

Nutzung des Krafft-Effekts zur Herstellung von idealen nicht-micellaren tensidstabilisierten Nanopartikelsuspensionen**

Sarah Dölle, Bob-Dan Lechner, Ji Hyun Park, Stefan Schymura, Jan P. F. Lagerwall* und Giusy Scalia*

Die attraktiven Eigenschaften von Nanopartikeln haben bemerkenswerte Forschungsbemühungen ausgelöst, die auf deren Verwendung in Bauelementen und die Entwicklung neuer Materialien abzielen.^[1,2] Bei der Handhabung von Nanopartikeln ist häufig ein zwingend erster Schritt das Dispergieren in einem Lösungsmittel,^[3,4] typischerweise einer wässrigen Tensidlösung.^[5] Dies erlaubt eine effiziente Vereinzelung, Reinigung und, im Fall von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs), Fraktionierung,^[2] zieht aber auch einige gravierende Nachteile nach sich. Es ist schwierig das Tensid zu entfernen, nachdem die Partikel auf das Zielsubstrat aufgebracht oder in eine Matrix eingebaut wurden. Tensidrückstände verschlechtern die Leistungsfähigkeit von Bauelementen^[6] oder Kompositmaterialien,^[7] und Tensidmicellen in Lösung bewirken eine Partikelaggregation aufgrund von Verarmungsdestabilisierung (depletion attraction).^[8]

Angesichts dieser Schlüsselrolle des Tensids ist es erstaunlich, dass der Einfluss der Krafft-Temperatur T_K – die Temperatur, unterhalb derer keine Micellen existieren, weil die Tensidkonzentration unterhalb der kritischen Micellbildungskonzentration (CMC)^[9] liegt – nie in diesem Zusammenhang diskutiert wurde. Hier zeigen wir am Beispiel von SWCNTs, das ein Dispergieren unterhalb T_K zu einer besseren Exfoliation, höheren Nanopartikelkonzentrationen und drastisch reduziertem Tensidüberschuss in der Suspension führt.

Wir dispergieren SWCNT mittels Ultraschall bei 0°C (Details siehe Hintergrundinformationen) mit Konzentration im Bereich von 0.1 bis 1.2 mg mL⁻¹ in wässriger Lösung des

kationischen Tensids Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB). CTAB ist ein effektives Dispersionsmittel für CNTs^[4] und geeignet für unsere Untersuchungen aufgrund der hohen T_K von 25°C. Die CTAB-Konzentration wurde zu 1 Gew.-% gewählt (weit oberhalb der CMC_{CTAB} von 0.036 Gew.-%), wie es für CNT-Dispersionen üblich ist.^[10] Durch Abkühlen auf $T < T_K$ wird die Micellbildung vollständig unterdrückt, da nur ein Bruchteil der Tensidmoleküle unterhalb der CMC in Lösung bleibt. Der überschüssige Teil fällt in Form kristalliner Nadeln aus. Bei Zugabe von hydrophoben CNTs (Pulver) wird die Oberfläche der Bündel (anfangs groß, aus einer immensen Anzahl aggregierter Nanoröhren bestehend) mit Tensidmolekülen bedeckt, was temporär zu einer Verringerung der CTAB-Konzentration unter die Sättigungsgrenze führt und so das Lösen zusätzlicher Kristalle des Niederschlags erlaubt. Sind die Bündel durch die Ultraschallbehandlung erfolgreich aufgebrochen, ist die effektive CNT-Oberfläche drastisch erhöht, und die Adsorption von neuem Tensid und somit das Lösen weiterer Kristalle sind möglich. Dieser Zyklus wiederholt sich bis zur vollständigen Exfoliation aller CNTs. Dann wird die Probe entweder zentrifugiert oder bei $T < T_K$ stehen gelassen, um das überschüssige Tensid sedimentieren zu lassen. Durch Abtrennung des Überstandes erhält man letztendlich eine Suspension von zumeist einzeln dispergierten CNTs in teilweise sehr hohen Konzentrationen, die kein Tensid enthält, abgesehen von der Tensidmenge, die zur Stabilisierung der Nanopartikel notwendig ist.

