartikel hergestellt nach Beispiel 3.

[0112] [Abb. 5](#): UV/VIS Spektrum der CdSe Nanopartikel hergestellt nach Beispiel 1.

[0113] [Abb. 6](#): UV/VIS Spektrum der InP Nanopartikel hergestellt nach Beispiel 2.

[0114] [Abb. 7](#): UV/VIS Spektrum der CdTe Nanopartikel hergestellt nach Beispiel 2.

[0115] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung illustrieren ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiele:

Beispiel 1: Herstellung von CdSe Nanopartikeln

[0116] Es wurde eine 0,5 molare Selen TOP Lösung

hergestellt (39,5 g Selen/l TOP). Für die zweite Precursorlösung wurden 0,03 Mol CdO pro Liter Ölsäure/Diphenyl THT (1/5) Gemisch gelöst. Zur vollständigen Lösung des CdO musste die zweite Precursorlösung auf mindestens 220°C erwärmt werden. Nach dem Abkühlen der CdO Precursorlösung konnten beide Precursorlösungen im Verhältnis 1/10 in einem Vorlagebehälter bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur vermischt werden. Mit einem Gesamtvolumenstrom von 10 ml/min wurde die Reaktionslösung, bestehend aus beiden Precursorlösungen dann unter Verwendung einer HPLC Doppelkolbenpumpe durch die modulare Mikroreaktionstechnikapparatur (Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) geführt.

[0117] Das Temperiermedium am ersten Mikrowärmetauscher (Gegenstrom Mikrowärmetauscher, $V \approx 0,3$ ml, $A \approx 0,0076$ m², Ehrfeld) hatte dabei eine Temperatur von 330°C während das Temperiermedium für den mikrostrukturierten Reaktor (Sandwichreaktor, $V \approx 30$ ml, $A \approx 0,03$ m² Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) eine Temperatur von 260°C hatte.

[0118] Mithilfe des zweiten Mikrowärmetauschers (Gegenstrom Mikrowärmetauscher oder Rohrtemperiermodul, Ehrfeld) wurde die Reaktionslösung mit den Nanopartikeln auf 50°C abgekühlt und in einem Produktbehälter aufgefangen. Die Abtrennung der Nanopartikel erfolgte durch Zugabe eines Lösungsmittels (Antisolvent, Methanol/Propanol Gemisch) welches die Aggregation der Nanopartikel einleitet. Nach der Abtrennung des Überstandes erfolgte eine Redispersierung in Toluol oder Chloroform und eine Charakterisierung der Nanoteilchen (TEM und UV/VIS – Analyse siehe [Abb. 2](#) und [Abb. 5](#)).

Beispiel 2: Herstellung von InP Nanoteilchen

[0119] Es wurde eine 0,04 molare P(TMS)₃ Diphenyl THT Lösung hergestellt (10 g P(TMS)₃/1 Diphenyl THT). Für die zweite Precursorlösung wurden 0,03 Mol In(Ac)₃ pro Liter Ölsäure/Diphenyl THT (1/30) Gemisch gelöst. Zur vollständigen Lösung des In(Ac)₃ musste die zweite Precursorlösung auf mindestens 120°C erwärmt werden. Nach dem Abkühlen der In(Ac)₃ Precursorlösung konnten beide Precursorlösungen im Verhältnis 1/2 in einem Vorlagebehälter bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur vermischt werden. Mit einem Gesamtvolumenstrom von 10 ml/min wurde die Reaktionslösung bestehend aus beiden Precursorlösungen dann unter Verwendung einer HPLC Doppelkolbenpumpe durch die modulare Mikroreaktionstechnikapparatur (Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) geführt.

[0120] Das Temperiermedium am ersten Mikrowärmetauscher (Gegenstrom Mikrowärmetauscher, $V \approx 0,3$ ml, $A \approx 0,0076$ m², Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) hatte dabei eine Temperatur von 300°C wäh-

rend das Temperiermedium für den mikrostrukturierten Reaktor (Sandwichreaktor, $V \approx 30$ ml, $A \approx 0,03$ m² Ehrfeld) eine Temperatur von 270°C hatte.

