



**Verfahrenstechnische Analyse  
der Fällung von Calciumcarbonat-Nanopartikeln  
in Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen**

**Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktoringenieur  
(Dr.-Ing.)**

von: Dipl.-Ing. Frank Rauscher  
geb. am: 08.08.1974  
in: Rodewisch

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik  
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Kai Sundmacher  
Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Seidel-Morgenstern

eingereicht am: 06.02.2007  
Promotionskolloquium am: 09.08.2007



Forschungsberichte aus dem Max-Planck-Institut  
für Dynamik komplexer technischer Systeme

Band 19

**Frank Rauscher**

**Verfahrenstechnische Analyse  
der Fällung von Calciumcarbonat-Nanopartikeln  
in Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen**

Shaker Verlag  
Aachen 2007

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Magdeburg, Univ., Diss., 2007

Copyright Shaker Verlag 2007

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-6627-1

ISSN 1439-4804

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## **Danksagung**

Die vorliegende Dissertation wurde während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Fachgruppe Physikalisch-Chemische Prozesstechnik am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme in Magdeburg angefertigt.

Das Gelingen dieser Arbeit ist einer Vielzahl von Personen zu verdanken, die auf unterschiedlichste Art und Weise einen Beitrag geleistet haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Kai Sundmacher, der mich mit diesem interessanten Thema in Kontakt gebracht und mich während dieser Zeit betreut hat. Sein stetes Interesse an der Arbeit und seine Diskussionsbereitschaft haben maßgebliche Impulse geliefert.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern für das entgegengebrachte Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Korreferates.

Weiterhin möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Bianka Stein, Herrn Dr. Andreas Voigt und Herrn Dr. Peter Veit bedanken, die einen besonderen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben. Bei meinen ehemaligen Kollegen möchte ich mich für das angenehme Arbeitsklima und die vielen kurzweiligen Diskussionen bedanken. Besonderer Dank gilt hierbei Frau Dr. Ulrike Krewer, Herrn Dr. René Frömmichen, Herrn Dipl.-Ing. Richard Hanke-Rauschenbach und Frau Nancy Eckstein.

Außerdem möchte ich allen Studien- und Diplomarbeitern für die Unterstützung bei den experimentellen und theoretischen Arbeiten danken.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei Frau Dr. Katrin Schulze und meinen Eltern bedanken, die mich in vielerlei Art und Weise unterstützt haben.

Köln, 01.02.2007

Frank Rauscher



## Kurzfassung

### Verfahrenstechnische Analyse der Fällung von Calciumcarbonat-Nanopartikeln in Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen

Für die Synthese von Nanopartikeln in der Flüssigphase sind Mikroemulsionen aufgrund ihrer speziellen chemisch-physikalischen Eigenschaften ein vielversprechendes Reaktionsmedium. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Mikroemulsionssystem mit dem Ziel untersucht, das Potential eines solchen Systems für die Fällung von Nanopartikeln zu evaluieren. Dazu wurden umfangreiche Untersuchungen zum Phasenverhalten, den internen Strukturen und zum Einfluss von gelösten Edukten an einem technisch interessanten Mikroemulsionssystem, bestehend aus Wasser, Cyclohexan und dem nichtionischen Tensid Marlipal O13/40, durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Zugabe von unterschiedlichen Edukten der für die Durchführung der Fällungsreaktion nutzbare einphasige Mikroemulsionsbereich stark beschränkt wird.

Um den experimentellen Aufwand bei der Untersuchung des Phasenverhaltens zu begrenzen werden Ansätze vorgestellt, die basierend auf Metropolis-Monte-Carlo-Simulationen eine qualitative Beschreibung des Phasenverhaltens des Systems zulassen.

Die Fällung von Nanopartikeln wurde am Beispiel von Calciumcarbonat näher betrachtet. Dazu wurden sowohl Experimente in der Bulkphase als auch in Mikroemulsionen durchgeführt und der Einfluss verschiedener Parameter auf die Partikelbildung untersucht.

Eine vergleichende Zeitskalenanalyse für die bei der  $\text{CaCO}_3$ -Fällung ablaufenden Teilprozesse verdeutlicht, dass der Tropfenaustausch bei Mikroemulsionen zu einer Verlangsamung des Gesamtprozesses führt und die Bildung von Nanopartikeln begünstigt.

Experimente zur  $\text{CaCO}_3$ -Fällung in Mikroemulsionen zeigten überraschenderweise, dass nur wenige Parameter signifikante Auswirkungen auf die Partikeleigenschaften haben. Durchgeführte TEM-Analysen ergaben, dass sich meist amorphe, nanoskalige  $\text{CaCO}_3$ -Partikel mit einem Durchmesser im Bereich von  $d_p \approx 4$  nm gebildet hatten.

Erst ein Absenken des Übersättigungsniveaus durch langsame Dosierung eines Eduktes oder die Verlängerung der Versuchsdauer, führten zu einer messbaren Zunahme der Partikelgröße. Nach einer Versuchsdauer von mehreren Stunden konnte die Bildung von nadelförmigen, kristallinen  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln festgestellt werden. Dies ging einher mit einer starken Eintrübung der sonst transparenten Mikroemulsionsmischung. Die mit einer Tensidschicht umhüllten nanoskaligen Tropfen der Mikroemulsion stabilisieren also einerseits die gebildeten amorphen  $\text{CaCO}_3$ -Nanopartikel und ermöglichen andererseits, durch die permanent stattfindenden Tropfenaustauschvorgänge, das Wachstum von nadelförmigen Strukturen in einem Nachfolgeprozess.

Vergleichende Fällungsversuche mit Bariumsulfat zeigten, dass die gefundenen nadelförmigen  $\text{CaCO}_3$ -Strukturen nicht allein auf das Mikroemulsionssystem zurückgeführt werden können, sondern stark vom untersuchten Fällungssystem abhängen.



## Inhaltsverzeichnis

### Symbolverzeichnis

### Kurzfassung

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Syntheseverfahren zur Herstellung von nanoskaligen Partikelsystemen.....	1
1.2	Nutzung von Mikroemulsionen als Reaktionsmedium .....	4
1.3	Problemstellung und Ziel der Arbeit .....	6
<b>2</b>	<b>Theoretische Betrachtungen</b>	<b>8</b>
2.1	Mikroemulsionssysteme.....	8
2.1.1	Besonderheiten und Eigenschaften von Mikroemulsionen.....	8
2.1.2	Qualitatives Modell zur Bestimmung von Mikroemulsionsphasen .....	13
2.2	Fällungsreaktionen und Partikelbildung .....	21
2.2.1	Thermodynamische Triebkraft und kinetische Phänomene.....	21
2.2.2	Zeitskalenanalyse des Fällungsprozesses.....	29
2.2.3	Populationsdynamisches Modell zur Beschreibung der Partikelbildung .....	35
<b>3</b>	<b>Experimentelle Untersuchung des Mikroemulsionssystems</b>	<b>39</b>
3.1	Stoffsystem .....	39
3.2	Analyse der Verteilung des Ethoxyierungsgrades von Marlipal O13/40 .....	41
3.3	Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration.....	43
3.4	Phasenverhalten des ternären Stoffsystems .....	46
3.5	Phasenverhalten des quaternären Stoffsystems.....	49
3.6	Strukturanalyse des einphasigen Bereiches durch Viskositätsmessungen .....	51
3.7	DLS-Untersuchungen am Mikroemulsionssystem.....	53
3.8	Diskussion der experimentellen Ergebnisse .....	57
<b>4</b>	<b>Experimentelle Untersuchung der Fällung von Calciumcarbonat</b>	<b>59</b>
4.1	Stoffsystem .....	59
4.2	Versuche zur Fällung von Calciumcarbonat in der Bulkphase .....	61

<b>5 Fällung von Calciumcarbonat-Partikeln in W/O-Mikroemulsionen</b>	<b>65</b>
5.1 Identifizierung geeigneter Phasenbereiche für die Partikelfällung.....	65
5.2 Versuchsprogramm und Parametervariation.....	66
5.3 Messtechnik, eingesetzte Analyseverfahren und Probenaufbereitung.....	68
5.4 Versuchsdurchführung und Versuchsergebnisse .....	71
5.4.1 Mikroemulsionszusammensetzung .....	72
5.4.2 Reaktionstemperatur.....	76
5.4.3 Anfangskonzentration .....	77
5.4.4 Edukteinsatzverhältnis .....	78
5.4.5 Dosierungsstrategie .....	79
5.4.6 Reaktionsdauer.....	81
5.5 Diskussion der experimentellen Ergebnisse .....	84
<b>6 Fällung von Bariumsulfat-Partikeln in W/O-Mikroemulsionen</b>	<b>87</b>
6.1 Vergleichsversuche für die Bariumsulfatfällung .....	87
6.2 Versuchsprogramm und Versuchsergebnisse .....	88
6.2.1 Reaktionstemperatur.....	88
6.2.2 Dosierungsstrategie .....	89
6.3 Diskussion der experimentellen Ergebnisse .....	91
<b>7 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
<b>Anhang A Modelle</b>	<b>95</b>
<b>Anhang B Mikroemulsionen</b>	<b>96</b>
<b>Anhang C Fällungsversuche</b>	<b>99</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>104</b>

## Symbolverzeichnis

### Lateinische Buchstaben

$A$	Faktor zur Berechnung der allgemeinen Keimbildungsrate	$1/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
$A_{ij}$	interne Grenzfläche zwischen Spezies i und j	$\text{m}^2$
$A_p$	Partikeloberfläche	$\text{m}^2$
$A_s$	Platzbedarf eines Tensidmoleküls an der Wasser/Öl-Grenzfläche	$\text{m}^2$
$a$	Partikel- oder Tropfenabstand ( $a = 2 \cdot r$ )	$\text{m}$
$a_i$	Aktivität der Komponente i	$\text{kmol}/\text{m}^3$
$B$	allgemeine Keimbildungsrate	$1/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
$B$	Konstante nach Bromley zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten	-
$\dot{B}$	Funktion nach Bromley zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten	-
$B_{\text{hom},a}$	Rate für primäre homogene Keimbildung	$1/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
$B_0$	Faktor zur Berechnung der allgemeinen Keimbildungsrate	-
$c^*$	molare Gleichgewichtskonzentration	$\text{kmol}/\text{m}^3$
$c_0$	molare Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$	$\text{kmol}/\text{m}^3$
$c_c$	molare Feststoffdichte	$\text{kmol}/\text{m}^3$
$c_{\text{drop}}$	molare Tropfenkonzentration in der Mikroemulsion	$\text{kmol}/\text{m}^3$
$c_i$	molare Konzentration der Komponente i	$\text{kmol}/\text{m}^3$
$c_s$	Feststoffkonzentration in der Lösung	$\text{kmol}/\text{m}^3$
$D$	Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2/\text{s}$
$D$	Exponent zur Berechnung der allgemeinen Keimbildungsrate	-
$D_{AB}$	binärer Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2/\text{s}$
$D_R$	Reaktordurchmesser	$\text{m}$
$d_R$	Rührerdurchmesser	$\text{m}$
$d_p$	Partikeldurchmesser	$\text{m}$
$\Delta E$	lokale Änderung der Energie	$\text{J}$
$F$	Funktion nach Bromley zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten	-
$G$	Partikelwachstumsrate	$\text{m}/\text{s}$
$G$	freie Enthalpie	$\text{J}$

$g$	Exponent zur Berechnung der Partikelwachstumsrate	-
$H$	Füllhöhe im Reaktor	m
$I$	Ionenstärke	kmol/m <sup>3</sup>
$J$	Massenstromdichte	kg/(m <sup>2</sup> ·s)
$K$	Konstante zur Berechnung der Grenzflächenspannung	[-]
$K_c$	konzentrationsbezogenes Löslichkeitsprodukt	kmol <sup>2</sup> /m <sup>6</sup>
$K_{SP}$	thermodynamisches Löslichkeitsprodukt	kmol <sup>2</sup> /m <sup>6</sup>
$k_B$	Boltzmann-Konstante ( $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)	J/K
$k_d$	Stoffübergangskoeffizient	m/s
$k_{diff}$	Geschwindigkeitskonstante für die diffusionskontrollierte bimolekulare Reaktion 2. Ordnung	m <sup>3</sup> /(kmol·s)
$k_g$	Geschwindigkeitskonstante in der Partikelwachstumsrate	kmol <sup>1-g</sup> ·m <sup>3g-2</sup> /s
$L$	charakteristische Partikelabmessung	m
$l_K$	Kolmogorov-Längenskala	m
$M$	molare Masse	kg/kmol
$m$	Masse	kg
$N$	Rührerdrehzahl	1/s
$\bar{N}$	Partikelkonzentration in der Flüssigphase	1/m <sup>3</sup>
$N_A$	Avogadro-Konstante ( $N_A = 6,0221 \cdot 10^{26}$ kmol <sup>-1</sup> )	1/kmol
$N_i$	Molekülanzahl der Spezies i	-
$n$	Anzahldichteverteilung in der Populationsbilanz	1/m
$P$	Rührerleistung	W
$q_0$	Anzahldichteverteilung der Partikelgröße	1/nm
$R$	allgemeine Gaskonstante ( $R = 8,314$ J/(mol·K))	J/(mol·K)
$r$	Partikel-, Tropfen- oder Ionenradius	m
$S_a$	aktivitätsbezogene Übersättigung	-
$S_c$	konzentrationsbezogene Übersättigung	-
$T$	Temperatur	K
$t$	Zeit	s
$V$	Volumen	m <sup>3</sup>
$V_P$	Partikelvolumen	m <sup>3</sup>

$V_S$	Volumen des hydrophilen Tensidanteils	$\text{m}^3$
$y$	relativer Radius des Zudosierungspunktes	-
$\bar{Z}$	gemittelte Ladungszahl	-
$z$	Ionenwertigkeit oder Ladungszahl	-
$z_k$	erweiterter Ortsvektor	-

### Griechische Buchstaben

$\alpha$	Massenbruch Öl im binären Wasser/Öl-Gemisch	$\text{kg/kg}$
$\alpha_F$	Volumenformfaktor	-
$\beta_F$	Oberflächenformfaktor	-
$\gamma$	Massenbruch Tensid im binären Wasser/Tensid-, Öl/Tensid- bzw. im ternären Wasser/Öl/Tensid-Gemisch	$\text{kg/kg}$
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient der Komponente i	-
$\gamma_{st}$	Grenzflächenspannung	$\text{J/m}^2$
$\delta$	Konstante nach Bromley zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten	-
$\varepsilon$	lokale spezifische Energiedissipation	$\text{W/kg}$
$\bar{\varepsilon}$	zeitlich gemittelte spezifische Energiedissipation	$\text{W/kg}$
$\eta$	dynamische Viskosität	$\text{N}\cdot\text{s/m}^2$
$\eta$	Partikelanzahl pro Einheit des erweiterten Volumens	$1/\text{m}^4$
$\eta_{rel}$	relative Viskosität	-
$\mu_i$	chemisches Potential der Komponente i	$\text{J/mol}$
$\mu_i^0$	chemisches Potential der Komponente i im Referenzzustand	$\text{J/mol}$
$\nu$	kinematische Viskosität	$\text{m}^2/\text{s}$
$\nu$	Dissoziationszahl in der Keimbildungsrate	-
$\nu_i$	Zahl der gelösten Ionen von Komponente i	-
$\nu_k$	erweiterter Geschwindigkeitsvektor	-
$\rho$	Dichte	$\text{kg/m}^3$
$\sigma$	Quelldichte in der Populationsbilanz	$1/(\text{m}\cdot\text{s})$
$\sigma$	Standardabweichung	-
$\tau_C$	mittlere Zirkulationszeit	s
$\tau_E$	Zeitkonstante für die Mikrovermischung	s

$\tau_{ex,diff}$	Zeitkonstante für den diffusionskontrollierten Tropfenaustausch	s
$\tau_g$	Zeitkonstante für das Partikelwachstum	s
$\tau_M$	Zeitkonstante für die Makrovermischung	s
$\tau_n$	Zeitkonstante für die Keimbildung	s
$\tau_{r,diff}$	Zeitkonstante für die diffusionskontrollierte Ionenreaktion	s

### Tiefgestellte Indizes

$\pm$	Mittelwert aus den Beiträgen der beteiligten Ionen
0	Anfangsbedingung zum Zeitpunkt $t = 0$
1	Partikel- oder Tropfenspezies 1 bzw. Komponente 1
2	Partikel- oder Tropfenspezies 2 bzw. Komponente 2
$A$	bezogen auf die Oberfläche
$aq$	wässrige Lösung
$crit$	kritischer Wert
$H_2O$	wässrige Phase
$l$	Flüssigphase allgemein
$M$	Kation in den Gleichungen zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten
$\bar{O}l$	unpolare organische Phase
$P$	Partikel
$S$	Tensid, Surfactant
$s$	Feststoffphase allgemein
$V$	bezogen auf das Volumen
$X$	Anion in den Gleichungen zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten

### Hochgestellte Indizes

*	Gleichgewichtszustand
+	Kation, positiv geladenes Ion
-	Anion, negativ geladenes Ion

**Abkürzungen**

<i>AOT</i>	anionisches Tensid (Sodium bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate)	-
<i>cmc</i>	kritische Mizellbildungskonzentration	kg/kg
<i>DLS</i>	Dynamische Lichtstreuung	-
<i>HLB</i>	Hydrophile-Lipophile Balance	-
<i>Ne</i>	Newton-Zahl	-
<i>Re</i>	Reynolds-Zahl	-
<i>Sh</i>	Sherwood-Zahl	-



## 1 Einleitung

Die Nanotechnologie gilt, neben der Biotechnologie, als eine der wichtigsten Schlüsseltechnologien des beginnenden Jahrhunderts. Dies ist vor allem auf die Tatsache zurückzuführen, dass Nanomaterialien eine Reihe außergewöhnlicher chemisch-physikalischer Eigenschaften aufweisen, die stark von der charakteristischen Größe der Struktur abhängen [1-3]. Schon heute wird bei einer Vielzahl industriell hergestellter Produkte auf die Potentiale dieser Technologie zurückgegriffen. Wichtige Anwendungsfelder sind unter anderem im Elektronik- und Automobilbereich, in der chemisch-pharmazeutischen Industrie, im Maschinenbau, der Umwelt- und Biotechnologie und natürlich in dem stark wachsenden Querschnittsbereich der funktionellen Kompositmaterialien zu finden [4-6].

Nanotechnologie ist dabei als Oberbegriff für eine Reihe sehr unterschiedlicher Technologiefelder zu verstehen. Nach Zhao et al. [7] lässt sich dieser Begriff in vier Kompetenzfelder unterteilen, deren simultane Entwicklung erst die Einführung bzw. Bereitstellung neuer auf Nanotechnologie basierender Produkte ermöglicht. Dazu zählen die Synthese bzw. Herstellung von nanoskaligen Materialien, die Verarbeitung, Funktionalisierung und gezielte Modifikation dieser Materialien, die Einarbeitung bzw. Auftragung dieser Materialien in Werkstoffe und auf Oberflächen sowie eine auf die Bedürfnisse der Nanotechnologie angepasste Messtechnik, die eine detaillierte Charakterisierung zulässt.

Der Synthese von Nanomaterialien, die in mindestens einer räumlichen Dimension kleiner als 100 nm sind, kommt als erstem Glied in der Kette dabei besondere Bedeutung zu. Die vorliegende Arbeit widmet sich genau dieser Thematik und setzt sich mit den speziellen verfahrenstechnischen Aspekten der Nanopartikelsynthese in Mikroemulsionen auseinander. Denn erst die Entwicklung und Bereitstellung von geeigneten industriell skalierbaren Verfahren zur kostengünstigen Herstellung größerer Mengen dieser Nanostrukturen erlaubt die erfolgreiche Kommerzialisierung der Nanotechnologie.

### 1.1 Syntheseverfahren zur Herstellung von nanoskaligen Partikelsystemen

Zur Herstellung von nanoskaligen Materialien können prinzipiell zwei Wege beschritten werden. Zum einen kann die mechanische Zerkleinerung von makro- bzw. mikroskopischem Material durch Verwendung von beispielsweise Mahlverfahren oder hochenergetischem Ultraschall zur Bildung von Nanopartikeln führen. Verfahren dieser Art werden auch unter

dem Begriff „Top-down“-Strategien zusammengefasst und haben ihren Ursprung unter anderem in der Entwicklung immer kleinerer Schaltkreisstrukturen in der Mikroelektronik. Die zweite Route setzt auf den gezielten Aufbau von nanoskaligen Materialien aus einzelnen Atomen und Molekülen und wird daher auch als „Bottom-up“-Strategie bezeichnet. Hierunter fallen alle chemischen Verfahren zur Synthese von Nanopartikeln sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase.

Für die Gasphasensynthese von Nanopartikeln können neben gasförmigen und flüssigen Ausgangsstoffen auch Feststoffe eingesetzt werden. Die Bereitstellung der Atome bzw. Moleküle für den Partikelbildungsprozess erfolgt entweder direkt durch eine chemische Reaktion oder durch gezielte Abkühlung einer entsprechend gesättigten Gasphase [2]. Die wichtigsten Zwischenstufen bei der Partikelbildung in der Gasphase sind in Abbildung 1.1 dargestellt. Als Produkt liegen dann meist nanoskalige Agglomerate von Primärpartikeln vor, deren finale Größe und Größenverteilung über die Prozessparameter eingestellt werden kann. Großtechnisch finden vor allem Flammenreaktoren (*Flame Synthesis*) für die Synthese von Ruß-, Titandioxid-, Zirkoniumdioxid- und Silica-Nanopartikeln [8], Plasmareaktoren (*Thermal Plasma Synthesis*) sowie die etablierten Heißwandreaktoren (*Chemical Vapor Synthesis*) zur Herstellung von Nickel-, Eisen- und Silica-Nanopartikeln [2,9] Verwendung. Da im Gegensatz zur Synthese in der Flüssigphase zur Stabilisierung der im Millisekundenbereich gebildeten Primärpartikel kaum geeignete oberflächenaktive Substanzen einge-

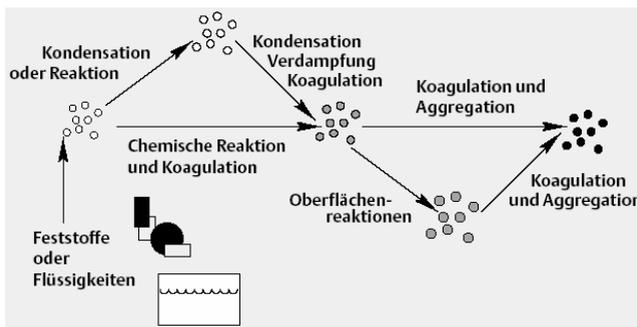


Abb. 1.1: Überblick über die bei der Gasphasensynthese von Nanopartikeln ablaufenden physikalisch-chemische Prozesse nach Rössler et al. [2].

setzt werden können, ist die Bildung von Agglomeraten in der Gasphase nahezu unvermeidbar [9].

Ist also die Herstellung von nicht agglomerierten und stabilisiert vorliegenden Nanopartikeln das Ziel, so bietet die Synthese in der Flüssigphase das größere Potential. Hier kann durch

Verwendung von oberflächenaktiven Substanzen (z.B. Tensiden) die Partikelbildung gezielt gesteuert werden. Die Synthese von Nanopartikeln in der Flüssigphase kann dabei durch eine Reihe sehr unterschiedlicher Methoden erfolgen, die je nach Stoffsystem und gewünschten Partikeleigenschaften bestimmte Vor- bzw. Nachteile aufweisen. Für die Synthese von anorganischen Nanopartikeln werden im wesentlichen Fällungsverfahren, Sol-Gel-Methoden und sogenannte hydro- bzw. solvothermale Verfahren genutzt [10-12]. Zur Kontrolle des Partikelbildungsprozesses werden verschiedenartige Tenside oder andere geeignete Additive eingesetzt, Eduktkonzentration und Temperaturen gezielt eingestellt und variiert oder die Reaktionsgefäße mit Ultraschall bzw. Mikrowellen [13] beaufschlagt. Aber gerade bei der Herstellung größerer Mengen von funktionellen Nanopartikeln im unteren Nanometerbereich geraten diese üblicherweise im Batchbetrieb durchgeführten Verfahren an Grenzen. So ist es nahezu unmöglich, in größeren Reaktionsvolumina die für die Synthese von engverteilten Nanopartikeln benötigten homogenen Konzentrations- bzw. Temperaturfelder zu realisieren. Insbesondere bei schnell ablaufenden Partikelbildungsprozessen, wie sie z.B. bei Fällungsverfahren vorliegen, führen kleinste Inhomogenitäten zu Partikelpopulationen mit relativ breiter Größenverteilung. Bei Synthesewegen bzw. Methoden, die auch in einem vergleichsweise großen Reaktionsvolumen (ab ca. 100 ml) die Herstellung von nahezu monodispersen Nanopartikeln erlauben, wird der Partikelbildungsprozess oft so verlangsamt, dass die Reaktion erst nach mehreren Stunden abgeschlossen ist [14,15].

Eine Möglichkeit, ein geringes Reaktionsvolumen mit optimaler Kontrolle der Prozessparameter zu verbinden und Nanopartikel zudem kontinuierlich herzustellen, stellt die Mikroreaktionstechnik dar [16]. Die für die Mikroreaktionstechnik charakteristischen hohen volumenspezifischen Stoff- und Wärmeübertragungsraten erlauben insbesondere die Synthese von Nanopartikeln, deren Bildung durch hohe Temperaturen oder durch sprunghafte Änderung des pH-Wertes initiiert wird [17,18]. Oft sind aber auch hier die realisierbaren Volumenströme der Reaktionslösung ( $\mu\text{l}/\text{min}$ ) so gering, dass die Herstellung größerer Mengen nur durch Vervielfachung der Reaktionsstränge („Numbering-up“-Konzept) umsetzbar ist, und somit eines erheblichen apparativen Aufwands bedarf. Auch die Durchführung von Fällungsreaktionen in mikrostrukturierten Mischern ist oft problematisch, da geringste Prozessschwankungen sehr schnell zur Verstopfung des Mischers führen können. Aus diesem Grund werden Fällungsreaktionen zur kontinuierlichen Synthese von Nanopartikeln auch häufig in Mischern durchgeführt, deren charakteristische Abmessungen nicht mehr im Mikrometerbereich liegen. Eine intensive Vermischung der Reaktionsströme wird

dann durch den Betrieb des Mischers im hochturbulenten Bereich erzielt [19]. Partikelgrößen im unteren Nanometerbereich sind so aber kaum erzielbar, da bei schnellen Fällungsreaktionen auch bei hohen Reynoldszahlen eine vollständige Vermischung der Eduktströme nicht erfolgt (siehe dazu auch Abschnitt 2.2) [20] und Agglomerationsvorgänge unvermeidbar sind. Die sinnvolle Beschränkung des Reaktionsvolumens bei der Nanopartikelsynthese kann aber auch durch die Verwendung von strukturierten Reaktionsmedien wie Makro-, Mini- oder Mikroemulsionen erfolgen. Diese Mischungen aus Tensid sowie mindestens einer polaren und einer unpolaren Komponente erlauben ebenfalls die kontrolliert durchführbare Synthese in den durch die kontinuierliche Phase getrennt vorliegenden Tropfen.

Kinetisch stabilisierte Makroemulsionen haben dabei den Vorteil, dass aufgrund der hohen Volumenanteile der dispersen Phase und der geringen Mengen an eingesetztem Tensid, Nanopartikel unter relativ einfachen Bedingungen in größeren Batchreaktoren hergestellt werden können [21-24]. Auch lassen sich die synthetisierten Partikel nach der thermodynamisch getriebenen Phasentrennung leicht aus der Reaktionslösung abtrennen. Die Tropfengröße und die für die Partikelbildung notwendigen Koaleszenz- und Redispersionsvorgänge werden weitgehend über den Eintrag an mechanischer Energie bestimmt. Nachteilig wirkt sich jedoch die bei Makroemulsionen typischerweise vorliegende breite Tropfengrößenverteilung auf die erzielbare Produktqualität aus.

Neben Makroemulsionen können auch sogenannte Miniemulsionen zur Synthese von Nanopartikeln genutzt werden [25,26]. Da die typischen Tropfengrößen in diesen Systemen bereits im Nanometerbereich liegen, sind auch die erzielbaren Partikelgrößen deutlich kleiner und die Qualität der Partikelgrößenverteilung verbessert sich.

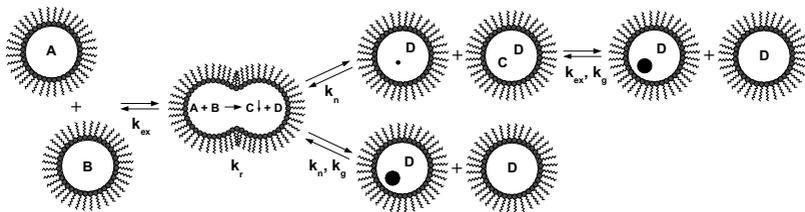
Als eine besonders vielversprechende Methode zur Herstellung von nahezu monodispers verteilten Nanopartikeln hat sich die Synthese in Mikroemulsionen herausgestellt. Dieses spezielle Verfahren soll in den nachfolgenden Abschnitten näher vorgestellt werden.

## **1.2 Nutzung von Mikroemulsionen als Reaktionsmedium**

Dass sich Mikroemulsionen aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften, wie thermodynamischer Stabilität und einer monodispersen Tropfengrößenverteilung im unteren Nanometerbereich, besonders gut als Reaktionsmedium eignen, konnte schon für viele unterschiedliche Stoffsysteme gezeigt werden [27-32]. Boutonnet et al. [33] waren unter den Ersten, die die speziellen Eigenschaften von Mikroemulsionen für die Synthese von nanoskaligen Partikeln nutzten.

Für die Herstellung von anorganischen Nanopartikeln werden zweckmäßigerweise sogenannte Wasser-in-Öl (W/O)-Mikroemulsionen eingesetzt, deren nanometergroße Wassertropfen von einer geschlossenen Tensidhülle umgeben und durch die kontinuierliche Ölphase getrennt sind. Löst man nun die Ausgangsstoffe zur Bildung von Nanopartikeln in den Tropfen der Mikroemulsionen und gibt diese in einem Reaktor zusammen, so führen die aufgrund der Brownschen Molekularbewegung permanent stattfindenden Tropfenkollisionen zum Austausch der Tropfeninhalte und somit schließlich zur Partikelbildung in den Tropfen (siehe Abb. 1.2).

Zum Phänomen der Partikelbildung in Mikroemulsionen wurden bereits einige Theorien vorgeschlagen, um die erhaltenen experimentellen Ergebnisse modelltheoretisch abzubilden [34-36]. So ist davon auszugehen, dass nicht, wie anfangs vermutet, nur die Tropfengröße die finale Partikelgröße bestimmt, sondern auch der Tropfenaustausch, der stark durch die



**Abb. 1.2:** Mechanismus der Partikelfällung in den Tropfen einer Mikroemulsion mit den charakteristischen Geschwindigkeitskonstanten für den Tropfenaustausch  $k_{ex}$ , die chemische Reaktion  $k_r$ , die Keimbildung  $k_n$  und das Partikelwachstum  $k_g$ .

Elastizität des den Tropfen umgebenden Tensidfilms beeinflusst wird, und andere Parameter von entscheidender Bedeutung sind [36,37]. Welche Prozesse dabei letztlich den Partikelbildungsvorgang dominieren, hängt stark vom Verhältnis der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten zueinander ab.