Das abgesetzte Tensidsediment ist fahlgrau (Abbildung 1), was die Schlussfolgerung nahelegt, dass noch einige CNT-Aggregate und/oder Verunreinigungen enthalten sind. Ebenfalls ist ersichtlich, dass eine höhere CNT-Konzentration zu weniger Sediment führt. Da die Gesamtmenge an CTAB in allen Proben gleich ist, bindet bei höheren CNT-Konzentrationen ein höherer Anteil von CTAB an die suspendierten

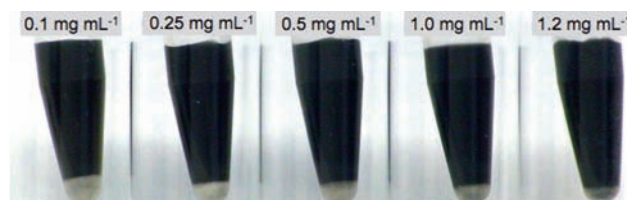


Abbildung 1. Dispersion von SWCNTs in wässriger 1 Gew.-% CTAB-Lösung (oben: Konzentrationsangaben) präpariert bei 0°C, (unterhalb $T_K = 25^\circ\text{C}$). Die Proben wurden eine Woche bei 20°C stehen gelassen, um die vollständige Sedimentation von überschüssigem, unlöslichem Tensid sicherzustellen.

[*] S. Dölle, B.-D. Lechner, S. Schymura, Prof. J. P. F. Lagerwall
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie
von-Danckelmann-Platz 4, 06120 Halle (Deutschland)
J. H. Park, Prof. J. P. F. Lagerwall, Prof. G. Scalia
Seoul National University, Graduate School of Convergence Science
and Technology, and Advanced Institutes of Convergence Technologies,
Department of Nano Science and Technology
Suwon-si, Gyeonggi-do, 443-270 (Korea)
E-Mail: jan.lagerwall@lcsoftmatter.com
giusy.scalia@solcanta.com
Homepage: <http://www.snm.lcsoftmatter.com>

[**] Wir danken dem Exzellenzcluster „Nanostrukturierte Materialien“ (S.D., S.S., J.L.), der National Research Foundation, Korea (G.S.) und den Advanced Institutes of Convergence Technology, Korea (G.S., J.L.) für finanzielle Unterstützung sowie Alfred Blume für wertvolle Diskussionen und Chae-yong Seong für experimentelle Hilfe.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201106793> zu finden.

Nanoröhren. Damit wird bei der Ultraschallbehandlung bei $T < T_K$ auch mehr Tensid der kristallinen Phase gelöst und für die Adsorption verfügbar. Eine quantitative Analyse (Hintergrundinformationen) zeigt, dass das Masseverhältnis von CTAB:CNT im Überstand 2:1 entspricht.

Als Referenz wurde eine Serie von Proben mit identischer Zusammensetzung, allerdings bei einer anderen Temperatur (30°C) oberhalb von T_K präpariert. Das gesamte Tensid ist dabei in Form von Micellen gelöst. Im optischen Mikroskop zeigten beide Serien ($T < T_K$ und $T > T_K$) sichtbare Aggregate und wurden deshalb kurz zentrifugiert (die $T < T_K$ -Proben bei 15°C , die anderen bei 30°C), um alle optisch auflösbaren Aggregate zu entfernen.

Um die Langzeitstabilität der Proben zu quantifizieren, wurde die optische Absorption des Überstandes vor und nach Zentrifugation sowie nach einmonatigem Stehen bei Raumtemperatur (leicht unterhalb bzw. oberhalb von T_K) gemessen.

Das Lambert-Beer'sche Gesetz korreliert die Absorption A mit der Partikelkonzentration c mithilfe des Extinktionskoeffizienten ϵ (I_0 und I sind die Lichtintensitäten vor und nach der Probe, l ist die Durchstrahlungslänge).

