



(10) **DE 10 2015 108 749 A1** 2016.12.08

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2015 108 749.9**

(22) Anmeldetag: **02.06.2015**

(43) Offenlegungstag: **08.12.2016**

(51) Int Cl.: **C01G 9/02 (2006.01)**

(71) Anmelder:
**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(74) Vertreter:
**Olgemöller, Luitgard, Dr.rer.nat., 80538 München,
DE**

(72) Erfinder:
**Koch, Susanne, 97318 Kitzingen, DE; Mandel,
Karl Sebastian, Dr., 97074 Würzburg, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

**US 2005 / 0 260 122 A1
WO 2008/ 041 951 A1**

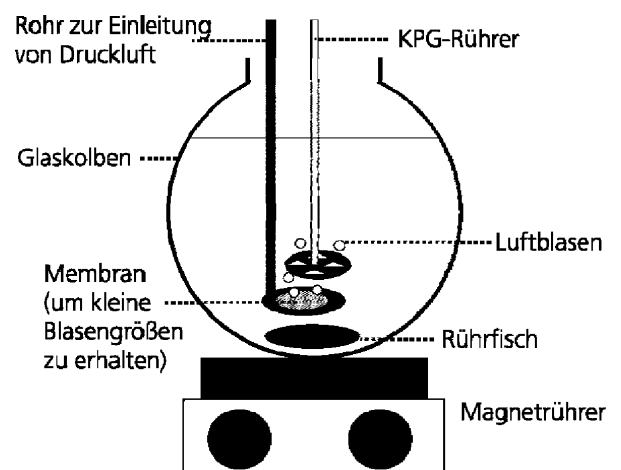
**HAGURA, Nobuhiro [u.a.]: Highly luminescent
silica-coated ZnO nanoparticles dispersed in an
aqueous medium. In: Journal of Luminescence.
2010, Bd. 131, H. 5, S. 921-925. ISSN 0022-2313**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur großmaßstäblichen, nasschemischen Herstellung von ZnO Nanopartikeln mit Hilfe von Luftblasen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Zinkoxid-Partikeln durch Zusammengeben eines in einem ersten Lösungsmittel gelösten Zinksalzes und einer in einem zweiten Lösungsmittel gelösten rein anorganischen Base, dadurch gekennzeichnet, dass der durch Zusammengeben der beiden Lösungen erhaltene Reaktionsansatz mit einem sauerstoffhaltigen Gas durchspült wird.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein naschemisches Herstellungsverfahren für ZnO-Nanopartikeln mit Hilfe von Gasblasen. Dieses Verfahren ist anders als die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren beliebig aufskalierbar und/oder reduziert die für die Produktion der Nanopartikel benötigte Zeitspanne.

[0002] Zinkoxid (ZnO) wird in Form von Nanopartikeln für viele technische Anwendungsgebiete genutzt. Es wird in Sonnencremes eingesetzt; in der Gummiindustrie dient es als Additiv beim Vulkanisieren. Außerdem kommt es in einer Vielzahl elektronischer Bauelemente wie LEDs und photovoltaischen Schichten zum Einsatz. ZnO-Nanopartikel sind des Weiteren ein wichtiger Baustein für Polymer-Partikelkomposite mit optisch hochbrechenden Eigenschaften. Zudem sind ZnO Partikel interessante Kandidaten für den Einsatz in der Theranostik, da sie nützliche fluoreszierende Eigenschaften zeigen.

[0003] Die Nanopartikel können mittels sehr unterschiedlicher Synthesemethoden hergestellt werden, wie der thermischen Zersetzung, hydrothermaler Synthese, Fällungs- und Kalzinierungsschritten oder Sol-Gel-Reaktionen. Das Zinkoxidnanopartikelwachstum durch Sol-Gel-Reaktionen stellt eine kostengünstige, einfache Synthesevariante dar, um lumineszierende Partikel kleiner 10 nm zu erhalten. Aus Zinkacetat-dihydrat bilden sich in Ethanol als Lösemittel in Anwesenheit einer Base Zinkoxidnanopartikel. Als Base können beispielsweise Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Lithiumhydroxid oder Calciumhydroxid gewählt werden. Die sich bildenden Teilchen besitzen je nach Umsetzungsrouten geringfügig unterschiedliche Eigenschaften. So verschiebt sich das Lumineszenzmaximum in Abhängigkeit vom Kation der eingesetzten Base, wenn ein Alkalihydroxid eingesetzt wird. Bei der Verwendung von Lithiumhydroxid als Base verschiebt sich das Lumineszenzmaximum weiterhin in Abhängigkeit vom Verhältnis Base zu Zinkverbindung: Bei einem Molverhältnis von LiOH zu Zinkionen (aus Zinkacetat) von 1:1 liegt das Lumineszenzmaximum im Bereich roter Strahlung. Wird der Anteil an Base erhöht, verschiebt sich mit steigendem Anteil der Base das Lumineszenzmaximum ins Kürzerwellige. Mit KOH als Base wird ein vergleichbarer, jedoch nicht so stark ausgeprägter Effekt beobachtet. Auch wird diskutiert, dass je nach Reaktionsmedium und eingesetzten Ausgangsmaterialien möglicherweise ionische Gruppen wie Alkaliionen (insbesondere Lithiumionen bei Einsatz von Lithiumhydroxid) und/oder Acetatgruppen (bei Einsatz von Zinkacetat) an der Oberfläche der gebildeten Zinkoxid-Teilchen haften. Auch dies kann ihre Eigenschaften bis zu einem gewissen Grad beeinflussen; es erschwert darüber hinaus eine klare Aussage über die Ausbeute (an reinem Zinkoxid) der Umset-

