Neuartige Synthese für oxidationsstabile Kupfernanopartikel

Krüger, H.; Graubmann, J.; Jung, C.; Maier, G.; Nusko, R. (1)

Von der RAS AG wurde ein im industriellen Maßstab anwendbares, nasschemisches Syntheseverfahren für Kupfernanopartikel (Cu-NP) entwickelt. Die Konzentration an Cu-NP in der wässrigen Rohdispersion liegt bei bis zu 5 Gew.-%. Aufkonzentrierte wässrige und organische Dispersionen können hergestellt werden. Feststoffe mit bis zu 25 Gew.-% leicht redispergierbarer Cu-NP sind zugänglich. Die Hauptfraktion der über mehrere Monate oxidations- und lagerstabilen Cu-NP besitzen Partikelgrößen von ca. 5 nm. Eine Produktionsanlage für 100 kg Batches wird gerade aufgebaut. Die Zulassung nach Reach wird bearbeitet.

Die Verfügbarkeit organischer, wässriger und fester Systeme mit hohen Cu-NP Konzentrationen bei außergewöhnlicher Luftbeständigkeit machen Cu-NP erstmalig für zahlreiche industrielle Anwendungen interessant. Erste Applikationstests haben gezeigt, dass Cu-NP grundsätzlich in Gebieten wie Holzschutz, Schmierstoff und Landwirtschaft Verwendung finden können. Die Erschließung weiterer Anwendungsgebiete ist Gegenstand der gegenwärtigen Arbeiten.

Kupfernanopartikel (Cu-NP) können auf Grund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften in zahlreichen Anwendungsgebieten zum Einsatz kommen. Die interessantesten sind dabei der Einsatz der Cu-NP als Additiv in elektrischen Leitpasten, in Bakteriziden bzw. Fungiziden, in Schmiermitteln oder auch im Ökologischen Landbau [1-4].

Die Synthese von nanopartikulärem Kupfer ist in der wissenschaftlichen Literatur und in der Patentliteratur mehrfach beschrieben. Neben thermischen Zersetzungs-, Laserablations- und Elektronenstrahlepitaxieverfahren ist die chemische Reduktion eines Kupfersalzes in einem Lösungsmittel der erfolgversprechendste Ansatz, um Cu-NP in einem wirtschaftlich interessanten Verfahren herstellen zu können. Im Allgemeinen wird für die Synthese der Kupfernanopartikel ein zweiwertiges Kupfersalz, ein Lösungsmittel, ein Tensid (Schutzkolloid) und ein Reduktionsmittel benötigt.

Meist wird von $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$ oder auch $Cu(AcO)_2$ ausgegangen. Typische verwendete Schutzkolloide sind PVP, Fettsäuren, Zitronensäure und Amine (primäre bis tertiäre); seltener verwendet werden Biopolymere wie Kollagen, Stärke oder auch Gelatine. Gängige Reduktionsmittel sind Hydrazin, $NaBH_4$, Hypophosphit und Ascorbinsäure. Beim Polyolprozess fungiert das Lösungsmittel Ethylenglycol auch als Reduktionsmittel. Die in der Literatur beschriebenen Synthesewege für Kupfernanopartikel besitzen durchwegs Nachteile, weshalb sich noch kein Verfahren industriell durchgesetzt hat [5-11].

Entweder findet die Synthese unter Schutzgasatmosphäre bzw. mit ausgegasten Edukten statt, um eine Korrosion der Kupfernanopartikel zu verhindern, oder es bildet sich, da unter wässrigen bzw. unter Umgebungsbedingungen (unter Anwesenheit von Sauerstoff) gearbeitet wird, eine Korrosionsschicht auf den Nanopartikeln aus [11]. Oxidationsstabile Cu-NP werden in der Regel bei Verwendung von Cetyltrimethylammoniumbromid als Stabilisator erhalten. Allerdings verhindert die Umweltschädlichkeit dieses Stabilisators viele potentielle Anwendungsgebiete. Ein weiterer großer Nachteil ist die geringe Konzentration an Kupfer im Syntheseansatz (0,1 bis max. 1 Gew.-% Cu).