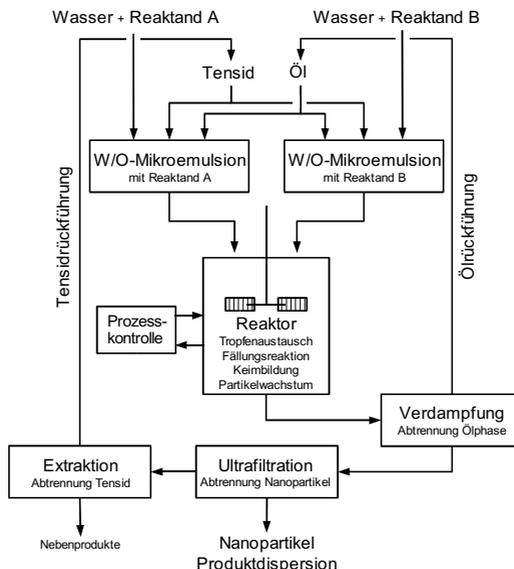
Andere Möglichkeiten die Partikelbildung in einer Mikroemulsion zu initiieren, bestehen zum einen in der Zuführung eines Eduktes als gasförmigen Reaktionspartner über die kontinuierliche Phase [38] oder zum anderen über die Zudosierung einer wässrigen Eduktlösung zu der im Reaktor vorgelegten Mikroemulsion, die einen weiteren Reaktionspartner bereits gelöst enthält [39]. Diese Varianten werden aber in der vorliegenden Arbeit nicht weiter diskutiert.

### 1.3 Problemstellung und Ziel der Arbeit

Die bisher publizierten Studien zur Partikelbildung in Mikroemulsionen sind meist darauf ausgerichtet, neue Partikelsysteme mit bestimmten Eigenschaften darzustellen. Eine systematische Betrachtung und Bewertung in Hinblick auf eine technische Realisierung eines solchen Verfahrens blieb bisher allerdings meist aus. Dies fängt bei den vorgeschlagenen Mikroemulsionskomponenten wie Tensiden und unpolaren organischen Lösungsmitteln an und hört bei nur ansatzweise durchgeführten Untersuchungen des Phasenverhaltens der Mikroemulsion bei unterschiedlichen Temperaturen und Eduktkonzentrationen auf. Auch ist das technische Potential, welches Mikroemulsionen gerade bei der Nutzung als Reaktionsmedium für die Durchführung schneller Fällungsreaktionen bieten, bisher kaum Gegenstand von Studien und Untersuchungen gewesen.

Inwieweit sich Mikroemulsionen somit eignen, um in einem technischen Verfahren (siehe Abb. 1.3) unter kontrollierten Bedingungen nanoskalige Partikel herzustellen, soll im Rahmen dieser Arbeit an einer beispielhaft ausgewählten Fällungsreaktion, der Bildung von Calciumcarbonat-Nanopartikeln, systematisch untersucht werden.

Aus diesem Grund wurden neben umfangreichen Untersuchungen zum Phasenverhalten



**Abb. 1.3:** Schematisches Fließbild eines technischen Prozesses zur Herstellung von anorganischen Nanopartikeln unter Verwendung von Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen als Reaktionsmedium.

des Mikroemulsionssystems, um geeignete Bereiche zur Durchführung der Reaktion zu identifizieren, auch orientierende Fällungsversuche in der Bulkphase durchgeführt, die unter anderem auch als Grundlage für eine vergleichende Zeitskalenanalyse dienen. Des Weiteren werden modelltheoretische Ansätze präsentiert, die mithilfe weniger experimentell bestimmter Daten eine Vorhersage von Mikroemulsionsphasen unter verschiedenen Bedingungen erlauben sollen. Um schließlich eine Übertragbarkeit der erhaltenen Ergebnisse auf andere Stoffsysteme zu prüfen, wurde eine weitere Fällungsreaktion, die Bildung von Bariumsulfat-Nanopartikeln, in demselben Mikroemulsionssystem untersucht.

## 2 Theoretische Betrachtungen

Das folgende Kapitel fasst die benötigten Grundlagen zum Verständnis des vorgestellten Partikelbildungsprozesses in Mikroemulsionen ebenso zusammen, wie die sich daraus ableitenden bzw. darauf aufbauenden theoretischen Betrachtungen und Modelle. Die Einführung ist zweigeteilt, wobei zuerst näher auf die charakteristischen Eigenschaften von Mikroemulsionen eingegangen wird und anschließend die bestimmenden Phänomene bei der Partikelbildung vorgestellt werden sollen.

### 2.1 Mikroemulsionssysteme

Das Phasenverhalten sowie die auftretenden internen Strukturen und dynamischen Austauschprozesse, die Mikroemulsionen zu einem besonders interessanten und vielseitig nutzbaren Flüssig-Flüssig-System machen, sind Gegenstand dieses Abschnittes. Außerdem sollen mögliche Modellierungsansätze zur qualitativen Beschreibung des Phasenverhaltens von ternären und quaternären Mikroemulsionssystemen vorgestellt werden.

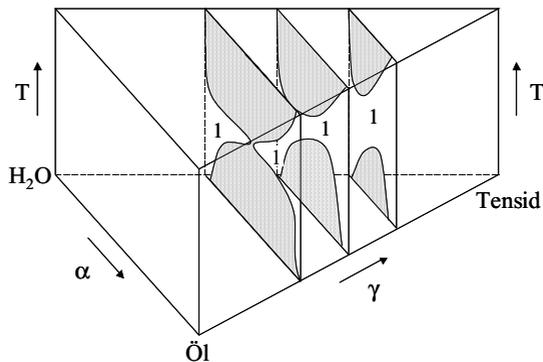
Aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften finden Mikroemulsionen heute in einer ganzen Reihe von technischen oder medizinischen Prozessen und Verfahren Verwendung. So können sie unter anderem, dank ihrer geringen Grenzflächenspannung und der enormen Größe der internen Grenzfläche, zur tertiären Erdölförderung oder für Extraktionsprozesse eingesetzt werden [40]. Neben der bereits geschilderten Nutzung von Mikroemulsionen für die Synthese von organischen und anorganischen Nanopartikeln [36,41], werden diese zunehmend auch für homogenphasige organische Synthesen verwendet [42,43]. Ein weiteres Anwendungsfeld mit großem Entwicklungspotential stellt der Einsatz als sogenanntes „Drug-Delivery-System“ in der Pharmazie dar [44-46].

#### 2.1.1 Besonderheiten und Eigenschaften von Mikroemulsionen

Bei Mikroemulsionen handelt es sich prinzipiell um disperse Systeme, bei denen in einer kontinuierlichen Flüssigphase eine zweite extrem fein dispergierte Flüssigphase vorliegt, wobei beide Phasen nicht miteinander mischbar sind und nur unter Zugabe eines Tensides in diesen Zustand überführt und gehalten werden können. Das Tensid senkt durch Adsorption an der Phasengrenzfläche die Grenzflächenspannung auf ein Minimum ab und ermöglicht so die Schaffung neuer Grenzfläche bei gleichzeitiger Verringerung der freien

Energie des Systems [35]. Wie bei den bereits erwähnten Makro- und Miniemulsionen bestehen Mikroemulsionen üblicherweise aus einer polaren (meist wässrig) und einer unpolaren öligen Phase. Während aber Makro- und Miniemulsionen nur kinetisch stabilisiert werden können und ein mehr oder weniger ausgeprägtes milchig trübes Erscheinungsbild haben (in Abhängigkeit von der vorliegenden Tropfengröße), handelt es sich bei Mikroemulsionen um thermodynamisch stabile, optisch klare und isotrope Wasser/Öl/Tensid-Mischungen. Die optische Transparenz ist dabei auf die im unteren Nanometerbereich liegenden Tropfenabmessungen zurückzuführen.

Der Begriff Mikroemulsion geht ursprünglich auf Schulman et al. [47] zurück, der diesen für transparente Lösungen aus Wasser/Öl/Seife und einem Alkohol, der als Cotensid fungiert, bereits 1959 einführte. Nutzt man besonders effiziente Tenside, so lassen sich auch ohne Cotensid Mikroemulsionen aus Wasser und Öl herstellen. Dabei können sowohl



**Abb. 2.1:** Erweitertes Phasendiagramm einer mikroemulsionsbildenden ternären Wasser/Öl/nichtionisches Tensid-Mischung mit charakteristischen Schnitten bei konstantem Tensidgehalt  $\gamma$  [50]. Die einphasigen Mikroemulsionsbereiche sind mit „1“ gekennzeichnet.

ionische als auch nichtionische Tenside gleichermaßen eingesetzt werden. Eine Übersicht gebräuchlicher Tenside und Tensidmischungen zur Bildung von verschiedenartigen Mikroemulsionssystemen kann der Literatur entnommen werden [48,49].

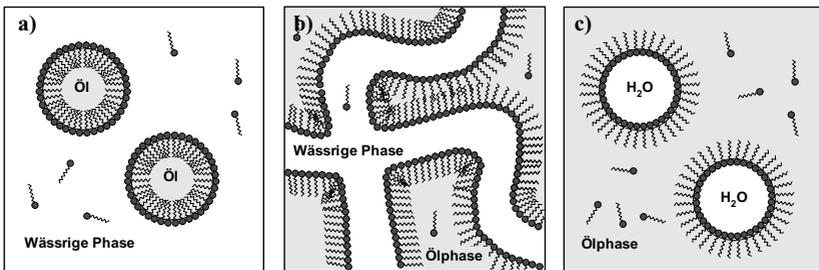
Die vorliegenden Dreikomponentensysteme zeichnen sich, besonders im Falle von nicht-ionischen Tensiden, durch ein sehr komplexes Phasenverhalten aus. Zweckmäßigerweise wird dieses, aufgrund von Temperaturabhängigkeiten, in Form eines Phasenprisma mit dem Phasendreieck nach Gibbs als Basis und der Temperatur als Ordinate bei konstantem Druck dargestellt (siehe Abb. 2.1). Die Zusammensetzung an einem beliebigen Punkt im Phasenprisma wird über die Einführung der Variablen  $\alpha$  für den Massenbruch des Öls in

der binären Wasser/Öl-Mischung und  $\gamma$  für den Massenbruch des Tensides im ternären Wasser/Öl/Tensid-System festgelegt [50]:

$$\alpha = \frac{m_{Ol}}{m_{H_2O} + m_{Ol}} \quad (2.1)$$

$$\gamma = \frac{m_s}{m_{H_2O} + m_{Ol} + m_s}. \quad (2.2)$$

Zur systematischen Untersuchung des Phasenverhaltens einer ternären Mischung lassen sich sowohl bei konstantem Ölanteil  $\alpha$  als auch bei konstantem Tensidanteil  $\gamma$  Schnitte durch das Phasenprisma legen (siehe Abb. 2.1). Die daraus abgeleiteten sogenannten pseudobinären Phasendiagramme erlauben die übersichtliche Darstellung der existenten Strukturen und Phasengrenzen. Erreicht der Tensidanteil  $\gamma$  einen kritischen Wert, so ist die Bildung eines durchgängigen einphasigen, makroskopisch homogenen Kanals für Ölanteile



**Abb. 2.2:** Vereinfachte Darstellung von möglichen internen Strukturen, die entlang eines Schnittes durch das Phasenprisma bei konstantem Tensidgehalt  $\gamma$  auftreten können. a) Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen bei geringen Ölanteilen  $\alpha$ ; b) Bikontinuierliche Mikroemulsionen bei  $\alpha \approx 0,5$  kg/kg; c) Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen bei hohen Ölanteilen  $\alpha$ .

von  $0 \leq \alpha \leq 1$  zu beobachten (siehe Abb. 2.1). Dieser Mikroemulsionsbereich dehnt sich dann mit zunehmendem Tensidanteil weiter aus. Durchläuft man diesen einphasigen Bereich, so findet man eine Reihe von mikroskopisch sehr unterschiedlichen internen Strukturen (siehe Abb. 2.2). Angefangen bei sogenannten Mizellen bzw. gequollenen Mizellen bei sehr geringen Ölanteilen über Öl-in-Wasser (O/W)-Mikroemulsionen, die dann bei mittleren Ölanteilen der Tropfenperkolation unterliegen und bikontinuierliche Mikroemulsionen bilden, bis hin zu den hier untersuchten Wasser-in-Öl (W/O)-Mikroemulsionen bei hohen Ölanteilen. Steigert man den Ölanteil weiter bis kaum bzw. kein Wasser mehr im System vorhanden ist, kommt es wiederum zur Bildung von sogenannten inversen Mizellen, bei denen der hydrophile Teil des Tensides nach innen gerichtet ist (siehe Abb. 2.1 c). Die Größe der Wasser- bzw. Öltröpfchen, die von einer Monolage Tensid umgeben sind, lässt

sich über das Wasser/Tensid-Verhältnis sehr präzise im Bereich von 3-50 nm steuern (siehe dazu auch Abschnitt 3.7). Da die Dimensionen der Tropfen bzw. Domänen so extrem klein sind, werden Mikroemulsionen zum einen als optisch transparente Lösungen wahrgenommen und weisen zum anderen eine extrem große interne Oberfläche auf, die bis zu  $10^5 \text{ m}^2/\text{l}$  betragen kann [40].

Gerade bei geringen Wasser- bzw. Ölanteilen und somit geringen Abmessungen zeigen die Tropfen einer Mikroemulsion darüber hinaus eine nahezu monodisperse Größenverteilung. Verlässt man den einphasigen Mikroemulsionsbereich und überschreitet die Phasengrenzen, so kommt es sehr schnell zur Phasentrennung. Das meist zweiphasige Gebiet unterhalb der unteren Phasengrenze besteht dabei aus einer Ölphase, die sich im Gleichgewicht mit einer O/W-Mikroemulsion befindet (auch als Winsor I Phase bezeichnet). Nach dem Überschreiten der oberen Phasengrenze bildet sich hingegen eine W/O-Mikroemulsion, die im Gleichgewicht mit einer tensidreichen wässrigen Phase steht (auch als Winsor II Phase bezeichnet) [35,51].

Eine weitere Besonderheit von Mikroemulsionen ist die Tatsache, dass es sich bei ihnen um thermodynamisch stabile Systeme handelt. Im Gegensatz zu Makro- oder Miniemulsionen genügt, unter der Voraussetzung dass eine entsprechende Wasser/Öl/Tensid-Zusammensetzung und eine geeignete Temperatur vorliegen, ein leichtes Schütteln oder Rühren der Probe und die Mikroemulsion bildet sich spontan. Dieser Zustand ist dann jederzeit reproduzierbar und stabil, sofern der erforderliche Temperaturbereich nicht verlassen wird. Ein Brechen der einmal gebildeten Mikroemulsion kann nur bei einer herbeigeführten Änderung der Zusammensetzung (z.B. Zugabe von Wasser oder Öl) oder durch Erhöhung bzw. Erniedrigung der Temperatur erfolgen, wobei die letztgenannte Maßnahme reversibel ist. Aus reaktionstechnischer Sicht stellen Mikroemulsionen damit, im Vergleich zu Makro- oder Miniemulsionen, ein relativ einfach handhabbares und vor allem vielseitiges Reaktionsmedium dar.

### ***Dynamische Austauschprozesse***

Nachfolgend sollen die dynamischen Prozesse, die in einem Mikroemulsionssystem ablaufen und dieses überhaupt erst für die genannten Anwendungen interessant machen, ausführlicher betrachtet werden. Eine umfassende Zusammenstellung aller dynamischen Phänomene sowie deren messtechnische Erfassung kann der Literatur entnommen werden [35,49]. Für die Nutzung als Reaktionsmedium ist besonders der Diffusionsprozess der Tropfen in der kontinuierlichen Phase und der bei permanent stattfindenden Kollisionen mit anderen Tropfen mögliche Austausch von Tropfeninhalten von Interesse („Fusion-

Fission“-Prozess). Erst durch diesen dynamischen Tropfenaustauschprozess kann es zur Reaktion zwischen den zuvor durch die Ölphase separierten Reaktanden und in Folge dessen zur Bildung von Partikeln in den Tropfen kommen (siehe Abb. 1.2). Die Dynamik dieses Prozesses bestimmt, neben dem Tropfendurchmesser, entscheidend die erzielbaren Partikeleigenschaften, wie z.B. Größe und Kristallinität (siehe dazu auch Abschnitt 2.2.2).

Ursächlich führen die geringen Abmessungen der Mikroemulsionstropfen dazu, dass diese der Brownschen Molekularbewegung folgen und somit in permanenter Bewegung sind. Der Diffusionskoeffizient  $D$  dieses Prozesses lässt sich dann unter der Annahme, dass ideal runde Tropfen vorliegen, über die bekannte Stokes-Einstein-Beziehung abschätzen [37,52]:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_{\text{Öl}} \cdot r}. \quad (2.3)$$

Hierzu muss neben dem Radius  $r$  des Tropfens auch die dynamische Viskosität des als kontinuierliche Phase dienenden Öls  $\eta_{\text{Öl}}$  bei der Temperatur  $T$  bekannt sein.

Betrachtet man nun den Zusammenstoß zweier Tropfen als eine bimolekulare reversible und diffusionskontrollierte Reaktion, so lässt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{diff}}$  dieser Reaktion 2. Ordnung über die Smoluchowski-Gleichung wie folgt berechnen [53]:

$$k_{\text{diff}} = 4 \cdot \pi \cdot N_A \cdot (D_1 + D_2) \cdot a, \quad (2.4)$$

wobei der Parameter  $a$  dem zweifachen Tropfenradius entspricht. Die Kombination aus Gleichung 2.3 und 2.4 ergibt dann den folgenden Zusammenhang:

$$k_{\text{diff}} = \left( \frac{4 \cdot R \cdot T}{6 \cdot \eta_{\text{Öl}} \cdot r_1} + \frac{4 \cdot R \cdot T}{6 \cdot \eta_{\text{Öl}} \cdot r_2} \right) (r_1 + r_2). \quad (2.5)$$

Geht man im Falle von Mikroemulsionen von Tropfen mit identischen Durchmessern aus, lässt sich diese Beziehung weiter vereinfachen:

$$k_{\text{diff}} = 8 \cdot R \cdot T / (3 \cdot \eta_{\text{Öl}}). \quad (2.6)$$

Die so berechnete Geschwindigkeitskonstante gilt nur dann, wenn jeder stattfindende Zusammenstoß tatsächlich zu einem Austausch der Tropfeninhalte führen würde und ist daher als theoretisch erreichbarer Maximalwert zu verstehen.

Aus Experimenten ist bekannt, dass tatsächlich nur bei jedem 1000ten - 10000ten Zusammenstoß die Tensidhülle aufbricht und sich ein Kanal bildet, der Stoffaustausch zulässt, bevor die Tropfen wieder getrennt werden [35,52,54]. Die Stabilität und Flexibilität des Tensidfilms sind hier neben der Tropfengröße von maßgeblicher Bedeutung, sodass der Austauschprozess nicht als rein diffusionskontrollierter Vorgang angesehen werden kann [36].

Abgesehen von der Temperatur, die die Geschwindigkeitskonstante des Diffusionsprozesses direkt beeinflusst, kann somit über die Wahl des Tensides und die Zugabe von Additiven die Stabilität und Flexibilität des Tensidfilms variiert und der Tropfenaustauschprozess gezielt gesteuert werden.

### 2.1.2 Qualitatives Modell zur Bestimmung von Mikroemulsionsphasen

Die vorhandene breite experimentelle Datenbasis (siehe dazu Kapitel 3) dient als Grundlage für ein Mikroemulsionsmodell, welches unter Verwendung eines Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus (MC) in der Lage ist, das Phasenverhalten des untersuchten ternären Stoffsystems qualitativ zu beschreiben.

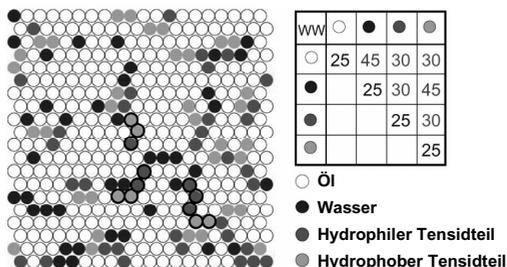
Auf einem zweidimensionalen, hexagonalen Gitter wird jeder Gitterplatz durch eine der mindestens drei Mikroemulsionskomponenten (Wasser, Öl oder Tensid) besetzt. Das amphiphile Tensidmolekül wird in einen hydrophilen und einen hydrophoben Anteil zerlegt und besetzt mindestens zwei benachbarte Gitterplätze. Für die erlaubten Bewegungen der beteiligten Komponenten sowie für die Bestimmung des energetisch günstigsten Zustands des Systems wird ein modifizierter Ansatz von Larson [55] genutzt.

Durch die Entwicklung eines leistungsfähigen Modells zur Beschreibung von Mikroemulsionen soll der experimentelle Aufwand für die Untersuchung und Charakterisierung von Mikroemulsionssystemen deutlich reduziert werden.

Ziel ist die effiziente Identifizierung von Regionen im Phasendiagramm des jeweiligen ternären bzw. quaternären Emulsionssystems, die eine Partikelsynthese unter kontrollierten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zusammensetzung) zulassen.

#### *Struktur und Eigenschaften des implementierten Metropolis-Monte-Carlo-Modells*

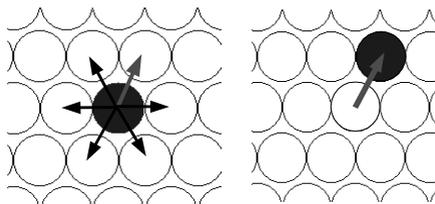
Bei Metropolis-Monte-Carlo-Simulationen handelt es sich um stochastische Simulationsalgorithmen, die im Wesentlichen auf der Verwendung von computer-generierten Zufallszahlen basieren. Solche Algorithmen sind relativ einfach zu implementieren und weisen eine hohe Variabilität auf. Darüber hinaus erfordern sie,



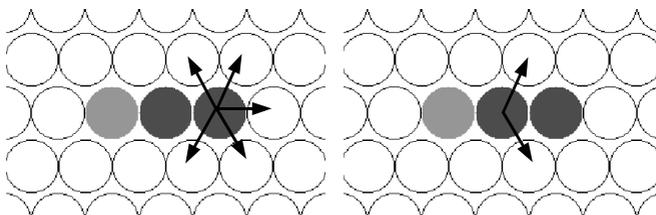
**Abb. 2.3:** Links: Verwendete hexagonale Gitterstruktur mit den Komponenten Öl, Wasser und Tensid (mit variabler Kopf- bzw. Alkylgruppe). Rechts: Unterstellte binäre Wechselwirkungsparameter (WW) des betrachteten Systems.

trotz der Tatsache dass sehr komplexe Systeme damit simuliert werden können, vergleichsweise moderate Rechnerleistungen. Für die Abbildung möglichst realistischer Verhältnisse wurde ein hexagonales 2D-Gitter mit periodischen Randbedingungen (periodische Fortsetzung des Gitters in x- und y-Richtung) gewählt. Dieses hat gegenüber den ebenfalls gebräuchlichen quadratischen Gittern den Vorteil, dass anstelle von 8 nur 6 Gitternachbarplätze berücksichtigt werden müssen, die außerdem alle einen identischen Abstand zum zentralen Gitterelement besitzen und somit vergleichbare Wechselwirkungen aufweisen. Die Gitter- und somit die zu simulierende Systemgröße kann dabei beliebig groß gewählt werden und die Nutzung von periodischen Randbedingungen erlaubt die Vernachlässigung der möglichen Teilchenwechselwirkungen mit den Systemgrenzen. Abbildung 2.3 zeigt beispielhaft einen Ausschnitt des verwendeten Gitters mit Öl-, Wasser- und Tensidmolekülen, wobei der hydrophile Teil der abgebildeten Tensidmoleküle einer Verteilung des Ethoxylierungsgrades unterliegt (siehe dazu auch Abschnitt 3.3). Außerdem sind die verwendeten dimensionslosen Wechselwirkungsparameter ( $WW \sim \Delta E/k_B T$ ) zwischen den einzelnen Spezies aufgeführt. Je größer der Wert für die Wechselwirkung desto energetisch ungünstiger sind direkte Kontakte dieser Komponenten auf dem Gitter. Die in den Simulationen genutzten Wechselwirkungsparameter sind dabei zwar frei gewählt, basieren jedoch auf der Tatsache, dass Kontakte zwischen gleichen oder ähnlichen Komponenten (z.B. Wasser-Wasser oder Öl-hydrophober Tensidteil) energetisch günstig und somit viel wahrscheinlicher sind als Kontakte zwischen fremdartigen Komponenten (z.B. Wasser-Öl). Das Modell erlaubt deswegen nur eine qualitative Beschreibung des Systems.

Um den realen Molekülgrößen der einzelnen Komponenten Rechnung zu tragen, wurde das Tensidmolekül seiner Länge entsprechend auf mehrere Gitterplätze verteilt, wobei ein Gitterplatz jeweils einer Ausdehnung von ca. 0,5 nm entspricht. Für die Abbildung von Wasser und Öl steht jeweils nur ein Gitterplatz zur Verfügung, der bei Wasser, welches in der Flüssigphase Cluster aus 5-20 Einzelmolekülen bildet, mit jeweils 10 Molekülen belegt wird (dies entspricht einem Clusterdurchmesser von ca. 0,5 nm). Wird Cyclohexan als Ölphase verwendet, so kann genau ein Molekül einen Gitterplatz einnehmen, da die Ausdehnung eines Cyclohexanmoleküls ebenfalls einem Durchmesser von ca. 0,5 nm entspricht. Während der Simulation sind verschiedene Bewegungen für die beteiligten Komponenten unter Berücksichtigung der lokalen Wechselwirkungsenergien zulässig [55]. So können mit Öl und Wasser besetzte Gitterplätze Platzwechsel mit direkt benachbarten Gitterplätzen durchführen (siehe Abb. 2.4), während für Tensidmoleküle nur Vor/Zurück-Bewegungen



**Abb. 2.4:** Schematische Darstellung der erlaubten Platzwechsel für Gitterplätze die mit Öl bzw. Wasser besetzt sind.



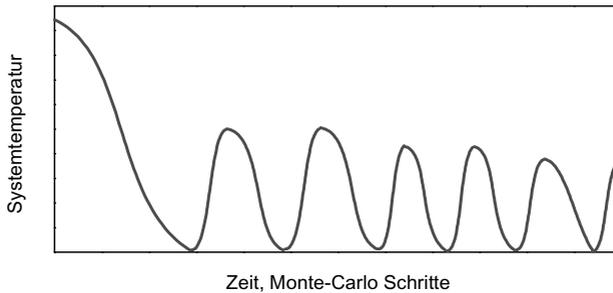
**Abb. 2.5:** Schematische Darstellung der erlaubten Vor/Zurück-Bewegung (linkes Bild) und der Drehung (rechtes Bild) von Tensidmolekülen.

zulässig sind, wobei der Rest des Tensidmoleküls entsprechend nachgezogen wird. Außerdem sind beliebige Drehungen innerhalb der Tensidkette erlaubt (siehe dazu Abb. 2.5).

Die Bestimmung des globalen Konfigurationsminimums des Systems (energetisch günstiger Systemzustand) erfolgte unter Verwendung eines „Simulated Annealing“-Algorithmus, der nach dem ersten „Einfrieren“ des Systems ein erneutes „Auftauen“ und somit eine gewisse Neuordnung zulässt. In Abbildung 2.6 ist das Temperaturprofil eines solchen „Simulated Annealing“-Algorithmus beispielhaft dargestellt. Der Start der Simulation erfolgt immer bei relativ hohen Temperaturen um eine statistisch homogene Verteilung der Komponenten auf dem Gitter zu erreichen.

Ein typischer Monte-Carlo-Schritt des implementierten Modells sieht dann wie folgt aus:

- Eine Teilchenbewegungsart wird zufällig ausgewählt.
- Ein Teilchen auf dem Gitter wird zufällig ausgewählt.
- Das zufällige Auswählen eines freien Nachbarplatzes erfolgt.
- Die zuvor ausgewählte Teilchenbewegung wird durchgeführt.
- Die durch die Teilchenbewegung verursachte lokale Energieänderung wird berechnet.
- Die Entscheidung, ob neue Konfiguration übernommen werden soll, wird getroffen (Wahrscheinlichkeit ist abhängig von der realisierten lokalen Energieänderung).
- Die Teilschritte 1-6 werden erneut durchlaufen.



**Abb. 2.6:** Schematische Darstellung des typischen Verlaufs der Systemtemperatur bei Verwendung eines „Simulated Annealing“-Algorithmus als Funktion der Zeit.

Neben den bereits aufgezählten Punkten, erlaubt das Modell auch eine Berücksichtigung von gelösten Reaktanden in der wässrigen Phase über eine gezielte Verschiebung des Wechselwirkungsparameters zwischen hydrophilem Tensidteil und Wasser. Auf diesem Wege kann ebenfalls die Implementierung temperaturabhängiger Wechselwirkungsparameter realisiert werden, da die Löslichkeit des Tensides bei höheren Temperaturen in Wasser ab- und in Öl zunimmt (siehe dazu auch Abschnitt 3.3).

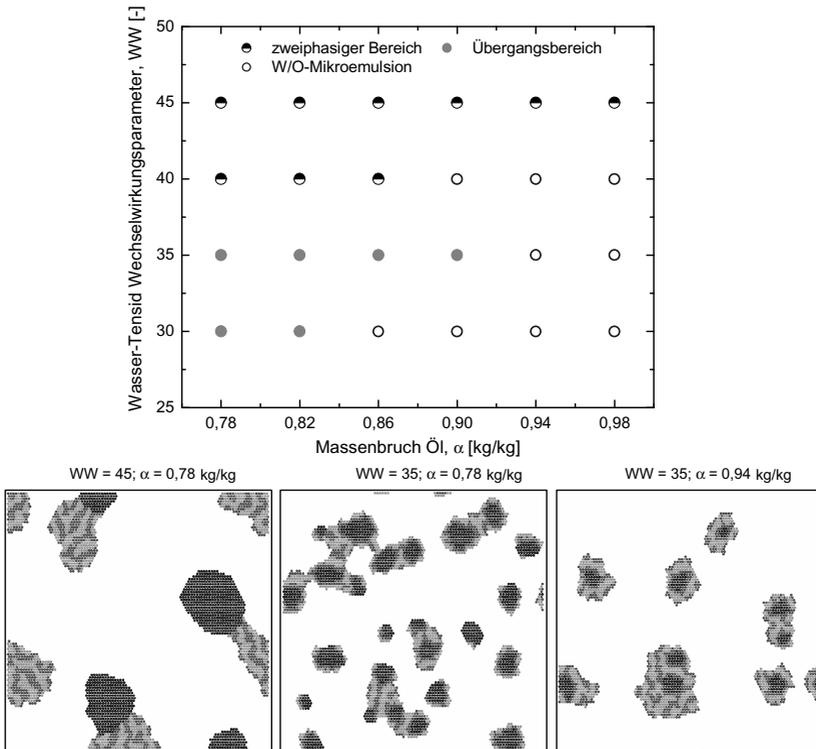
#### ***Simulation des Phasenverhaltens und der Tropfengrößenverteilung von ternären und quaternären Mikroemulsionssystemen***

Für das ternäre System Wasser/Öl/Tensid wurde in einem nächsten Schritt die Leistungsfähigkeit des Modells getestet. Ziel der Simulationen ist die qualitative Wiedergabe des experimentell beobachteten Phasenverhaltens eines solchen Systems. Dazu wurde bei einem konstanten Tensidanteil  $\gamma$  der Ölanteil  $\alpha$  und der Wechselwirkungsparameter zwischen hydrophilem Tensidteil und Wasser systematisch variiert [56]. Die Variation des Wechselwirkungsparameters beschreibt dabei die veränderte Löslichkeit des Tensids in Wasser bei Temperaturverschiebungen. Mit zunehmender Temperatur (dies entspricht einem höheren Wechselwirkungsparameter) nimmt die Löslichkeit drastisch ab, bis schließlich die auch experimentell beobachtbare Phasentrennung einsetzt.

In Abbildung 2.7 ist das entsprechende pseudobinäre Phasendiagramm für einen Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$  dargestellt. Die Häufigkeit mit der die einzelnen Komponenten auf dem Gitter vertreten sind, entspricht dabei den Massenbrüchen im realen System.