zung. Die vorliegende Erfindung umfasst Zinkoxid-Nanopartikel, die je nach Syntheseroute die üblichen Oberflächenmodifikationen aufweisen können.

[0004] Die erste Synthese nach dem Sol-Gel-Prozess wurde von Spanhel und Anderson (J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 2826–2833) entwickelt, wobei Zinkacetat-dihydrat in Ethanol unter Feuchtigkeitsausschluss destilliert werden musste, um ein hygroskopisches Reagens zu erhalten. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer unter Ultraschall in Ethanol gelösten Base (LiOH × H₂O-Pulver) bei 0°C oder Raumtemperatur zum verdünnten Reagens durchgeführt. Das Partikelwachstum erfolgte dann innerhalb von einigen Minuten. E. A. Moulenkamp (J. Phys. Chem. B 1998, 102, 5566–5572) konnte diese Synthese vereinfachen, indem er nachwies, dass das Kochen des Zinkacetat-dihydrats in Ethanol ausreichte. Es stellte auch fest, dass das Vorhandensein einer sehr geringen Menge an Wasser (aus dem eingesetzten Ethanol, Hydratationswasser und adsorbiertes Wasser der Edukte) für die Reaktion von essentieller Bedeutung war; ein Zusatz von ca. 1 Vol.-% Wasser führte dagegen bereits dazu, dass überhaupt kein ZnO gebildet wurde. Eine weitere Synthesevariante stellte die sauerstofffreie Synthese dar, bei der alle Schritte unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurden (Xiaoyong Xu et al., CrystEngComm, 2013, 15, 977; Nanoscale, 2012, 4, 4943). Hierbei wurde das gebildete ZnO, das die Reaktionslösung fluoreszieren ließ, erst durch wiederholte Fällung mit Ethanol/Hexan in abtrennbare Partikel überführt.

[0005] X. Tang et al. (Chem. Mater. 2010, 22, 3383–3388) und Y. Lv et al. (Nanotechnology 24, 2013, 175702 (10pp)) gelangen letztendlich die einfachste Synthese von Zinkoxidnanopartikeln, bei der Zinkacetat oder Zinkacetat-dihydrat in Ethanol bei Raumtemperatur gelöst und die Reaktion durch Zugabe des gelösten Zinkacetat zur ethanolisch gelösten Base initiiert wurde. Der Nanopartikelwachstum vollzieht sich aber bei dieser Synthese sehr langsam, was zu geringen Ausbeuten (bei Reaktionszeit 2–6 h Stunden) oder langen Synthesezeiten (bis 15 Tagen) führt. Die Autoren diese Veröffentlichung verwendeten demnach nur sehr kleine Reaktionsansätze (0,2 mmol Zinkacetat-dihydrat in einem Reaktionsansatz von letztendlich 40 ml), und beobachteten erst nach 2 Stunden den Beginn der Teilchenbildung (Trübung der Reaktionslösung). Bisher hat niemand zeigen können, dass sich durch eine Vergrößerung des Reaktionsansatzes die Ausbeute verbessern lassen könnte.

[0006] Weitere Druckschriften beschäftigen sich mit Fragen der Abhängigkeit der Lumineszenzeigenschaften oder der Kristallbildung von den Feinheiten der Synthesebedingungen, so A. Asok et al., Nanoscale 2012, 4, 4943, die eine Synthese in strikter Abwesenheit von Sauerstoff vorschlagen, um defektfrei-

che Partikel mit einer verstärkten Photolumineszenz im Sichtbaren zu erhalten, oder R. Wahab et al. in Applied Surface Science 253 (2007) 7622–7626, die mittels Ultraschallbehandlung einkristalline hexagonale Wurtzit-Strukturen erzeugen konnten.