Kupfernanopartikelsynthese

Die RAS AG hat ein innovatives Syntheseverfahren entwickelt, welches eine industrielle Fertigung der Cu-NP ermöglicht. Ausgehend von einem Kupfersalz und einem geeigneten Stabilisator werden die Kupfernanopartikel durch Reduktion auf nasschemischem Weg in wässriger Lösung hergestellt. Dabei wurde bei der Auswahl

Bild 1: Wässrige Kupfernanopartikeldispersionen: links) 3,3 Gew.-% Cu; Mitte) 1:100 Verdünnung in Wasser; rechts) 1:500 Verdünnung in Wasser

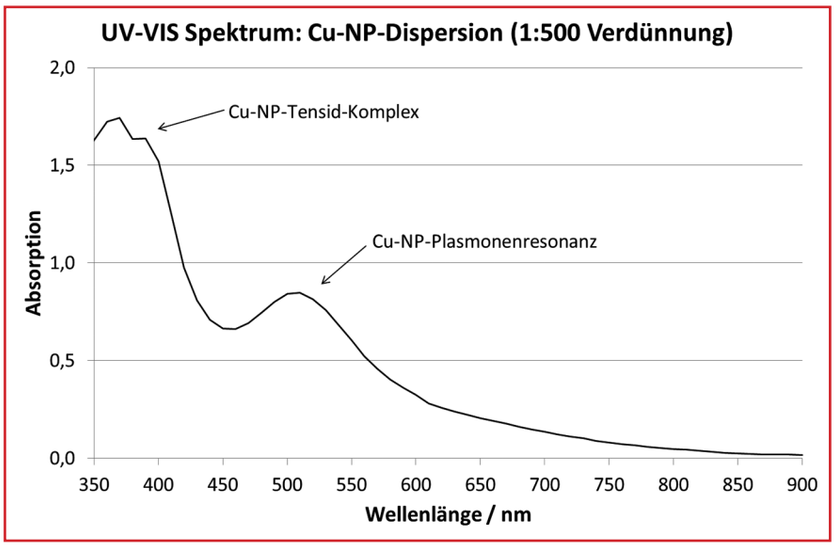

Bild 2: UV-VIS Spektrum einer in Wasser verdünnten Cu-NP Lösung

der Edukte (Stabilisator, Lösungsmittel, Reduktionsmittel) darauf geachtet, dass diese nach Abschluss der Reaktion eine uneingeschränkte Verwendbarkeit ermöglichen. Die Kupferkonzentration im Ansatz liegt je nach Prozessführung zwischen 3 und 5 Gew.-%. In Bild 1 sind die Reaktionslösung und Verdünnungen in Wasser abgebildet. Eine verdünnte Cu-NP Lösung besitzt eine rotbraune Färbung.