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \quad (1)$$

Durch Anpassen von Gleichung (1) an die Absorptionsdaten vor der Zentrifugation (mit c gleich der Anfangskonzentration c_0 der SWCNTs) kann ein Extinktionskoeffizient für $T < T_K$ von $\epsilon_{<} = 3.4 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ und für $T > T_K$ von $\epsilon_{>} = 2.4 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ bestimmt werden (Abbildung 2). Gut vereinzelte CNTs resultieren in einem höheren effektiven ϵ , daher ist der höhere Wert für die $T < T_K$ -Proben ein guter Indikator dafür, dass Präparation und Lagerung unter T_K eine signifikant stabilere Suspension gewährleisten. Bei den $T > T_K$ -Proben ist ϵ offensichtlich verringert, wahrscheinlich auf-

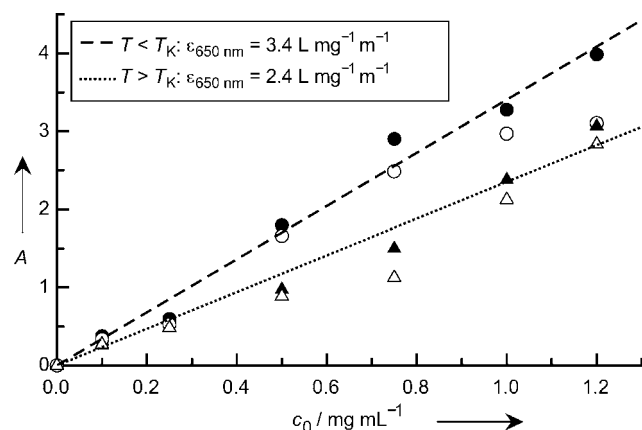


Abbildung 2. Absorption A bei 650 nm der Proben, die unterhalb (Kreise) und oberhalb (Dreiecke) von T_K präpariert wurden, als Funktion der anfänglichen CNT-Konzentration c_0 . Gefüllte und leere Symbole zeigen Daten vor und nach der Zentrifugation. Gestrichelte und gepunktete Linien sind Angleiche an die Daten vor Zentrifugation bei $T < T_K$ und $T > T_K$, mit denen der Lambert-Beer'sche Extinktionskoeffizient ϵ bestimmt wurde.

grund der micellvermittelten Röhrenbündelung. Diese Annahme wird durch Kryo-TEM-Aufnahmen von CTAB-stabilisierten SWCNT-Suspensionen, die bei $T > T_K$ präpariert wurden,^[11] bekräftigt, die eine Segregation in kleine Inseln zeigen. Nach Zentrifugation ist bei beiden Serien eine Verringerung der Absorption zu verzeichnen, was belegt, dass CNT-Aggregate aus dem Überstand entfernt wurden.

Absorptionsspektren individuell dispergierter CNTs zeigen charakteristische Schwingungen, die verschwinden, wenn die CNTs aggregieren.^[10,12] Die Absorptionsspektren der $T < T_K$ -Proben zeigen eindeutig Schwingungen sogar nach einer langen Zeit des Stehenlassens wobei der Einfluss der Zentrifugation nur marginal ist (Abbildung 3a,b). Dies lässt auf eine sehr geringe CNT-Bündelung schließen. Demgegenüber weisen die Spektren der $T > T_K$ -Proben, sogar nach Zentrifugation, nahezu glatte Kurven auf (Abbildung 3c,d; in der Vergrößerung sind die Schwingungen aber dennoch sichtbar).