Wie zu erkennen ist, kann die obere Phasengrenze qualitativ gut wiedergegeben werden. Wie ebenfalls im Experiment beobachtet (vergleiche dazu Abschnitt 3.4), nimmt die Ausdehnung des einphasigen Mikroemulsionsbereiches mit steigendem Ölanteil zu. Als Mikro-

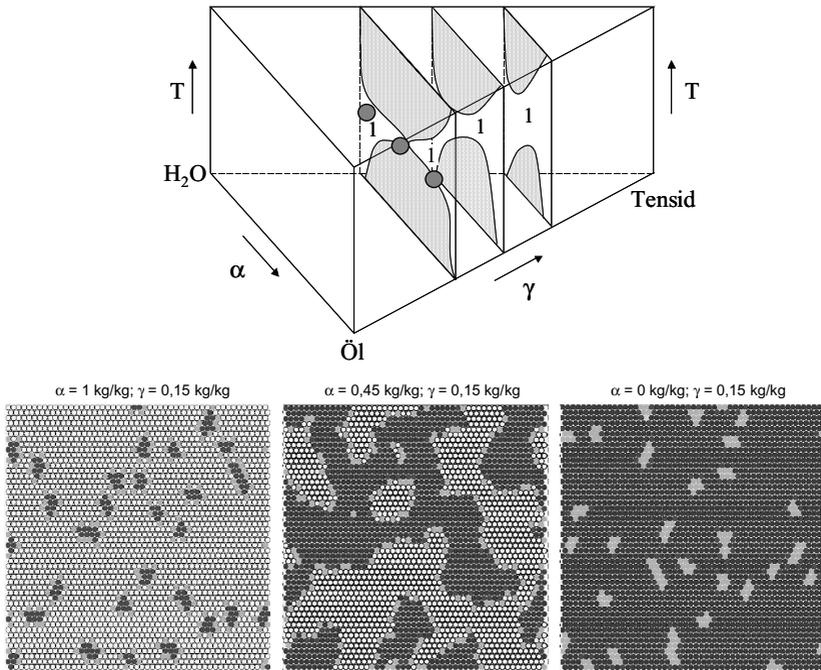
emulsion wurde im Rahmen der Simulationen ein System gewertet, welches ausschließlich von Tensid umhüllte, isoliert vorliegende Wasserdomänen zeigt (siehe „Snapshots“ in Abb. 2.7). Das Auftreten von großen Wasser- und Tensidaggregaten wiederum wurde als Anzeichen für eine Phasenseparation gewertet, was einer zunehmenden Ausdehnung der direkten Phasengrenze von Öl und Wasser entsprach. Bei höheren Tensidanteilen lässt sich



**Abb. 2.7:** Oben: Simuliertes Phasendiagramm in Abhängigkeit vom Ölteil  $\alpha$  für einen konstanten Tensidanteil  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$  und einen variablen Wechselwirkungsparameter Wasser-Tensid. Unten: „Snapshots“ zu ausgewählten Punkten im Phasendiagramm.

auch das Auftreten von bikontinuierlichen Strukturen bei abnehmendem Ölteil beobachten. In Abbildung 2.8 sind beispielhaft entsprechende „Snapshots“ dargestellt, die einen kompletten Schnitt durch das Phasendiagramm zeigen.

Neben der Untersuchung des Phasenverhaltens des ternären Systems erlaubt das Modell auch eine qualitative Aussage zur Entwicklung der Tropfen- bzw. Aggregatdurchmesser.



**Abb. 2.8:** Oben: Schematisches Phasenprisma für eine ternäres Wasser/Öl/Tensid System. Unten: „Snapshots“ zu ausgewählten Punkten im Phasendiagramm entlang eines Schnittes bei konstanten Wechselwirkungsparametern und einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ .

In Abbildung 2.9 sind die Tropfen- bzw. Aggregatdurchmesser als Funktion des Ölanteils  $\alpha$  für zwei unterschiedliche Tensidanteile  $\gamma$  aufgetragen. Als Tropfendurchmesser werden in diesem Zusammenhang die Durchmesser der Wasserkerne bezeichnet, die teilweise über kontinuierliche Tensidstrukturen in größere Aggregate eingebunden sind (siehe „Snapshots“ in Abb. 2.7). Bei abnehmendem Ölanteil  $\alpha$  ist für die Tropfendurchmesser eine leichte Zunahme feststellbar, wohingegen die Aggregatdurchmesser abnehmen. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, dass die frei gewählten Wechselwirkungsparameter die Bildung größerer Tensidaggregate bei geringen Wasseranteilen gegenüber der Bildung einzelner Mizellen begünstigen. Die Entwicklung der Tropfendurchmesser hingegen stimmt qualitativ mit den experimentell ermittelten Daten überein. Auch die Zunahme der Breite der Anzahldichteverteilung des Tropfendurchmessers bei abnehmendem Ölanteil entspricht qualitativ den experimentellen Ergebnissen (siehe Abb. 2.10).

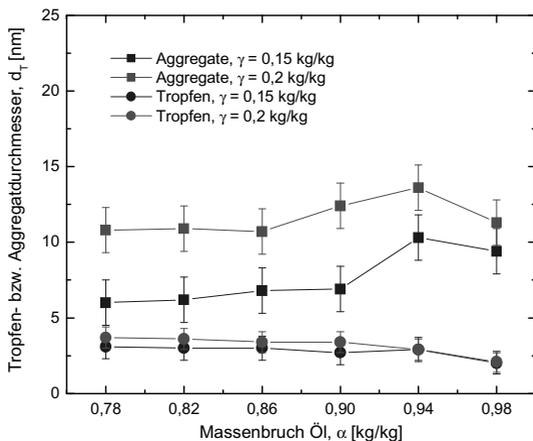


Abb. 2.9: Mithilfe von MC-Simulationen berechneter Tropfen- bzw. Aggregatdurchmesser  $d_T$  als Funktion des Ölanteils  $\alpha$  für zwei verschiedene Tensidanteile  $\gamma$ .

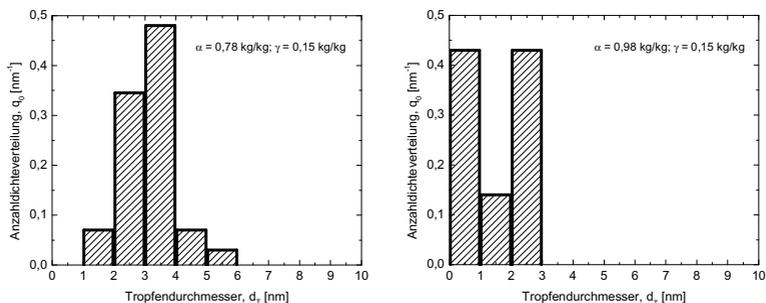


Abb. 2.10: Mithilfe von MC-Simulationen berechnete Anzahldichtevertellung der Tropfengröße der Mikroemulsionen für zwei beispielhaft ausgewählte Ölanteile  $\alpha$  bei einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg.

Diese ausgewählten Resultate zeigen bereits, dass MC-Simulationen eine gute Möglichkeit bieten das Phasenverhalten und die Strukturen von Mikroemulsionen abzubilden.

Das vorgestellte Monte-Carlo-Modell kann durch eine Erhöhung des Komplexitätsgrades aber auch weiter optimiert werden. Neben der Einführung von realistischen und temperaturabhängigen Wechselwirkungsparametern, die die tatsächlichen Verhältnisse wiedergeben, kann auch eine Anpassung der Verteilung des Ethoxylierungsgrades, entsprechend den experimentell ermittelten Daten (siehe Abschnitt 3.2), vorgenommen werden. Da, wie in Abschnitt 3.5 gezeigt wird, die Zugabe von Reaktanden einen großen Einfluss auf das Phasenverhalten hat, ist die Berücksichtigung von gelösten Edukten ein weiterer Punkt, der

die Leistungsfähigkeit des Modells stark erhöhen würde. Außerdem sollte eine Verfeinerung der Gitterdiskretisierung sowie die Einführung von Teilchenbewegungen mit größeren Freiheitsgraden eine Verbesserung bringen. In jedem Fall sollte geprüft werden, inwieweit eine Erweiterung des Modells von 2-D auf 3-D Einfluss auf die Simulationsergebnisse hat und somit erforderlich ist.

Die genannten Vorschläge lassen sich prinzipiell in das vorhandene Modell implementieren, und sollten dann neben qualitativen auch quantitative Aussagen zum Phasenverhalten von ternären bzw. quaternären Mikroemulsionssystemen zulassen.

## 2.2 Fällungsreaktionen und Partikelbildung

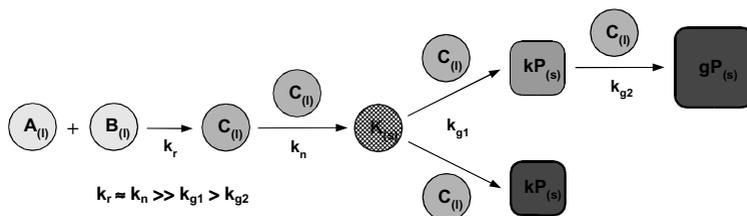
Im folgenden Abschnitt sollen die Grundlagen zum Verständnis und zur theoretischen Beschreibung von relevanten thermodynamischen Zusammenhängen und kinetischen Gesetzmäßigkeiten vorgestellt und diskutiert werden. Diese bilden die Basis für eine Zeitskalenanalyse, die den Fällungsprozess in der Bulkphase analysiert und mit der Partikelfällung in Mikroemulsionstropfen vergleicht.

Ein vereinfachtes Populationsbilanzmodell zur Beschreibung der Feststoffbildung während eines Batch-Experiments soll schließlich verdeutlichen, welche finale Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung unter idealen Bedingungen theoretisch in einem ideal durchmischten Rührkesselreaktor erreicht werden kann.

Fällungsprozesse zur gezielten Feststoffbildung werden sowohl in der chemischen als auch in der pharmazeutischen Industrie in großem Maßstab betrieben. So lassen sich auf diese Weise Produkte mit exakt definierten Eigenschaftsprofilen, wie z.B. Pigmente, pharmazeutische Wirkstoffe, katalytische aktive Partikel oder auch nanoskalige Füllmaterialien herstellen. Außerdem leisten Fällungsprozesse auch einen wichtigen Beitrag bei der Wiedergewinnung von Wertstoffen aus Prozessströmen und bei der Reinigung und Aufbereitung von kontaminierten Abwässern [19,57,58].

### 2.2.1 Thermodynamische Triebkraft und kinetische Phänomene

Bei Fällungsreaktionen wird die für die Bildung von Feststoffpartikeln notwendige Übersättigung in der Flüssigphase durch eine irreversible Reaktion zweier gut löslicher Edukte zu einem, im verwendeten Lösungsmittel, kaum löslichen Produkt erzeugt. Im Gegensatz zur Kristallisation, die bei verhältnismäßig niedrigen Übersättigungen durchgeführt wird, können bei der Fällung relativ hohe Übersättigungen in einer sehr kurzen Zeitspanne er-



**Abb. 2.11:** Schema der ablaufenden konsekutiv, kompetitiven Vorgänge bei der Partikelbildung durch Fällungsreaktionen mit den Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion  $k_r$ , Keimbildung  $k_n$  und Partikelwachstum  $k_g$ . Niedrige Übersättigungen fördern die Bildung großer Partikel (gP) aus den Keimen (K), während es bei hohen Übersättigungen bevorzugt zur Bildung kleiner Partikel (kP) kommt.

zielt werden, die dann wiederum zu einer stark beschleunigten Keimbildung und Partikelwachstum führen (weitere Folgeprozesse wie z.B. Agglomeration und Bruch sollen hier nicht näher betrachtet werden).

Bei der Fällung von Partikeln in den Tropfen einer Mikroemulsion ist diesem konsekutiv, kompetitiven Vorgang (siehe Abb. 2.11) noch der Tropfenaustausch vorgelagert, der entscheidend auf die Partikelbildung einwirkt (siehe Abschnitt 1.2). Zur Beschreibung der genannten Prozesse wird mangels geeigneter Alternativen auf Ansätze zurückgegriffen, die üblicherweise für die Bulkphase gelten bzw. genutzt werden und in der nanostrukturierten Mikroemulsionsumgebung nur unter Vorbehalt gültig sind [36].

### ***Übersättigung – Thermodynamische Triebkraft der Fällungsreaktion***

Für die Feststoffbildung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck lässt sich die thermodynamische Triebkraft, für den Übergang einer auszufällenden Substanz von der flüssigen (Lösung) in die feste Phase (Partikel), allgemein als Differenz des chemischen Potentials  $\mu_i$  ausdrücken:

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,(l)} - \mu_{i,(s)}. \quad (2.7)$$

Bei Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts, d.h.  $\Delta\mu_i = 0$ , entspricht das chemische Potential in der Feststoffphase  $\mu_{i,(s)}$  dem chemischen Potential im Gleichgewichtszustand in der Flüssigphase  $\mu_{i,(l)}^*$  und Gleichung (2.7) lässt sich dann schreiben als:

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,(l)} - \mu_{i,(l)}^*. \quad (2.8)$$

Für eine beliebige Komponente  $i$  in der Flüssigphase ist das chemische Potential wiederum wie folgt definiert:

$$\mu_i = \mu_{i,0} + R \cdot T \cdot \ln a_i, \quad (2.9)$$

hierbei wird die Aktivität der Komponente  $i$  in der Flüssigphase mit  $a_i$  bezeichnet. Die Kombination von Gleichung (2.8) und (2.9) ergibt dann nachstehende Bestimmungsgleichung für die Potentialdifferenz zwischen Feststoff- und Flüssigphase:

$$\Delta\mu_i = R \cdot T \cdot \ln \frac{a_i}{a_i^*}, \quad (2.10)$$

wobei der Quotient der Aktivitäten  $a_i$  ( $a_i^*$  Aktivität im Gleichgewichtszustand) die eigentliche Triebkraft darstellt und als Übersättigung  $S_a$  der Lösung bezeichnet wird. Diese stellt ein dimensionsloses Maß für die Abweichung des Systems vom Gleichgewichtszustand dar und hat einen Wert von  $S_a \geq 1$ .

$$S_a = \frac{a_i}{a_i^*} \quad (2.11)$$

Die Verwendung von Aktivitäten anstelle von Konzentrationen, zur Berücksichtigung von Nichtidealitäten, empfiehlt sich insbesondere bei schwerlöslichen Stoffsystemen mit hohen Übersättigungen [59], wie sie typischerweise bei Fällungsreaktionen vorliegen.

Alternativ kann die Übersättigung in einem System auch über die molaren Konzentrationen  $c_i$  und die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  ausgedrückt werden:

$$S_a = \frac{\gamma_i \cdot c_i}{\gamma_i^* \cdot c_i^*} = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} \cdot S_c \quad (2.12)$$

Die bisher aufgeführten Gleichungen gelten allerdings nur unter der Einschränkung, dass es sich bei der aus der Lösung auszukristallisierenden Substanz um Moleküle und nicht um dissoziierte Elektrolyte (z.B. Salzverbindungen) handelt.

Bei Fällungsreaktionen liegt die betrachtete Komponente aber fast immer in Form von dissoziierten Anionen und Kationen vor, sodass die Übersättigung mithilfe der Ionenkonzentrationen in der Elektrolytlösung gebildet werden muss:

$$S_a = \gamma_{\pm} \cdot \sqrt{\frac{c_A^+ \cdot c_B^-}{K_{SP}}} \quad (2.13)$$

In Gleichung (2.13) ist  $\gamma_{\pm}$  der mittlere Aktivitätskoeffizient, der sich aus den Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Ionenspezies zusammensetzt [60], und  $K_{SP}$  ist das auf die Aktivitäten im Gleichgewicht bezogene thermodynamische Löslichkeitsprodukt:

$$K_{SP} = a_A^{+*} \cdot a_B^{-*} = \gamma_{\pm}^* c_A^{+*} \cdot \gamma_{\pm}^* c_B^{-*} \quad (2.14)$$

Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in einer Elektrolytlösung können verschiedene theoretische oder halbempirische Ansätze genutzt werden. Abhängig von der Anzahl der vorliegenden Anionen und Kationen sowie deren Konzentration bzw. der Ionenstärke  $I$  in der Lösung, gelten allerdings gewisse Einschränkungen. Eine ausführliche Übersicht der gebräuchlichsten Methoden und ihrer Gültigkeitsbereiche findet sich in der Literatur [57,61]. Bei Mehrkomponentensystemen, die typischerweise bei Fällungsreaktionen auftreten, und einer Ionenstärke von  $I \leq 6 \text{ kmol} / \text{m}^3$  kann der Aktivitätskoeffizient mit einer von Bromley [62] eingeführten Beziehung berechnet werden:

$$\log \gamma_{\pm, M_1 X_1} = -\frac{0,511 \cdot |z_{M_1} z_{X_1}| \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{|z_{M_1} z_{X_1}|}{|z_{M_1}| + |z_{X_1}|} \cdot \left[ \frac{F_1}{|z_{M_1}|} + \frac{F_2}{|z_{X_1}|} \right] \quad (2.15)$$

Dabei wird der mittlere Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{\pm, M_1 X_1}$  einer Spezies  $M_1 X_1$  aus den Proportionalitätsfaktoren  $\dot{B}_1$  der binären Ionengemische berechnet.

In Gleichung (2.15) tritt neben der Ladungszahl  $z_i$  und der bereits eingeführten Ionenstärke  $I$  die Funktion  $F$  auf, die die Wechselwirkungen zwischen den betrachteten Ionen  $M_1$  und  $X_1$  sowie anderen in der Lösung vorhandenen Ionenspezies erfasst und wie folgt definiert ist:

$$F_1 = \sum_{m=1}^j \dot{B}_{M_1 X_m} \cdot (\bar{Z}_{M_1 X_m})^2 \cdot c_{X_m} \quad F_2 = \sum_{k=1}^i \dot{B}_{M_k X_1} \cdot (\bar{Z}_{M_k X_1})^2 \cdot c_{M_k} \quad (2.16)$$

Die beiden Funktionen setzen sich wiederum aus der vorliegenden Ionenkonzentration  $c_i$ , der gemittelten Ladungszahl  $\bar{Z}$

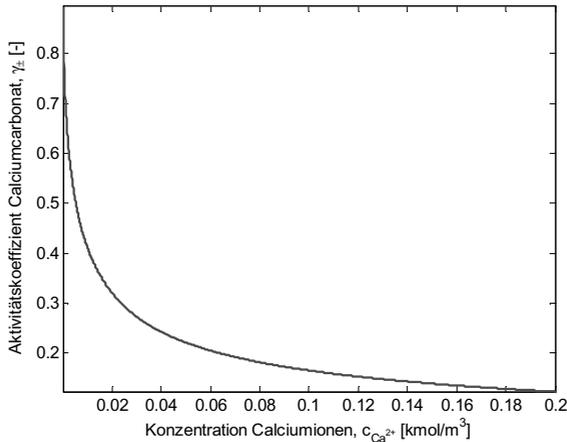
$$\bar{Z}_{M_k X_m} = \frac{1}{2} \cdot \left[ |z_{M_k}| + |z_{X_m}| \right], \quad (2.17)$$

und den folgenden Proportionalitätsfaktoren für die binären Ionengemische zusammen:

$$\dot{B}_{M_k X_m} = \frac{(0,06 + 0,6 \cdot B_{1, M_k X_m}) \cdot |z_{M_k} z_{X_m}|}{\left( 1 + \frac{1,5 \cdot I}{|z_{M_k} z_{X_m}|} \right)^2} + B_{1, M_k X_m} \quad (2.18)$$

$$B_{1, M_k X_m} = B_{1, M_k}^+ + B_{1, X_m}^- + \delta_{1, M_k}^+ \cdot \delta_{1, X_m}^- \quad (2.19)$$

Die Konstanten  $B_{i, M}^+$ ,  $B_{i, X}^-$ ,  $\delta_{i, M}^+$ ,  $\delta_{i, X}^-$  berücksichtigen die Beiträge der einzelnen Ionen und können der Literatur entnommen werden [62].



**Abb. 2.12:** Mittlerer Aktivitätskoeffizient von gelöstem Calciumcarbonat als Funktion der Calciumionenkonzentration nach Bromley [62].

In Abbildung 2.12 ist beispielhaft der mittlere Aktivitätskoeffizient von gelöstem Calciumcarbonat für die Fällung aus Natriumcarbonat und Calciumchlorid, nach dem oben vorgestellten Mehrkomponentenmodell von Bromley [62], als Funktion der Calciumionenkonzentration in der Lösung dargestellt.

Es zeigt sich, dass in den für Fällungsreaktionen relevanten Konzentrationsbereichen ( $c_0 \geq 0,01 \text{ kmol/m}^3$ ) der Aktivitätskoeffizient für Calciumcarbonat nach diesem Modell deutlich kleiner als 1 ist und zur Berechnung der vorliegenden Übersättigung im System in jedem Fall herangezogen werden sollte. Wird die Übersättigung stattdessen nur mithilfe der Konzentrationen ermittelt, dies entspricht einem Aktivitätskoeffizienten von  $\gamma_{\pm} = 1$  in Gleichung (2.13), führt dies zu Werten, die um mehr als eine Zehnerpotenz höher liegen können. Im Resultat würde man von einer viel zu großen Triebkraft für Keimbildung und Wachstum ausgehen. Berücksichtigt man weiterhin eventuell vorhandene Dissoziationsgleichgewichte, kann der Detaillierungsgrad des Modells noch weiter erhöht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aber darauf verzichtet.

### ***Keimbildung***

Liegt ein übersättigtes System vor, so kommt es zur Bildung von ersten Partikelkeimen in der Lösung, die anschließend, falls sie thermodynamisch stabil sind, bis zum Erreichen der Löslichkeitsgrenze wachsen. Betrachtet man nur die primäre Keimbildung, bei der Keime in Abwesenheit arteigener Partikel oder Partikelfragmente entstehen, so ist der vorliegende Keimbildungsmechanismus einerseits von der absoluten Höhe der Übersättigung und andererseits vom Vorhandensein von andersartigen Partikeln abhängig.

Bei hohen Übersättigungen, nach Durchquerung des sogenannten metastabilen Bereiches und in Abwesenheit von Fremdpartikeln, dominiert die primäre homogene Keimbildung, die überwiegend die Bildung von kleinen Partikeln hervorruft. Dabei führen zufällige Fluktuationen auf der molekularen Größenskala zur Kollision und Zusammenlagerung von Ionen bzw. Molekülen und somit zur Bildung von ersten Keimen aus der homogenen Lösung heraus [63]. Die primäre heterogene Keimbildung dagegen benötigt die Anwesenheit von Fremdpartikeln, die den Keimbildungsprozess schon bei deutlich niedrigeren Übersättigungen initiieren können.

Bei der sekundären Keimbildung entstehen Partikelkeime durch Abrieb und Bruch von bereits gebildeten arteigenen Kristallen oder aber an deren Oberfläche [64]. Die beiden letztgenannten Mechanismen sollen hier aber nicht weiter betrachtet werden, da sie bei der Partikelbildung in Mikroemulsionen aufgrund der schützenden und stabilisierenden Tensidhülle der Tropfen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Für die primäre homogene Keimbildung kann die Keimbildungsrate  $B_{hom,a}$ , unter der Annahme einer kugelförmigen Partikelgeometrie, aus der klassischen Keimbildungstheorie für die Bildung von Wassertropfen in einer übersättigten Dampfphase [64-66] abgeleitet werden.

$$B_{hom,a} = 1.5 \cdot D_{AB} (a^* S_a N_A)^{7/3} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{sl}}{k_B T}} \cdot \frac{1}{c_C N_A} \cdot \exp\left[-\frac{16\pi}{3} \cdot \left(\frac{\gamma_{sl}}{k_B T}\right)^3 \cdot \left(\frac{1}{c_C N_A}\right)^2 \cdot \frac{1}{(\nu \ln S_a)^2}\right] \quad (2.20)$$

Wie in Gleichung (2.20) zu sehen ist, kann die Keimbildungsgeschwindigkeit in diesem Fall aus Größen und Stoffdaten berechnet werden, die einfach zugänglich bzw. bekannt sind (z.B. Konzentrationen/Aktivitäten, Diffusionskoeffizienten, molare Feststoffdichten). Die ebenfalls benötigte Grenzflächenspannung  $\gamma_{sl}$  zwischen Feststoffpartikel und wässriger Lösung kann durch folgende, von Mersmann eingeführte Gleichung [67] berechnet werden:

$$\gamma_{sl} = K \cdot k_B T \cdot (c_C N_A)^{2/3} \cdot \ln \frac{c_C}{c^*} \quad (2.21)$$

Die in Gleichung (2.21) auftretende Konstante  $K$  ist hierbei nicht stoffspezifisch und kann zwei unterschiedliche Werte annehmen (0,33 und 0,414), die nach Mersmann [68] beide ein plausibles Ergebnis liefern und verschiedene experimentell bestimmte Daten gleichermaßen gut wiedergeben.

Für die Grenzflächenspannung zwischen festem Calciumcarbonat und Wasser gibt es auch zahlreiche experimentell ermittelte Werte, die teilweise sehr stark voneinander abweichen [68-70]. Die nach Gleichung (2.21) berechneten Werte ( $\gamma_{sl} = 0,107$  bzw.  $0,134$  J/m<sup>2</sup> für CaCO<sub>3</sub>) liegen dabei am unteren Ende des Spektrums, wobei niedrige Werte für die Grenzflächenspannung zu deutlich niedrigeren Keimbildungsraten führen (siehe Gl. (2.20)).

Ist die Grenzflächenspannung bekannt, so kann für ein System mit gegebener Übersättigung ein kritischer Partikelkeimdurchmesser  $L_{crit}$  berechnet werden. Partikelkeime, die diese kritische Größe nicht erreichen, sind thermodynamisch betrachtet instabil und lösen sich nach gewisser Zeit wieder auf. Die Gleichung zur Bestimmung der kritischen Keimgröße leitet sich aus einer Betrachtung der freien Enthalpie  $\Delta G$  (Gibbs-Energie) des Keimbildungsprozesses ab. Diese wiederum setzt sich aus dem Anteil  $\Delta G_V$ , der bei der Bildung der Feststoffphase frei wird, und dem Anteil  $\Delta G_A$ , der zur Bildung der neuen Phasengrenzfläche aufgebracht werden muss, zusammen [64]. Unter der Annahme, dass sich kugelförmige Partikel bilden, lässt sich die kritische Keimgröße wie folgt berechnen:

$$L_{crit} = \frac{4 \cdot \gamma_{sl} \cdot M}{\rho_s \cdot RT \cdot \ln S_a} \quad (2.22)$$

Gleichung (2.22) macht deutlich, dass sich die kritische Keimgröße umgekehrt proportional zur Übersättigung im System verhält. Bei hohen Übersättigungen und niedrigen Grenzflächenspannungen können somit deutlich kleinere stabile Partikelkeime erzeugt werden. Allgemein lässt sich die Keimbildungsgeschwindigkeit für die verschiedenen Mechanismen durch nachfolgende allgemeine Formel darstellen:

$$B = A \cdot \exp\left(\frac{B_0}{\ln^D S}\right), \quad (2.23)$$

wobei die Faktoren  $A$ ,  $B_0$  und der Exponent  $D$  von der Art der Keimbildung (homogen, heterogen oder sekundär) abhängen und für verschiedene Konstellationen in der Literatur [59] aufgelistet sind. Da bei der Partikelfällung in der Bulkphase meist mehrere Mechanismen ineinander greifen, wird häufig der Einfachheit halber ein formalkinetischer Potenzansatz benutzt, da dieser an experimentelle Daten leicht angepasst werden kann.

Für die Partikelfällung in Mikroemulsionen kann heterogene oder sekundäre Keimbildung weitgehend ausgeschlossen werden, da die nanostrukturierte Mikroemulsion beispielsweise den Kontakt mit artfremder oder arteigener Oberfläche durch die Kapselung des Reaktionsvolumens mit einer Tensidschicht wirkungsvoll verhindert. Außerdem begünstigen die bei Fällungsreaktionen typischerweise vorliegenden hohen Übersättigungen die Bildung von Keimen durch primäre homogene Keimbildung. Die Verwendung von Gleichung (2.20) zur Berechnung der Keimbildungsrate unter idealisierten Bedingungen sollte, insbesondere für die Fällung in Mikroemulsionen, vorerst akzeptable Ergebnisse liefern. Die in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte Zeitskalenanalyse zeigt jedoch, dass die Keimbildung durch den Tropfenaustausch in Mikroemulsionen verlangsamt stattfindet und Gleichung (2.20) einer Korrektur für die Nutzung in Mikroemulsionssystemen bedarf.

### ***Partikelwachstum***

Mit den ersten stabilen Partikelkeimen in der Lösung setzt augenblicklich der Wachstumsprozess ein. Dabei laufen Wachstum und Keimbildung zunächst parallel und kompetitiv ab, bis eine kritische Übersättigung unterschritten wird und eine weitere Konzentrationsabnahme des gelösten Produkts, bis hin zur Löslichkeitsgrenze, hauptsächlich durch Wachstum und kaum noch durch Keimbildung erfolgt.

Prinzipiell lässt sich der Wachstumsprozess in zwei Teilschritte unterteilen, die in ihrer Gesamtheit zu einer Größenzunahme der gebildeten Keime und Partikel führen. Die Ge-

schwindigkeit des Gesamtprozesses wird dabei immer durch den langsamsten der beiden Teilschritte bestimmt.

Bei niedrigen Übersättigungen ist der Wachstumsprozess durch die Integration von Ionen bzw. Molekülen in das Kristallgitter limitiert (einbaukontrolliertes Wachstum) und benötigt aus energetischen Gründen auf Seiten des Kristalls Fehlstellen oder Stufen.

Die bei Fällungsreaktionen vorliegenden hohen Übersättigungen führen hingegen zu einer größtenteils durch die Diffusion der gelösten Ionen zur Partikeloberfläche kontrollierten Wachstumsrate (diffusionskontrolliertes Wachstum) [19,71,72]. Dabei lassen sich nach Mullin [73] prinzipiell die folgenden Schritte unterscheiden:

- Diffusion der gelösten Ionen durch die Diffusionsschicht,
- Diffusion der gelösten Ionen durch die Adsorptionsschicht,
- Oberflächendiffusion, Immobilisierung des Ions an der Partikeloberfläche,
- Einbau der Ionen in das Kristallgitter,
- entgegengesetzte Diffusion des frei gewordenen Wassers durch die Adsorptionsschicht,
- entgegengesetzte Diffusion des frei gewordenen Wassers durch die Diffusionsschicht.

Eine zweckmäßigere, weil vereinfachte Unterteilung sieht den Partikelwachstumsprozess untergliedert in einen Diffusionsanteil, der den Weg der Ionen aus der Flüssigphase an die Partikeloberfläche beschreibt und einen Anteil, der den Einbau der Ionen in das Kristallgitter des Partikels erfasst.