Die Färbung wird durch den auftretenden Plasmoneneffekt der Cu-NP hervorgerufen. Diese Farbveränderung der Lösung kann auch durch UV-VIS-Spektroskopie nachgewiesen werden. Je nach Partikelgröße verschiebt sich die auftretende Plasmonenresonanz und damit der Absorptionspeak im UV-VIS-Spektrum. Des Weiteren lässt sich mit einem UV-VIS-Spektrum auch feststellen, ob elementare Cu-NP oder Kupferoxidnanopartikel (CuO-NP) entstanden sind. CuO-NP zeigen einen Absorptionspeak bei 800 nm. Die Absorption der Cu-NP findet man abhängig von der Partikelgröße zwischen 500 nm (Partikelgröße ca. 1-5 nm) und 600 nm (Partikelgröße ca. 50-80 nm) im UV-VIS Spektrum [7,12]. In Bild 2 ist das UV-VIS Spektrum einer verdünnten Cu-NP Dispersion dargestellt. Das Spektrum weist zwei deutliche Absorptionsbanden bei 390 nm und 510 nm auf. Die Bande bei 510 nm ist auf die Anwesenheit von Cu-NP zurückzuführen, was mit einer mittleren Partikelgröße von 5 nm korreliert. Die zweite Bande im Spektrum bei 390 nm wird durch Charge-Transfer-Komplexe zwischen den Cu-NP und dem verwendeten Tensid hervorgerufen. Da im Spektrum keine Absorptionsbande bei 800 nm auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass bei der Synthese nur Cu-NP und keine CuO-NP entstehen. UV-VIS Spektren von mehr als 6 Monate bei Umgebungsbedingungen ohne Schutzgas gelagerten Cu-NP Dispersionen zeigen keine Veränderungen zu den frisch hergestellten Dispersionen. Die Lagerung führt also weder zu Agglomeration der Partikel, noch zur Oxidation der Cu-NP zu CuO-NP. Der verwendete Stabilisator schützt die Cu-NP effektiv.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Untersuchungen haben gezeigt, dass sich bei der verwendeten Synthese keine homodisperse Partikelgrößenverteilung einstellt. Es entstehen zwei Größenfraktionen. Die Hauptfraktion (ca. 70 Gew.-%) zeigt Partikelgrößen um die 5 nm. Die Restfraktion enthält Kupferpartikel, welche um die 100 bis 300 nm groß sind. In Bild 3 ist eine REM-Aufnahme der größeren Kupferpartikel zu sehen.

Eine weitere interessante Eigenschaft dieser neuartigen Cu-NP ist die Möglichkeit zur Aufkonzentrierung durch Verdampfen des Lösungsmittels bzw. durch Fällen der Cu-NP mit organischen Lösungsmitteln. Feststoffe mit bis zu 25 Gew.-% Cu sind somit zugänglich. Diese Nanopartikelkonzentrate können durch die Zugabe von Wasser restlos und ohne die Bildung der üblichen Nanopartikelagglomerate wieder vollständig redispergiert werden. Dies unterstreicht die hervorragenden Eigenschaften des gewählten Stabilisators. Des Weiteren können die Kupfernanopartikel in alternative Lösungsmittel wie Paraffinöle oder Ethylenglykol überführt werden.

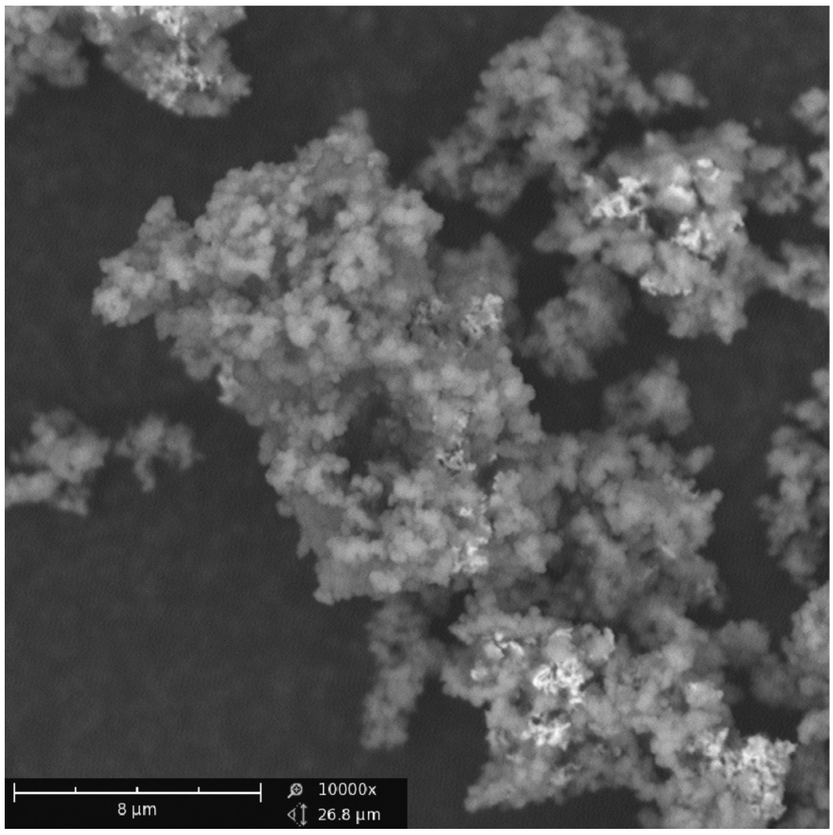

Bild 3: REM-Aufnahme von Kupferpartikeln (Nebenfraktion; Größe 100 - 300 nm)