[0007] S. Bhattacharyya et al berichten in Microporous and Mesoporous Materials 110 (2008) 553–559, dass die Ausbeute poröser ZnO-Scheibchen bei der Umsetzung von Zinkacetat in einer Wasser-DMF-Mischung geringfügig höher ist, wenn unter Luft statt unter Argon gearbeitet wird.

[0008] Y. Tokuda et al. untersuchten in New Journal of Glass and Ceramics 2014, 4, 49–54 den Einfluss von wasserhaltigen Mikrobällchen (Durchmesser unter 50 µm) auf das Kristallwachstum von ZnO-Mikronadeln. Die Herstellung erfolgte in diesem Fall aus Zinknitrat und Hexamethylentetramin. Die Autoren postulierten die das Wachstum positiv beeinflussende Bildung von Radikalen beim Kollaps der Bällchen. Aus Zinkacetat und Ammoniumhydrogencarbonat erzeugten Ch. Yan et al. (Journal of Alloys and Compounds 431 (2007) 241–245) via Pyrolyse des an CO₂-Bällchen als Template gebildeten ZnCO₃ hohle Zinkoxid-Teilchen. Vergleichbar gingen S. Cheng et al. in J. Phys. Chem. C 2009, 113, 13630–13635 bei der Herstellung von hohlen Zinkoxid- und Zinkperoxid-Teilchen vor, wobei Sauerstoff-Bällchen als Template dienen. H.-M Xiong et al. fanden, wie sie in J. Mater. Chem., 2011, 21, 3178–3182 beschrieben, dass aus einer Lösung aus Zinkacetat und Lithiumhydroxyd in Triethylenglycol innerhalb von 1 Monat photolumineszierendes Zinkhydroxyd ausfiel, wobei die Lösung einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt war.

[0009] N. Hagura et al. konnten, wie im Journal of Luminescence, 2011, 131, 921–925 beschrieben, zeigen, dass sich die von Spanhel und Anderson beschriebene Reaktion auch ohne die dort beschriebene Vorbehandlung erfolgreich durchführen lässt, wenn die Edukte in niedrigerer Konzentration eingesetzt werden, die Ethanol-Lösung erwärmt und TEOS (Tetraethylorthosilikat) zugesetzt wird, wodurch die ausgefällten Partikel eine SiO₂-Hülle erhalten. Die Notwendigkeit, das Lösemittel für die Synthese auf erhöhte Temperaturen zu erwärmen ist allerdings nachteilig, da dies bei größeren Ansätzen einen erheblichen Energieeintrag nötig macht. Der beschriebene Ansatz wurde zudem nur mit einer kleinen Lösungsmittelmenge (200 ml) durchgeführt.

[0010] Es ist aus dem Stand der Technik bekannt, nanopartikelförmige Oxidhydrate oxidationsempfindlicher Metalle aus wässriger Lösung durch Einleitung von Sauerstoff oder Luft auszufällen. Diesbezüglich kann z.B. auf DE 3411215 C2, DE 102004038029 A1, EP 0188765 B1, EP 0530396 A1, DE 4235945 A1, DE 4310864 A1, DE 19652953 C2, US 1973300 A, US 4629513 A,

DE 102008004135 B4, DE 4039181 A1 verwiesen werden. Außerdem ist es bekannt, die Oberfläche gefällter Nanopartikel durch Lufteinströmung zu modifizieren, siehe EP 2550092 A1, WO2011/116763 A1. Die Einleitung von Luft kann auch bei der Vermischung von Edukten helfen, wie in WO 2007/113102 A2 beschrieben. Gemäß US 6,726,889 B2 wurde ein Flotationsverfahren mit Luftblasen zur Aufreinigung von ZnO-Nanopartikeln verwendet.

[0011] Da Zinkoxid-Teilchen in großer Menge benötigt werden, die verfügbaren Reaktionen jedoch entweder einen hohen Energie- und/oder Zeitaufwand oder relativ kostspielige Reagentien benötigen, haben sich die Erfinder die Aufgabe gestellt, ein hinsichtlich sowohl des Reagentienaufwandes als auch des Zeit- und Energieaufwandes günstiges Herstellungsverfahren für diese Teilchen aufzufinden, das die Ausbeute an Nanopartikeln verbessert und/oder Nanopartikel innerhalb einer geringeren Zeitspanne liefert.