[0121] Mithilfe des zweiten Mikrowärmetauschers (Gegenstrom Mikrowärmetauscher oder Rohrtemperiermodul, Ehrfeld) wurde die Reaktionslösung mit den Nanopartikeln auf 50°C abgekühlt und in einem Produktbehälter aufgefangen. Die Abtrennung der Nanopartikel erfolgte durch Zugabe eines Lösungsmittels (Antisolvent, Methanol/Propanol Gemisch) welches die Aggregation der Nanopartikel einleitet. Nach der Abtrennung des Überstandes erfolgte eine Redispersierung in Toluol oder Chloroform und eine Charakterisierung der Nanoteilchen (TEM und UV/VIS – Analyse siehe [Abb. 2](#) und [Abb. 5](#)).

Beispiel 3: Herstellung von CdTe Nanoteilchen

[0122] Es wurde eine 0,025 molare Tellur TBP/Diphenyl THT Lösung hergestellt (3,2 g Tellur/1 TBP/Diphenyl THT Gemisch im Verhältnis 1/28). Für die zweite Precursorlösung wurden 0,025 Mol CdO pro Liter Ölsäure/Diphenyl THT (1/30) Gemisch gelöst. Zur vollständigen Lösung des CdO musste die zweite Precursorlösung auf mindestens 220°C erwärmt werden. Nach dem Abkühlen der CdO Precursorlösung konnten beide Precursorlösungen in einem Vorlagebehälter bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur vermischt werden. Mit einem Gesamtvolumenstrom von 10 ml/min wurde die Reaktionslösung bestehend aus beiden Precursorlösungen dann unter Verwendung einer HPLC Doppelkolbenpumpe durch die modulare Mikroreaktionstechnikapparatur (Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) geführt.

[0123] Das Temperiermedium am ersten Mikrowärmetauscher (Gegenstrom Mikrowärmetauscher, $V \approx 0,3$ ml, $A \approx 0,0076$ m², Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) hatte dabei eine Temperatur von 330°C während das Temperiermedium für den mikrostrukturierten Reaktor (Sandwichreaktor, $V \approx 30$ ml, $A \approx 0,03$ m², Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) eine Temperatur von 260°C hatte.

[0124] Mithilfe des zweiten Mikrowärmetauschers (Gegenstrom Mikrowärmetauscher oder Rohrtemperiermodul, Ehrfeld) wurde die Reaktionslösung mit den Nanopartikeln auf 50°C abgekühlt und in einem Produktbehälter aufgefangen. Die Abtrennung der Nanopartikel erfolgte durch Zugabe eines Lösungsmittels (Antisolvent, Methanol/Propanol Gemisch) welches die Aggregation der Nanopartikel einleitet. Nach der Abtrennung des Überstandes erfolgte eine Redispersierung in Toluol oder Chloroform und eine Charakterisierung der Nanoteilchen (TEM und UV/VIS – Analyse siehe [Abb. 2](#) und [Abb. 5](#)).

1. Reaktionsstrecke

Bezugszeichenliste

- 1 Temperierter Vorlagebehälter (Lösungsmittel, Tenside, Precursor)
- 2 Mikrowärmetauscher (sprunghafte Temperaturerhöhung)
- 3 Temperierter, mikrostrukturierter Reaktor mit statischen Mischeinbauten
- 4 Mikrowärmetauscher (sprunghafte Temperaturerniedrigung)
- 5 Online-Analytik

2. Reaktionsstrecke

Bezugszeichenliste

- 6 Temperierter Vorlagebehälter (Lösungsmittel, Tenside, Precursor)
- 7 Mikromischer
- 8 Mikrowärmetauscher (sprunghafte Temperaturerhöhung)
- 9 Temperierter, mikrostrukturierter Reaktor mit statischen Mischeinbauten
- 10 Mikrowärmetauscher (sprunghafte Temperaturerniedrigung)

3. Aufarbeitungsstrecke

Bezugszeichenliste

- 11 Vorlagebehälter (Lösungsmittel)
- 12 Mikromischer
- 13 Abscheider (Abtrennung der aggregierten Nanopartikel)
- 14 Redispergierungsanlage

Patentansprüche

1. Nasschemisches Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen Nanopartikeln und/oder Nanopartikeldispersionen in einem Reaktor **dadurch gekennzeichnet**, dass durch eine Regelung der Temperatur und Volumenströme eine zeitliche und örtliche Trennung der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse erreicht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in einer Mikroreaktionstechnikanlage durchgeführt wird.