Die Wachstumsrate  $G = dL/dt$  für ein kugelförmiges Partikel lässt sich allgemein aus der Massenzunahme eines Partikels mit der Partikeloberfläche  $A_p$  herleiten:

$$J = \frac{1}{A_p} \cdot \frac{dm}{dt}. \quad (2.24)$$

Durch die Einführung von Formfaktoren für das Partikelvolumen  $\beta_F = V_p/L^3$  und die Partikeloberfläche  $\alpha_F = A_p/L^2$  lässt sich die Massenstromdichte  $J$  wie folgt umschreiben:

$$J = 3 \cdot \frac{\beta_F}{\alpha_F} \cdot \rho \cdot G. \quad (2.25)$$

Das Partikelwachstum kann jedoch nur stattfinden, wenn aufgrund eines Konzentrationsgradienten in der Lösung ein Stoffstrom mit der Massenstromdichte  $J$  und dem Stoffübergangskoeffizienten  $k_d$  auf die Partikeloberfläche gerichtet ist.

$$J = k_d \cdot (\rho - \rho^s)^g \quad (2.26)$$

Kombiniert man nun Gleichung (2.25) mit (2.26) und führt für die Dichte  $\rho$  die Beziehung  $\rho = c \cdot M$  ein, so ergibt sich für die Wachstumsgeschwindigkeit, unter der Annahme dass

rein diffusionskontrolliertes Wachstum vorliegt und somit der Exponent den Wert  $g = 1$  annimmt, folgender Ausdruck:

$$G = \frac{\alpha_F}{3\beta_F} \cdot \frac{k_d \cdot M}{\rho_s} \cdot (c - c^*) \quad (2.27)$$

Der Quotient aus den beiden Formfaktoren ergibt sich schließlich zu  $\alpha_F / 3\beta_F = 2$  und der Stoffübergangskoeffizient kann aus der Sherwood-Zahl  $Sh$  und dem binären Diffusionskoeffizienten  $D_{AB}$  ermittelt werden:  $k_d = Sh \cdot (D_{AB} / L)$ . Aus Gleichung (2.27) lässt sich so der allgemein bekannte Ausdruck für die Partikelwachstumsgeschwindigkeit bilden:

$$G = 2 \cdot Sh \cdot \frac{D_{AB} \cdot M}{L \cdot \rho_s} \cdot c^* \cdot (S_c - 1) \quad (2.28)$$

Analog zur Keimbildung lässt sich auch in diesem Fall die Wachstumsgeschwindigkeit auf der Basis von Aktivitäten ausdrücken, die die tatsächlichen Verhältnisse besser wiedergeben:

$$G = 2 \cdot Sh \cdot \frac{D_{AB} \cdot M}{L \cdot \rho_s} \cdot a^* \cdot (S_a - 1) \quad (2.29)$$

Auch zur Beschreibung des Wachstumsprozesses werden, aus den bereits genannten Gründen, oft formalkinetische Potenzansätze verwendet. Sogenannte Sekundärprozesse, die ebenfalls zum Wachstum von Partikeln beitragen und meist bei der Fällung in der Bulkphase auftreten, wie z.B. Agglomeration von zuvor gebildeten Keimen oder Oswald-Reifung, sollen hier nicht diskutiert werden.

### 2.2.2 Zeitskalenanalyse des Fällungsprozesses

Die vorgestellten kinetischen Phänomene sollen in diesem Abschnitt als Grundlage für eine Zeitskalenanalyse dienen, die den Fällungsprozess in der Bulkphase untersucht und zusätzlich den Tropfenaustausch als entscheidenden Schritt bei der Partikelfällung in Mikroemulsionen berücksichtigt. Da es sich bei schnellen Fällungsprozessen um Mischungssensitive Reaktionen handelt, müssen darüber hinaus die Güte der Makrovermischung sowie die in diesem Falle besonders wichtige Mikrovermischung quantifiziert werden. Diese Mischungsprozesse spielen bei der Fällung in der Bulkphase eine wichtige Rolle, wenn auf bestimmte Partikeleigenschaften wie Größe und Größenverteilung Wert gelegt wird.

#### *Zeitkonstante für die Reaktion*

Bevor die Feststoffbildung stattfinden kann, muss zuerst über die chemische Reaktion genügend Produkt gebildet werden, welches dann zunächst gelöst vorliegt. Bei klassischen

Fällungsreaktionen handelt es sich meist um Ionenreaktionen, die außerordentlich schnell, und somit näherungsweise instantan, ablaufen. Unter dieser Voraussetzung kann die Geschwindigkeitskonstante der diffusionskontrollierten bimolekularen Reaktion 2. Ordnung  $k_{diff}$  aus der Kombination von Smoluchowski-Gleichung [53] und Stokes-Einstein-Beziehung, analog zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für den Tropfenaustausch, wie folgt berechnet werden:

$$k_{diff} = \left( \frac{4 \cdot R \cdot T}{6 \cdot \eta \cdot r_1} + \frac{4 \cdot R \cdot T}{6 \cdot \eta \cdot r_2} \right) \cdot (r_1 + r_2). \quad (2.30)$$

Für die Radien  $r_1$  und  $r_2$  müssen hier allerdings die Werte für die beteiligten Calcium- bzw. Carbonationen eingesetzt werden. Die Zeitkonstante der chemischen Reaktion  $\tau_{r,diff}$  kann damit durch folgende Gleichung abgeschätzt werden:

$$\tau_{r,diff} = 1 / (c_0 \cdot k_{diff}). \quad (2.31)$$

Bei typischen Anfangskonzentrationen von  $0,1 \text{ mol/l} \leq c_0 \leq 1,0 \text{ mol/l}$  ergibt sich für die Zeitkonstante der chemischen Reaktion nach Gleichung (2.31) ein Wert in der Größenordnung von  $\tau_{r,diff} \approx 1 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ . Wie zu erwarten war, handelt es sich damit um einen sehr schnellen Prozess, der bei der Nutzung konventioneller Rührkesselreaktoren zur Durchführung der Reaktion kaum homogene Konzentrationsverteilungen bis auf die molekulare Ebene zulässt.

### **Zeitkonstante für die Keimbildung**

Sobald die Konzentration des Produktes in der Flüssigphase die kritische Übersättigung erreicht bzw. überschritten hat, setzt primäre homogene Keimbildung ein. Mit der Keimbildungsrate  $B_{hom,a}$  (siehe Gl. (2.20)) und der mittleren Partikelkonzentration in der Bulkphase  $\bar{N}$  kann die Zeitkonstante für den Keimbildungsprozess wie folgt berechnet werden:

$$\tau_n = \bar{N} / B_{hom,a}. \quad (2.32)$$

Die Partikelkonzentration in der Lösung kann nach Baldyga et al. [74] durch nachstehende Gleichung erfasst werden, die die zur Verfügung stehende Stoffmenge mit der finalen Partikelgröße  $d_p$  in Verbindung setzt:

$$\bar{N} = \frac{c_0 \cdot M}{\rho \cdot d_p^3}. \quad (2.33)$$

Für typische Übersättigungen im Bereich von  $S_a = 100$ ,  $S_a = 200$  und  $S_a = 1000$  werden für die Keimbildungsgeschwindigkeit von Calciumcarbonat nach Gleichung (2.20) die Werte  $B_{hom,a} = 5,9 \cdot 10^{19} \text{ 1/(m}^3\text{s)}$ ,  $B_{hom,a} = 1,8 \cdot 10^{23} \text{ 1/(m}^3\text{s)}$  und  $B_{hom,a} = 1,3 \cdot 10^{28} \text{ 1/(m}^3\text{s)}$  berechnet.

Bei erzielbaren Partikelgrößen von 1-10  $\mu\text{m}$  (Bulk) lassen sich für die Zeitkonstante der Keimbildung ebenfalls Werte im Bereich von  $\tau_n \approx 1 \cdot 10^{-10} \text{ s}$  kalkulieren. Somit liegt die Zeitkonstante für die Keimbildung im selben Skalenbereich wie die der chemischen Reaktion.

### ***Zeitkonstante für das Wachstum***

Simultan mit dem Erscheinen der ersten Keime in der Lösung setzt das Partikelwachstum ein. Ist die Wachstumsrate  $G$  bekannt, lässt sich die Zeitkonstante für das Wachstum nach folgender von Baldyga et al. [74] vorgeschlagener Gleichung abschätzen:

$$\tau_g = \left( \frac{\rho_s \cdot G}{M} \cdot \frac{A_p}{V_l} \right)^{-1} \cdot c_s. \quad (2.34)$$

Für die Fällung von Calciumcarbonat in der Bulkphase liegen die Wachstumsraten (siehe Gl. (2.29)) in der Größenordnung von  $G = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ . Nach Gleichung (2.34) kann dann eine Zeitkonstante für das Wachstum im Bereich von  $\tau_g \approx 0,1 \text{ s}$  errechnet werden. Damit ist der Wachstumsprozess deutlich langsamer als chemische Reaktion und Keimbildung.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch, dass bei der Fällung von Calciumcarbonat größtenteils Agglomerationsvorgänge für das Partikelwachstum verantwortlich sind [75]. Diese lassen sich in der Bulkphase nur durch Zugabe von Additiven unterdrücken, sodass die zugrunde gelegte Wachstumsgeschwindigkeit für diffusionskontrolliertes Wachstum einen Idealfall darstellt.

### ***Zeitkonstante für die Mikrovermischung***

Neben den bereits vorgestellten kinetischen Prozessen bei der Partikelbildung in der Bulkphase, spielen natürlich auch die Zeitkonstanten für die Mikro- und für die Makromischung im Reaktor eine große Rolle bei der Partikelfällung. Die im Folgenden vorgestellten Zahlen und Berechnungen gelten für einen Laborrührkessel mit Standardgeometrie und vier innenliegenden Strömungsbrechern. Bei dem Rührer handelt es sich um einen sogenannten Rushton-Rührer, der sehr hohe Leistungseinträge erlaubt.

Die charakteristische Zeitkonstante für die Mikrovermischung im Reaktor  $\tau_E$  entspricht nach Baldyga et al. [76] der Zeitkonstanten  $\tau_E$  für das sogenannte „Engulfment“, die das Bilden von Mikrowirbeln und das damit verbundene Einmischen von dünnen Fluidschichten beschreibt:

$$\tau_E = 17,3 \cdot \left( \frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2}. \quad (2.35)$$

Bei  $\varepsilon$  handelt es sich um die lokale spezifische Energiedissipation (der zeitlich gemittelte örtliche Energieeintrag), die über folgenden Zusammenhang aus der zeitlich gemittelten spezifischen Energiedissipation  $\bar{\varepsilon}$  berechnet werden kann:

$$\varepsilon = \frac{1,2 \cdot \bar{\varepsilon}}{(y - 0,23)^2} \quad (2.36)$$

mit

$$\bar{\varepsilon} = \frac{4 \cdot Ne \cdot N^3 \cdot d_R^5}{\pi \cdot D_R^2 \cdot H} \quad (2.37)$$

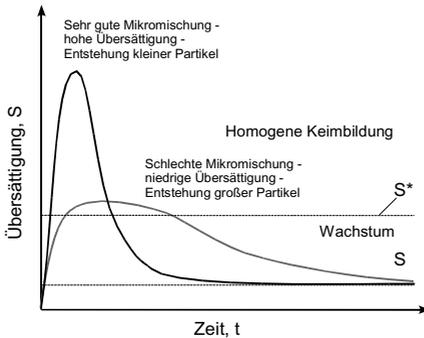
Neben den für die Berechnung notwendigen Reaktor- und Rührerabmessungen, sowie des relativen Radius des Dosierungspunktes  $y$ , muss die Reynoldszahl ( $Re = N \cdot d^2 / \nu$ ) für das untersuchte System bekannt sein. Mithilfe der Reynoldszahl kann dann die Newton-Zahl  $Ne$  aus entsprechenden Diagrammen, in denen  $Re$  über  $Ne$  für den entsprechenden Rührertyp aufgetragen ist, abgelesen werden. Dieser Zusammenhang muss experimentell für jede Reaktor-Rührer-Kombination separat bestimmt werden.

Für Rührerdrehzahlen von  $N = 500\text{-}2000 \text{ min}^{-1}$  und für Standardreaktoren liegt die Zeitkonstante für die Mikrovermischung im Bereich von  $\tau_E \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ .

Interessant ist es darüber hinaus zu klären, auf welcher Längenskala dieser Mischungsprozess abläuft. Die bisher betrachteten kinetischen Phänomene können in guter Näherung im Nanometerbereich angesiedelt werden. Die Mikrovermischung hingegen findet auf der sogenannten Kolmogorov-Längenskala statt. Damit bezeichnet man genau die Wirbelabmessung, bei der die viskosen Kräfte im Fluid die Trägheitskräfte dominieren. Eine feinere Zerteilung und Vermischung der Fluidballen, bis hinunter in den molekularen Bereich, ist dann nur noch über Diffusionsvorgänge möglich. Die charakteristische Kolmogorov-Länge kann dabei wie folgt berechnet werden [20,76,77]:

$$l_K = \left( \frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad (2.38)$$

Bei standardmäßigen Laborrührkesselreaktoren liegt die Kolmogorov-Länge im ein- bis zweistelligen Mikrometerbereich. Es ist bei sehr schnellen Reaktionen somit nahezu unmöglich, die Reaktanden vollständig zu vermischen, bevor die Reaktion in signifikantem Maße einsetzt [78]. Bei der Bulkfällung beschreibt dieses Längenmaß die Größe der Fluidballen, die bei der Vermischung entstehen und für eine emulsionsähnliche Struktur des wässrigen Reaktionsmediums während des Fällungsvorganges verantwortlich sind [20].



**Abb. 2.13:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Güte der Mikrovermischung und der erzielbaren Übersättigung in einem Batchreaktor.

Für die Fällung von kleinen Partikeln in der Bulkphase ist es daher essentiell, mit einem möglichst hohen Energieeintrag die Zeitkonstante für die Mikrovermischung und die Größe der entstehenden Fluidwirbel so klein wie möglich zu halten. Die Mikrovermischung wird bei der Fällung in der Bulkphase als der dominierende Prozess angesehen, der letztlich die erzielbaren Partikeleigenschaften bestimmt [71,79].

Bei kontinuierlichen Fällungsprozessen werden deshalb häufig sogenannte T-Mischer eingesetzt, die ein schnelles Vermischen der beiden Reaktanden erlauben und somit das Erzielen hoher Übersättigungen zulassen, die dann wiederum zur Bildung kleiner Partikel führen (siehe Abb. 2.13). Soll ein möglichst grobkörniges Produkt durch Fällung erzeugt werden, so ist ein Rührkessel zu bevorzugen, der eine schlechte Mikro- bei gleichzeitig guter Makrovermischung gewährleistet [71].

### **Zeitkonstante für die Makrovermischung**

Wie bereits angedeutet, ist neben der Zeitkonstanten für die Mikrovermischung  $\tau_E$  die Zeitkonstante für die Makrovermischung  $\tau_M$  sowohl für die Fällung in der Bulkphase als auch für die Fällung in Mikroemulsionen bedeutsam. Bei der Partikelbildung in Mikroemulsionen ist davon auszugehen, dass diese Zeitkonstante die Bestimmende ist, da sie beschreibt, wie viel Zeit benötigt wird, um ein homogenes Konzentrationsfeld im Reaktor zu etablieren.

Für einen Rührkesselreaktor mit Strömungsbrechern und Rushton-Turbine kann die Zeitkonstante für die Makrovermischung aus der Zirkulationszeit  $\tau_C$  (Zeitspanne, die der Rührer benötigt, um das Reaktorvolumen einmal komplett umzupumpen) berechnet werden [76]:

$$\tau_M = 4 \cdot \tau_C \quad (2.39)$$

mit

$$\tau_C = \frac{0,85}{N} \cdot \left( \frac{D_R}{d_R} \right)^2 \quad (2.40)$$

Für Rührerdrehzahlen von  $N = 500\text{-}2000 \text{ min}^{-1}$  und für Standardlaborreaktoren liegt die Zeitkonstante für die Makrovermischung im Bereich von  $\tau_M \approx 1 \text{ s}$ . Damit ist die Makrovermischung der Mischungsprozess mit der größten Zeitkonstante im betrachteten System.

Die bisher vorgestellten Zeitkonstanten spielen eine entscheidende Rolle bei der Fällung in der Bulkphase. Wie bereits erwähnt, kommt es hier darauf an, durch intensives Mikromischen die Zeitkonstante dieses Prozesses in Richtung der Zeitkonstanten für chemische Reaktion und Keimbildung zu schieben. Nur auf diese Weise lassen sich, ohne Verwendung grenzflächenaktiver Substanzen, kleine Partikel mit enger Partikelgrößenverteilung erzeugen.

### ***Zeitkonstante für den Tropfenaustausch***

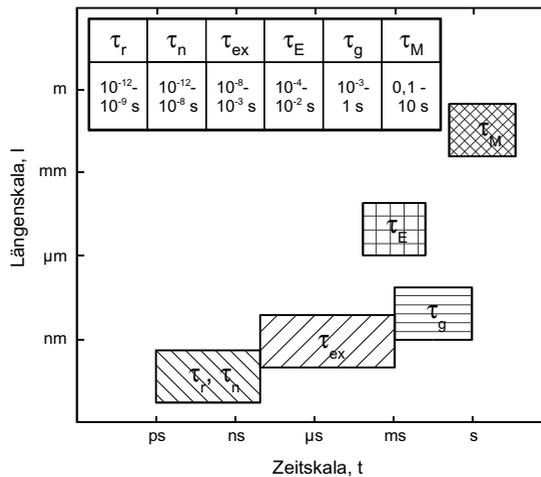
Bei der Partikelfällung in Mikroemulsionen kommt mit dem Tropfenaustausch ein weiterer Prozess hinzu. Erst die Kollision von Mikroemulsionstropfen und das Aufbrechen der schützenden Tensidhülle ermöglichen den Kontakt der Reaktanden, gefolgt von Reaktion, Keimbildung und Partikelwachstum. Ist die Zeitkonstante dieses Prozesses größer als die Zeitkonstanten für chemische Reaktion, Keimbildung und Mikrovermischung, so hat man die Möglichkeit, den sonst sehr schnellen und kaum kontrollierbaren Fällungsprozess deutlich zu verlangsamen.

Mit der in Abschnitt 2.1.1 eingeführten Geschwindigkeitskonstante für den Tropfenaustausch  $k_{diff}$  (siehe Gl. (2.6)) lässt sich, analog zur Zeitkonstanten für die chemische Reaktion, eine Gleichung für die Zeitkonstante des Tropfenaustauschs  $\tau_{ex,diff}$  bilden [52,54]:

$$\tau_{ex,diff} = 1/(c_{drop} k_{diff}). \quad (2.41)$$

Mit der molaren Tropfenkonzentration  $c_{drop}$ , die bei Mikroemulsionen in der Größenordnung von  $c_{drop} \approx 0,001 \text{ mol/l}$  liegt, lässt sich für den rein diffusionskontrollierten Tropfenaustausch eine Zeitkonstante von  $\tau_{ex,diff} \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  berechnen. Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 diskutiert, handelt es sich hierbei um einen theoretischen Minimalwert, da nicht jede Tropfenkollision auch zu einem erfolgreichen Austauschprozess der Reaktanden führt.

Abbildung 2.14 zeigt, dass selbst bei Annahme der kleinstmöglichen Zeitkonstante für den Tropfenaustausch dieser Prozess deutlich langsamer abläuft als die chemische Reaktion und Keimbildung. Die Nutzung von Mikroemulsionen als Reaktionsmedium bietet somit neben der Einstellung der Tropfengröße und der Konzentrationen der Reaktanden in den Tropfen als weitere Steuerungsmöglichkeit die gezielte Variation der Geschwindigkeitskonstanten des Tropfenaustausches. Der Tropfenaustausch ist der chemischen Reaktion und der Keimbildung vorgeschaltet und führt so zu einer effektiven Verlangsamung dieser Prozesse um mehrere Zehnerpotenzen entlang der Zeitskala (siehe Abb. 2.14). Dies führt bei der Fällung von Partikeln in einer Mikroemulsion dazu, dass die Mikrovermischung hier, im Gegensatz zur Fällung in der Bulkphase, eine untergeordnete Rolle spielt. So konnten Fäl-



**Abb. 2.14:** Gegenüberstellung der relevanten Prozesskonstanten bei der Fällung von Partikeln in der Bulkphase und des Tropfenaustauschprozesses in einer Mikroemulsion entlang der typischen Zeit- und Längenskalen.

lungversuche in Mikroemulsionen für verschiedene Stoffsysteme zeigen, dass eine signifikante Änderung der Rührintensität und somit der Güte der Mikrovermischung nur marginale Auswirkungen auf die erreichbare Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung hat [80,81]. Es ist also davon auszugehen, dass bei der Partikelsynthese in Mikroemulsionen nur eine optimale Makrovermischung erreicht werden muss, um engverteilte nanoskalige Partikel zu erzeugen.

### 2.2.3 Populationsdynamisches Modell zur Beschreibung der Partikelbildung

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten kinetischen Phänomene bei der Partikelbildung durch Fällungsreaktionen werden im Folgenden als Grundlage für ein vereinfachtes Populationsbilanzmodell dienen. Es soll gezeigt werden, welche Partikelgrößen theoretisch in der Bulkphase erreichbar sind, wenn es möglich wäre, das System ideal, d.h. bis in den molekularen Bereich hinein, zu vermischen und Vorgänge wie Agglomeration und Bruch keine Rolle spielen.

Die experimentellen Ergebnisse der Fällungsversuch zu Calciumcarbonat in der Bulkphase (Kapitel 4) und in Mikroemulsionen (Kapital 5) sollen dann vor diesem Hintergrund analysiert und diskutiert werden.

Populationsbilanzen erlauben das Bilanzieren einer beliebigen verteilten Eigenschaft eines betrachteten Systems. Dabei kann es sich sowohl um Altersverteilungen bei biologischen Zellkulturen oder aber um klassische verfahrenstechnische Fragestellung wie die Größenverteilung von Blasen, Tropfen oder Feststoffpartikeln in einem Reaktor handeln. Speziell für die letztgenannten Punkte wurde von Hulburt und Katz [82] das Konzept der Populationsbilanzen entwickelt und eingeführt.

Der Gesamtzustand des dispersen Systems wird dabei durch die interessierende Eigenschaft (Eigenschaftskordinate) der einzelnen Partikel innerhalb der dispersen Phase beschrieben. Sämtliche Individuen, in diesem Fall Feststoffpartikel, der partikulären Phase bilden in ihrer Gesamtheit eine Population, die wiederum mathematisch über eine Verteilungsfunktion beschrieben werden kann. Die Bilanzierung erfolgt schließlich entlang der sogenannten Eigenschaftskordinate, die auch als interne Koordinate bezeichnet wird. Der gesamte, das System beschreibende, Eigenschaftsraum wird dann mit den drei Raumkoordinaten, die als externe Koordinaten bezeichnet werden, gebildet. Je nachdem, wie viele Eigenschaften betrachtet werden, kann so leicht ein komplexes mehrdimensionales System entstehen, welches besondere Herausforderungen an die verfügbaren numerischen Lösungsverfahren stellt. Betrachtet man beispielsweise die Partikelbildung in Mikroemulsionen, so kommen mindestens vier interne Eigenschaftskordinaten (Konzentration der Reaktanden A und B, Partikelgröße, Partikelzahl etc.) zusammen [83].

Eine allgemeingültige Formulierung der Populationsbilanz, aufgestellt für die Partikelanzahl pro erweitertem Volumen  $\eta$ , lautet wie folgt:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z_k} \cdot (\eta \cdot v_k) + \sigma. \quad (2.42)$$

Dabei setzt sich die Quelldichte  $\sigma$  aus einem Anteil für das Entstehen (engl.: birth) neuer Partikel und einem Anteil für das Verschwinden (engl.: death) vorhandener Partikel im betrachteten Volumen zusammen. Des Weiteren tauchen der erweiterte Geschwindigkeitsvektor  $v_k$  und der erweiterte Ortsvektor  $z_k$  in der Populationsbilanz auf.

Bei Gleichung (2.42) handelt es sich um eine partielle Integrodifferentialgleichung, die zur Lösung entlang der Eigenschaftskordinate darüber hinaus diskretisiert werden muss.

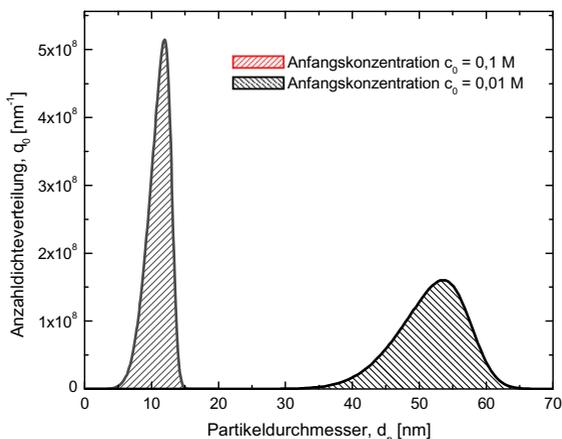
Geht man nun von einem ideal durchmischtem Volumen aus, d.h. es müssen keine Gradienten entlang der externen Raumkoordinaten berücksichtigt werden, dann vereinfacht sich Gleichung (2.42) und für die Anzahldichteverteilung  $n$  lässt sich nachfolgender Ausdruck anschreiben:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial L} \cdot (n \cdot G(L)) + \sigma. \quad (2.43)$$

Hier tritt wieder die aus Gleichung (2.29) bekannte Partikelwachstumsgeschwindigkeit  $G$  auf und der erweiterte Ortsvektor wird durch die interessierende Eigenschaftskordinate  $L$  (charakteristische Partikelabmessung) ersetzt. Geht man weiterhin davon aus, dass es nicht zu Agglomeration und Bruch von gebildeten Partikeln kommt und nur Wachstum und Keimbildung zur Partikelentstehung beitragen, verschwindet der Term für die Quelldichte aus Gleichung (2.43). Die Keimbildungsrate  $B_{hom,a}$  nach Gleichung (2.20) wird dann nicht mehr als Quelle über den Term für die Quelldichte erfasst, sondern taucht als Randbedingung für die Bilanzgleichung auf.

Die Implementierung des Modells, bestehend aus Populationsbilanz und den in Abschnitt 2.2.1 aufgeführten Gleichungen für die thermodynamischen und kinetischen Phänomene, erfolgte in *MATLAB*<sup>®</sup> (Version 12.1). Die äquidistante Diskretisierung entlang der Eigenschaftskordinate wurde nach der Finiten-Volumen-Methode durchgeführt, wobei der Abstand zwischen benachbarten Stützstellen maximal 0,35 nm betrug. Im Anhang A sind außerdem die in dem Modell verwendeten Stoffdaten und Konstanten aufgeführt.

In Abbildung 2.15 sind für zwei verschiedene Anfangskonzentrationen die finalen Anzahldichteverteilungen für ein simuliertes Batch-Experiment dargestellt. Wie zu erwarten, nimmt die mittlere Partikelgröße mit zunehmender Anfangskonzentration stark ab, da bei



**Abb. 2.15:** Anzahldichteverteilung für verschiedene Anfangskonzentrationen bei Annahme eines ideal durchmischten Batchreaktors und Vernachlässigung von Agglomerations- und Bruchvorgängen.

hohen Übersättigungen der Keimbildungsprozess die Partikelbildung zunehmend dominiert. Legt man die diskutierten Kinetiken zugrunde und geht von idealen Bedingungen aus, so wäre nach diesen Ergebnissen auch in der Bulkphase die Fällung von nanoskaligen Calciumcarbonatpartikeln theoretisch möglich. Schwarzer et al. [19] konnten für die Fällung von Bariumsulfat in einem T-Mischer, und somit bei extrem verbesserten Mikromischungsbedingungen, Partikelgrößen von  $d_p < 100$  nm realisieren.

Läuft die Partikelfällung in Mikroemulsionen tatsächlich wie postuliert unter weitgehend idealen Bedingungen (vernachlässigbare Konzentrationsgradienten, primäre homogene Keimbildung, keine Agglomeration etc.) ab, so sollten die in Abbildung 2.15 gezeigten Partikelgrößen in jedem Fall experimentell validiert werden können (siehe dazu Kapitel 5).

### 3 Experimentelle Untersuchung des Mikroemulsionssystems

Wie in Kapitel 2 bereits dargelegt, können ternäre Wasser/Öl/Tensid-Systeme, die Mikroemulsionen bilden, ein sehr komplexes Phasenverhalten aufweisen. Es gilt also zunächst, die Bereiche im Phasendiagramm zu identifizieren, in denen ausgedehnte Mikroemulsionsphasen vorliegen. Da im vorliegenden Fall der Fokus auf W/O-Mikroemulsionen liegt, wird sich hierbei auf die Untersuchung des ölreichen Teils des Phasendiagramms beschränkt. Bei der Nutzung von Mikroemulsionen als Reaktionsmedium ist darüber hinaus der Einfluss gelöster Reaktanden auf das Phasenverhalten und die Stabilität zu analysieren und zu bewerten [28]. Für die Partikelsynthese sind außerdem die vorliegende interne Struktur sowie der Durchmesser der Mikroemulsionstropfen, die als nanoskalige Reaktoren dienen, von besonderem Interesse.

Im folgenden Abschnitt werden das verwendete Stoffsystem, sowie die daran durchgeführten experimentellen Untersuchungen, systematisch vorgestellt. Die Charakterisierung des Mikroemulsionssystems bildet die Basis für die erfolgreiche Durchführung von Nanopartikelsynthesen, auf die in Kapitel 5 eingegangen wird.

#### 3.1 Stoffsystem

Bei der Auswahl eines geeigneten Mikroemulsionssystems für die technische Nanopartikelsynthese spielen vor allem Verfügbarkeit und Preis der benötigten Chemikalien eine ausschlaggebende Rolle. Darüber hinaus sind die Substanzeigenschaften der verwendeten Komponenten, wie Toxizität, Umweltverträglichkeit sowie die chemisch/physikalischen Spezifikationen, von entscheidender Bedeutung.

Eine umfassende Übersicht an Mikroemulsionssystemen, die für die Durchführung von verschiedensten chemischen Reaktionen verwendet wurden, kann der Literatur entnommen werden [35,42,48].

Für die Bildung von Mikroemulsionen werden, im Gegensatz zu Makroemulsionen, große Mengen an Tensid benötigt (bis zu 25 Gew.-% der ternären Mischung). Es kommen für die Realisierung des vorgestellten Verfahrens somit nur Tenside in Frage, die im Tonnenmaßstab industriell hergestellt werden. Am weitesten verbreitet sind neben den anionischen die sogenannten nichtionischen Tenside [84,85]. Dabei handelt es sich meist um ethoxylierte langkettige Alkohole oder Alkylphenole, deren hydrophile/lipophile Eigenschaften beliebig über die Länge der Kohlenstoffkette bzw. durch Variation des Ethoxylierungsgrades einge-



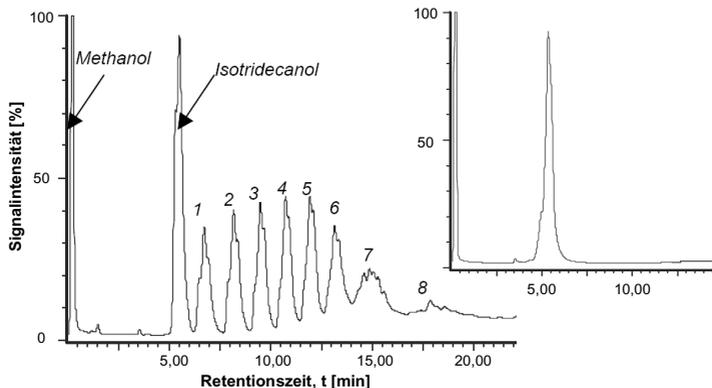
Entionisiertes bidestilliertes Wasser wurde sowohl für die Untersuchungen des ternären als auch des quaternären Mikroemulsionssystems verwendet. Die Spezifikationen der verwendeten Salze (Natriumcarbonat, Calciumchlorid) zur Untersuchung des Einflusses gelöster Reaktanden können Kapitel 4 entnommen werden.

### 3.2 Analyse der Verteilung des Ethoxylierungsgrades von Marlipal O13/40

Ausgangspunkt für die folgenden detaillierten Untersuchungen des Mikroemulsionssystems bildet eine Analyse zur Verteilung des Ethoxylierungsgrades des verwendeten Marlipal O13/40 Tensides.

In der Literatur werden verschiedene chromatographische Verfahren beschrieben, um technische nichtionische Tensidmischungen zu analysieren [85,89,90]. Bei Marlipal O13/40 handelt es sich um ein Tensid mit einem vergleichsweise niedrigen Ethoxylierungsgrad, sodass eine Analyse mithilfe der Gaschromatographie (GC) erfolgen kann. Erst bei höher ethoxylierten Tensiden (Ethoxylierungsgrad > 9) verhindert die thermische Zersetzung einzelner Tensidbestandteile die Nutzung dieses Verfahrens [91].

Die Analysen wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Chemie in Berlin-Adlershof durchgeführt. Zum Einsatz kam dabei ein GC mit einer kurzen unpolaren GC-Säule (12 m BP1; 0,22 mm ID; 0,25  $\mu\text{m}$  Film), die nach Siedepunkten trennt. Bestandteile mit geringer Molmasse und somit niedrigem Siedepunkt sollten demnach die kürzeste Retentionszeit aufweisen. Die Identifizierung und Quantifizierung der einzelnen Spezies erfolgte über ein angeschlossenes Massenspektrometer (GCMS-System MD800, Fisons).