Um ein visuelles Bild von der Qualität der Dispersion auf der Nanometerskala zu erhalten, wurden nach Zentrifugation rasterkraftmikroskopische (AFM) Messungen am Überstand jeder Probenreihe bei 0.5 und 0.25 mg mL^{-1} durchgeführt. Es zeigte sich ein drastischer Unterschied zwischen den Versuchsreihen (Abbildung 4 und Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen). Die Abbildungen 4a und d zeigen, dass bei den $T > T_K$ -Proben eine kleinere Anzahl substanziell größerer CNT-Bündel auftritt als bei den Proben, die bei $T < T_K$ präpariert wurden. In der Vergrößerung (Abbildungen 4b,e) erkennt man, dass die CNT-Bündel der $T > T_K$ -Proben einige 10 nm breit sind, wohingegen die Bündel, die bei $T < T_K$ präpariert wurden, am lateralen Auflösungslimit des AFM liegen. Typische Bündelhöhen sind $3\text{--}4 \text{ nm}$ in Abbildung 4b und $1\text{--}2 \text{ nm}$ in 4e. Das bedeutet, die meisten der Nanoröhren, die bei $T < T_K$ dispergiert wurden, liegen als individuelle CNTs bzw. Bündel aus wenigen CNTs vor, wobei die Nanoröhren, die oberhalb von T_K präpariert wurden, größere Aggregate bilden.

Die Unterschiede treten noch eindeutiger in den AFM-Phasenbildern hervor (Abbildung 4c,f). Die Bündel der $T > T_K$ -Proben sind von verwischter Erscheinung und variieren in der Bildhelligkeit, was vermuten lässt, dass das gemessene Material heterogen zusammengesetzt ist. Offensichtlich handelt es sich bei den abgebildeten Strukturen nicht ausschließlich um CNTs, sondern um Komposite, in denen die Nanoröhren in erhebliche Mengen Tensid eingebettet sind. Bei den $T < T_K$ -Proben ist das anders, sie zeigen langgestreckte Objekte mit scharfen Ränder ohne Veränderung der Phaseninformation im Bereich eines Objektes. Es sind also vereinzelte Röhren oder winzige Bündel ohne Anzeichen einer übermäßigen Tensidbedeckung. Bei den AFM-Aufnahmen der konzentrierteren Proben zeigt sich ein noch deutlicher Unterschied zwischen den beiden Probenreihen (siehe Hintergrundinformationen).

Der Unterschied in der Tensidbedeckung in den beiden Proben ist von großer praktischer Relevanz, sollten doch im endgültigen Bauelement nur die ursprünglichen Nanopartikel vorliegen, da überschüssiges Tensid zur erheblichen Leistungsminderung oder Funktionsfehlern führen kann. Gleiches gilt für Nanopartikel in Kompositen, wo das Tensid die