3. Nasschemisches Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen Nanopartikeln und/oder Nanopartikeldispersionen in einem Mikroreaktor, durch folgende Schritte gekennzeichnet:

a) Injektion bzw. Förderung einer Precursorlösung die mindestens einen Precursor und mindestens ein Tensid beinhaltet in bzw. durch den Mikroreaktor mit durchgesetzten Volumenströmen vorzugsweise von

0,05 ml/min bis 500 ml/min,

b) gegebenenfalls Injektion bzw. Förderung einer weiteren Precursorlösung die mindestens einen weiteren Precursor und ein Tensid beinhaltet, und Mischung der Precursorlösungen a) und b) über ein geeignetes Mischelement zu einer Reaktionslösung,

c) Initiierung von chemischer Reaktion insbesondere Keimbildung durch schnelles Aufheizen der Reaktionslösung auf eine Temperatur bei der Reaktion und Keimbildung in signifikantem Maße stattfinden, üblicherweise über 200°C,

d) kontrolliertes Wachstum der Nanopartikel durch Temperieren/Heizen der Reaktionslösung in einem Reaktor auf eine Temperatur von mehr als 150°C, wobei die Temperatur niedriger als die benötigte Temperatur für die Keimbildung sein muss.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Schritt e) das Partikelwachstum durch Abkühlung der Reaktionslösung angehalten wird, wobei die Abkühlungstemperatur niedriger als die Temperatur der Keimbildung und die Wachstumstemperatur ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das kontinuierlich betrieben wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Mikrowärmetauscher die Temperaturerhöhung für den Schritt c) mit Hilfe eines Verhältnisses von Wärmeübertragungsfläche zu Reaktionsvolumen von mindestens 20.000 l/m erreicht wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in dem mikrostrukturierten Reaktor die Temperatur für den Schritt d) mit Hilfe eines AN-Verhältnisses von mindestens 1000 l/m gehalten wird und dessen Verweilzeitverteilung durch den Einsatz statischer Mischer deutlich enger ist als in einem Rohr oder einer Kapillare ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Mikrowärmetauscher im Schritt e) das Partikelwachstum mit einem A/V-Verhältnis von mindestens 20.000 l/m durch abrupte Absenkung der Temperatur gestoppt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8 zur Synthese von Kern-Schale Nanoteilchen, dotierten Nanopartikeln, Nanostäbchen, Nanoplättchen, Nanotetrapods oder mehrfach verzweigten Nanostrukturen, dadurch gekennzeichnet, dass in einem beliebig oft wiederholbaren Schritt f) frische Precursorlösung zudosiert wird und Schritt d) wiederholt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die hergestellten Na-

nopartikel eine charakteristische mittlere Partikelgröße bis zu 40 nm und eine 0D-, 1D-, 2D- oder 3D-Strukturen aufweisen.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgrößenverteilung eine Standardabweichung von maximal ± 10 nm aufweist bzw. eine Eigenschaftsverteilung eine Standardabweichung von ± 20 % nicht überschreitet.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1:

