

DISS. ETH NO. 29179

Droplet-based Synthesis and Assembly of Nanomaterial Systems

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Julia Nette

MSc. Nanoscience, Universität Hamburg

born on 12.01.1993

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Andrew J. deMello

Prof. Dr. Maksym V. Kovalenko

Prof. Dr. Philip D. Howes

2023

Abstract

The scientific field of nanomaterials is an accelerating field with a wide range of applications. Nanomaterials exhibit properties different from the bulk, e.g. quantum confinement that give rise to unique properties like near unity quantum yield, colloidal stability, emission tunability. These outstanding properties make nanomaterials of advantage in many applications, e.g. solar cells, LEDs, biomedical applications. To further elevate the field of nanomaterials, it is important to address limitations in the classical synthetic and manipulation approaches. Droplet-based microfluidic systems offer a high-throughput and highly controlled alternative to the classical flask-based approaches. Microfluidic systems exceed classical flask-based approaches in a myriad of aspects, which include the improved heat- and mass transport, payload control, flexibility in complexation and high-throughput. Here, we present several droplet-based microfluidic platforms, which were specifically developed to leverage the strengths of microfluidics for the unique requirements of the nanomaterial studied.

Conjugated polymer nanoparticles (CPNs) are especially interesting for biomedical applications and impress with their ease in handling, biocompatibility and ability to blend with other polymers. We firstly developed an automated microfluidic platform for the synthesis and online optical study through emission detection of CPNs. Specifically, F8BT and MEH-PPV CPNs were synthesized and the solvent and antisolvent environment were varied through the addition of acetone, acetonitrile and isopropanol. Finally, a nanoparticle polymerblend of F8BT and MEH-PPV was synthesized under solvent and antisolvent conditions involving five different solvents with an aim to optimize the energy transfer between the two polymers. Based on the multiparametric and high-throughput scans, we successfully optimized the solvent and antisolvent environment for F8BT CPNs, MEH-PPV CPNs and F8BT-MEH-PPV CPNs.

LHP nanoparticles have emerged as one of the most popular inorganic nanoparticle family and excel through their high quantum yields, emission tunability and low temperature synthesis. In a similar microfluidic platform, we study the formation of small (sub 10 nm) CsPbBr₃ nanoparticles. This platform enabled the in-depth study of the room temperature hexane based synthesis of CsPbBr₃ nanoparticles that allowed for the formation of small nanoparticles within the stronger confinement regime. We performed high-throughput, multiparametric scans of the reaction concentration, precursor ratio and ligand environment and their influence on the nanoparticle properties, i.e. absorbance and PL. Additionally, the use of TBPO as a ligand was successfully demonstrated and could significantly improve colloidal stability of the nanoparticles.

Lead halide nanoparticles find one of their most interesting application in the integration into superassemblies, where they can develop interdependent structural properties that add to the outstanding optical properties of these nanoparticles. Herein, a microfluidic glass chip was employed for the highly controlled template assisted self-assembly of CsPbBr₃ nanoparticles into supraparticles (SPs). The droplet formation of 3 μm to 6 μm droplets was highly stable, tunable and importantly monodisperse. This template-assisted method for the formation of superstructures allowed for precise control over size at low polydispersities of the resultant SPs with diameters between 280 nm and 700 nm. This size range makes these SPs ideal candidates for optical applications.

Zusammenfassung

Das wissenschaftliche Gebiet der Nanomaterialien ist ein sich beschleunigendes Gebiet mit einem weiten Anwendungsspektrum. Nanomaterialien weisen Eigenschaften auf, die sich von denen des *bulk* Materials unterscheiden, z.B. *quantum confinement*, welche zu einzigartigen Eigenschaften, wie nahezu Einheitsquantenausbeute, kolloidaler Stabilität und Einstellbarkeit der Emission führen. Diese herausragenden Eigenschaften machen Nanomaterialien vorteilhaft für viele Anwendungen, z.B. Solarzellen, LEDs und biomedizinische Anwendungen. Um das Gebiet der Nanomaterialien weiter zu fördern, ist es wichtig die Limitationen der klassischen Synthese- und Manipulationsansätze anzuvisieren. Tröpfchen-basierte mikrofluidische Systeme bieten einen hohen Durchsatz und stellen eine hoch-kontrollierte Alternative zu den klassischen Kolben-basierten Ansätzen dar. Mikrofluidische Systeme übertreffen Kolben-basierte Ansätze in einer Vielzahl von Aspekten, u.a. dem verbesserten Wärme- und Massentransport, der Nutzlastkontrolle, der Flexibilität in der Komplexierung und ihrem hohen Durchsatz. In dieser Arbeit präsentieren wir mehrere Tröpfchen-basierte mikrofluidische Plattformen, welche speziell zur Ausnutzung der Stärken der Mikrofluidik für die einzigartigen Bedürfnisse der Nanomaterialien entwickelt wurden.