[0012] Die Erfinder konnten in Lösung der Aufgabe feststellen, dass bei der Synthese dann, wenn sie ausgehend von einer Lösung eines Zinksalzes wie Zinkacetat und einer rein anorganischen Base (einer Base aus ausschließlich anorganischen Komponenten) durchgeführt wird, ein Kontakt der Reaktionslösung mit gasförmigem Sauerstoff eine entscheidende Rolle spielt. Dies ist überraschend, denn anders als bei Eisenoxidsynthesen oder Synthesen durch Oxidation von Metallsalzen wie Eisen-, Cobalt- oder Mangansalzen, die unter Luft ablaufen können, und auch anders als bei Zinkoxid-Synthesen, die unter Einsatz einer organischen Base hergestellt werden, ist es aus dem Stand der Technik nicht bekannt, dass Synthesen von Zinkoxid unter Zuhilfenahme anorganischer Basen ein Oxidations-Hilfsmittel benötigen könnten oder dass Oxidationsprozesse für das Herstellungsverfahren eine Rolle spielen könnten. Vielmehr geht der Fachmann davon aus, dass es sich bei der Umsetzung von Zinkacetat mit einem Hydroxid der Alkali- oder Erdalkalimetalle um eine Sol-Gel ähnliche Synthese handelt, bei der ausschließlich Kondensationsvorgänge eine Rolle spielen. Vorliegend stellten die Erfinder jedoch fest, dass die Einleitung von sauerstoffhaltigen Gasblasen wie Luftblasen in den Reaktionsansatz das Partikelwachstum in manchen Fällen (z.B. beim Arbeiten unter Schutzgas) überhaupt erst initiiert und/oder zumindest deutlich beschleunigt. Dadurch kann der Reaktionsansatz von gelöster Base (KOH, NaOH, LiOH o.ä.) und Zinksalz wie Zinkacetat(-dihydrat) in einem geeigneten Lösungsmittel wie einem Alkohol, beispielsweise Ethanol, beliebig aufskaliert werden. Ohne die Technik, den Reaktionsansatz im Reaktionsgefäß mit Luftblasen zu durchperlen, z.B. einzurühren oder aufsteigen zu lassen, ist die Synthese auf extrem kleine Volumina (z.B. 100ml) und offene Behältnisse be-

schränkt, da nur bei kleinen Volumina die Grenzfläche zur Luft ausreichend ist. Sobald der Synthesansatz vergrößert wird, sind diese Grenzflächen auch dann nicht ausreichend, um die Reaktion ablaufen zu lassen, wenn der Reaktionsansatz kräftig gerührt wird.

[0013] Erfolgt die Herstellung beispielsweise wie im Stand der Technik beschrieben, indem 1,5 mmol Lithiumhydroxid und 0,2 mmol Zinkacetat-dihydrat jeweils getrennt in Ethanol (z.B. jeweils 20 ml) mittels Ultraschallbehandlung gelöst und die Lösungen anschließend vereinigt und für beliebige Zeit gerührt werden, ist dann, wenn das Gefäß mit der vereinigten Lösung in verschlossenem Zustand gerührt wird, nach 12 Stunden keinerlei Reaktion nachweisbar. Wird die Lösung jedoch in einem offenen Gefäß gerührt, so dass sie mit Luft in Kontakt kommt, ist die Umsetzung nach etwa 2 Stunden vollständig.

[0014] Für die Umsetzung kann ein beliebiges, im gewählten Lösungsmittel lösliches Zinksalz eingesetzt werden. Das Anion des Salzes sollte vorzugsweise eine schwache Base sein und/oder Sauerstoffatome enthalten, da Zink als Übergangsmetall hiermit Koordinationsverbindungen eingehen kann. Geeignet sind daher neben Zinknitrat vor allem Zinksalze einer kurzkettigen Carbonsäure, insbesondere Zinkacetat, das als Dihydrat anfällt. Als Base wird vorzugsweise ein gut lösliches Hydroxid gewählt, stärker bevorzugt ein Alkalihydroxid wie LiOH, NaOH oder KOH. Lithiumhydroxid (LiOH) ist besonders bevorzugt, wenn starke Lumineszenz erreicht werden soll, während Kaliumhydroxid (KOH) für große Ansätze zu bevorzugen ist, da diese Chemikalie günstiger ist als LiOH. Da die Bildung der Partikel über den Sol-Gel-Prozess abläuft, ist ein Alkohol als Lösungsmittel oder als Komponente des Lösungsmittels bevorzugt. Besonders bevorzugt wird für beide Lösungen jeweils derselbe Alkohol eingesetzt, ganz besonders bevorzugt Ethanol.

[0015] Bei Vergrößerung des Reaktionsansatzes reicht jedoch der Kontakt nur der Oberfläche der Lösung mit der Gasatmosphäre (Luft) des darüber befindlichen Raums in der Regel nicht mehr aus, um die Reaktion zu initiieren. Erfindungsgemäß wird deshalb Luft oder ein anderes sauerstoffhaltiges Gas in Blasenform in den Reaktionsansatz geleitet. Der beobachtete positive Einfluss der Lufteinleitung auf die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen des Zinksalzes ist überraschend und wissenschaftlich bisher nicht geklärt.