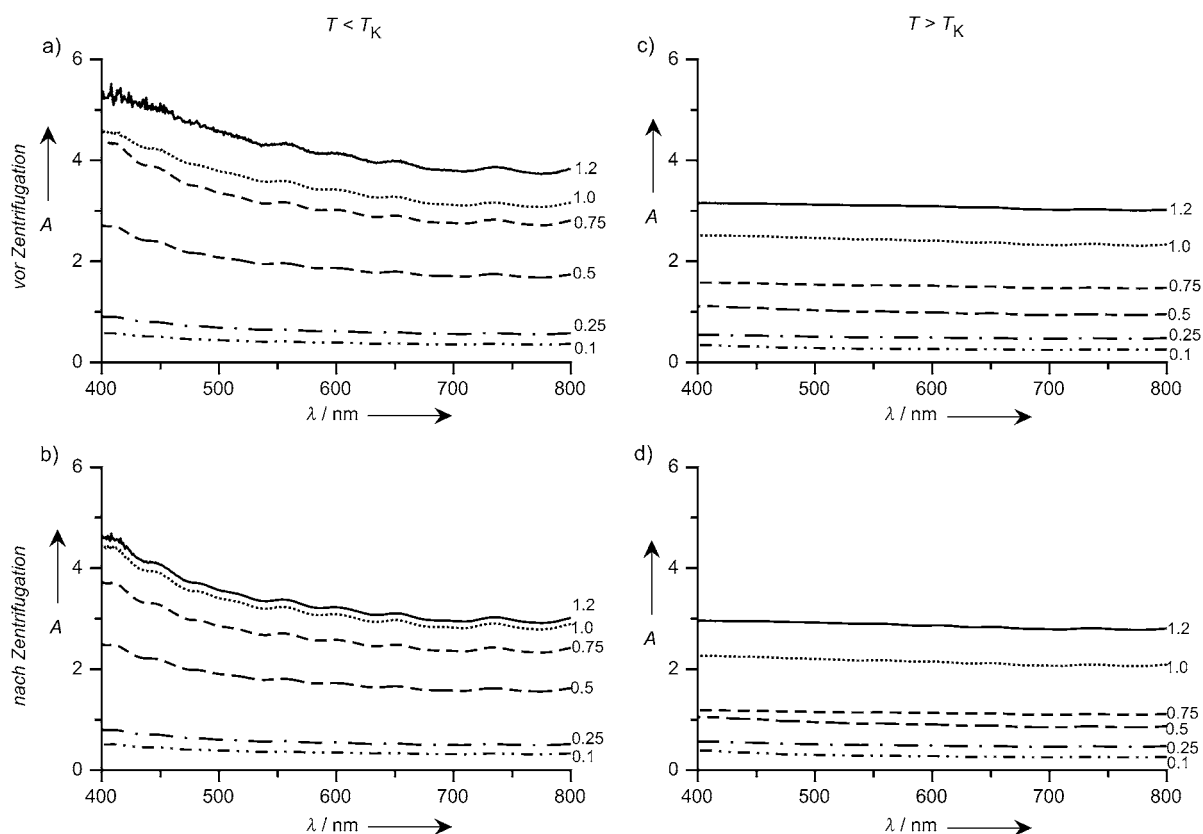


Abbildung 3. Absorptionsspektrum von SWCNT-Suspensionen, die unterhalb (links) bzw. oberhalb (rechts) von T_K präpariert und vermessen wurden (nach einem Monat stehen lassen), als Funktion der Wellenlänge λ . Die ursprüngliche CNT-Konzentration in mg mL^{-1} steht rechts neben jeder Kurve.

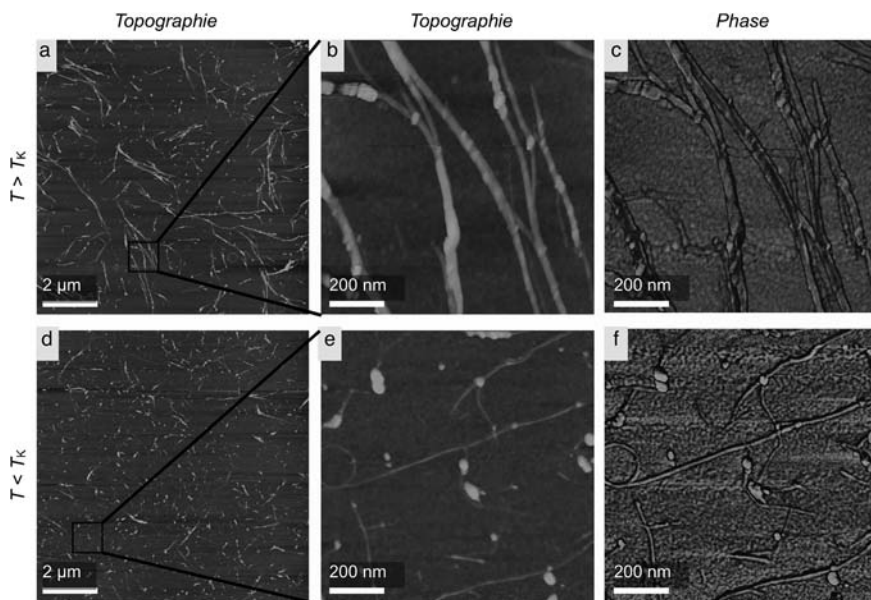


Abbildung 4. AFM-Bilder von Proben mit anfänglicher CNT-Konzentration 0.25 mg mL^{-1} , die bei $T > T_K$ (a–c) und $T < T_K$ (d–f) präpariert wurden.