Konjugierte Polymer-Nanopartikel (CPNs) sind besonders interessant für biomedizinische Anwendungen und beeindrucken durch ihre Einfachheit im Umgang, Biokompatibilität und Fähigkeit mit sich mit anderen Polymeren zu vermischen. Wir haben zunächst eine automatisierte, mikrofluidische Plattform entwickelt für die Synthese und *online* optische Untersuchung durch Emissionsdetektion von CPNs. Es wurden genauer Polymer-Nanopartikel aus F8BT und MEH-PPV synthetisiert und die *solvent* und *antisolvent* Umgebung wurde durch die Zugabe von Azeton, Azetonitril und Isopropanol variiert. Zuletzt wurde eine Nanopartikel-Polymermischung aus F8BT und MEH-PPV unter bestimmten *solvent* und *antisolvent* Bedingungen synthetisiert, welche aus fünf Lösungsmitteln zusammengesetzt wurde, mit dem Ziel der Optimierung des Energietransfers zwischen den zwei Polymeren. Basierend auf den multiparametrischen Hochdurchsatz-*scans* wurden die *solvent* und *antisolvent* Umgebungen erfolgreich optimiert, sowohl für F8BT und MEH-PPV Nanopartikel, als auch F8BT-MEH-PPV Nanopartikel.

Bleihalogenid-Perowskit-Nanopartikel haben sich zu einer der beliebtesten anorganischen Nanopartikelfamilien entwickelt und zeichnen sich besonders durch ihre hohen Quantenausbeuten, Einstellbarkeit der Emission und ihrer niedrigen Synthesetemperatur aus. In einer ähnlichen mikrofluidischen Plattform haben wir die Synthese von kleinen

(unter 10 nm) CsPbBr₃ Nanopartikeln untersucht. Diese Plattform ermöglichte die ausführliche Untersuchung der Raumtemperatur-Synthese von CsPbBr₃ auf Hexan-Basis, welche die Bildung von kleinen Nanopartikeln im Bereich des starken *quantum confinements* ermöglicht. Wir führten multiparametrische Hochdurchsatz-*scans* der Reaktionskonzentration, des Verhältnisses der *precursor* und der Ligandenumgebung durch und untersuchten ihren Einfluss auf die Nanopartikeleigenschaften, d.h. der Extinktion und der Photolumineszenz. Weiterhin wurde der Einsatz von TBPO als Ligand erfolgreich demonstriert und konnte die kolloidale Stabilität der Nanopartikel verbessern.

Bleihalogenid-Perowskit-Nanopartikel finden eine ihrer interessantesten Anwendungen in der Integration in *superassemblies*, wobei sie voneinander abhängige, strukturelle Eigenschaften entwickeln können, die zu den hervorragenden optischen Eigenschaften dieser Nanopartikel beitragen. In dieser Arbeit wurde ein mikrofluidischer Glaschip für die kontrollierte Selbstassemblierung von CsPbBr₃ Nanopartikeln in Suprapartikel mittels einer Tröpfchen Vorlage eingesetzt. Die mikrofluidische Tröpfchenbildung von 3 µm bis 6 µm Tröpfchen war sehr stabil, einstellbar und vor allem monodispers. Diese Methode auf Basis einer Vorlage für die Bildung von Überstrukturen ermöglichte genaue Kontrolle über Grösse und schmale Grössenverteilung der gebildeten Suprapartikel mit Durchmessern zwischen 280 nm und 700 nm. Dieser Grössenbereich macht diese Partikel ideale Kandidaten für optische Anwendungen.