[0016] Die Erfindung hat demnach zwei wesentliche Vorteile für die Durchführung der Umsetzung: Zum ersten verkürzt das Einleiten von sauerstoffhaltigem Gas wie Luft bzw. ein solcher Kontakt die Reaktionsdauer, und zum Zweiten ermöglicht das Einleiten von

sauerstoffhaltigem Gas wie Luft das Upscaling der Synthese.

[0017] Anhand von Vergleichsversuchen unter Einleitung von Stickstoff-Gasblasen konnten die Erfinder zeigen, dass für das Ablaufen bzw. die Beschleunigung der Reaktion die Gegenwart von Sauerstoff in den Gasblasen vonnöten ist; ohne Sauerstoff im durchgeleiteten Gas verläuft die Reaktion genauso, wie sie ganz ohne Gaseinleitung verlaufen würde.

[0018] Die gewonnenen Zinkoxid-Nanopartikel sind häufig sehr klein; es erfordert einen relativ hohen Aufwand (Ultrazentrifugation meist bei einem g von vorzugsweise mindestens 24.000 oder mehr, häufig für mehrere Stunden), um die Teilchen zu sedimentieren. Beim Isolieren neigen sie zur Alterung. Daher ist es üblich, sie mit einer Umhüllung zu schützen. Diese kann ebenfalls über die Sol-Gel-Route (und damit vorzugsweise im Lösungsmittel, in dem die Teilchen dispergiert vorliegen) durch Hydrolyse und Kondensation geeigneter, hydrolytisch kondensierbarer Silane/Siloxane und/oder solcher Übergangsmetallverbindungen erfolgen. Auch die vorliegende Erfindung lässt sich nicht nur für die Herstellung von Zinkoxid-Nanopartikeln als solchen nutzen, sondern auch für Zinkoxid-Nanopartikel, die eine zusätzliche Beschichtung, z.B. aus SiO₂, tragen. Durch die Hülle werden sie stabiler und können in der Regel aus Ethanol und Wasser isoliert werden. Auch können sie unbeschichtet oder oxidisch beschichtet in eine z.B. organische Matrix eingearbeitet oder mit einer Hülle versehen werden; letzteres beispielsweise, um eine sedimentstabile Dispersion zu gewinnen.

[0019] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Ein beispielhafter Reaktionsaufbau ist in der angefügten **Fig. 1** skizziert. Dabei sei angemerkt, dass alle Beispiele zum Zwecke des leichteren Vergleichs zum Stand der Technik mit Zinkacetat-dihydrat als Zinksalz und Ethanol als Lösungsmittel durchgeführt wurden. Es sollte aber klar sein, dass bei Ersatz des Zinkacetats durch eine andere Acyloxy-Zinkverbindung (eines Zinkacylats) oder eines Zinkalkoxids oder bei Einsatz eines anderen Zinksalzes wie Zinknitrat in einem geeigneten Lösungsmittel die gleichen Wirkungen beobachtet werden. Soweit nicht anders angegeben, erfolgten alle Synthesen bei Raumtemperatur.

1. Synthesebeispiel:

[0020] In Analogie zu den aus dem Stand der Technik bekannten Synthesevorschriften wurden 30 mmol Lithiumhydroxid in 400 ml Ethanol und 4 mmol Zinkacetat-Dihydrat in 400 ml Ethanol mittels Ultraschallbehandlung gelöst. Beide Lösungen wurden in einem 1 l Kolben vereint und für 4 h unter Einblasen von Druckluft gerührt. Schon nach 2 h konnte eine Reaktion mittels Fluoreszenzmessungen nachgewiesen

werden. Aufgrund des gewählten Verhältnisses von Base zu Zinkacetat wurden Nanopartikel mit einem Fluoreszenzmaximum bei 478 nm (Anregung bei 320 nm) erhalten.

2. Synthesebeispiel:

[0021] 1400 mmol Kaliumhydroxid wurden in 3,2 l Ethanol und 340 mmol Zinkacetat-Dihydrat wurden in 6,3 l Ethanol mittels Ultraschallbehandlung gelöst. Beide Lösungen wurden in einem 10 l Kolben vereint und für 6 h unter Einblasen von Druckluft gerührt. Schon nach 2 h konnte eine Reaktion mittels Fluoreszenzmessungen nachgewiesen werden. Relativ unabhängig vom Verhältnis der Base zu Zinkacetat (es wurden auch geringere Anteile von Kaliumhydroxid getestet) wurden Nanopartikel mit einem Fluoreszenzmaximum bei etwa 540 nm (Anregung bei 320 nm) erhalten, was ein Indiz für einen vergrößerten Partikeldurchmesser darstellt.