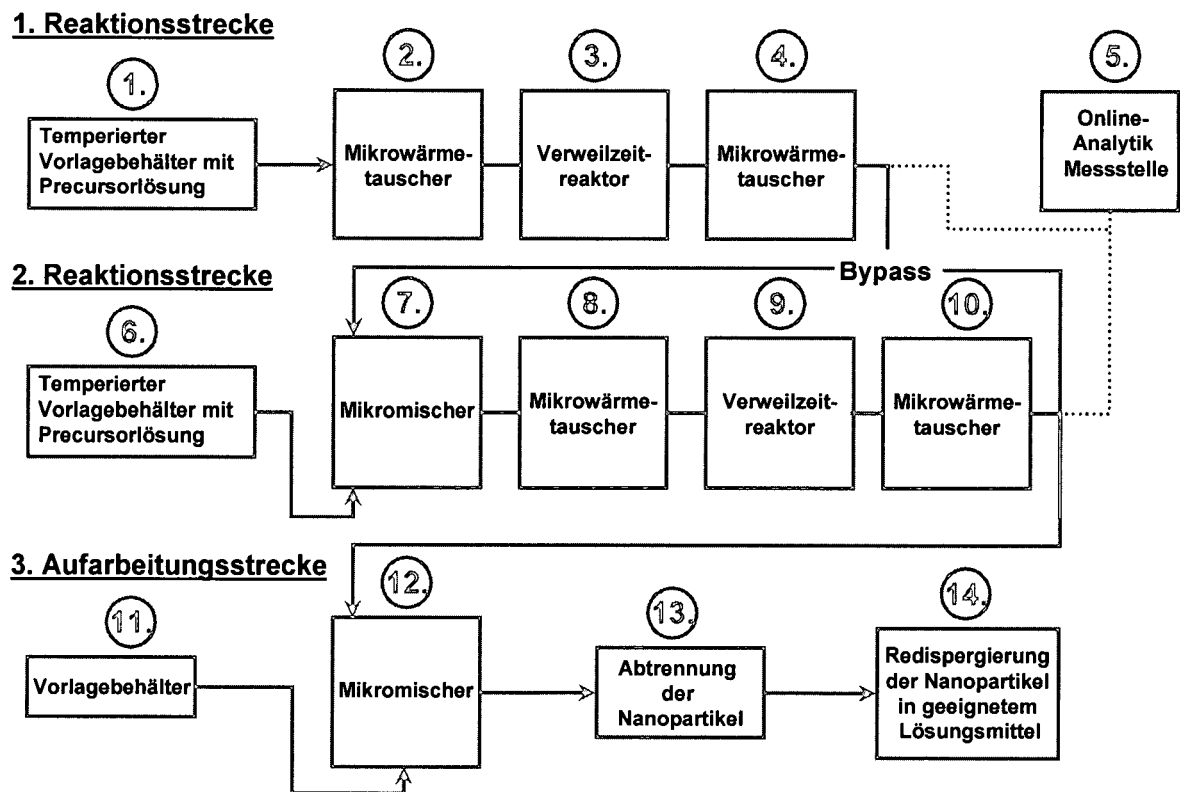


Fig. 2:

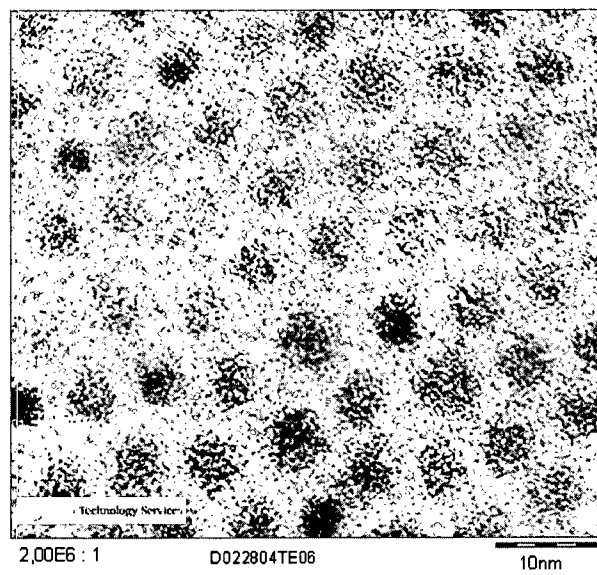
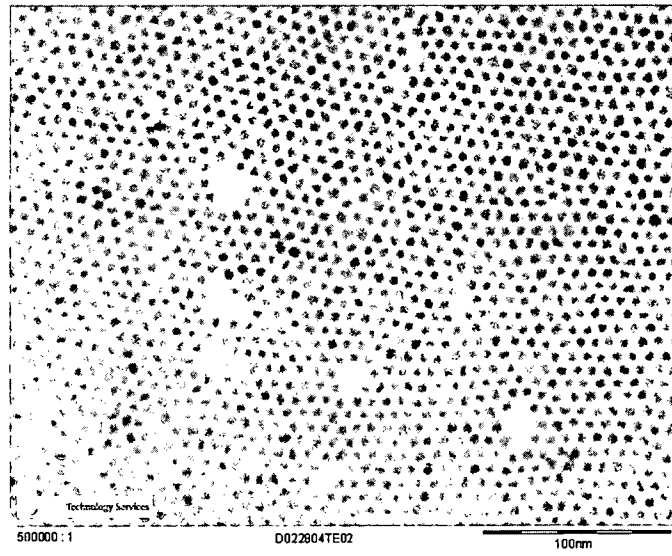