Nichtwässrige Anwendungen sind damit ebenfalls erreichbar.
Ein weiterer Vorteil der entwickelten Synthese besteht darin, dass diese problemlos skalierbar ist. Zurzeit wird eine Technikumsanlage bei der RAS AG aufgebaut, welche in der Lage sein wird, 100 kg einer Cu-NP Dispersion in einem Batch herzustellen. Die Fertigstellung dieser Produktionsanlage ist für Ende 2016 vorgesehen.
Parallel zum Produktionsaufbau treibt die RAS AG die Zulassung der Cu-NP nach Reach voran. Wir gehen davon aus, dass die Cu-NP Produkte der RAS AG immer verkehrsfähig sein werden.

Start von Applikationsentwicklungen

Die hergestellten Cu-NP wurden auf ihre prinzipielle Eignung für erste Applikationen getestet. Diese sind der Einsatz als Spurenelementdünger im Ökologischen Landbau sowie die Verwendung als Additiv in Schmierölen und als Fungizid im Holzschutz.
Mit Hilfe geeigneter Tenside ist es möglich, die Cu-NP direkt aus der wässrigen Formulierung in nichtwässrige Lösungsmittel wie mineralische Öle bzw. Paraffinöl oder auch Ethylenglykol zu überführen. Dabei lassen sich leicht 1 Gew.-% Cu-NP Dispersionen in Paraffinöl herstellen, welche agglomerations- und sedimentationsfrei für einige Monate lagerstabil waren. Ferner können Cu-NP Konzentrate mit bis zu 8 Gew.-% Cu in organischen Lösungsmittels hergestellt werden. Tribologische Untersuchungen der beschriebenen Dispersionen stehen noch aus. Choi et al. beschreibt allerdings die erfolgreiche Anwendung von Cu-NP in Schmiermitteln, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die nach dem neuartigen Verfahren hergestellten Cu-NP ähnliche Effekte aufweisen [3].
In mikrobiologischen Untersuchungen konnten die bakteriziden und fungiziden Eigenschaften der Cu-NP nachgewiesen werden. So besitzen die Cu-NP eine minimale Hemmkonzentration beim Pflanzenpathogen Xylella fastidiosa von 150 mg/kg. Aktuell wird die fungizide Wirkung der Cu-NP im Bereich der Holzkonservierung getestet. Sie sollen die dort üblichen $Cu_2(OH)_2CO_3$ Partikel ersetzen. Stabilität und fungizide Wirkung sind die Grundvoraussetzung zum Erreichen der Anwendung.
Für eine potentielle Anwendung der Cu-NP als Spurenelementdünger im Ökologischen Landbau wurden stabile Cu-NP Düngerformulierungen entwickelt. In mehrmonatig angelegten Feldversuchen wird zurzeit der Effekt der Cu-NP untersucht. Mit ersten validen Ergebnissen ist allerdings erst Mitte 2017 zu rechnen. Angestrebt wird der Ersatz der nur sehr kurzfristig bioverfügbaren Cu-Salze durch das controlled release System Cu-NP, aus dem über lange Zeit geringste Konzentrationen an Cu-Ionen freigesetzt werden. Die Stabilität der Dispersionen unter Umgebungsbedingungen macht diese Anwendung zugänglich.