einheitliche Qualität mindern und die Haftstärke zwischen Komposit und Matrix herabsetzen kann.

prozesses zwischen CNT-bedeckendem und micellarem Tensid. Ferner bietet ein Dispergieren unterhalb von T_K den

Man könnte fragen, ob die besseren Ergebnisse bei $T < T_K$ allein von der geringeren CTAB-Konzentration im Überstand herrühren oder ob das Dispergieren unterhalb T_K generell einen förderlichen Effekt hat. Als abschließender Vergleich wurde hierfür eine Referenzprobe mit 1 mg CNTs bei 30°C in 1 mL Wasser mit 2 mg CTAB suspendiert. Das entspricht dem gleichen verringerten CTAB:CNT-Verhältnis wie im Überstand der Proben, die bei $T < T_K$ dispergiert wurden. Das Resultat (Hintergrundinformationen) zeigt, dass die Suspension mit so angepasster CTAB-Konzentration noch immer nicht so gut wie die unterhalb von T_K präparierte Probe ist, obwohl die Menge an überschüssigem Tensid natürlich verringert wurde. Wir messen den Unterschied dem Fakt zu, dass Micellen auch bei dieser geringeren Konzentration ($> \text{CMC}$) existieren, demzufolge gibt es ein Gleichgewicht während des gesamten Präparations-

zusätzlichen praktischen Vorteil, dass automatisch eine optimale Tensidkonzentration unabhängig von der CNT-Konzentration, den Eigenschaften der CNTs und des Tensids gewährleistet ist. Die effektive spezifische CNT-Oberfläche variiert massiv mit der Art (SW- oder MWCNT), der Produktionsmethode und sogar der Charge der CNTs sowie natürlich mit der Beschalldauer und -intensität (starke Ultraschallbehandlung bricht Bündel effektiv auf, kann aber die Nanoröhren beschädigen; milde Ultraschallbehandlung ist weniger destruktiv, lässt aber auch mehr Bündel intakt). Für eine Dispergierung oberhalb von T_K müsste die optimale Tensidkonzentration für jede Kombination von CNTs, Tensid und Dispersionsmethode neu optimiert werden, während dies beim Dispergieren bei $T < T_K$ unnötig ist.

Wir haben unseren Ansatz hier lediglich am Beispiel von SWCNTs demonstriert, seine Grundlage ist aber ein fundamentales physiko-chemisches Phänomen bei tensidstabilisierten Kolloiddispersionen. Das Prinzip gilt deshalb für jede Klasse hydrophober Nanopartikel, einschließlich nativer (nicht-oxidierter) Graphenfloken, was dem Ansatz breite Relevanz für das aktuelle Forschungsgeschehen und die Anwendung in der Nanotechnologie und Materialwissenschaft verleiht. Für die am häufigsten verwendeten ionischen Tenside liegt T_K über 0°C , wobei die neue Methode nicht auf CTAB beschränkt ist. Erste Ergebnisse mit Natriumdodecylsulfat (SDS; $T_K = 14^\circ\text{C}$) sind erfolversprechend, obgleich die geringere T_K die Handhabung umständlicher macht. Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) könnte ideal sein, da es eine sehr effektive CNT-Suspension bewirkt^[13] und für das lineare einkettige Isomer $T_K = 27.6^\circ\text{C}$ bestimmt wurde.^[14] Kommerzielle SDBS-Chargen enthalten allerdings zahlreiche verschiedene Isomere, was zu einer Erniedrigung von T_K führt.^[15] Deshalb kommt es bei Lösungen mit industriell verfügbarem SDBS nicht zu einer Phasentrennung. Durch die Verwendung von monoisomerem SDBS sollte eine Nanopartikelsuspension hoher Qualität erzeugt werden können, begünstigt durch die Verwendung eines dispersionseffektiven Tensids und dem Vorteil, unterhalb der T_K zu arbeiten.