Fig. 3:

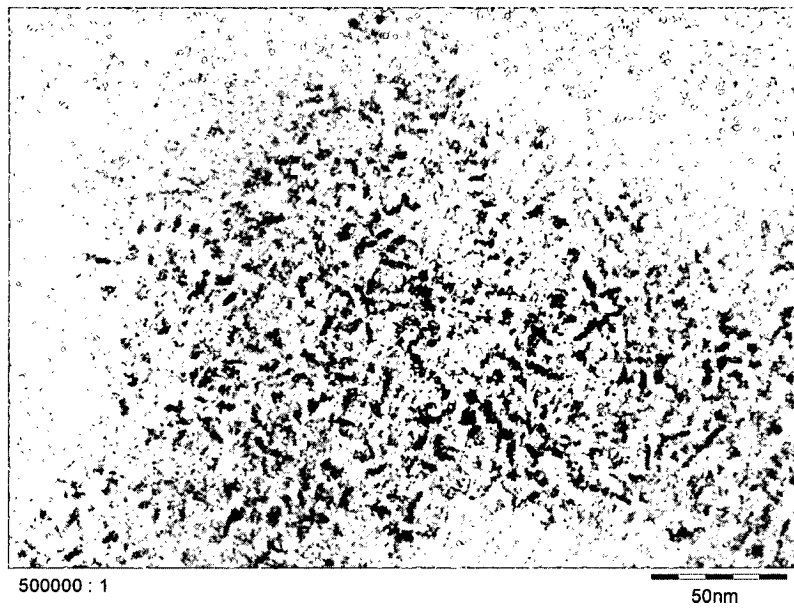


Fig. 4:

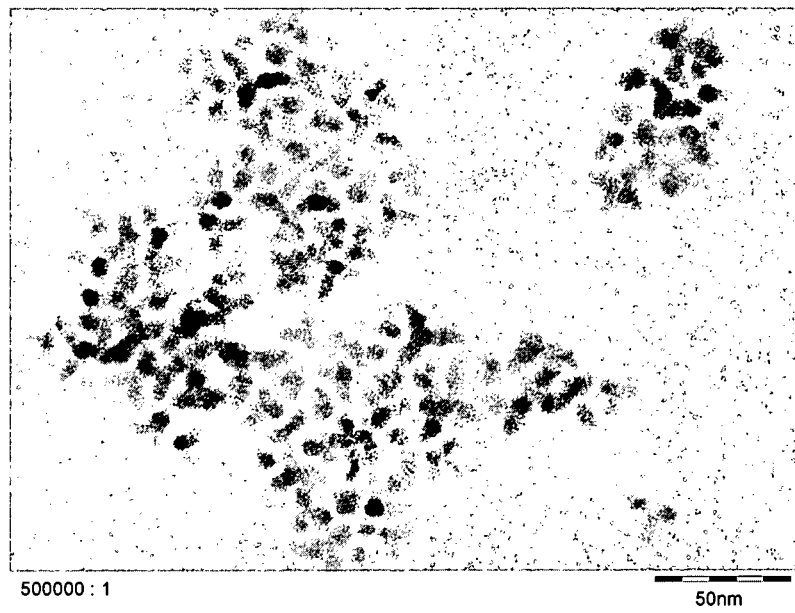
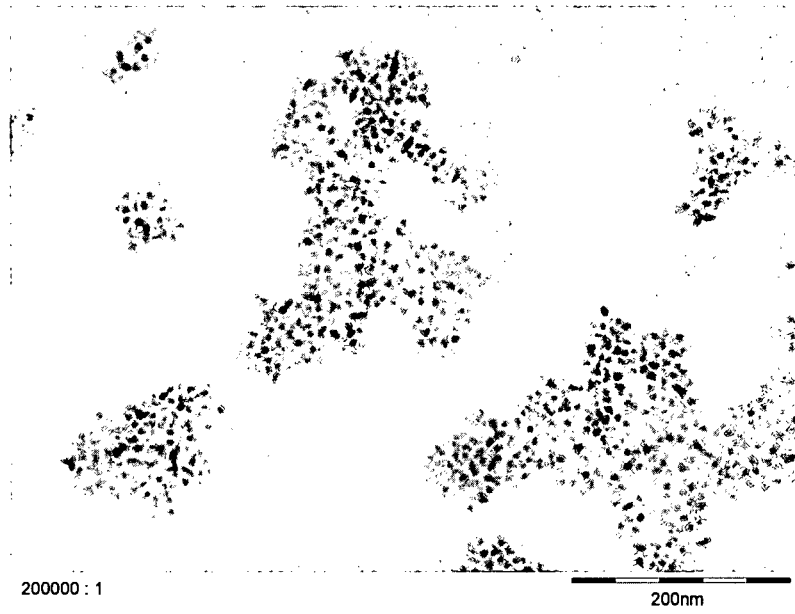