**Abb. 3.2:** Totalionenstromchromatogramme für Marlipal O13/40 (links) und Isotridecanol (rechts). Die Nummerierung der Peaks im linken Teilbild entspricht dem jeweiligen Ethoxylierungsgrad der einzelnen Spezies im Tensidgemisch.

Die Proben wurden für die Analyse homogenisiert, mit Methanol verdünnt (im Verhältnis 1:50) und anschließend direkt injiziert (Probenvolumen: 0,1 µl). Zur Ermittlung eines Bezugspunktes wurden auch Messungen mit nicht ethoxyliertem Isotridecanol durchgeführt. Dies erlaubt die eindeutige Zuordnung der jeweiligen Ethoxylierungsgrade zu den detektierten Peaks. Die Totalionenstromchromatogramme für Marlipal O13/40 und Isotridecanol sind in Abb. 3.2 dargestellt. Die relativ zerklüfteten Peaks der einzelnen Spezies mit identischer Molmasse sind vermutlich auf die Tatsache zurückzuführen, dass es sich bei dem für die Synthese von Marlipal O13/40 eingesetzten Isotridecanol um ein isomeres Gemisch handelt. Weiterhin wird deutlich, dass das verwendete Marlipal O13/40 Tensid eine Mischung aus mindestens 9 Spezies ist, wobei erhebliche Mengen an nicht ethoxyliertem Isotridecanol (siehe Beschriftung in Abb. 3.2) in der Probe gefunden wurden.

Die Nummer der Peaks in Abbildung 3.2 bezeichnet den vorliegenden Ethoxylierungsgrad der Spezies, da eine Zunahme des Ethoxylierungsgrades gleichbedeutend mit einer Zunahme der Retentionszeit und einem Anstieg der Molmasse ist. Laut Hersteller sollte der Anteil an nicht umgesetztem Alkohol ca. 12 Gew.-% für Marlipal O13/40 betragen. Generell gilt für die Tenside der Marlipal-Reihe, dass der Anteil an freiem Isotridecanol mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad sinkt.

Um neben der vorgestellten qualitativen Analyse quantitative Aussagen zur tatsächlichen Verteilung der Ethoxylierungsgrade zu bekommen, wurden die Flächenprozentage der einzelnen Peaks aus dem Totalionenstrom ermittelt. In Tabelle 3.1 sind den einzelnen Tensidkomponenten die so ermittelten Werte gegenübergestellt, wobei die Spalte „Peakfläche<sub>korrt</sub>“ korrigierte Werte enthält, die dem sich ändernden Ionisierungsquerschnitt und einer mit steigender Molmasse wachsenden Ionisierungswahrscheinlichkeit Rechnung tragen.

**Tab. 3.1:** Aus dem Chromatogramm ermittelte Verteilung der Ethoxylierungsgrade.

Tensidkomponente	Peakfläche (%)	Peakfläche <sub>korrt</sub> (%)
Isotridecanol	22,9	34,8
Ethoxylierungsgrad 1	9,8	12,2
Ethoxylierungsgrad 2	11,1	11,7
Ethoxylierungsgrad 3	11,2	10,2
<b>Ethoxylierungsgrad 4</b>	<b>11,7</b>	<b>9,5</b>
Ethoxylierungsgrad 5	11,5	8,3
Ethoxylierungsgrad 6	9,7	6,3
Ethoxylierungsgrad 7	7,9	4,7
Ethoxylierungsgrad 8	4,2	2,3

Die Werte in der Spalte „Peakfläche<sub>korrt</sub>“ geben somit die tatsächlich vorliegende Verteilung am exaktesten wieder. Nicht auszuschließen ist das Vorhandensein von geringen Mengen an höher ethoxylierten Bestandteilen, die aber aufgrund der bereits geschilderten Problematik mit diesem Verfahren nicht nachgewiesen werden können. Es fällt auf, dass die Verteilung der Ethoxylierungsgrade extrem breit ist und Tensidmoleküle der ersten fünf Ethoxylierungsstufen mit vergleichbaren Anteilen vertreten sind. Bemerkenswert ist außerdem der nach wie vor hohe Anteil an nicht umgesetztem Isotridecanol, der deutlich über dem vom Hersteller genannten Wert liegt.

### 3.3 Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration

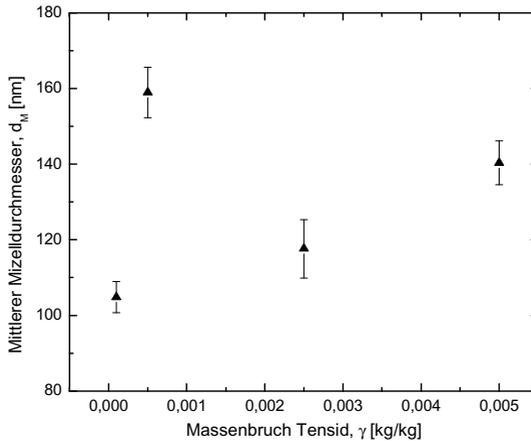
Um die Menge an eingesetztem Tensid in Grenzen zu halten, sollten die Monomerlöslichkeiten in der wässrigen und in der organischen Phase möglichst niedrig sein. Nur so ist gewährleistet, dass der Großteil der Tensidmoleküle zur Bildung und Stabilisierung der Wasser-Öl-Grenzfläche genutzt wird. Geringe Löslichkeiten begünstigen und ermöglichen außerdem eine leichtere Abtrennung und erneute Verwendung des Tensides.

Die Messung der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) gibt Aufschluss darüber, bei welcher Konzentration die Monomerlöslichkeit des Tensides in dem jeweiligen Lösungsmittel überschritten wird und es zur Bildung von Tensidaggregaten, sogenannten Mizellen, kommt. Dabei zeigt der hydrophile Teil des Tensides in die Wasserphase, während der hydrophobe Teil nach innen gerichtet ist. In einer organischen Ölphase verhält es sich genau umgekehrt, man spricht hier auch von inversen Mizellen (siehe dazu Kapitel 2).

Wird die kritische Mizellbildungskonzentration erreicht bzw. überschritten, drückt sich dies durch die sprunghafte Änderung z.B. der Grenzflächenspannung, der Leitfähigkeit, des osmotischen Drucks und der Eintrübung der zuvor klaren Tensidlösung aus [92]. Die messtechnische Erfassung dieser physikalischen Größen erlaubt somit die Bestimmung des cmc-Wertes für ein beliebiges System.

Die Monomerlöslichkeit des verwendeten Marlipal O13/40 ist in Wasser äußerst gering. Der Hersteller gibt hierfür einen Wert von 25 mg/l (entspricht  $\gamma = 0,000025$  kg/kg) bei einer Temperatur von 25 °C an. Eigene Löslichkeitsversuche haben gezeigt, dass schon bei Konzentrationen von 100 mg/l sehr starke Eintrübungen zu beobachten sind. Mithilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) wurde für eine Konzentrationsreihe mit verschiedenen Tensidanteilen  $\gamma$  der mittlere Mizelldurchmesser bestimmt (siehe Abb. 3.3).

Es ist zu erkennen, dass mit steigender Tensidkonzentration offenbar nicht nur die Mizell-



**Abb. 3.3:** Aus DLS-Messungen ermittelter hydrodynamischer Mizeldurchmesser für das System Wasser/Marlipal O13/40 bei verschiedenen Tensidanteilen  $\gamma$ . Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt.

konzentration ansteigt, sondern auch der mittlere Durchmesser der Mizellen und somit die Aggregatgröße. Die detektierte Größe von mehr als 100 nm weist auch darauf hin, dass es sich hier offenbar nicht um separat vorliegende ideale Kugelmizellen, sondern eher um unregelmäßig geformte Zusammenlagerungen und Aggregate handelt.

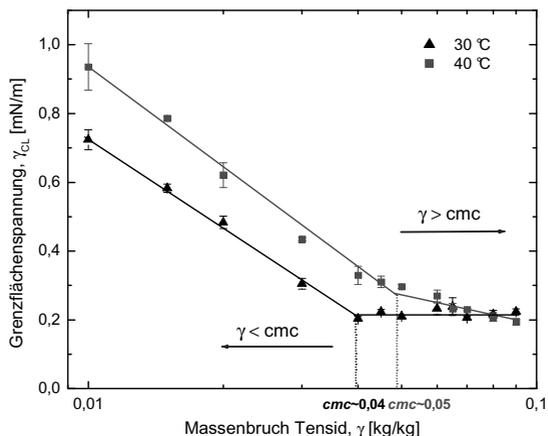
Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit nichtionischer Tenside in Wasser noch weiter ab, da die für die Löslichkeit verantwortliche Hydratisierung der hydrophilen Kopfgruppe durch sich abschwächende Wasserstoffbrückenbindungen nachlässt. Dies führt letztlich auch dazu, dass bei nichtionischen wässrigen Tensidsystemen eine erneute Phasentrennung bei steigender Temperatur stattfindet (siehe Abschnitt 3.4).

Für die Monomerlöslichkeit von Marlipal O13/40 in Cyclohexan bzw. in Cyclohexanhaltigen Mikroemulsionen findet man in der Literatur deutlich höhere Werte. So geben Lade et al. [37] für die Löslichkeit des Tensides in Mikroemulsionsmischungen einen Wert von  $\gamma = 0,08$  kg/kg ( $T = 25$  °C) an, der über Ultrafiltrationsexperimente bestimmt wurde. Da die Löslichkeit des Tensides in Wasser vernachlässigbar gering ist, sollten Messungen in reinem Cyclohexan vergleichbare Ergebnisse liefern wie Messungen in einer W/O-Mikroemulsion mit Cyclohexan als kontinuierlicher Phase. Aus diesem Grund wurden eigene Untersuchungen mit einer reinen Cyclohexanphase durchgeführt.

Zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration wurde dabei ein Spinning Drop Tensiometer (Model SITE04, Krüss GmbH) verwendet, um die Grenzflächenspannung  $\gamma_{CL}$

in Abhängigkeit von Tensidanteil und Temperatur zu messen. Diese Technik eignet sich besonders zur Erfassung extrem kleiner Grenzflächenspannungen, wie sie üblicherweise bei Emulsionen bzw. Mikroemulsionen auftreten [92,93]. Die genaue Funktionsweise des Tensiometers, sowie die sich daraus ableitende Formel zur Berechnung der Grenzflächenspannung, können der Bedienungsanleitung [94] entnommen werden.

Für die Messungen wurden mehrere Proben Cyclohexan mit verschiedenen Tensidanteilen ( $\gamma = 0,01-0,09$  kg/kg) angesetzt und temperiert. Die Messkapillare wurde mit Wasser (kontinuierliche Phase) gefüllt und über einen angeschlossenen Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Anschließend wurde über eine  $\mu\text{l}$ -Spritze Tropfen der zu untersuchenden Cyclohexan/Marlipal O13/40-Mischung in die rotierende Kapillare injiziert. In Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz der Kapillare konnten dann die Durchmesser der Öltropfen ermittelt und daraus schließlich die Grenzflächenspannung berechnet werden. In Abbildung 3.4 ist für zwei verschiedene Temperaturen der Verlauf der Grenzflächenspannung als Funktion des Tensidanteils aufgetragen. Erwartungsgemäß sinkt die Grenzflächenspannung zunächst mit zunehmendem Tensidanteil ab und man erhält bei logarith-



**Abb. 3.4:** Verlauf der Grenzflächenspannung  $\gamma_{CL}$  für Cyclohexan/Marlipal-Tropfen in einer kontinuierlichen Wasserphase bei verschiedenen Temperaturen. Die Messungen wurden mit einem Spinning Drop Tensiometer durchgeführt.

mischer Auftragung eine Gerade. In diesem Bereich erreicht die Konzentration des Tensides offenbar nicht den für die Mizellbildung kritischen Wert. Die Wasser/Cyclohexan-Grenzfläche ist noch nicht vollständig mit Tensidmolekülen besetzt und deswegen kann

die Grenzflächenspannung mit steigender Tensidkonzentration weiter abnehmen. Dies geschieht solange, bis die Grenzfläche abgesättigt ist und die Monomerlöslichkeit in der Ölphase überschritten wird. Eine weitere Anreicherung mit Tensid führt ab diesem Punkt, der kritischen Mizellbildungskonzentration, nicht zu einer weiteren Reduktion der Grenzflächenspannung. Im Gegensatz zum System Wasser/Tensid nimmt die Löslichkeit des Tensides in der organischen Phase mit steigender Temperatur zu. So wurde bei einer Temperatur von 30 °C ein Wert von  $cmc = 0,04 \text{ kg/kg}$  und bei 40 °C von  $cmc = 0,05 \text{ kg/kg}$  gemessen. Die geringfügig höhere Grenzflächenspannung bei 40 °C kann vermutlich auf einen verbesserten dynamischen Austauschprozess der Tensidmoleküle zwischen Ölphase und der Wasser/Cyclohexan-Grenzfläche zurückgeführt werden [95].

Die so ermittelten Werte liegen deutlich unter dem  $cmc$ -Wert, den Lade et al. [37] für Wasser/Cyclohexan/Marlipal O13/40-Mikroemulsionen angibt. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Marlipal O13/40 scheint somit deutlich hydrophilere Eigenschaften zu besitzen. Diese Vermutung wird durch die Ergebnisse, die in den nachfolgenden Abschnitten dargestellt sind, weiter bestätigt.

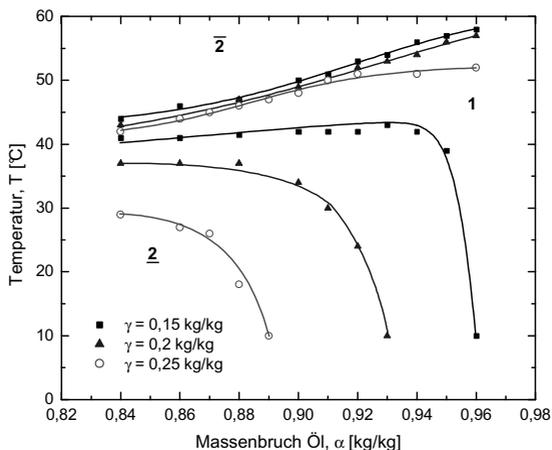
### 3.4 Phasenverhalten des ternären Stoffsystems

Für das ternäre System Wasser/Cyclohexan/Marlipal O13/40 muss zunächst untersucht werden, bei welcher Zusammensetzung (Öl- und Tensidanteil) und bei welchen Temperaturen Mikroemulsionsphasen im ölreichen Teil des Phasendiagramms lokalisiert werden können. Die prinzipielle Eignung des Systems Wasser/Cyclohexan/Marlipal zur Bildung ausgedehnter einphasiger Mikroemulsionsbereiche, abhängig vom Ethoxylierungsgrad des jeweiligen Tensids, konnte bereits in anderen Arbeiten nachgewiesen werden [37,88,96].

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens der ternären bzw. quaternären Mischungen wurde im Allgemeinen wie folgt vorgegangen. Die Mikroemulsionsproben wurden präpariert, indem zuerst die gegebenen Mengen Cyclohexan und Marlipal O13/40 in einem verschließbaren 25 ml Messzylinder eingewogen wurden. Danach konnte die entsprechende Menge an Wasser bzw. wässriger Salzlösung zugegeben werden. Die Messzylinder wurden anschließend sorgfältig verschlossen und die Probe mithilfe eines universellen Kleinschüttlers (Minishaker MS1, IKA) gut durchmischt. Die Temperierung der Proben erfolgte in einem offenen Wasserbadthermostaten, wobei die Temperatur in Schritten von 1 K im Bereich von 10 °C - 60 °C variiert wurde. Bei entsprechender Temperatur bilden sich die Mikroemulsionen spontan durch leichtes Schütteln der Probe. Die Beurteilung des Phasenzu-

standes der Probe erfolgte durch visuelle Begutachtung, da Mikroemulsionen, wie bereits erwähnt, optisch klare isotrope Lösungen sind. Die Phasenzustände außerhalb des Mikroemulsionsbereiches wurden nicht näher untersucht, da sie im Rahmen dieser Arbeit nicht von Interesse sind. Jede Versuchsreihe wurde mindestens einmal mit neu angesetzten Proben wiederholt, um die Phasenübergänge möglichst genau zu identifizieren.

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wurde für das Tensid Marlipal O13/40 ebenfalls die Existenz optisch klarer, isotroper Mikroemulsionsbereiche nachgewiesen. Die Darstellung der Ergebnisse zum Phasenverhalten der betrachteten Mischungen erfolgt dabei zweckmäßigerweise in einem sogenannten pseudobinären Phasendiagramm, welches bei konstantem Tensidgehalt die Abhängigkeit von Temperatur und Ölanteil veranschaulicht. In Abbildung 3.5 sind die einphasigen Bereiche für das ternäre System für verschiedene konstante Tensidanteile  $\gamma$  dargestellt. Dabei wird der Mikroemulsionsbereich von



**Abb. 3.5:** Pseudobinäres Phasendiagramm für das ternäre System Wasser/Cyclohexan/Marlipal O13/40 bei verschiedenen Tensidanteilen  $\gamma$ . Der einphasige Mikroemulsionsbereich (mit „1“ gekennzeichnet) ist durch eine obere und untere Phasengrenze beschränkt.

einer oberen und einer unteren Existenzgrenze (hierfür wird in der Literatur auch der Begriff Phasengrenze gebraucht) beschränkt. Das Auftreten dieser Grenzen ist typisch für Systeme der Art Wasser/Öl/nichtionisches Tensid [84,97-99]. Dieser Umstand wird verständlich, wenn man sich die Phasendiagramme der entsprechenden Zweikomponentensysteme anschaut, aus denen sich wiederum das Phasendiagramm für das ternäre System ableiten lässt [97]. Das System Wasser/Öl ist in dem betrachteten Temperaturbereich prak-

tisch nicht mischbar. Im Gegensatz dazu zeigt das System Öl/nichtionisches Tensid nur eine untere Mischungslücke, deren Größe und Lage stark von der Öl/Tensid-Paarung abhängig ist. Neben einer unteren Mischungslücke tritt im System Wasser/Tensid zusätzlich eine obere, meist geschlossene Mischungslücke auf. Auch deren Ausdehnung und Lage ist wiederum stark von den Eigenschaften des Tensides (HLB-Wert) geprägt. Diese obere Mischungslücke ist auch der Grund für das Auftreten einer oberen Phasengrenze im ternären Wasser/Öl/Tensid System.

Bei Überschreiten der oberen bzw. bei Unterschreiten der unteren Phasengrenze findet der Übergang zu zwei- oder mehrphasigen Systemen abrupt statt (innerhalb von 0,5-1 K). Bei konstantem Tensidgehalt zeigt das untersuchte System bei einer Temperatur von ca. 40 °C einphasige schlauchförmige Bereiche. Bei geringen Tensidanteilen ( $\gamma = 0,15$  kg/kg) erstreckt sich dieser Mikroemulsionsbereich teilweise nur über 3-5 K. Erhöht man den Ölannteil und erniedrigt somit den Wasseranteil, nimmt die Breite des einphasigen Bereiches zu bis, abhängig vom Tensidgehalt, ein mehr oder weniger scharfes Abknicken der unteren Grenzlinie zu beobachten ist (siehe Abb. 3.5). So können bei größeren Ölanteilen Mikroemulsionsphasen über den gesamten betrachteten Temperaturbereich detektiert werden. Bei einer Zunahme des Tensidgehaltes lässt sich eine Verschiebung der unteren Phasengrenzlinie zu niedrigeren Temperaturen und Ölanteilen beobachten, während die obere Phasengrenzlinie nahezu unverändert bleibt. Dies führt zu einer Vergrößerung des nutzbaren Mikroemulsionsbereiches, sodass bei einem Tensidgehalt von  $\gamma = 0,25$  kg/kg selbst Systeme mit einem Wasseranteil von 10 % bei Raumtemperatur als W/O-Mikroemulsion vorliegen.

Für das vorgestellte Mikroemulsionssystem wird in der Literatur [37,96] die Lage des einphasigen Bereiches bei deutlich niedrigeren Temperaturen angegeben als die hier durchgeführten Untersuchungen gezeigt haben (ca. 10 K Differenz). Normalerweise ist eine Verschiebung des einphasigen Bereiches hin zu höheren Temperaturen mit einem zunehmenden Ethoxylierungsgrad und somit mit einer zunehmenden Hydrophilie des Tensides zu beobachten. Neben den Ergebnissen der cmc-Wert Bestimmung zeigt sich hier erneut, dass das in dieser Arbeit verwendete Marlipal O13/40 Tensid offenbar deutlich andere hydrophile-lipophile Eigenschaften aufweist, als in der Literatur beschrieben [37,96].

Marlipal O13/40 wurde auch aus dem Grund als Tensid ausgewählt, da hier die Mikroemulsionsbereiche bei relativ niedrigen Temperaturen vorliegen und somit Nanopartikelsynthesen bei Raumtemperatur durchgeführt werden können.

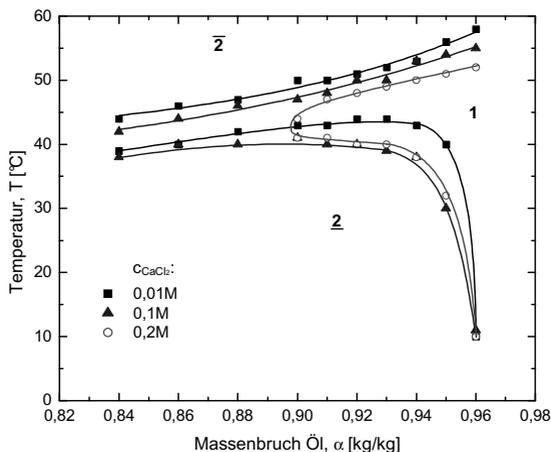
### 3.5 Phasenverhalten des quaternären Stoffsystems

Da das hier vorgestellte Mikroemulsionssystem für die Synthese von nanoskaligen Partikeln genutzt werden soll, ist zu klären, inwieweit das Phasenverhalten durch die Zugabe von Reaktanden beeinflusst und verändert wird. Mögliche Wechselwirkungen zwischen Reaktand und Tensid können zu starken Veränderungen des Phasenverhaltens bis hin zum kompletten Verschwinden des Mikroemulsionsbereiches führen [28,87,100,101].

In Hinblick auf die Nanopartikelsynthese ist ein möglichst breiter realisierbarer Konzentrationsbereich der Reaktanden in den Wassertropfen wünschenswert, da über die Einstellung der Anfangskonzentrationen bzw. des Einsatzverhältnisses der Partikelbildungsprozess in den Tropfen maßgeblich beeinflusst werden kann. Dies wiederum wirkt sich dann direkt auf die erzielbare Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung aus. Für die bei der Fällung von  $\text{CaCO}_3$  (siehe Kapitel 4 und 5) eingesetzten Edukte Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) werden die Ergebnisse im Folgenden vorgestellt.

#### *Einfluss von gelöstem $\text{CaCl}_2$ auf das Phasenverhalten*

Die Vorgehensweise bei der Erstellung der Phasendiagramme gleicht der bereits geschilderten mit der Ausnahme, dass anstelle von Wasser wässrige Salzlösung der entsprechenden Konzentration zudosiert wurde.

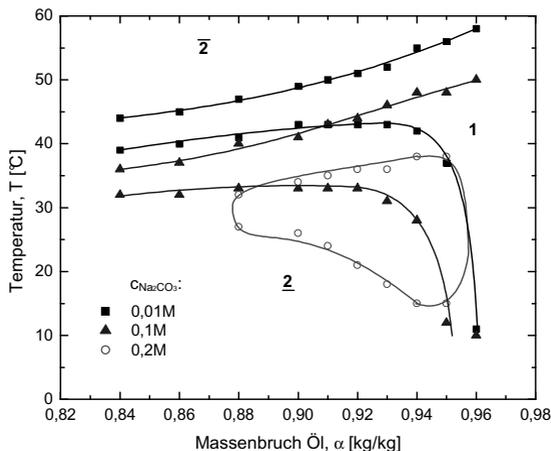


**Abb. 3.6:** Pseudobinäres Phasendiagramm für das quaternäre System Wasser/ $\text{CaCl}_2$ /Cyclohexan/Marlipal O13/40 bei einem konstanten Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$  und für verschiedene  $\text{CaCl}_2$ -Konzentrationen in der wässrigen Phase.

In Abbildung 3.6 sind die experimentell bestimmten Mikroemulsionsbereiche für das quaternäre System Wasser/ $\text{CaCl}_2$ /Cyclohexan/Marlipal O13/40 für verschiedene  $\text{CaCl}_2$ -Konzentrationen dargestellt. Mit zunehmender Konzentration verschiebt sich der einphasige Bereich hin zu niedrigeren Temperaturen, wobei die Ausdehnung bei moderaten Konzentrationen zunächst nicht beeinflusst wird. Steigt die Salzkonzentration in der wässrigen Phase auf über 0,2 mol/l an, ist nur noch ab einem Wasseranteil von kleiner 10 % ein stabiler Mikroemulsionsbereich existent. Wird die Salzkonzentration weiter erhöht, schrumpft der einphasige Bereich sukzessiv weiter, bis er ab einer Salzkonzentration von ca. 0,5 mol/l komplett verschwindet.

### ***Einfluss von gelöstem $\text{Na}_2\text{CO}_3$ auf das Phasenverhalten***

Löst man  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in den Wassertropfen so sind noch stärkere Veränderungen zu beobachten. Hier ist schon bei niedrigen Salzkonzentrationen eine starke Verschiebung des einphasigen Bereiches hin zu niedrigeren Temperaturen und Ölanteilen feststellbar (siehe Abb. 3.7). Ab einer Konzentration von mehr als 0,2 mol/l tritt ein in sich geschlossener Mikroemulsionsbereich auf, der mit weiter steigender Konzentration schrumpft und schließlich, wie im Falle von  $\text{CaCl}_2$ , verschwindet. Für quaternäre Mikroemulsionssysteme mit ionischen als auch mit nichtionischen Tensiden wurden bereits vergleichbare Ergebnisse publiziert [13,29]. In Anhang B „Mikroemulsionen“ (Abb. B.1 und Abb. B.2) sind weitere



**Abb. 3.7:** Pseudobinäres Phasendiagramm für das quaternäre System Wasser/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /Cyclohexan/Marlipal O13/40 bei einem konstanten Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$  und für verschiedene  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Konzentrationen in der wässrigen Phase.

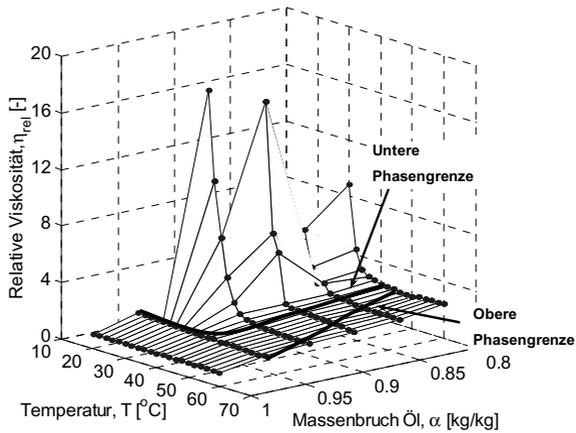
Phasendiagramme zum Einfluss von gelösten Edukten für einen Tensidanteil von  $\gamma = 0,2$  kg/kg aufgeführt.

Die Unterschiede im Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden bei der Zugabe verschiedener Salze können mithilfe der sogenannten Hofmeister-Reihe erklärt werden [102]. Hofmeister untersuchte die Auswirkungen von verschiedenartigen Elektrolyten auf die Löslichkeit von Wasser/Protein-Mischungen. Die Ergebnisse dieser lyotropen/hydrotropen Reihe sind nach Kahlweit et al. [97,103] auch auf wässrige Systeme mit nichtionischen Tensiden übertragbar. Danach ist vor allem die Natur des Anions verantwortlich für die beobachteten Effekte. Die Löslichkeit eines nichtionischen Tensides in Wasser wird durch gelöste Anionen entsprechend der folgenden Reihe herabgesetzt:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ . Diese Anionen wirken faktisch als Ausfällungsreagenz für die Tensidmoleküle. Gelöste Carbonationen haben demnach, wie auch die zuvor präsentierten Ergebnisse zeigen, eine deutlich stärkere Wirkung als gelöste Chloridionen. Da die Anionen die hydrophilen Eigenschaften des nichtionischen Tensides abschwächen und es somit hydrophober machen, ist auch verständlich, warum der einphasige Bereich zunächst zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird.

### 3.6 Strukturanalyse des einphasigen Bereiches durch Viskositätsmessungen

Bei Mikroemulsionen handelt es sich gewöhnlich um Systeme mit einer relativ niedrigen Viskosität. Sprunghafte Änderungen dieser Größe können somit als guter Indikator für das Vorhandensein interner mikroskopischer Strukturänderungen dienen [35,37]. Ziel der Untersuchungen ist die systematische Überprüfung der Mikroemulsionsbereiche auf Regionen, in denen keine ideale Tropfenstruktur vorliegt. Diese würden sich durch einen Anstieg in der Viskosität bemerkbar machen. Bei der Partikelsynthese können diese Bereiche dann gezielt ausgeklammert werden.

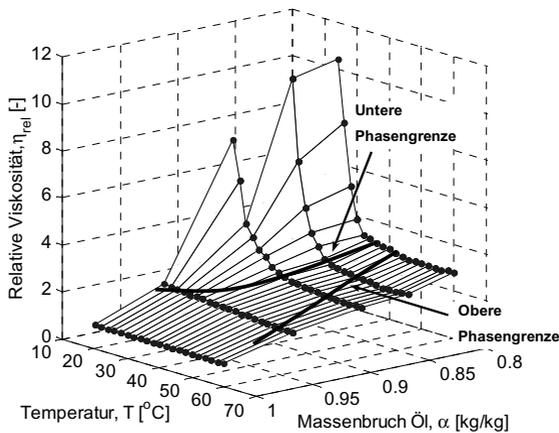
Mikroemulsionsproben mit der entsprechenden Zusammensetzung wurden dazu in ein Kapillarviskosimeter überführt. Das Viskosimeter wurde anschließend in eine spezielle Halterung mit automatisch auslösender Stoppuhr (Ubbelohde Viskosimeter und Viskositätsmessgerät ViscoClock, Schott) eingesetzt. Zur exakten Temperierung wurde die gesamte Apparatur in einen Wasserbadthermostaten getaucht. Als Bezugsgröße dienten die in Abhängigkeit von der Temperatur gemessenen Werte für reines Cyclohexan. Die genaue Prozedur zur Bestimmung der dynamischen Viskosität kann der Bedienungsanleitung für das Kapillarviskosimeter entnommen werden [104].



**Abb. 3.8:** Relative Viskosität  $\eta_{rel}=\eta/\eta_0$  für das ternäre System Wasser/Cyclohexan/Marlipal O13/40 bei einem konstanten Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg als Funktion von Temperatur und Massenbruch des Öls.

In den Abbildungen 3.8 und 3.9 ist die relative Viskosität  $\eta_{rel}$ , die aus dem Quotienten der gemessenen Viskosität der Mikroemulsion  $\eta$  und der Viskosität des Cyclohexans  $\eta_0$  gebildet wird, für zwei verschiedene Tensidanteile dargestellt.