Wir haben hier nachgewiesen, dass das Dispergieren von Nanopartikeln bei Temperaturen unterhalb der Krafft-Temperatur T_K des Tensids, das zur Stabilisierung der Suspension eingesetzt wird, in vielerlei Hinsicht förderlich ist. Erstens stellt dies eine einfache Methode dar, um unabhängig von Konzentration und Art der Nanopartikel die optimale Tensidmenge einzustellen. Zweitens enthält die Suspension keine Micellen, was eine Aggregation durch Verarmungsdestabilisierung verhindert. Als Folge kann die Nanopartikelkonzentration so hoch gewählt werden, wie es die Effektivität des verwendeten Tensids erlaubt, wohingegen Suspensionen bei $T > T_K$ durch Verarmungsdestabilisierung destabilisiert werden. Drittens ist die Langzeitstabilität deutlich erhöht,

wie durch optische Spektroskopie gezeigt wurde. Letztendlich wird durch die Prozedur die Menge an verbleibendem Tensid nach der Abscheidung der Partikel auf dem Zielsubstrat oder nach Einbau in eine Kompositmatrix zugunsten des späteren Bauelements oder Materials minimiert, was möglicherweise den wichtigsten Aspekt darstellt.

Eingegangen am 24. September 2011,
veränderte Fassung am 1. Dezember 2011
Online veröffentlicht am 17. Februar 2012

Stichwörter: Kolloide · Krafft-Temperatur · Micellen · Nanoröhren · Tenside

- [1] D. Hecht, S. L. Hu, G. Irvin, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1482; K. H. Kim, M. Vural, M. F. Islam, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2865; W. Yang, K. R. Ratnac, S. P. Ringer, P. Thordarson, J. J. Gooding, F. Braet, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2114.
- [2] M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 387.
- [3] P. Angelikopoulos, A. Gromov, A. Leen, O. Nerushev, H. Bock, E. Campbell, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2; M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3611; X. Xin, H. Li, E. Kalwarczyk, A. Kelm, M. Fialkowski, E. Gorecka, D. Pociecha, R. Holyst, *Langmuir* **2010**, *26*, 8821; G. Scalia, C. von Bühler, C. Hägele, S. Roth, F. Giesselmann, J. P. F. Lagerwall, *Soft Matter* **2008**, *4*, 570.
- [4] E. Nativ-Roth, R. Yerushalmi-Rozen, O. Regev, *Small* **2008**, *4*, 1459.
- [5] H. Wang, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 364.
- [6] J. W. Zhao, C. T. Lin, W. J. Zhang, Y. P. Xu, C. W. Lee, M. B. Chan-Park, P. Chen, L. J. Li, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6975.
- [7] C. Zhang, B. Wen, L. Gao, Y. M. Chen, M. S. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119*, 155; Y. Y. Huang, E. M. Terentjev, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 4062.
- [8] C. Zakri, P. Poulin, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4095; J. M. Bonard, T. Stora, J. P. Salvetat, F. Maier, T. Stöckli, C. Duschl, L. Forro, W. A. Deheer, A. Chatelain, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 827.
- [9] R. G. Laughlin, *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*, Academic Press, New York, **1996**.
- [10] A. J. Blanch, C. E. Lenehan, J. S. Quinton, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 9805.
- [11] E. Nativ-Roth, R. J. Nap, I. Szleifer, R. Yerushalmi-Rozen, *Soft Matter* **2010**, *6*, 5289.
- [12] J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science* **2002**, *297*, 593.
- [13] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, A. G. Yodh, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 269.
- [14] S. Segota, S. Heimer, G. Tezak, *Colloids Surf. A* **2006**, *274*, 91.
- [15] S. M. Ramaraju, B. J. Carroll, J. G. Chambers, G. J. T. Tiddy, *Colloids Surf. A* **2006**, *288*, 77.