Fig. 5:

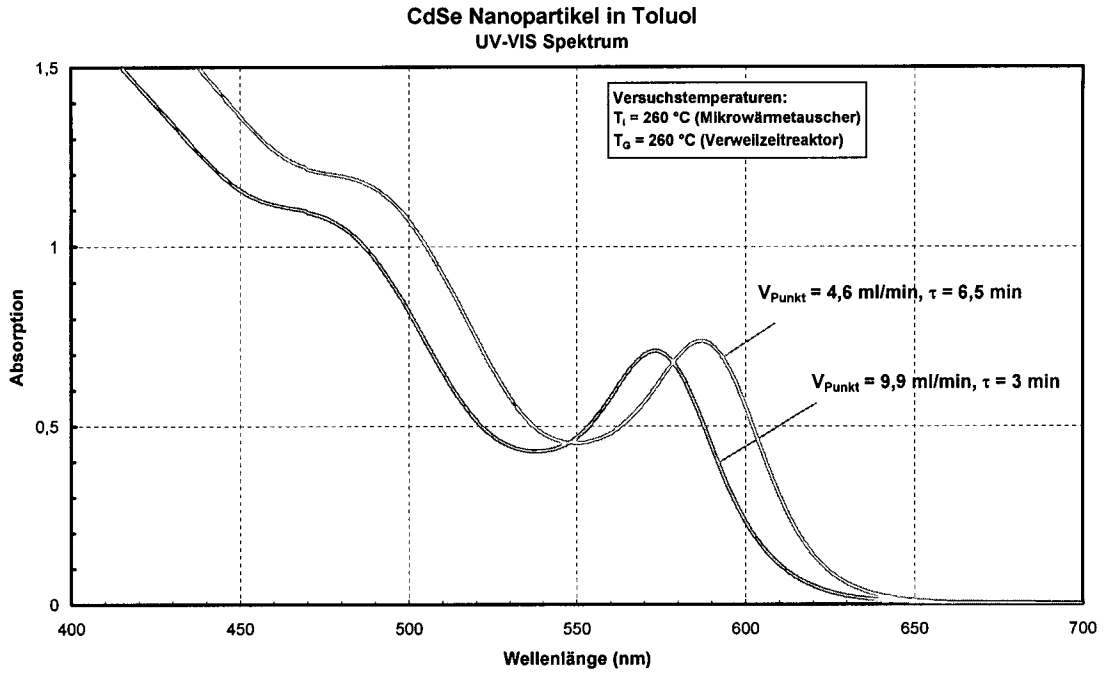
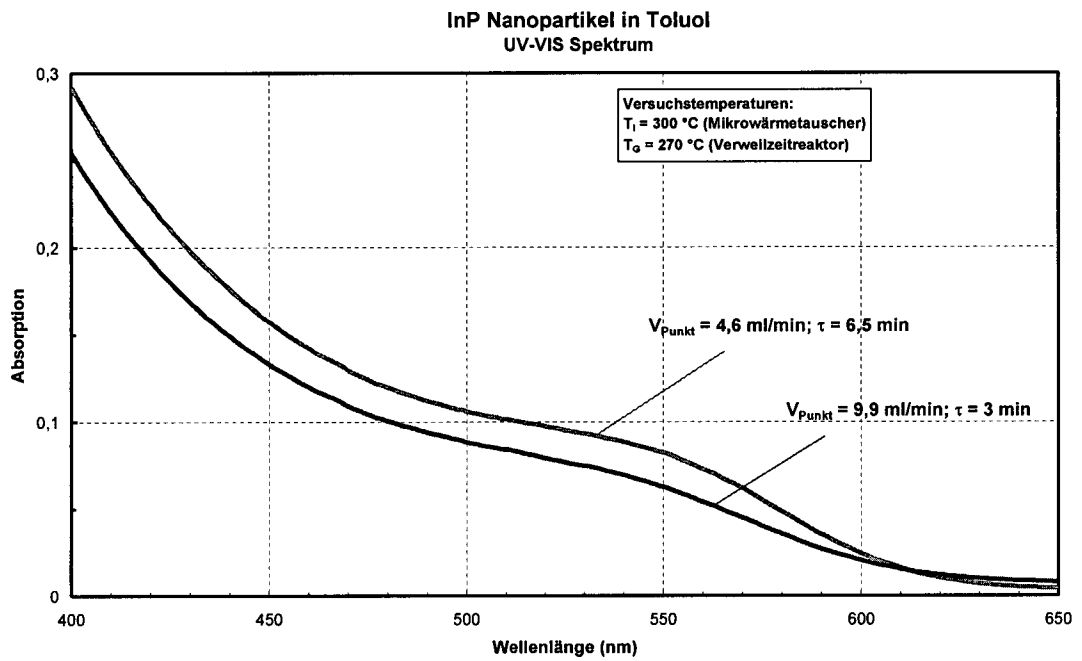