Erkennbar ist ein starker Anstieg der relativen Viskosität bei niedrigen Temperaturen und geringeren Ölteilen. Zum Vergleich wurde in die beiden Abbildungen die obere und



**Abb. 3.9:** Relative Viskosität  $\eta_{rel}=\eta/\eta_0$  für das ternäre System Wasser/Cyclohexan/Marlipal O13/40 bei einem konstanten Tensidanteil von  $\gamma = 0,2$  kg/kg als Funktion von Temperatur und Massenbruch des Öls.

untere Phasengrenzlinie aus den Untersuchungen zum Phasenverhalten eingefügt. Es ist festzustellen, dass die untere Phasengrenze gut mit dem Beginn des Anstiegs übereinstimmt. Innerhalb des einphasigen Bereiches ist nur ein leichter Anstieg mit Zunahme des Wasseranteils feststellbar. Für beide Tensidanteile liegt der Zahlenwert der relativen Viskosität unterhalb eines Ölanteils von  $\alpha < 0,94$  kg/kg über dem als Maximum geltenden Wert von 1,5 für nicht interagierende kugelförmige Tropfen [37]. Dieser Wert kann über die sogenannte Einstein-Beziehung ermittelt werden und gilt für einen Volumenanteil der dispersen Phase (Wasser und Tensid) von ca. 20 %. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass in diesen Bereichen des Phasendiagramms eventuell ellipsenförmige Tropfenstrukturen vorhanden sind und nur bei geringen Wasseranteilen die als ideal für die Partikelsynthese geltende Kugelform vorliegt. Weitere Indizien für starke strukturelle Änderungen innerhalb des einphasigen Bereiches konnten mithilfe der Viskositätsmessungen nicht festgestellt werden.

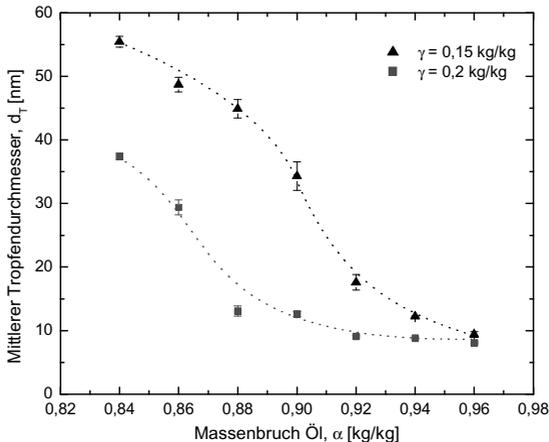
### 3.7 DLS-Untersuchungen am Mikroemulsionssystem

Die Tropfengröße ist bei Mikroemulsionen beliebig im unteren Nanometerbereich über den Tensid- und Wasseranteil einstellbar. Für die kontrollierte Synthese von Nanopartikeln ist diese Tatsache von besonderer Bedeutung, denn über die Tropfengröße kann in diesem Fall gezielt die Partikelgröße beeinflusst werden, wie bereits mehrfach gezeigt werden konnte [30,86,105]. So wird über die Tropfengröße nicht nur die der Reaktion zur Verfügung stehende Stoffmenge limitiert, sondern das Tropfenvolumen kann auch als beschränkendes Element für das Größenwachstum des Partikels angesehen werden.

Die Partikelmesstechnik bietet heute eine Reihe von Verfahren, die die Bestimmung der Partikel- bzw. Tropfengröße bis in den unteren Nanometerbereich erlauben (meist basierend auf Licht-, Röntgen- oder Neutronenstreuung). Eine etablierte Methode zur Partikelgrößenbestimmung stellt die dynamische Lichtstreuung (DLS, auch bekannt als Photonenkorrelationspektroskopie) dar, die besonders gut zur Bestimmung von Tropfendurchmessern in Mikroemulsionen geeignet ist [35]. Eine detailliertere Beschreibung des Messprinzips und die genaue Funktionsweise kann der Literatur entnommen werden [106,107].

Für Messungen mit der dynamischen Lichtstreuung (Particle Size Analyzer LB-500, Horiba) wurden die entsprechenden Mikroemulsionsproben in verschließbare Quartzglasküvetten überführt und mithilfe des im Messgerät integrierten Peltier-Elementes auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Messungen wurden für jede Probe mehrfach wiederholt, sodass aus den mittleren Durchmessern der Anzahldichteverteilungen der Mittelwert mit der ent-

sprechenden Standardabweichung berechnet werden konnte. In Abbildung 3.10 ist der mittlere Tropfendurchmesser des ternären Mikroemulsionssystems als Funktion des Ölteils für zwei verschiedene Tensidanteile aufgetragen. Wie zu erwarten war, nimmt der Tropfendurchmesser mit einem sinkenden Öl- und somit steigendem Wasseranteil bei konstanter Tensidkonzentration zu. Für einen Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$  lässt sich der Tropfendurchmesser so von ca. 8 nm bei  $\alpha = 0,96 \text{ kg/kg}$  bis zu ca. 55 nm bei  $\alpha = 0,84 \text{ kg/kg}$  beliebig variieren. Steigt der Tensidanteil im ternären System, so sinkt der Tropfendurchmesser deutlich ab, da nun mehr Tensid zur Stabilisierung der Wasser/Cyclohexan-Grenzfläche zur Verfügung steht. Dies führt zur Bildung kleinerer Tropfen mit einer größeren Gesamtgrenzfläche. Bemerkenswert ist, dass bei beiden Tensidanteilen die Zunahme des Tropfendurchmessers nicht linear erfolgt. Für nichtionische Modelltenside des



**Abb. 3.10:** Aus DLS-Messungen bestimmter hydrodynamischer Tropfendurchmesser für verschiedene Tensidanteile  $\gamma$ . Die Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur von  $42 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Typs  $C_iE_j$ , sowie für anionische Tenside, findet man üblicherweise einen linearen Zusammenhang zwischen Wasseranteil und Tropfengröße [87,108,109].

Ist der cmc-Wert in der Ölphase und der Durchmesser des hydrophilen Teils des Tensidmoleküls und somit näherungsweise der Platzbedarf an der Wasser/Öl-Grenzfläche  $A_S$  bekannt, so lässt sich über eine einfache Kalkulation der Durchmesser der Wassertropfen  $d_T$  inklusive des hydrophilen Tensidanteils  $V_S$  nach folgender Gleichung [37] berechnen:

$$d_T = 6 \cdot \frac{(V_{H_2O} + N_S \cdot V_S)}{N_S \cdot A_S} \quad (3.1)$$

Die Zahl der zur Stabilisierung der Grenzfläche zur Verfügung stehenden Tensidmoleküle  $N_S$  ergibt sich dabei aus folgendem Zusammenhang:

$$N_S = N_A \cdot \frac{(\gamma - cmc) \cdot m}{M_S} \quad (3.2)$$

Die nach Gleichung (3.1) ermittelten theoretischen Durchmesser der Wassertropfen sind in Tabelle 3.2 für verschiedene Öl- und Tensidanteile aufgeführt. Nur bei geringen Wasseranteilen liegen die berechneten Werte auf ähnlichem Niveau wie die gemessenen, wenn man berücksichtigt, dass der gemessene Durchmesser ein „hydrodynamischer“ Tropfendurchmesser ist und deshalb einen mindestens um 2-3 nm größeren Wert aufweisen sollte.

**Tab. 3.2:** Berechneter Tropfendurchmesser  $d_{T,calc}$  einer Wasser/Cyclohexan/Marlipal O13/40-Mikroemulsion für zwei verschiedene Tensidanteile  $\gamma$ .

Ölanteil $\alpha$ [kg/kg]	$d_{T,calc}$ [nm] für $\gamma = 0,15$ kg/kg	$d_{T,calc}$ [nm] für $\gamma = 0,20$ kg/kg
0,96	5,8	4,9
0,94	7,0	5,7
0,92	8,1	6,4
0,90	9,3	7,1
0,88	10,5	7,9
0,86	11,6	8,6
0,84	12,8	9,3

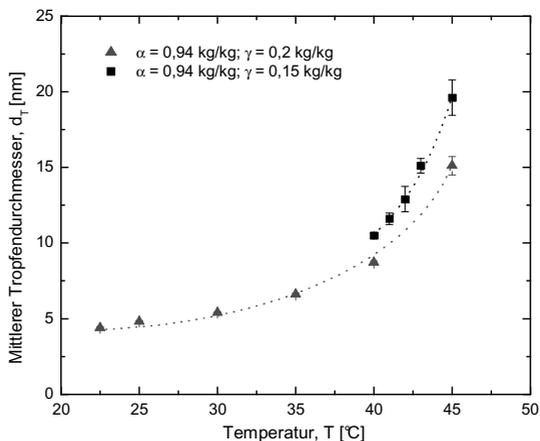
Dies entspricht ungefähr der doppelten Länge des hydrophoben Tensidteils. Für einen zunehmenden Wasseranteil tritt aber eine immer größer werdende Abweichung auf.

Diese großen Differenzen und die nicht lineare Zunahme des Tropfendurchmessers deuten ebenfalls auf die Ausbildung von nicht kugelförmigen Tropfenstrukturen bei höheren Wasseranteilen hin [110]. Bei nichtionischen technischen Tensiden kann eine Erklärung in der breiten Verteilung des Ethoxylierungsgrades liegen (siehe Abschnitt 3.2), die die Ausbildung von elliptischen Strukturen begünstigt. Tensidmoleküle mit einem hohen Ethoxylierungsgrad, und somit einer voluminöseren Hydratisierungshülle, lagern sich dann bevorzugt an Stellen mit flachen Radien in der Grenzfläche an, während Tensidmoleküle mit niedrigem Ethoxylierungsgrad eher enge Radien bevorzugen.

Die Zugabe von Reaktanden hat im untersuchten Parameterbereich kaum Auswirkungen auf die messbare Tropfengröße. So konnten für die hier untersuchten Salze  $CaCl_2$  und  $Na_2CO_3$

keine signifikanten Abweichungen in den Temperatur- und Konzentrationsbereichen, die vergleichende Messungen zulassen, gefunden werden (siehe Abb. B.3 - Abb. B.5 im Anhang). Es ist allerdings wahrscheinlich, dass höhere Salzkonzentrationen den Tropfendurchmesser beeinflussen. Da vergleichende Messungen bei identischen Temperaturen durchgeführt werden müssen und die Mikroemulsionsbereiche durch die Zugabe der Salzlösungen stark verschoben werden (vergleiche Abschnitte 3.4 und 3.5), wurde dieser Nachweis hier nicht erbracht werden.

Wie stark sich eine Änderung der Proben temperatur auf den Tropfendurchmesser auswirkt, ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Bei einem konstantem Ölanteil von  $\alpha = 0,94 \text{ kg/kg}$  ist hier der Tropfendurchmesser für das ternäre Mikroemulsionssystem als Funktion der Temperatur



**Abb. 3.11:** Aus DLS-Messungen bestimmter hydrodynamischer Tropfendurchmesser für verschiedene Tensidanteile und einen konstanten Ölanteil von  $\alpha = 0,94 \text{ kg/kg}$  als Funktion der Temperatur.

für zwei verschiedene Tensidanteile aufgetragen. Gerade bei erhöhten Temperaturen können bereits wenige Grad Temperaturerhöhung zu einer Verdopplung des messbaren Durchmessers führen. Je größer der Wasseranteil und je kleiner der Tensidanteil im System, desto stärker fällt der Anstieg aus. Grund dafür ist die veränderte Löslichkeit des Tensides in Cyclohexan und Wasser bei höheren Temperaturen. Während die Löslichkeit in Wasser wegen der bereits geschilderten Vorgänge abnimmt, steigt die Löslichkeit in Cyclohexan an (siehe Abschnitt 3.3). Dies führt letztlich zu einer Abnahme der Tensidmoleküle, die für

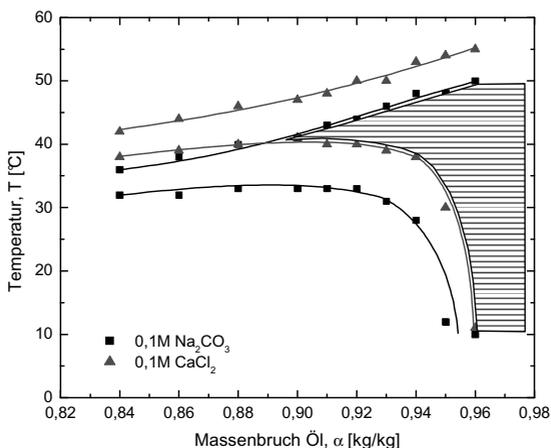
eine Stabilisierung der Wasser/Öl-Grenzfläche zur Verfügung stehen, und somit bei einem konstanten Wasseranteil zu größeren Tropfen.

So kann neben dem Wasser/Tensid-Verhältnis auch die Temperatur als ein Steuerungsparameter genutzt werden, um die Tropfengröße und den Partikelbildungsprozess, eventuell sogar während des laufenden Fällungsprozesses, gezielt zu beeinflussen.

### 3.8 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Das in dieser Arbeit verwendete Marlipal O13/40 unterscheidet sich offenbar deutlich von dem Tensid, welches bei den Untersuchungen von Lade et al. [37] zum Einsatz kam. Dies zeigen die Versuchsergebnisse zur Bestimmung der Löslichkeit ebenso wie die Resultate zur Ermittlung des Phasenverhaltens, die übereinstimmend einen hydrophileren Charakter des Tensides belegen. Vom ursprünglichen Arbeitsansatz, ein Tensid zu wählen, welches bei möglichst niedrigen Temperaturen stabile und ausgedehnte Mikroemulsionsphasen bildet, müssen deshalb Abstriche gemacht werden.

Die unterschiedlichen Auswirkungen von gelösten Edukten auf die Lage des einphasigen Bereiches führt zudem dazu, dass die für die Synthese nutzbare Region, in der beide quaternären Systeme bei identischer Temperatur und Zusammensetzung als Mikroemulsionen



**Abb. 3.12:** Pseudobinäres Phasendiagramm des untersuchten Reaktionssystems bei einem konstantem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ . Der schraffierte Bereich steht für die Fällungsreaktion von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{CaCl}_2$  zu  $\text{CaCO}_3$  bei äquimolarem Einsatzverhältnis zur Verfügung.

vorliegen, schrumpft (siehe Abb. 3.12). Je höher die gewählten Eduktkonzentrationen ausfallen desto stärker wird der einphasige Bereich, der für die Reaktion zur Verfügung steht, eingeschränkt. Aus reaktionstechnischer Sicht wäre aber gerade ein hohes Konzentrationsniveau in den Tropfen interessant, da so zum einen relative hohe Ausbeuten erzielt werden könnten und zum anderen die Partikelbildungsprozess gesteuert werden kann.

Messungen zur Bestimmung der Viskosität und des Tropfendurchmessers weisen auf die Bildung von nicht kugelförmigen Strukturen bei höheren Wasseranteilen hin. Die für die Synthese von monodispers verteilten Nanopartikeln als vorteilhaft angesehene ideale Kugel­form liegt offenbar nur bei geringen Wasseranteilen vor.

Das gewählte Mikroemulsionssystem Wasser/Cyclohexan/Marlipal O13/40 erlaubt damit die Synthese von  $\text{CaCO}_3$ -Nanopartikeln aus gelöstem  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nur in einem eingeschränkten Bereich bei geringen Wasseranteilen und relativ niedrigen Eduktkonzentrationen.

## 4 Experimentelle Untersuchung der Fällung von Calciumcarbonat

Die Fällung von Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) in der Flüssigphase (Bulk-Fällung) soll hier als technisch relevanter Referenzprozess kurz vorgestellt und untersucht werden. Anhand der dabei gewonnenen experimentellen Daten ist ein bewertender Vergleich, mit den in Kapitel 5 aufgeführten Ergebnissen zur Mikroemulsionsfällung, möglich. Zuerst erfolgt jedoch eine Einführung in das gewählte Stoffsystem.

### 4.1 Stoffsystem

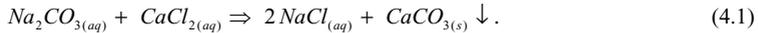
Die Fällungsreaktion zur Bildung von Calciumcarbonat ist, neben Bariumsulfat, ein sehr häufig untersuchter und beschriebener Prozess, sodass auf einen ausgeprägten Wissenstand zurückgegriffen werden kann, der die Untersuchung dieser Fällungsreaktion in einer Mikroemulsionsumgebung vereinfacht.

Ein Grund dafür ist sicherlich auch das wirtschaftliche Interesse, da Calciumcarbonat vielfältige Einsatzmöglichkeiten bietet. So dient es unter anderem als wichtiger, eigenschaftsbestimmender Füllstoff in der Papier- und Kunststoff- oder der Farben- und Lackindustrie. Auch wird es in Düngemitteln, in Medikamenten, als Nahrungszusatz, zur Rauchgasreinigung und bei der Trinkwasseraufbereitung genutzt [111].

Die verschiedenen Anwendungsbereiche stellen unterschiedliche, teilweise sehr hohe Ansprüche an die Qualität, die Reinheit und vor allem an die Partikelgröße von Calciumcarbonat. So ist, trotz der Tatsache dass große natürliche Vorkommen an Calciumcarbonat existieren, die kontrollierte industrielle Herstellung notwendig.

Prinzipiell existieren dazu zwei Hauptverfahren, die in einem technischen Maßstab durchgeführt werden. Der größte Teil an synthetischem Calciumcarbonat wird durch eine Gas-Flüssig-Fällung, bei der gasförmiges Kohlendioxid durch eine wässrige Calciumhydroxidlösung geleitet wird, hergestellt [112-115]. Das auf diese Weise gebildete Calciumcarbonat wird auch unter der Abkürzung PCC (Precipitated Calcium Carbonate) gehandelt [116].

Eine weitere Möglichkeit ist die Flüssig-Flüssig-Fällung, bei der unterschiedlichste Ausgangsstoffe, die Calcium- bzw. Carbonationen enthalten, in Form von wässrigen Lösungen in einem Reaktor zusammengeführt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die letztgenannte Variante untersucht, wobei Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Reinheit > 99,5 %) und Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ , Reinheit > 97,0 %) als Edukte zum Einsatz kamen, sodass nachstehende Reaktionsgleichung für die Bildung von Calciumcarbonat angegeben werden kann:



Die Fällung von Calciumcarbonat weist, im Gegensatz zu anderen Stoffsystemen, einige Besonderheiten auf. So können während des Fällungsvorgangs verschiedene Kristallmodifikationen entstehen. Welche der drei möglichen Modifikationen - Calcit, Vaterit und Aragonit - dabei bevorzugt gebildet wird, hängt neben der Temperatur, dem Druck und dem pH-Wert auch von zugegebenen Additiven oder vorhandenen Verunreinigungen ab [117]. Außerdem spielen die gewählten Prozessparameter wie Eduktkonzentration, Dosierung, Mischungsintensität und Verweilzeit eine entscheidende Rolle bei der Partikelbildung [118,119]. In Tabelle 4.1 ist eine Auswahl an physikalisch-chemischen Daten für die drei Kristallmodifikationen zusammengestellt.

**Tab. 4.1:** Physikalisch-chemische Eigenschaften der kristallinen Calciumcarbonatmodifikationen [60,120].

	<b>Calcit</b>	<b>Aragonit</b>	<b>Vaterit</b>
Gitterstruktur	hexagonal, rhomboedrisch	orthorombisch	hexagonal
Kristallographische Form	hexagonale Prismen, Rhomboeder, Skalenoeeder	hexagonale Prismen	hexagonale Prismen
Spezifische Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	2710	2930	2560
Molare Dichte [kmol/m <sup>3</sup> ]	27,08	29,27	25,28
Löslichkeitsprodukt [mol <sup>2</sup> /l <sup>2</sup> ]	3,3·10 <sup>-9</sup>	4,6·10 <sup>-9</sup>	1,2·10 <sup>-8</sup>

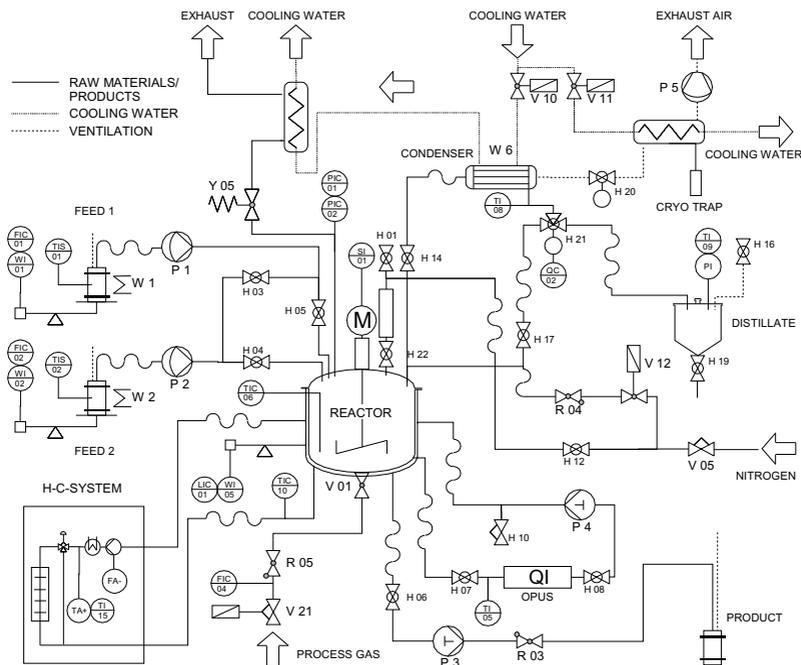
Bei Atmosphärendruck ist nur Calcit thermodynamisch stabil und die anderen Modifikationen wandeln sich mit der Zeit direkt oder indirekt in Calcit um. Die instabilste Kristallmodifikation ist dabei Vaterit.

Neben diesen kristallinen Erscheinungsformen tritt gerade bei hohen Übersättigungen eine amorphe Form des Calciumcarbonats (sogenanntes ACC) auf [121]. Liegen sehr hohe Eduktkonzentrationen vor, kann es zum kurzzeitigen Auftreten eines amorphen Gels kommen, welches dann unter Bildung kristalliner Partikel schnell wieder zerfällt.

Mit dieser speziellen Charakteristik ist das Calciumcarbonatsystem ein sehr interessantes und anspruchsvolles Beispiel für die Untersuchung von Fällungsreaktionen in Mikroemulsionen (siehe Kapitel 5).

## 4.2 Versuche zur Fällung von Calciumcarbonat in der Bulkphase

Zur experimentellen Untersuchung der Fällung von Calciumcarbonat wurden Versuche in einer einfachen Laborapparatur und in einer vollautomatisierten Miniplant-Anlage mit thermostatisierbarem Rührkesselreaktor ( $V_R = 1,5 \text{ l}$ ) durchgeführt [118]. Die Ergebnisse aus den Versuchen an der Miniplant-Anlage werden im Folgenden detaillierter vorgestellt.



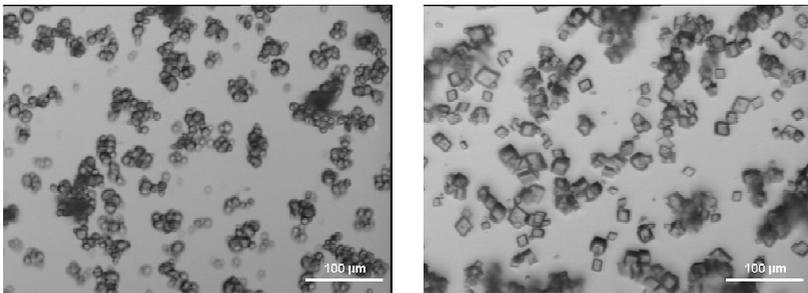
**Abb. 4.1:** Fließbild der vollautomatisierten Miniplant-Anlage zur Durchführung mehrphasiger Reaktionen die für die standardisierten Fällungsversuche in der Flüssigphase (Bulk) verwendet wurde.

Untersucht wurde die Fällungsreaktion gemäß Gleichung 4.1 unter Variation von Eduktkonzentrationen, Versuchstemperatur, Dosiergeschwindigkeit und Rührerdrehzahl. Darüber hinaus wurden zwei verschiedene Betriebsweisen (Arbeitstechniken) untersucht.

Bei der Vorlage-Zugabe-Arbeitstechnik wird eine Eduktlösung vorgelegt, während die zweite Eduktlösung über einen bestimmten Zeitraum kontinuierlich dem Reaktor zugeführt wird. Als Vorlage diente immer wässrige  $\text{CaCl}_2$ -Lösung, da diese Prozessführung bei dem vorgestellten Reaktionssystem zur bevorzugten Bildung von thermodynamisch stabilem Calcit führt [118]. Die simultane Arbeitstechnik wiederum ist dadurch gekennzeichnet,

dass sich zu Beginn des Versuches nur Lösungsmittel im Reaktor befindet (in diesem Fall bidestilliertes Wasser) und die Zudosierung der Eduktlösungen dann simultan über getrennte Zuläufe erfolgt, bis ein vorher definiertes Reaktionsvolumen erreicht wird. Die beiden Betriebsweisen unterscheiden sich stark, was die erreichbaren Übersättigungen bei identischen Ausgangskonzentrationen und den Verlauf des pH-Wertes während der Reaktion angeht. Dies hat direkten Einfluss auf die erzielbaren Partikelgrößen und Kristallmodifikationen [116].

Abbildung 4.2 zeigt beispielhaft Mikroskopaufnahmen von gefällten Calciumcarbonatpartikeln, die direkt nach Beendigung des Versuches ein für Vaterit typisches kugelförmiges



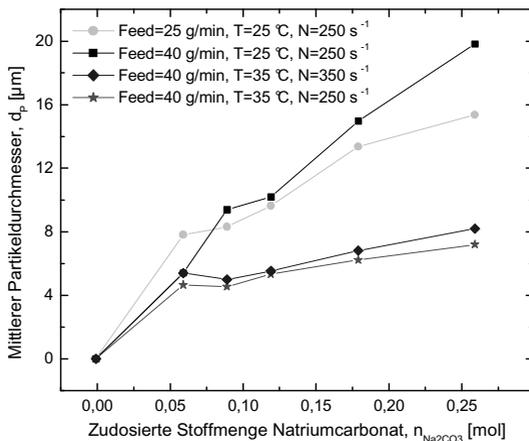
**Abb. 4.2:** Mikroskopaufnahmen von durch Vorlage-Zugabe-Arbeitstechnik gefällten Calciumcarbonatpartikeln. Linkes Bild: Probe 24 h nach Versuchsende (vorliegende Kristallmodifikation Vaterit). Rechtes Bild: Identische Probe 7 Tage nach Versuchsende (vorliegende Kristallmodifikation Calcit).

Erscheinungsbild aufweisen und nach mehreren Tagen offenbar eine Phasentransformation, hin zu stabilem Calcit, durchlaufen haben. Dies hat dann natürlich auch Auswirkungen auf die detektierbare Partikelgröße und führt mitunter zu widersprüchlichen Ergebnissen.

Die Entwicklung der Partikelgröße während des Versuches wurde durch die wiederholte Entnahme von Proben verfolgt. Die Proben wurden umgehend off-line, unter Verwendung eines Partikelgrößenmessgerätes welches auf dem Prinzip der Laserbeugung [106] basiert (CILAS 1180, Quantachrome), vermessen.

In Abbildung 4.3 sind die so bestimmten mittleren Partikeldurchmesser als Funktion der zudosierten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Stoffmenge für die Vorlage-Zugabe-Arbeitstechnik bei verschiedenen Prozessparametern dargestellt. Alle Versuche wurden mit Eduktkonzentrationen von 0,5 mol/l und unter äquimolaren Bedingungen durchgeführt, d.h. am Ende des Versuches war die insgesamt eingesetzte Molmenge für beide Edukte identisch.

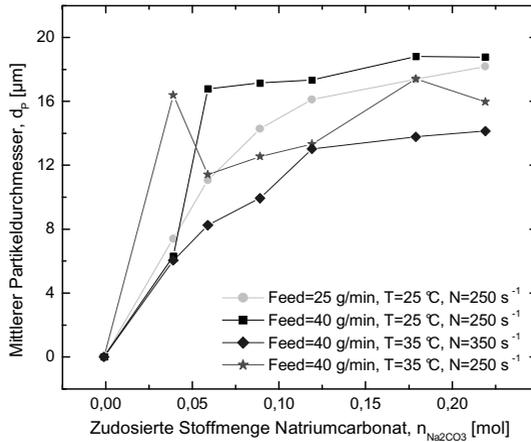
Wie zu erwarten war, nimmt die Partikelgröße mit steigender, zudosierter Stoffmenge zu. Einen besonders ausgeprägten Einfluss hat die gewählte Reaktionstemperatur. Versuche, die bei 35 °C anstelle von 25 °C durchgeführt wurden, führten zu Partikeln, deren Durch-



**Abb. 4.3:** Mittlere Partikelgröße als Funktion der zudosierten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Stoffmenge bei verschiedenen Versuchsbedingungen und unter Nutzung der Vorlage-Zugabe-Arbeitstechnik.

messer um mehr als die Hälfte kleiner war. Auch die Variation der Dosierungsgeschwindigkeit zeigt messbare Unterschiede in der Partikelgröße. Eine niedrigere Dosierungsrate führt offenbar zu kleineren Partikeln. Die Veränderung der Rührerdrehzahl hingegen lässt in dem untersuchten Bereich kaum Auswirkungen auf die finale Partikelgröße erkennen. Weiterhin ist anzumerken, dass die detektierten Partikelgrößenverteilungen generell ein polydisperses Erscheinungsbild aufwiesen.

Abbildung 4.4 zeigt die Ergebnisse für die simultane Arbeitstechnik bei vergleichbaren Versuchsbedingungen. Auch hier ist eine stetige Zunahme der Partikelgröße feststellbar. Höhere Versuchstemperaturen führen, wie bereits in den vorangegangenen Fällungsversuchen festgestellt wurde, zu kleineren Partikeln, wobei der Trend diesmal weniger stark ausgeprägt ist. Erkennbar hingegen ist ein deutlicher Einfluss der Rührerdrehzahl, da in diesem Fall die beiden Reaktanden im Reaktor erst noch miteinander vermischt werden müssen. Erstaunlicherweise geht eine verringerte Dosierungsrate erneut mit einer Abnahme der Partikelgröße einher. Da, wie in Kapitel 2 bereits kurz erwähnt, meist Agglomerationsvorgänge den Partikelbildungsprozess in der Bulkphase dominieren [75], würde eine niedrigere Übersättigung nicht nur limitierend auf Keimbildung und Wachstum wirken, sondern auch die Agglomeration von gebildeten Partikeln verlangsamen und unterdrücken. Generell führten die Fällungsversuche in der Bulkphase zu Partikeln, deren Größe im unteren Mikrometerbereich lag (ca. 2-20  $\mu\text{m}$ ) und die eine sehr breite Verteilung aufwiesen



**Abb. 4.4:** Mittlere Partikelgröße als Funktion der zudosierten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Stoffmenge bei verschiedenen Versuchsbedingungen und unter Nutzung der simultanen Arbeitstechnik.

[118]. Für die Fällung von Calciumcarbonat im Rührkessel finden sich in der Literatur Werte für die Partikelgröße die, je nach Versuchsbedingungen, in einem vergleichbaren Bereich liegen [70,122]. Die Herstellung von Calciumcarbonat-Nanopartikeln in der Bulkphase gelingt nur unter Nutzung von grenzflächenaktiven Substanzen und Additiven [123] oder unter Verwendung besonderer Prozess- bzw. Reaktorkonzepte [124-126]. Aber auch hier ist die erzielbare Qualität der Partikelgrößenverteilung meist auf einem kaum akzeptablen Niveau.

## 5 Fällung von Calciumcarbonat-Partikeln in W/O-Mikroemulsionen

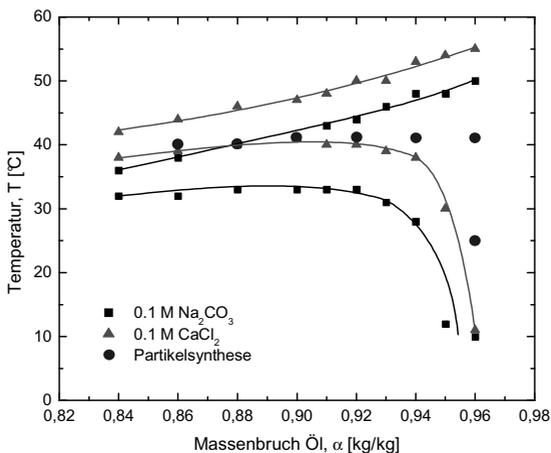
Das in Kapitel 3 vorgestellte W/O-Mikroemulsionssystem dient im folgenden Kapitel als Reaktionsmedium für die Synthese von Calciumcarbonat-Partikeln. Geprüft werden soll, unter welchen Bedingungen die Synthese von nanoskaligen Partikeln kontrolliert erfolgen kann. Besonderes Interesse gilt dabei der Fragestellung, ob sich das ausgewählte Mikroemulsionssystem eignet, um gezielt bestimmte Partikelgrößen und Morphologien bei der Partikelfällung einzustellen. Die Fällungsreaktion läuft nach dem in Gleichung (4.1) dargestellten Schema ab.