3. Synthesebeispiel:

[0022] Die Synthese wird durchgeführt, wie unter 2. beschrieben. Nach 6 h Reaktionszeit wird mit 25 volumenprozentiger wässriger Ammoniaklösung der pH-Wert des Reaktionsansatzes auf 11 eingestellt. Anschließend werden 50 ml Tetraethoxysilan gelöst in 450 ml Ethanol innerhalb von 16 h langsam zum Reaktionsansatz zugetropft. Dies resultiert in wasserbeständigen, fluoreszierenden Zinkoxid-Silica-Nanopartikeln. Die Aufreinigung mittels Zentrifugation oder Sedimentation und Lagerung kann in Wasser erfolgen. Um eine sedimentationsstabile wässrige Dispersion zu erhalten, kann ein Polycarboxylatether (z.B. MelPers® von BASF) nach einer Ultraschallbehandlung zugegeben werden.

[0023] Dieses Synthesebeispiel zeigt, dass sich die erhaltenen Nanopartikel mit einer stabilisierenden Oxidhülle versehen lassen, wie auch aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu sollte das die Beschichtung bildende Agens jedoch erst nach Beginn der Partikelbildung, vorzugsweise erst, nachdem diese weit fortgeschritten oder abgeschlossen ist, zugesetzt werden, um die Bildung eines Mischoxids zu vermeiden, das möglicherweise keine Fluoreszenz mehr zeigt. Es ist ganz allgemein dafür zu sorgen, dass das die Beschichtung bildende Agens in die Lage versetzt wird, in der Reaktionslösung hydrolytisch zu kondensieren. Mit TEOS ist dies bei Einsatz von Zinkacetat-Hydrat) unproblematisch, da dem Reaktionsansatz in einfacher Weise eine wässrige Ammoniaklösung zugesetzt werden kann, so dass die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion ablaufen kann. Je nach eingesetztem die Beschichtung bildenden Agens, Lösungsmittel und Vorhandensein/Abwesenheit von Wasser kann der Zusatz eines Initiators/Katalysators erforderlich sein oder auch nicht.

4. Synthesebeispiel und Vergleichsbeispiel

[0024] Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Edukte (Zinkacetat-dihydrat und KOH oder LiOH) mit Verhältnissen Zinkacetat: Base = 1:4 und 1:7,5 [mol:mol]) mit einer Konzentration von ca. 1g Zinkacetat-dihydrat (4,9 mmol) pro 1l Reaktionsansatz verwendet wurden.

[0025] Ohne das Einblasen von Luft bildeten sich in allen Fällen auch innerhalb von 6 Tagen keine Nanopartikel.

[0026] Mit Einblasen von Luft wie im Beispiel beschrieben bildeten sich innerhalb von weniger als 2 Stunden Nanopartikel.

5. Synthesebeispiel mit Vergleichsbeispiel

[0027] Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch – unter Ausreizen der Löslichkeitsgrenzen der Edukte in Ethanol – eine Konzentrierung von ca. 8 g Zinkacetat-dihydrat (37 mmol) pro 1l Reaktionsansatz (vereinigte Lösungen) verwendet wurde.

[0028] Auch ohne das Einblasen von Luft bildeten sich innerhalb von weniger als 1 Stunde Nanopartikel. Nach 2 und 6 Stunden wurde die Ausbeute bestimmt; sie lag jeweils bei 3,7 mg/ml und war auch nach mehreren Tagen nicht weiter angestiegen.

[0029] Bei Einblasen von Luft mit 300 l/Stunde bildeten sich innerhalb von weniger als 1 Stunde Nanopartikel. Nach 2 Stunden lag die Ausbeute beim 1,5-Fachen des Ansatzes, der ohne Einblasen von Luft durchgeführt wurde. Nach 6 Stunden lag sie beim 1,8-Fachen.

[0030] Dieses Beispiel zeigt, dass unter Einsatz möglichst hochkonzentrierter Lösungen zwar auch ohne das Einblasen von sauerstoffhaltigem Gas die Bildung von Nanopartikeln beobachtet werden kann, dass die Ausbeute jedoch gering ist und sich anders als beim Einblasen von Luft auch durch längere Reaktionszeiten nicht steigern lässt.

6. Synthesebeispiel

[0031] In diesem Beispiel wurde der Einfluss der Durchflussrate der Druckluft auf die Reaktion untersucht:

– 50 l/h in 1l Reaktionsansatz:

etwas höhere Ausbeute als ohne Druckluft, jedoch nicht signifikant höher

– 100 l/h in 1l Reaktionsansatz:

erhöhte Ausbeute (nach 6 h etwa 1,5 fach) bei gleicher Lumineszenzintensität pro mg Nanopartikel

– 300 l/h in 1l Reaktionsansatz:
erhöhte Ausbeute (nach 6 h etwa 1,8 fach) mit ge-
ringerer Lumineszenzintensität pro mg Nanoparti-
kel

Lumineszenzintensität nicht steigern, während die
Partikelgröße im Wesentlichen gleich blieb.