Fig. 6:



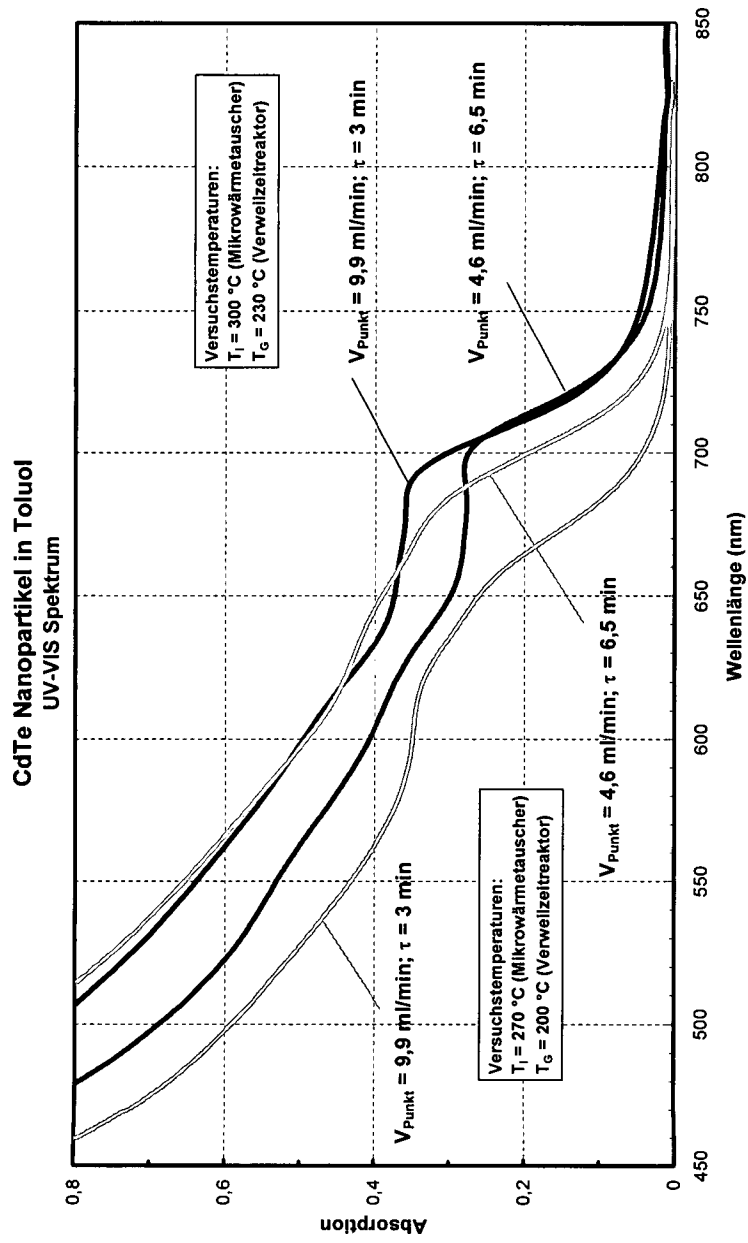


Fig. 7