Vorgestellt werden im Folgenden neben den Versuchsergebnissen auch die zugrunde liegende Motivation für das Versuchsprogramm sowie die verwendete Messtechnik und die genutzten Analysemethoden.

### 5.1 Identifizierung geeigneter Phasenbereiche für die Partikelfällung

Die in Kapitel 3 präsentierten Versuchsergebnisse dienten unter anderem dazu, einen Bereich im Phasendiagramm des quaternären Stoffsystems zu bestimmen, welcher ausgedehnte Mikroemulsionsbereiche aufweist. Wie bereits ausführlich diskutiert, steht bei höher konzentrierten Eduktlösungen nur noch ein eingeschränkter einphasiger Bereich zur Verfügung, in dem beide quaternären Stoffsysteme Mikroemulsionsphasen bei identischer Zusammensetzung und Temperatur aufweisen (vgl. dazu Abb. 3.12).

In diesem stark eingeschränkten Bereich wurden mehrere Betriebspunkte festgelegt, die zur Untersuchung der Synthese von Calciumcarbonat herangezogen werden sollen. In Abbildung 5.1 sind die pseudobinären Phasendiagramme beider Eduktlösungen sowie die ausgewählten Betriebspunkte zur Durchführung der Fällungsreaktion dargestellt. Die Versuche wurden fast ausschließlich bei einer Versuchstemperatur von 40 °C durchgeführt, da hier die Variationsbreite hinsichtlich der Mikroemulsionszusammensetzung (Ölanteil  $\alpha$ ) am größten ist. Bei einem Ölanteil von  $\alpha = 0,88$  kg/kg und  $\alpha = 0,86$  kg/kg liegt der Versuchspunkt direkt auf der Grenze bzw. außerhalb der sich überlappenden einphasigen Bereiche. Diese Versuche sollen zeigen, ob in den Grenzbereichen signifikante Auswirkungen auf den Partikelbildungsprozess festzustellen sind. Generell bewegt sich der einphasige Bereich bei fortschreitender Reaktion wieder hin zu höheren Temperaturen, da die gelösten Carbonationen (vgl. Abschnitt 3.5) durch  $\text{CaCO}_3$ -Fällung dem System entzogen werden und gegen Ende der Reaktion nur noch gelöste Chloridionen für Verschiebungen



**Abb. 5.1:** Pseudobinäres Phasendiagramm des untersuchten Reaktionssystems bei einem konstanten Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg. Die markierten Stellen wurden für die Synthese von  $\text{CaCO}_3$ -Nanopartikeln ausgewählt.

des einphasigen Bereiches verantwortlich sind. Dies bedeutet, dass zum Ende der Reaktion auch die Punkte für  $\alpha = 0,88$  kg/kg und  $\alpha = 0,86$  kg/kg wieder im Mikroemulsionsbereich liegen. Versuche bei niedrigeren Temperaturen (25 °C) konnten nur bei sehr hohen Ölan-teilen durchgeführt werden, da die sonst realisierbaren Temperaturdifferenzen kaum aussagekräftige Ergebnisse bezüglich des Temperatureinflusses auf den Partikelbildungsprozess zugelassen hätten.

## 5.2 Versuchsprogramm und Parametervariation

Die folgenden Parameter sind für die Partikelbildung in Mikroemulsionen von Interesse und wurden im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht. Die Wirkung von anderen Tensiden und Additiven, die sowohl die dynamischen Austauschprozesse der Mikroemulsionstropfen als auch den Partikelbildungsprozess direkt beeinflussen können und somit ein interessantes Potential darstellen, wurde nicht näher betrachtet.

### *Mikroemulsionszusammensetzung*

Über die Zusammensetzung (Öl- und Tensidanteil) der Mikroemulsion lässt sich zum einen gezielt die Tropfengröße einstellen und zum anderen wird der Tropfenaustauschprozess beeinflusst. Größere Tropfen bedeuten eine höhere Verfügbarkeit von Edukten bei

einem Tropfenaustauschvorgang und sollten so zu größeren Partikeln führen. Der Tropfenaustauschprozess wiederum wird durch große Tropfen, aufgrund der niedrigeren Diffusionskoeffizienten, verlangsamt.

Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde bei allen vorgestellten Versuchsergebnissen mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$  gearbeitet und nur der Ölanteil von  $\alpha = 0,96 - 0,86 \text{ kg/kg}$  variiert.

### ***Reaktionstemperatur***

Die Veränderung der Reaktionstemperatur hat Auswirkungen auf alle kinetischen Prozesse bei der Partikelfällung in Mikroemulsionen. So ist bei höheren Temperaturen der Tropfenaustausch deutlich beschleunigt [37] und auch Reaktion, Keimbildung und Wachstum laufen schneller ab (vgl. Abschnitt 2.2.1). Bei idealer Durchmischung müsste die Partikelgröße bei höheren Temperaturen daher abnehmen. Das zeigen auch die Ergebnisse aus den Fällungsexperimenten in der Bulkphase, wo bei einer um  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  erhöhten Temperatur eine Halbierung der Partikeldurchmesser festgestellt wurde (vgl. Abschnitt 4.2, Abb. 4.3). Da der Mikroemulsionsbereich eingeschränkt ist, konnten nur bei hohen Ölanteilen Versuche bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt werden. Die Mehrzahl der Versuche fand bei ca.  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  statt.

### ***Anfangskonzentrationen***

Eine Variation der Anfangskonzentration in den Tropfen beeinflusst ausschließlich den Partikelbildungsprozess. Über höhere Konzentrationen lassen sich deutlich höhere Übersättigungen erreichen, die dann zu einer beschleunigten Keimbildung führen und im Resultat zu kleineren Partikeln. Auch in der Bulkphase nimmt die Partikelgröße mit zunehmender Konzentration der Edukte ab [71]. Allerdings muss dabei auch eine gute Vermischung gewährleistet sein, da sonst Agglomerationsvorgänge den weiteren Prozess dominieren. Die Anfangskonzentrationen wurden im Rahmen der Versuchsreihe zwischen  $0,01 \text{ mol/l}$  und  $0,1 \text{ mol/l}$  für beide Edukte variiert.

### ***Edukteinsatzverhältnis***

Ebenso wie die Anfangskonzentration hat das molare Einsatzverhältnis der Edukt direkte Auswirkung auf die erreichbaren Übersättigungen und damit den Partikelbildungsprozess. Darüber hinaus kann so auch gezielt der Verlauf des pH-Wertes variiert werden. Dies hat bei  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$  dann wiederum direkten Einfluss auf Morphologie und Kristallmodifikation der Partikel [118]. Folgende molaren Einsatzverhältnisse von  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaCl}_2$  wurden untersucht:  $1/1$ ,  $1/2$ ,  $1/10$ . Da ein stöchiometrischer Überschuss von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bekanntermaßen zu

den weniger stabilen Kristallmodifikationen Vaterit und Aragonit führt, wurden Experimente dieser Art nicht berücksichtigt.

### ***Dosierungsstrategie***

Auch die Art der Dosierung beeinflusst primär den Partikelbildungsprozess, da auch hier wieder gezielt die Übersättigung im System gesteuert werden kann. Eine langsame Zudosierung eines Edukts sollte zu deutlich verringerter Keimbildungsaktivität führen und das Entstehen von größeren Partikeln begünstigen. Das Versuchsprogramm umfasste zum einen die simultane Zudosierung beider Reaktionslösungen in den Glasreaktor und zum anderen die Vorlage der  $\text{CaCl}_2$ -haltigen Mikroemulsion und die anschließende Zudosierung der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -haltigen Mikroemulsionsmischung.

### ***Reaktionsdauer***

Da eine Online-Überwachung des Partikelbildungsprozesses aufgrund der geringen Partikelkonzentration und Größe nicht realisierbar war, wurden die Versuche nach unterschiedlich langen Zeitintervallen beendet bzw. es wurden zeitabhängig Proben genommen. So können unter anderem Aussagen zur Stabilität der einmal gebildeten Partikel in den Mikroemulsionstropfen getroffen werden, und es lässt sich klären, nach welcher Zeit die Partikelbildung in Mikroemulsionen abgeschlossen ist. Üblicherweise wurden die Proben nach 30 min Versuchsdauer genommen. Außerdem fanden Versuche statt, bei denen das Reaktionsgemisch bis zu 48 h temperiert und gerührt wurde, wobei zwischenzeitlich mehrere Proben genommen wurden.

## **5.3 Messtechnik, eingesetzte Analyseverfahren und Probenaufbereitung**

### ***Messtechnik und eingesetzte Analyseverfahren***

Die Bestimmung der Partikelgröße und der Partikelmorphologie erfolgte mithilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), da die synthetisierten Nanopartikel in einem Größenbereich lagen ( $d_p < 50 \text{ nm}$ ), der andere Messverfahren nicht zulässt. Als Probenträger kamen die bei diesem Analyseverfahren üblicherweise verwendeten Kupfernetze (200 mesh) zum Einsatz, die einen Durchmesser von ca. 3 mm aufweisen und deren Stege mit einem dünnen, für Elektronen transparenten Kohlenstoff- oder Kunststofffilm (Mowital) beschichtet sind.

Für die TEM-Untersuchungen wurde ein Elektronenmikroskop der Firma Philips (CM200) verwendet, welches mit einer CCD-Kamera (Keen View, SIS) ausgestattet war und bei 200 keV betrieben wurde.

Für die chemische Analyse der Nanopartikelproben konnte ein im Mikroskop integriertes energiedispersives System (EDS) der Firma EDAX (DX4) genutzt werden. Das System erlaubt eine Bestimmung der Probenzusammensetzung durch Aufnahme und Auswertung der detektierten Röntgenspektren.

Die Größenverteilung der Nanopartikel wurde durch Einzelvermessung per Hand und Auszählung an verschiedenen Stellen des Probenträgers erhalten, wobei die Zahl der ausgezählten Partikel von Probe zu Probe variierte (meist wurden ca. 200 Partikel vermessen).

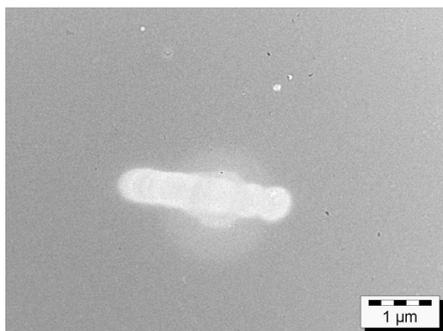
#### ***Probenaufbereitung für die TEM-Analyse***

Die aus dem Reaktionsgemisch entnommenen Partikelproben mussten für eine aussagekräftige TEM-Analyse zuerst aufbereitet werden, da sich sonst neben überschüssigem Tensid auch Nebenprodukte in Form von Natriumchlorid auf der Probe nachweisen lassen.

Besonders der Tensidüberschuss stellte in diesem Fall ein Problem dar, da es sich bei dem verwendeten Tensid um einen langkettigen Alkylpolyethylenglycolether handelt. Diese hochviskose und schwerflüchtige Tensidschicht überdeckt zum einen die auf dem Träger vorhandenen Nanopartikel, sodass eine qualitative gute Analyse unmöglich wird, und zum anderen zersetzt sich das Tensid im Vakuum unter der Einwirkung des die Probe abtastenden Elektronenstrahls (siehe Abb. 5.2). Die Zersetzungsprodukte lagern sich dann als feiner Film auf den hochsensiblen optischen Teilen des Mikroskops ab und beeinträchtigen deren einwandfreie Funktion.

Für die Aufreinigung der Proben wurden zwei Methoden ausgewählt, die auch in der Literatur beschrieben sind [88,127]. Die erste Möglichkeit, die Abtrennung der Nanopartikel aus dem Reaktionsgemisch durch Verwendung einer Zentrifuge, ist die wohl eleganteste Variante. Die mit einer Tensidschicht umgebenen Partikel lagern sich aufgrund der Zentrifugalkraft am Boden des Zentrifugenröhrchens ab, während sämtliche gelösten Bestandteile und Nebenprodukte im Überstand verbleiben und abpipettiert werden können. Im Falle der hier untersuchten Calciumcarbonat- und Bariumsulfat-Nanopartikel waren die Abtrennversuche auf diese Weise allerdings erfolglos. Der Dichteunterschied zwischen Reaktionslösung und Nanopartikeln ist offenbar nicht ausreichend, sodass die Aufreinigungsmethode wohl nur bei der Synthese von metallischen Nanopartikeln problemlos funktioniert.

Eine weitere Möglichkeit, die Proben aufzureinigen besteht darin, diese mehrfach verschieden Waschprozeduren zu unterziehen. Dazu wurden ca. 50  $\mu\text{l}$  der Reaktionslösung



**Abb. 5.2:** Transmissionselektronenmikroskopische (TEM)-Aufnahme, die den Verlauf des Elektronenstrahls nach Abdampfung der Tensidschicht zeigt.

auf einen Kupfernetzprobenträger gegeben und für einige Minuten in einem Exsikkator getrocknet, damit die leichtflüchtigen Bestandteile abdampfen können. Die Kupfernetze waren zu diesem Zwecke in einer speziellen Halterung frei eingehängt, die das Abfließen des überschüssigen Probenvolumens und eine schnelle Trocknung erlaubte.

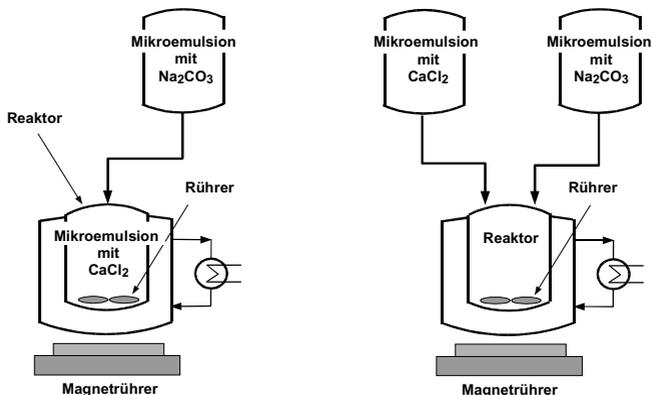
Danach wurde das Kupfernetz 3-mal für 10 Sekunden in reines Methanol (p.a. Qualität) eingetaucht. Zwischen den Waschsritten lagen jeweils Pausen von 30 min, für die die Probe wieder in den evakuierten Exsikkator überführt wurde. Methanol löst dabei sowohl die anorganischen Nebenprodukte, in diesem Fall das Natriumchlorid, als auch das überschüssige Tensid Marlipal O13/40. Die Löslichkeit von  $\text{CaCO}_3$  ist in Methanol geringer als in Wasser, sodass es hier nicht zu einer Anlösung der Nanopartikel gekommen sein sollte.

Um das Tensid möglichst vollständig zu entfernen, wurde ein weiterer Waschschrift in reinem Aceton (p.a. Qualität) durchgeführt. Dazu wurde das zuvor mit Methanol behandelte Kupfernetz ebenfalls für 10 Sekunden in Aceton getaucht. Längere Behandlungen mit Aceton bzw. ausschließlich mit Aceton durchgeführte Reinigungsschritte hatten entweder die Auflösung des die Probe tragenden Kunststofffilms zur Folge oder lösten die anorganischen Nebenprodukte nicht im gewünschten Maße. Eine Kombination aus Waschsritten mit relativ polarem Methanol und abschließend mit Aceton hat sich für die Probenpräparation als wirkungsvollste Variante erwiesen, da sowohl überschüssige anorganische als auch organische Bestandteile abgelöst werden.

Nach dem Waschschrift mit Aceton wurde die Probe erneut im Exsikkator unter Vakuum getrocknet und anschließend auf Filterpapier unter Luftabschluss bis zur Analyse gelagert.

## 5.4 Versuchsdurchführung und Versuchsergebnisse

Die Untersuchungen zum Einfluss der vorgestellten Parameter auf die Synthese von nanoskaligen Calciumcarbonat-Partikeln fanden in einem doppelwandigen thermostatisierten Laborreaktor aus Glas statt, sodass während des Versuches jederzeit der Zustand des Mikroemulsionsgemisches überwacht werden konnte. Der Reaktor hatte ein Gesamtvolumen von 250 ml, wobei das maximale Reaktionsvolumen 100 ml nicht überstieg, und war mit einer Temperaturmessstelle ausgestattet. Über einen Magnetrührer erfolgte die schnelle Ver-



**Abb. 5.3:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Durchführung von Fällungsversuchen in Mikroemulsionen im Labormaßstab. Linkes Bild: Dosierungsversuch, bei dem eine Mikroemulsionslösung in den Reaktor vorgelegt wird; rechtes Bild: simultane Zugabe beider Reaktionslösungen [128].

bzw. Durchmischung der Reaktionslösung. Die Zudosierung der zuvor eingewogenen und entsprechend temperierten Mikroemulsionen erfolgte entweder simultan über vollständig geöffnete Tropftrichter, oder eine Mikroemulsionslösung wurde vorgelegt und die Zweite mithilfe eines Tropftrichters zugesetzt [128]. Bei Zudosierungsversuchen über längere Zeitintervalle erfolgte die Zuführung unter Verwendung einer Taumelkolbenpumpe. Abbildung 5.3 zeigt den schematischen Versuchsaufbau für beide Varianten der Versuchsdurchführung, wobei beim Großteil der Versuche die Dosierungsvariante gewählt wurde, da eine simultane Durchführung keine reproduzierbaren Ergebnisse lieferte.

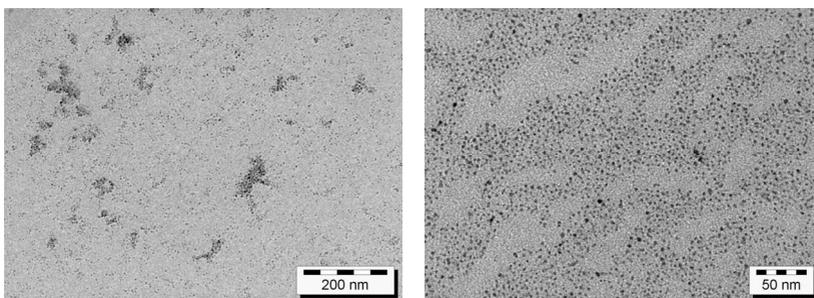
Die eingesetzten Mikroemulsionsvolumen betragen jeweils 50 ml und wurden immer bei identischer Temperatur (Vortemperierung im Wasserbad) und mit identischen Öl- und Tensidanteilen zusammengegeben.

Die durch diese Vorgehensweise erhaltenen Versuchsergebnisse werden auf den folgenden Seiten in übersichtlicher Form dargestellt und diskutiert.

### 5.4.1 Mikroemulsionszusammensetzung

Die Zusammensetzung der Mikroemulsion (Öl- und Tensidanteil) gilt gemeinhin als einer der einflussreichsten Parameter bei der Synthese von Nanopartikeln in Mikroemulsionen, da über sie die Tropfengröße kontrolliert werden kann [28,30,38,110]. Aus diesem Grunde wurde in einer ersten Versuchsreihe der Ölanteil  $\alpha$  der Mikroemulsionen bei konstantem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg variiert, um den Einfluss auf Größe und Form der Calciumcarbonatpartikel zu untersuchen. Die Versuche wurden aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit bei einer Versuchstemperatur von  $T = 40$  °C, Ausgangskonzentrationen für beide Reaktanden von  $c_0 = 0,1$  mol/l und im Semi-Batch-Modus durchgeführt. Als Vorlage diente die  $\text{CaCl}_2$ -haltige Mikroemulsion (siehe Versuchsbeschreibung) und nach einer Zeitspanne von 30 Minuten wurde der Versuch beendet.

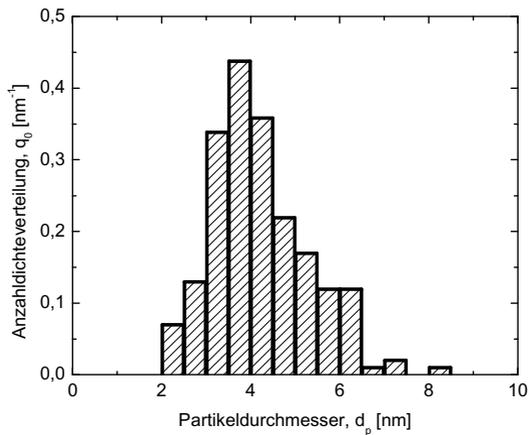
Die Abbildung 5.4 zeigt TEM-Aufnahmen von  $\text{CaCO}_3$ -Nanopartikeln, die in einer Mikroemulsion mit einem Ölanteil von  $\alpha = 0,86$  kg/kg synthetisiert wurden. Die mittlere Tropfengröße bei dieser Zusammensetzung der Mikroemulsion liegt im Bereich von  $d_T \approx 48$  nm (vergleiche dazu Abb. 3.10). Es ist deutlich zu erkennen, dass es sich in diesem Fall um sehr kleine und runde  $\text{CaCO}_3$ -Partikel handelt. Systematische Untersuchungen an unter-



**Abb. 5.4:** TEM-Aufnahmen von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg, einem Ölanteil von  $\alpha = 0,86$  kg/kg und bei einer Temperatur von  $T = 40$  °C gefällt wurden.

schiedlichen Stellen des Probenträgers haben gezeigt, dass es sich hierbei um das für diese Probe charakteristische Erscheinungsbild handelt.

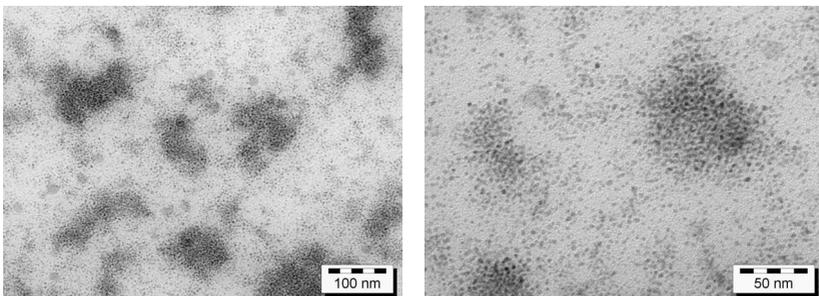
Zur Erstellung der Partikelgrößenverteilung wurden aus verschiedenen TEM-Aufnahmen zu dieser Probe mehr als 200 Partikel ausgezählt. Die resultierende Anzahldichteverteilung der Partikelgröße ist in der Abbildung 5.5 dargestellt. Der mittlere Durchmesser der analysierten Partikel beträgt  $d_p = 4,1$  nm bei einer Standardabweichung von  $\sigma = \pm 1$  nm. Die erzeugten Nanopartikel sind somit deutlich kleiner als die Mikroemulsionstropfen, die als



**Abb. 5.5:** Anzahldichteverteilung  $q_0$  des Partikeldurchmessers  $d_p$  von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ , einem Ölanteil von  $\alpha = 0,86 \text{ kg/kg}$  und bei einer Temperatur von  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  synthetisiert wurden.

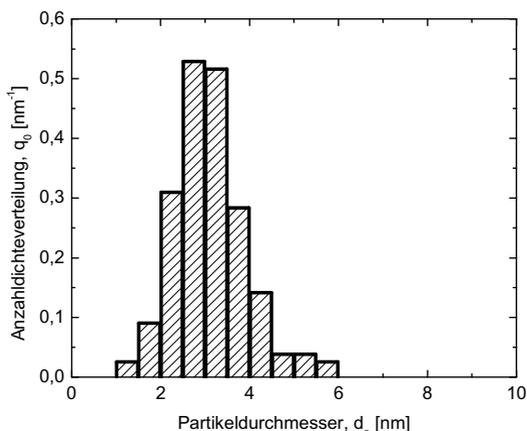
Reaktor für die Fällungsreaktion dienen. Versuche, durch hochauflösende TEM-Aufnahmen eine kristalline Struktur aufzuzeigen, blieben hier ebenso erfolglos wie der Nachweis eines für Kristallstrukturen typischen Beugungsmusters. Es ist somit davon auszugehen, dass es sich bei den abgebildeten Nanopartikeln um amorphes  $\text{CaCO}_3$  (ACC) handelt. Diese Form des Calciumcarbonats tritt auch in der Bulkphase auf, bevorzugt bei hohen Übersättigungen, und wandelt sich im Laufe der Zeit und in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen in stabilere Kristallmodifikationen um [121].

Entgegen den Erwartungen änderte sich dieses Bild auch kaum bei einer starken Erhöhung des Ölanteils auf  $\alpha = 0,92 \text{ kg/kg}$ . Trotz der Tatsache, dass sich die Tropfengröße bei dieser Zusammensetzung nahezu halbiert, lagen die detektierten Nanopartikel in einem ähnlichen



**Abb. 5.6:** TEM-Aufnahmen von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ , einem Ölanteil von  $\alpha = 0,92 \text{ kg/kg}$  und bei einer Temperatur von  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  gefällt wurden.

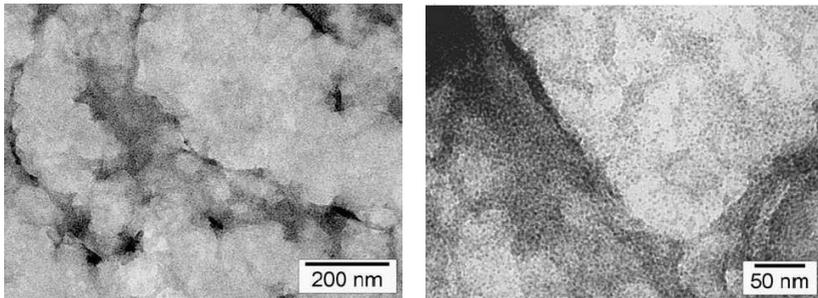
Größenbereich. Abbildung 5.6 zeigt für diese Probe typische TEM-Aufnahmen der  $\text{CaCO}_3$ -Partikel. Auch diese Probe wird von sehr kleinen und runden Nanopartikeln dominiert, die erneut keine Anzeichen einer kristallinen Struktur erkennen lassen. Eine durchgeführte Analyse zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung dieser Probe lieferte die in Abbildung 5.7 dargestellte Anzahldichteverteilung. Der daraus bestimmte mittlere Partikeldurchmesser beträgt  $d_p = 3,1$  nm bei einer Standardabweichung von  $\sigma = \pm 0,8$  nm. Vergleicht man die Partikelgrößen aus beiden Experimenten, so ist der detektierbare Unterschied nur gering. Dennoch führt die Verwendung von Mikroemulsionen mit kleineren Tropfengrößen offenbar zu kleineren Nanopartikeln mit einer engeren Größenverteilung.



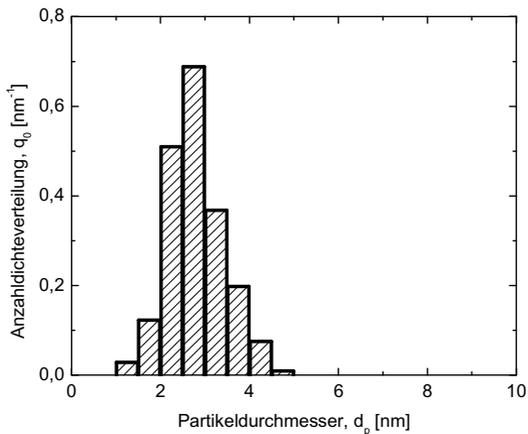
**Abb. 5.7:** Anzahldichteverteilung  $q_0$  des Partikeldurchmessers  $d_p$  von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg, einem Ölanteil von  $\alpha = 0,92$  kg/kg und bei einer Temperatur von  $T = 40$  °C synthetisiert wurden.

Führt man diese Versuchreihe fort und synthetisiert  $\text{CaCO}_3$ -Partikel in Mikroemulsionen mit zunehmendem Ölanteil  $\alpha$  und somit abnehmender Größe der Wassertropfen, so manifestiert sich dieser Trend.

Abbildung 5.8 zeigt TEM-Aufnahmen von  $\text{CaCO}_3$ -Nanopartikeln, die bei einem Ölanteil von  $\alpha = 0,96$  kg/kg, was einer Mikroemulsion mit einer Tropfengröße von  $d_T \approx 9$  nm entspricht, gefällt wurden. Auch hier treten extrem kleine und runde Nanopartikel ohne erkennbare Kristallstruktur auf. Die zugehörige Anzahldichteverteilung der Partikelgröße ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Der aus diesen experimentellen Daten bestimmte mittlere Partikeldurchmesser beträgt  $d_p = 2,8$  nm bei einer Standardabweichung von  $\sigma = \pm 0,7$  nm.



**Abb. 5.8:** TEM-Aufnahmen von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ , einem Ölteil von  $\alpha = 0,96 \text{ kg/kg}$  und bei einer Temperatur von  $T = 40^\circ \text{C}$  gefällt wurden.



**Abb. 5.9:** Anzahldichteverteilung  $q_0$  des Partikeldurchmessers  $d_p$  von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ , einem Ölteil von  $\alpha = 0,96 \text{ kg/kg}$  und bei einer Temperatur von  $T = 40^\circ \text{C}$  synthetisiert wurden.

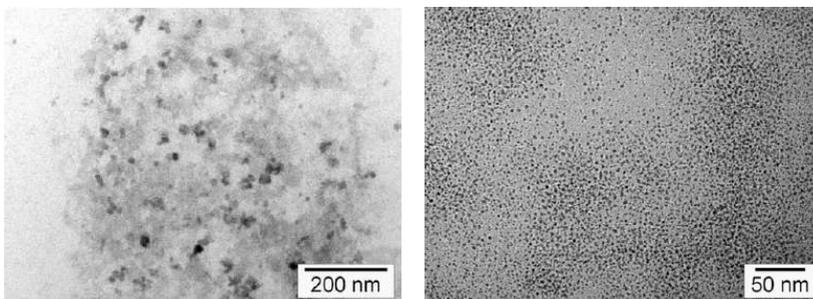
Weitere Ergebnisse aus dieser Versuchsreihe für verschiedene Ölteile sind im Anhang aufgeführt (Anhang C, Abb. C.1 – Abb. C.4). Diese TEM-Aufnahmen lassen für einige Proben teilweise fadenförmige Strukturen erkennen, in die wiederum kugelförmige Partikel eingebettet sind. Offenbar sind die synthetisierten amorphen Nanopartikel derart instabil, dass schon geringste Abweichungen in den Versuchsbedingungen, der Probenaufbereitung oder in der Probenbehandlung zu einer veränderten Struktur führen können. Bis auf den Versuch mit einem Ölteil von  $\alpha = 0,86 \text{ kg/kg}$  lagen jedoch alle verwendeten Mikroemulsionssysteme in einem Bereich, in dem Tropfenstrukturen vorlagen (vergleiche dazu Abb. 5.1 und Kapitel 3). Des Weiteren behielten alle Reaktionslösungen ihr transparentes Erscheinungsbild während der Versuchsdurchführung.

Die Bildung von amorphen Nanopartikelkeimen, die auch in der Bulkphase bei höheren Eduktkonzentrationen auftreten, erfolgt in der Mikroemulsion offenbar in einer Umgebung, die diese stabilisiert und somit sichtbar macht. Da die Größe der Partikel nur sehr gering durch die Tropfengröße der Mikroemulsion beeinflusst wurde lässt sich vermuten, dass auch in der Bulkphase amorphe Partikelkeime im unteren Nanometerbereich entstehen, die dann sehr schnell zu größeren Partikeln agglomerieren und umkristallisieren [58,75]. Die Mikroemulsion unterdrückt diese Neigung und erlaubt in begrenztem Maße eine Größenkontrolle der Partikel durch Einstellung der Tropfengröße.