[0032] Dieses Beispiel zeigt, dass je nach Anwen-
dungsanforderungen die Durchflussrate angepasst
werden kann, um die Ausbeute zu erhöhen. Außer-
dem kann die Steuerung der Menge des mit der Lö-
sung in Kontakt gebrachten Sauerstoffs dazu genutzt
werden, die Lumineszenzintensität wunschgemäß zu
beeinflussen: Es ist davon auszugehen, dass die sich
bildenden Teilchen dann, wenn die Lösung mit gro-
ßen Sauerstoffmengen in Kontakt kommen, eine ge-
ringere Anzahl an oberflächennahen Sauerstoff-Fehl-
stellen ausbilden mit der Folge, dass die Lumines-
zenz abnimmt.

7. Untersuchung der Blasengröße

[0033] Für die vorstehend beschriebenen Reak-
tionen wurde ein Gasverteilungsrohr mit Filter P
250 (ISO 4793), d.h. 160–250 µm Porenweite,
als Standard-Lufteinleitungssystem verwendet. Zum
Vergleich wurde die Luft mit einer Einmal-Pasteurpi-
pettenspitze mit einer Öffnung von etwa 2 mm ein-
geleitet. Bei gleicher Durchflussrate an Luft wurden
dieselben Ergebnisse erhalten wie zuvor. Das zeigt,
dass die Blasengröße ohne Einfluss auf die Reak-
tionsausbeute oder die Lumineszenzeigenschaften
der gebildeten Teilchen ist.

8. Vergleichsversuch unter Einleitung von Stickstoff

[0034] Die Beispiele 4 und 5 wurden mit der Ände-
rung wiederholt, dass anstelle von Luft Stickstoff ein-
geleitet wurde. Die Ergebnisse entsprachen den dort
beschriebenen Vergleichsversuchen ohne das Ein-
blasen von Luft. Daraus lässt sich schließen, dass die
beobachteten Ausbeuteverbesserungen nicht aus-
schließlich der Erzeugung einer Grenzfläche Gas-
Flüssigkeit zu danken sind, sondern dass die Anwe-
senheit von Sauerstoff im Gas der durch die Reakti-
onslösung geleiteten Gasblasen notwendig ist.

9. Synthesebeispiel zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur

[0035] Synthesebeispiel 1 wurde wiederholt, wobei
eine Durchflussrate von 100l/h gewählt wurde. Zum
Vergleich wurde dasselbe Beispiel bei einer Tempe-
ratur von 70°C wiederholt. Dabei zeigte sich, dass die
erhaltenen Partikel eine in Richtung längerer Wellen-
länge verschobene Lumineszenz zeigen: Ihr PL-Ma-
ximum wurde mit 575 nm (ins Orangefarbene spie-
lend) bestimmt, während das Synthesebeispiel 6 Par-
tikel mit einem Fluoreszenzmaximum von 550 nm
(gelb) ergab. Mit der Temperaturerhöhung im ge-
wählten Rahmen ließen sich die Ausbeute oder die

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 3411215 C2 [0010]
- DE 102004038029 A1 [0010]
- EP 0188765 B1 [0010]
- EP 0530396 A1 [0010]
- DE 4235945 A1 [0010]
- DE 4310864 A1 [0010]
- DE 19652953 C2 [0010]
- US 1973300 A [0010]
- US 4629513 A [0010]
- DE 102008004135 B4 [0010]
- DE 4039181 A1 [0010]
- EP 2550092 A1 [0010]
- WO 2011/116763 A1 [0010]
- WO 2007/113102 A2 [0010]
- US 6726889 B2 [0010]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Spanhel und Anderson (J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 2826–2833) [0004]
- E. A. Moulenkamp (J. Phys. Chem. B 1998, 102, 5566–5572) [0004]
- Xiaoyong Xu et al., CrystEngComm, 2013, 15, 977; Nanoscale, 2012, 4, 4943 [0004]
- X. Tang et al. (Chem. Mater. 2010, 22, 3383–3388) [0005]
- Y. Lv et al. (Nanotechnology 24, 2013, 175702 (10pp) [0005]
- A. Asok et al., Nanoscale 2012, 4, 4943 [0006]
- R. Wahab et al. in Applied Surface Science 253 (2007) 7622–7626 [0006]
- S. Bhattacharyya et al berichten in Microporous and Mesoporous Materials 110 (2008) 553–559 [0007]
- Y. Tokuda et al. untersuchten in New Journal of Glass and Ceramics 2014, 4, 49–54 [0008]
- Ch. Yan et al. (Journal of Alloys and Compounds 431 (2007) 241–245) [0008]
- S. Cheng et al. in J. Phys. Chem. C 2009, 113, 13630–13635 [0008]
- H. -M Xiong et al. fanden, wie sie in J. Mater. Chem., 2011, 21, 3178–3182 [0008]
- N. Hagura et al. konnten, wie im Journal of Luminescence, 2011, 131, 921–925 [0009]
- ISO 4793 [0033]