Zusammenfassung

Die RAS AG hat ein innovatives Verfahren zur Herstellung von Kupfernanopartikeln (Cu-NP) entwickelt. Die technischen Herausforderungen lagen dabei in der Entwicklung einer Synthese für oxidations- und lagerbeständige Kupfernanopartikel in einem industriell interessanten Verfahren. Die Produktionskosten konnten im Vergleich zu den bekannten Methoden deutlich reduziert werden.
Mit dem entwickelten Verfahren können Cu-NP in einem nasschemischen Prozess mit bis zu 5 Gew.-% hergestellt werden. Das Verfahren bietet die Möglichkeit der Skalierbarkeit, so dass auch größere Batches in einem Ansatz synthetisiert werden können. Für die Herstellung der Cu-NP wurde nur mit Chemikalien gearbeitet, welche die Verwendbarkeit der Dispersion nicht weiter einschränken. Eine gesonderte Aufreinigung entfällt damit bei den meisten Anwendungen. Die synthetisierten Cu-NP-Dispersionen sind oxidations- und lagerstabil. Wässrige, organische und feste Produktformen mit bis zu 25 Gew.-% Cu-NP Gehalt stehen zur Verfügung.
Eine 100 kg Produktionsanlage wird aufgebaut. Die Reach Zulassung wird bearbeitet.
Die prinzipielle Eignung der Cu-NP zum Einsatz in vielversprechenden Anwendungsgebieten (Additiv in der Ökologischen Landwirtschaft, Fungizid in der holzverarbeitenden Industrie und Additiv in Schmiermitteln) konnte grundsätzlich gezeigt werden. Momentan werden verschiedene Machbarkeitsstudien mit potentiellen Interessenten durchgeführt und Partner gesucht, um weitere Anwendungsgebiete zu erschließen.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie im Rahmen des Förderprogramms „Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand“ (Förderkennzeichen EP141371) finanziell unterstützt.

Literatur

[1] Tang, X.-F., Yang, Z.-G., Wang, W.-J., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 360(1–3), 99–104.
[2] Chakrapani, V., Behlol, K., Ahmed, A., Kumar, V. V., Ganapathy, V., Anthony, S. P., Anbazhagan, V., RSC Advances, 2014, 4, 33215–33221.
[3] Choi, Y., Lee, C., Hwang, Y., Park, M., Lee, J., Choi, C., Jung, M., Current Applied Physics, 2009, 9(2 SUPPL.), e124–e127.
[4] George Mantanis, Evren Terzi, S. Nami Kartalb, A. N. Papadopoulos, International Biodeterioration & Biodegradation, 2014, 90, 140–144.
[5] H. H. Huang, F. Q. Yan, Y. M. Kek, C. H. Chew, G. Q. Xu, W. Ji, P. S. Oh, S. H. Tang, Langmuir, 1997, 13, 172–175.
[6] N. Arul Dhas, C. Paul Raj, A. Gedanken, Chem. Mater., 1998, 10 , 1446–1452.
[7] Dung Dang, T. M., Tuyet Le, T. T., Fribourg-Blanc, E., Chien Dang, M., Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 2(2), 25004.
[8] Hai-tao Zhu, Can-ying Zhang, Yan-sheng Yin, Journal of Crystal Growth, 2004, 270, 722–728.
[9] Youngil Lee, Jun-rak Choi, Kwi Jong Lee, Nathan E Stott, Donghoon Kim, Nanotechnology, 2008, 19, 415604.
[10] P.K. Khanna, S. Gaikwad, P.V. Adhyapak, N. Singh, R. Marimuthu, Materials Letters, 2007, 61, 4711–4714.
[11] Bong Kyun Park, Sunho Jeong, Dongjo Kim, Jooho Moon, Soonkwon Lim, Jang Sub Kim, Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 311, 417–424.
[12] Pestryakov, N., Petranovskii, V. P., Kryazhov, Ozhereliev, O., Pfänder, N., Knop-Gericke, Chemical Physics Letters, 2004, 385(3–4), 173–176.

(1) RAS AG, An der Irler Höhe 3a, 93055 Regensburg

Anzeige DKI