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Zinkoxid-Partikeln durch Zusammengeben eines in einem ersten Lösungsmittel gelösten Zinksalzes und einer in einem zweiten Lösungsmittel gelösten rein anorganischen Base, **dadurch gekennzeichnet**, dass der durch Zusammengeben der beiden Lösungen erhaltene Reaktionsansatz mit einem sauerstoffhaltigen Gas durchspült wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin als Zinksalz Zinkacetat-dihydrat eingesetzt wird und/oder als anorganische Base ein Alkali-Hydroxid eingesetzt wird und/oder als erstes und/oder zweites Lösungsmittel ein Alkohol, vorzugsweise Ethanol, eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das Zinksalz und die Base in einem Molverhältnis von 1:1 bis 1:10, vorzugsweise von 1:4 bis 1:7,5, eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin zwischen 7 und 55 mmol/l Zinksalz im ersten Lösungsmittel gelöst werden und die Base in einer solchen Menge an Lösungsmittel zugegeben wird, dass der Reaktionsansatz zwischen 3 und 40 mmol/l Zinkionen enthält.

5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin das sauerstoffhaltige Gas Luft ist, die vorzugsweise in Form von Druckluft eingeblasen wird.

6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin mindestens 75 l, vorzugsweise mindestens 150 l sauerstoffhaltiges Gas pro Liter Lösungsmittel und Stunde durch den Reaktionsansatz hindurchgeleitet werden.

7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin der Reaktionsansatz bei gegenüber Raumtemperatur erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei mindestens 60°C, mit dem sauerstoffhaltigen Gas durchspült wird.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin die Blasen oder die Mehrzahl der Blasen des sauerstoffhaltigen Gases einen Durchmesser zwischen 40 µm und 5 mm, vorzugsweise 150 µm bis 2 mm besitzen.

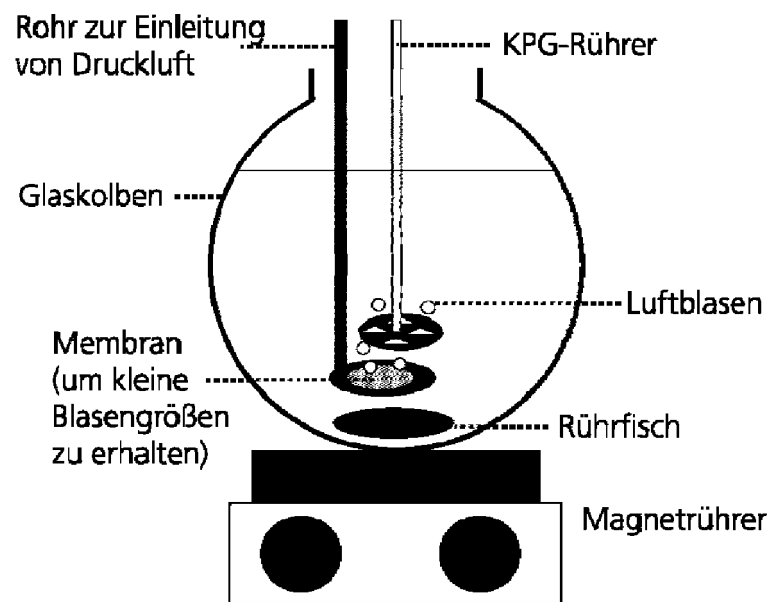
9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin der Reaktionsansatz während der Zinkoxid-Partikel-Bildung gerührt wird.

10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin als Base LiOH oder KOH eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin dem Reaktionsansatz eine hydrolytisch kondensierbare Verbindung des Siliciums und/oder mindestens eines Übergangsmetalls zugesetzt wird, nachdem die Partikelbildung eingesetzt hat oder abgeschlossen ist, worin die Bedingungen derart eingestellt werden oder sind, dass eine hydrolytische Kondensation der hydrolytisch kondensierbaren Verbindung(en) erfolgt, und/oder worin ein Katalysator zugesetzt wird, der die hydrolytische Kondensation der Verbindung(en) initiiert und/oder katalysiert, derart, dass die gebildeten ZnO-Teilchen eine oxidische Beschichtung von Silicium und/oder dem mindestens einen Übergangsmetall erhalten.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1