#### 5.4.2 Reaktionstemperatur

Wie bereits die Versuchsergebnisse aus der Bulkphase zeigen, kann auch die Temperatur einen großen Einfluss auf die Partikelgröße haben. Um die Wirkung dieses Parameters bei der Durchführung von Fällungsreaktionen in einer Mikroemulsion zu untersuchen, wurden Mikroemulsionssysteme mit einem Ölteil von  $\alpha = 0,96$  kg/kg und einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg bei Temperaturen von 25 °C bzw. 40 °C zur Reaktion gebracht. Die Anfangskonzentrationen betragen dabei jeweils  $c_0 = 0,01$  mol/l. Bei niedrigeren Ölteilen konnten entsprechende Versuche aufgrund der sich verengenden einphasigen Mikroemulsionsbereiche nicht durchgeführt werden (siehe dazu Abb. 5.1).

In den Abbildungen 5.10 und 5.11 sind TEM-Aufnahmen von Proben aus beiden Versuchen vergleichend gegenübergestellt. Erneut zeigen die Aufnahmen offenbar amorphe  $\text{CaCO}_3$ -

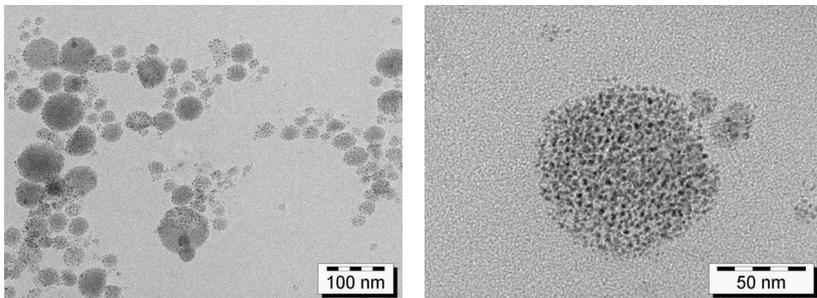


**Abb. 5.10:** TEM-Aufnahmen von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg, einem Ölteil von  $\alpha = 0,96$  kg/kg und bei einer Temperatur von  $T = 40$  °C gefällt wurden.

Partikel von sehr geringer Größe und runder Form. Die mittleren Partikelgrößen liegen bei beiden Proben im Bereich von  $d_p \approx 4\text{-}5$  nm, wobei in Abbildung 5.11 die Primärpartikel in tropfenförmigen Zusammenlagerungen gruppiert sind. Deutlichere Unterschiede in der

Partikelgröße, wie sie noch bei der Fällung von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln in der Bulkphase zu beobachten waren, sind nicht festzustellen.

Bei der Partikelsynthese in Mikroemulsionen ist allerdings auch zu berücksichtigen, dass das Mikroemulsionssystem selbst sehr sensibel auf Temperaturverschiebungen reagiert. So verändert sich bei steigender Temperatur nicht nur der Durchmesser der Wassertropfen



**Abb. 5.11:** TEM-Aufnahmen von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg, einem Ölanteil von  $\alpha = 0,96$  kg/kg und bei einer Temperatur von  $T = 25$  °C gefällt wurden.

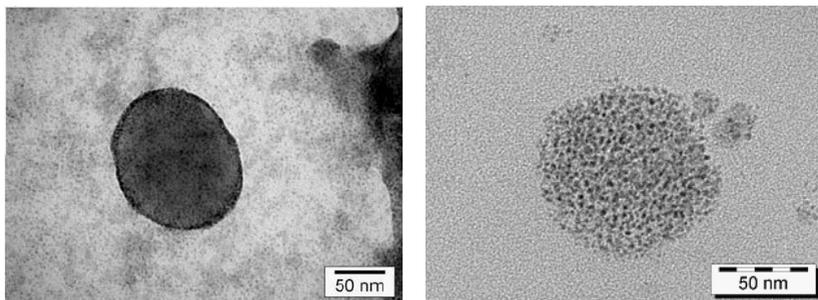
(siehe Abb. 3.10), sondern auch die Flexibilität der Tensidhülle und somit die Tropfenaustauschgeschwindigkeit. Diese Effekte können dazu beitragen, dass ein Temperatureinfluss auf die Partikelbildung in Mikroemulsionen, wenn überhaupt, nur in abgeschwächter Form zu beobachten ist.

### 5.4.3 Anfangskonzentrationen

Eine Variation der Anfangskonzentrationen beeinflusst das in den Mikroemulsionstropfen vorliegende Übersättigungsniveau und damit, wie in Abschnitt 2.2 bereits dargelegt, die Partikelbildung in der Flüssigphase.

Bei einem Ölanteil von  $\alpha = 0,96$  kg/kg und einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg wurde der Einfluss der Anfangskonzentration bei Temperaturen von 25 °C bzw. 40 °C auf die Partikelbildung in den Mikroemulsionstropfen untersucht.

Abbildung 5.12 zeigt TEM-Aufnahmen von Proben aus Versuchen die bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen von  $c_0 = 0,1$  mol/l ( $S_a = 99$ ) und  $c_0 = 0,01$  mol/l ( $S_a = 786$ ) durchgeführt wurden. Trotz der Tatsache, dass die Konzentrationsdifferenz erheblich ist, kann kein eindeutiger Unterschied in der Partikelgröße festgestellt werden. Nur die Belegungsdichte mit Partikeln ist bei der Probe mit niedrigerer Konzentration deutlich geringer. Die Partikel weisen die bereits mehrfach aufgefundene amorphe Struktur und eine runde Form auf.



**Abb. 5.12:** TEM-Aufnahmen von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg, einem Ölanteil von  $\alpha = 0,96$  kg/kg und bei einer Temperatur von  $T = 25$  °C gefällt wurden. Linkes Bild: Anfangskonzentration  $c_0 = 0,1$  mol/l; rechtes Bild: Anfangskonzentration  $c_0 = 0,01$  mol/l.

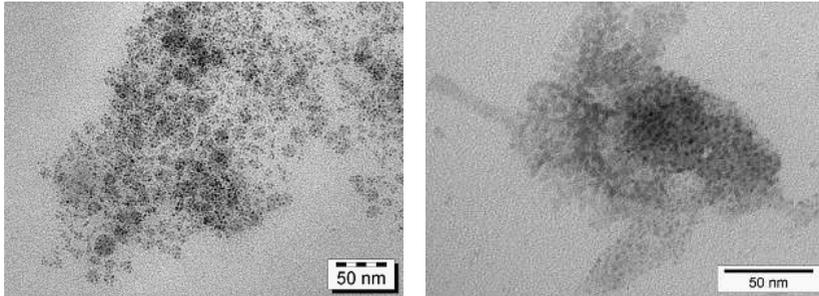
Die entsprechenden Ergebnisse für eine Versuchstemperatur von  $T = 40$  °C sind im Anhang C aufgeführt (Abb. C.5). Auch bei dieser Temperatur sind keine signifikanten Unterschiede feststellbar. Vielmehr fällt auf, dass trotz der Tatsache, dass sehr unterschiedliche Temperaturen und Konzentrationen untersucht wurden, die Partikel alle in einem vergleichbaren Größenbereich liegen und die Proben ein ähnliches Erscheinungsbild aufweisen. Dies scheint erneut darauf hinzudeuten, dass die Bildung der amorphen  $\text{CaCO}_3$ -Nanopartikel in einem ersten Schritt relativ unabhängig vom gewählten Parameterfenster stattfindet und die Mikroemulsion diesen Zustand stabilisiert und sichtbar macht. In der Bulkphase finden höchstwahrscheinlich instantan, nach Bildung der amorphen Partikelkeime, Aggregations- und Transformationsvorgänge statt.

#### 5.4.4 Edukteinsatzverhältnis

Neben der Variation der Anfangskonzentration im System hat bei der Partikelbildung in der Flüssigphase oft auch das molare Einsatzverhältnis beider Edukte einen bestimmenden Einfluss auf die Partikelgröße und -form [19]. In Mikroemulsionen wurde dies, bis auf einige Ausnahmen [81,129], bisher kaum untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den Fällungsversuchen mit äquimolarem Einsatzverhältnis Untersuchungen mit 10-fachem bzw. 2-fachem  $\text{CaCl}_2$ -Überschuss durchgeführt. Experimente mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Überschuss fanden nicht statt, da bei hohen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - und niedrigen  $\text{CaCl}_2$ -Konzentrationen der für die Fällung zur Verfügung stehende einphasige Mikroemulsionsbereich stark eingeschränkt bzw. nicht vorhanden ist (siehe Abschnitt 3.5).

In Abbildung 5.13 sind repräsentative TEM-Aufnahmen von den resultierenden Partikelproben dargestellt. Erneut sind die bekannten amorphen und runden  $\text{CaCO}_3$ -Nanopartikel zu erkennen. Es lassen sich jedoch weder eindeutige Unterschiede zu den Ergebnissen der



**Abb. 5.13:** TEM-Aufnahmen von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg gefällt wurden. Linkes Bild: Ölanteil  $\alpha = 0,96$  kg/kg, Temperatur  $T = 25$  °C und Anfangskonzentrationen von  $c_{0,\text{CaCl}_2} = 0,1$  mol/l und  $c_{0,\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,01$  mol/l; rechtes Bild: Ölanteil  $\alpha = 0,86$  kg/kg, Temperatur  $T = 40$  °C und Anfangskonzentrationen von  $c_{0,\text{CaCl}_2} = 0,1$  mol/l und  $c_{0,\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,05$  mol/l.

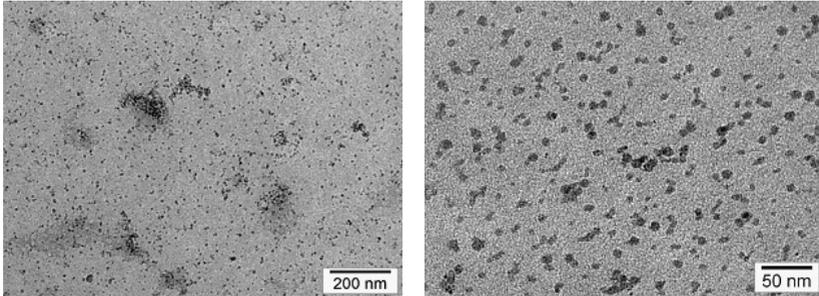
äquimolaren Fällungsversuche (z.B. Abb. 5.11 und 5.12) noch zwischen den beiden untersuchten Einsatzverhältnissen ausmachen. Offenbar ist auch bei diesen molaren Einsatzverhältnissen und Anfangskonzentrationen die Übersättigung im Mikroemulsionssystem noch so hoch, dass es in einer ersten Stufe immer noch zur Bildung von amorphen  $\text{CaCO}_3$ -Nanopartikel kommt.

#### 5.4.5 Dosierungsstrategie

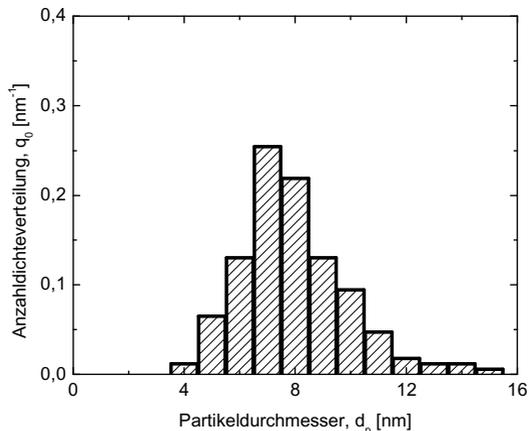
Um eine stärkere Absenkung des Übersättigungsniveaus zu erreichen, wurde in einer weiteren Versuchsreihe der Einfluss der Dosierungsgeschwindigkeit untersucht. Außerdem wurde der Frage nachgegangen, ob ein Vertauschen der mit Edukten angereicherten Mikroemulsionen bei der Zudosierung zu messbaren Unterschieden führt.

Bei den Dosierungsversuchen wurde zunächst die  $\text{CaCl}_2$ -haltige Mikroemulsion im thermostatisierten Reaktor vorgelegt. Die Zudosierung der zweiten Mikroemulsion erfolgte dann mit einer Taumelkolbenpumpe über einen Zeitraum von 30 min und mit einem Volumenstrom von 1,7 ml/min. Der Versuch fand bei einer Temperatur von 25 °C statt, damit eine Phasentrennung der Mikroemulsionsmischung in den nicht temperierbaren Zuführungen und im Pumpenkopf ausgeschlossen werden konnte. Die Reaktionslösung blieb während der gesamten Versuchsdauer transparent.

In Abbildung 5.14 sind TEM-Aufnahmen der so synthetisierten  $\text{CaCO}_3$ -Nanopartikel aufgeführt. Im Gegensatz zu den bisher gemachten Beobachtungen sind die Nanopartikel hier deutlich größer und weisen eine runde aber unregelmäßige Form auf. Abbildung 5.15 zeigt die Anzahldichteverteilung der Partikelgröße aus der ein mittlerer Partikeldurchmesser von  $d_p = 7,8 \text{ nm}$  ermittelt werden kann. Eine kristalline Partikelstruktur konnte nicht nachgewiesen werden, sodass davon ausgegangen werden muss, dass hier erneut amorphe  $\text{CaCO}_3$ -



**Abb. 5.14:** TEM-Aufnahmen von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ , einem Ölteil von  $\alpha = 0,96 \text{ kg/kg}$ , bei einer Temperatur von  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Ausgangskonzentration von  $c_0 = 0,1 \text{ mol/l}$  gefällt wurden. Die Mikroemulsion (50 ml) mit gelöstem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurde über einen Zeitraum von 30 min zudosiert.



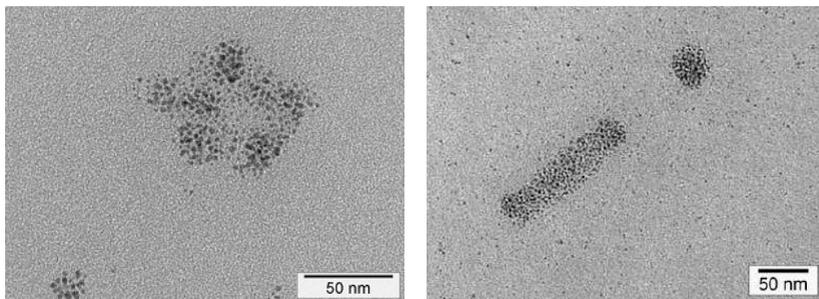
**Abb. 5.15:** Anzahl-dichteverteilung  $q_0$  des Partikeldurchmessers  $d_p$  von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ , einem Ölteil von  $\alpha = 0,96 \text{ kg/kg}$  und bei einer Temperatur von  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  synthetisiert wurden.

Nanopartikel vorliegen. Darüber hinaus ist erwähnenswert, dass die gemessene Partikelgröße deutlich über dem Tropfendurchmesser ( $d_T \approx 5 \text{ nm}$ ) der verwendeten Mikroemulsion liegt.

Es ist also offenbar gelungen, durch die niedrige Zudosierungsrate die Übersättigung im System soweit abzusenken, dass nur in einigen wenigen Tropfen das Übersättigungsniveau zur Keimbildung ausreichte. Diese Partikelkeime konnten dann durch den permanent stattfindenden Tropfenaustausch weiter auf die gemessene Größe anwachsen.

Aus Experimenten in der Bulkphase ist bekannt, dass die Vorlage von  $\text{CaCl}_2$  und die Zudosierung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  primär die Bildung von Calcit, der stabilsten Kristallmodifikation des Calciumcarbonats, initiiert. Die durchgeführten Versuche liefen bisher ausschließlich nach diesem Schema ab, wobei die Bildung von kristallinen Nanopartikeln, entgegen den Erwartungen, nicht beobachtet werden konnte. Aus diesem Grund wurde in einem weiteren Experiment  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -haltige Mikroemulsion vorgelegt und  $\text{CaCl}_2$ -haltige Mikroemulsion über einen Tropftrichter zudosiert.

Abbildung 5.16 zeigt TEM-Aufnahmen von Proben aus Versuchen, bei denen jeweils Vorlage und Zugabe vertauscht wurden. Zwischen den Partikelproben sind keine signifikanten Unterschiede feststellbar. Die Partikelgrößen liegen in einem Bereich von  $d_p \approx 4$  nm und auch die Partikelform und die offenbar amorphe Struktur stimmen überein. Ein Einfluss der Zudosierungsrichtung auf die Partikelbildung konnte in dem untersuchten Parameterbereich nicht nachgewiesen werden.



**Abb. 5.16:** TEM-Aufnahmen von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg, einem Ölteil von  $\alpha = 0,96$  kg/kg, bei einer Temperatur von  $T = 25$  °C und einer Ausgangskonzentration von  $c_0 = 0,1$  mol/l gefällt wurden. Linkes Bild: Vorlage von  $\text{CaCl}_2$ -haltiger Mikroemulsion; rechtes Bild: Vorlage von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -haltiger Mikroemulsion.

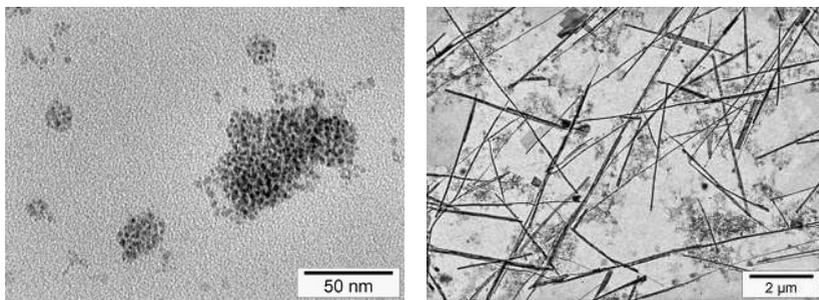
#### 5.4.6 Reaktionsdauer

Die Versuchsdauer bei den bisherigen Versuchsvarianten betrug standardmäßig 30 min. Nach dieser Zeit wurde eine Probe aus der Reaktionsmischung entnommen und für die TEM-Analyse aufbereitet. Da, wie bereits vermutet wurde, die Bildung der amorphen

CaCO<sub>3</sub>-Nanopartikel nur eine Zwischenstufe darstellen könnte, die durch die Verwendung von Mikroemulsionen als Reaktionsmedium eine stärkere Stabilisierung erfährt, wurde in einer weiteren Versuchsreihe der Zeiteinfluss auf den Partikelbildungsprozess untersucht.

Die Versuchsdurchführung blieb dabei bis auf die Tatsache unverändert, dass nun in definierten Zeitabständen aus dem thermostatisierten Reaktor geringe Probenmengen mit einer Spritze entnommen und unverzüglich für die Analyse aufbereitet wurden.

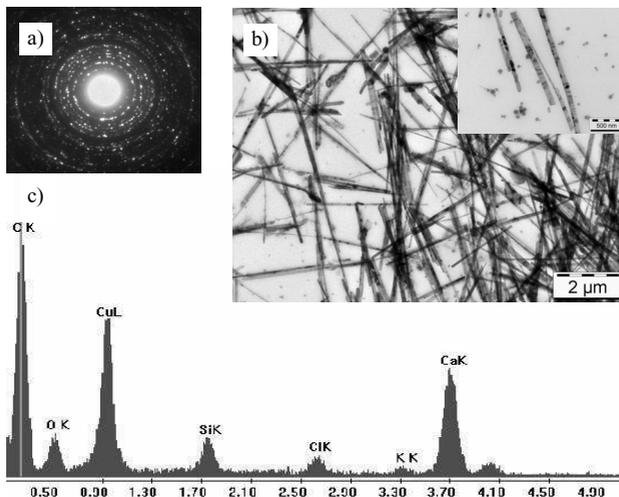
Bei Versuchen, die mit Anfangskonzentrationen von  $c_0 = 0,1 \text{ mol/l}$  für beide Edukte durchgeführt wurden, konnte nach ca. 4 h ein leichtes Eintrüben der bis dahin transparenten Reaktionslösung beobachtet werden. Nach weiteren 2 h Versuchsdauer zeigt das Reaktionsgemisch eine stark milchige Eintrübung. TEM-Aufnahmen von Proben, die zu diesem Zeitpunkt genommen wurden, zeigen die Existenz von nadelförmigen Strukturen, die neben den bereits mehrfach beobachteten amorphen Nanopartikeln zu erkennen sind (siehe Abb. 5.17). Die Eintrübung der Reaktionslösung ist somit auf die Bildung von größeren nadelförmigen Partikeln zurückzuführen, die offenbar aus den amorphen CaCO<sub>3</sub>-Nanopartikel mit fortschreitender Versuchsdauer gebildet werden. Dehnt man die Ver-



**Abb. 5.17:** TEM-Aufnahmen von CaCO<sub>3</sub>-Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ , einem Ölteil von  $\alpha = 0,92 \text{ kg/kg}$ , bei einer Temperatur von  $T = 40 \text{ °C}$  und einer Anfangskonzentration von  $c_0 = 0,1 \text{ mol/l}$  gefällt wurden.  
Linkes Bild: nach 4 h Versuchsdauer; rechtes Bild: nach 6 h Versuchsdauer.

suchzeit auf 24 h Stunden aus, so lassen sich in den Proben verstärkt nadelförmige Partikel nachweisen und die anfangs vorhandenen kugelförmigen Nanopartikel sind fast vollständig verschwunden.

Abbildung 5.18 zeigt neben einer repräsentativen TEM-Aufnahme der CaCO<sub>3</sub>-Partikel auch das charakteristische Beugungsbild und das EDS-Spektrum der Probe. Im Gegensatz zu den bisher gefundenen amorphen Nanopartikeln, zeigt das Beugungsbild der nadelförmigen Partikel mit den scharf abgegrenzten Ringstrukturen, dass es sich hierbei um eine kristalline Modifikation handelt. Das EDS-Spektrum mit den ausgeprägten Peaks für die



**Abb. 5.18:** a) Beugungsbild der kristallinen  $\text{CaCO}_3$  Stäbchen. b) TEM-Aufnahme der  $\text{CaCO}_3$ -Partikel die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg, einem Ölteil von  $\alpha = 0,92$  kg/kg, bei einer Temperatur von  $T = 40$  °C und einer Ausgangskonzentration von  $c_0 = 0,1$  mol/l gefällt wurden (24 h). c) EDS-Spektrum der  $\text{CaCO}_3$  Stäbchen [129].

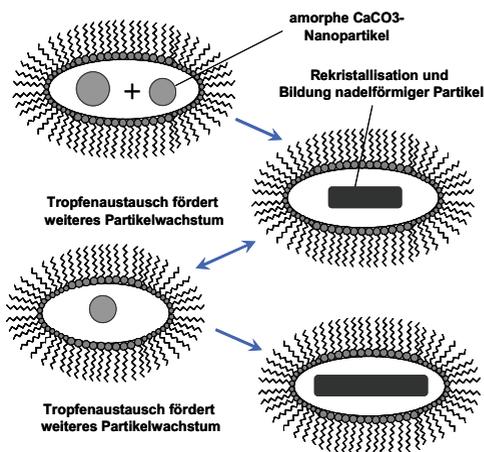
Elemente C, O und Ca zeigt klar, dass es sich bei den nadelförmigen Partikeln offenbar um  $\text{CaCO}_3$  handelt. Eine genauere Analyse des Beugungsbildes ergab, dass die Kristallstruktur offenbar der von Vaterit sehr ähnlich ist bzw. ihr entspricht [129].

Die Länge der nadelförmigen Partikel variiert in einem Bereich von 2 - 8  $\mu\text{m}$ , wohingegen der mittlere Durchmesser ca. 100 nm beträgt. Die Bildung von deutlich längeren fadenförmigen Strukturen konnte für  $\text{CaCO}_3$  auch in nicht gerührten Mikroemulsionssystemen nachgewiesen werden [130], sodass die Länge der Stäbchen wohl durch die Rührerdrehzahl bestimmt wird.

Für andere anorganische Substanzen wie Bariumsulfat oder Calciumsulfat konnte in Mikroemulsionen ebenfalls die Bildung fadenförmiger Strukturen gezeigt werden [86,131,132]. Unter Verwendung von Goldnanopartikeln als artfremde Keime kann das gerichtete Wachstum von nadelförmigen  $\text{CaCO}_3$ -Strukturen auch in der Bulkphase stimuliert werden [133]. Und Li et al. [105] gelang es durch eine besondere Versuchsdurchführung nachzuweisen, dass amorphe  $\text{CaCO}_3$ -Nanopartikel in Mikroemulsionstropfen je nach Zusammensetzung des Systems zu sehr unterschiedlichen Strukturen umkristallisieren können.

Die Theorien [105,131,132] zur Bildung solcher Strukturen in Mikroemulsionen gehen davon aus, dass das Vorhandensein von länglichen oder die Ausbildung von perkolierten Emulsionstropfen das Wachstum initiiert. Da bei der Charakterisierung des verwendeten

Mikroemulsionssystem ein starke Zunahme des Tropfendurchmessers mit abnehmendem Ölanteil feststellbar war und das nichtionische Tensid Marlipal O13/40 darüber hinaus eine breite Verteilung des Ethoxylierungsgrades aufweist (siehe Kapitel 3), die die Ausbildung



**Abb. 5.19:** Angenommener Bildungsmechanismus für nadelförmige Partikelstrukturen in ellipsenförmigen Mikroemulsionstropfen.

einer elliptischen Tropfenform begünstigt, kann vermutet werden, dass die erstgenannte Variante zutrifft. In Abbildung 5.19 ist der postulierte Mechanismus für die Bildung nadelförmiger Partikel in Mikroemulsionen schematisch dargestellt.

Versuche, die bei niedrigeren Anfangskonzentrationen durchgeführt wurden, lassen auch nach 48 bzw. 120 h keine Anzeichen für die Ausbildung von kristallinen oder nadelförmigen Partikeln erkennen. Die Abbildungen C.6 und C.7 im

Anhang C zeigen beispielhaft entsprechende TEM-Aufnahmen, die wieder die typischen kugelförmigen und amorphen CaCO<sub>3</sub>-Nanopartikel zeigen. Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass in Mikroemulsionen eine kritische Zahl an amorphen CaCO<sub>3</sub>-Nanopartikeln vorhanden sein muss, damit die Bildung von kristallinen bzw. nadelförmigen Strukturen stattfinden kann.

## 5.5 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Die Fällungsversuche von CaCO<sub>3</sub> in Mikroemulsionen liefern in dem untersuchten Parameterraum sehr unterschiedliche Ergebnisse. Eine Variation der Reaktionstemperatur, des Niveaus der Anfangskonzentrationen sowie des molaren Edukteinsatzverhältnisses zeigen keine nennenswerten Auswirkungen auf Form und Größe der synthetisierten Partikel. Über eine Veränderung der Mikroemulsionszusammensetzung und somit des Tropfendurchmessers lassen sich zumindest kleine Verschiebungen in der Partikelgröße realisieren.

Offenbar ist im Falle der CaCO<sub>3</sub>-Fällung die erzielte Übersättigung im Mikroemulsionssystem so groß, dass bei zu geringfügigen Änderungen der Versuchsparameter keine nachweis-

baren Auswirkungen auf die Partikelbildung bestehen und es in einem ersten Schritt immer zur Bildung von amorphen Nanopartikel kommt.

Bei der Durchführung von Semi-Batch-Versuchen lässt sich nur über eine sehr langsame Zudosierung eines Eduktes die Übersättigung so niedrig halten, dass die Keimbildung stark zurückgedrängt wird und das Partikelwachstum, infolge des permanent stattfindenden Tropfenaustauschs, signifikant zum Erreichen der finalen Partikelgröße beitragen kann.

Die gebildeten amorphen Nanopartikel sind darüber hinaus auch in Mikroemulsionen anfällig für Transformationsvorgänge. Wie erwartet, hat die Tensidhülle zwar eine stabilisierende Wirkung auf die amorphen Partikel [36,134], allerdings finden abhängig von der Mikroemulsionszusammensetzung und der vorliegenden Übersättigung in den Tropfen Transformationsvorgänge im Laufe der Zeit statt.

Dies führt in dem untersuchten Mikroemulsionssystem offenbar bevorzugt zur Bildung von faden- oder nadelförmigen Strukturen, wie sie in der Bulkphase nur unter Zuhilfenahme von Additiven erzielbar sind. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die Tatsache, dass es sich bei dem verwendeten Marlipal O13/40 um eine technisches Tensid mit einer breiten Verteilung des Ethoxylierungsgrades handelt (siehe Abb. 3.2). Dadurch wird die Bildung von ellipsenförmigen Tropfen begünstigt (siehe Abschnitt 3.7), wobei die Tensidmoleküle in den engen Radien aufgrund der starken Auffächerung ein aufplatzen der Tensidhülle bei Zusammenstößen zwischen den Mikroemulsionstropfen erleichtern. Die anfänglich gebildeten amorphen Nanopartikeln agglomerieren dann bei erfolgreichen Zusammenstößen bevorzugt in eine Richtung [131,132] und bilden schließlich kristalline Nadeln die, mit einer Tensidhülle umgeben, weiter wachsen bis keine amorphen Partikel mehr vorliegen.

Es lässt sich vermuten, dass bei den gewählten Konzentrationen auch bei der  $\text{CaCO}_3$ -Fällung in der Bulkphase zuerst amorphe 3-4 nm Partikelkeime auftauchen die dann schnell, wie in der Literatur beschrieben [117,121], zu 50-400 nm großen Partikeln agglomerieren. Diese größeren amorphen Partikel lassen sich in den ersten Sekunden der Reaktion nachweisen [117], sodass die amorphen Nanopartikelkeime, die in Mikroemulsionen noch nach 30 min existent sind, in der Bulkphase schon nach Bruchteilen einer Sekunde Agglomerate gebildet haben müssen.

Das Auftreten von amorphen, metastabilen Zwischenstufen bei der  $\text{CaCO}_3$ -Fällung in der Bulk- und in der Mikroemulsionsphase macht eine Unterteilung des Wachstumsprozesses, wie in Abbildung 2.11 angedeutet, nötig. Zuerst erfolgt das Wachstum von amorphen Partikeln mit einer vom Reaktionsmedium abhängigen Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten, wobei das Wachstum in der Mikroemulsion zum einen durch den Tropfenaustausch und

zum anderen durch die Tensidhülle limitiert wird. In einem zweiten Schritt erfolgt dann die Bildung von kristallinen  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln. Auch die Geschwindigkeit dieses Schritts wird durch das Reaktionsmedium bestimmt. So findet dieser Prozess, kontrolliert durch den Tropfenaustausch, in der Mikroemulsion über mehrere Stunden hinweg statt, während die Zeitspanne in der Bulkphase im Minutenbereich liegt.

Bezogen auf die in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte Zeitskalenanalyse, die einen idealen Partikelbildungsprozess ohne das Auftreten von metastabilen Zwischenstufen beschreibt, bedeutet dies, dass zwar der Tropfenaustauschprozess in Mikroemulsionen wie postuliert den Gesamtprozess verlangsamt, eine Beschreibung der experimentellen Befunde zur  $\text{CaCO}_3$ -Fällung aber nur mit der Einführung weiterer Zeitkonstanten möglich ist. So muss die Transformation der amorphen Partikel in eine stabile kristalline Form mithilfe einer weiteren Zeitkonstante berücksichtigt werden. Bei  $\text{CaCO}_3$ -Fällungen in der Bulkphase liegt diese Konstante offenbar im Minutenbereich und in der Mikroemulsion wird dieser Transformationsprozess durch den Tropfenaustausch noch behindert und so weiter stark verlangsamt. Auch die Dosierungsversuche lassen sich mit der vorgestellten Zeitskalenanalyse nicht erfassen. Findet, wie in den durchgeführten Experimenten geschehen, der Dosiervorgang sehr langsam statt, so dominiert die Geschwindigkeit dieses Prozesses den Gesamtprozess.

## 6 Fällung von Bariumsulfat-Partikeln in W/O-Mikroemulsionen

Nachdem in Kapitel 5 die Fällung von  $\text{CaCO}_3$ -Nanopartikeln ausführlich untersucht wurde, soll in diesem Kapitel geklärt werden, inwieweit sich die gewonnenen Erkenntnisse verallgemeinern lassen. Das Mikroemulsionssystem bleibt identisch, allerdings werden nun andere Edukte in den Wassertropfen zur Reaktion gebracht.

Im Folgenden wird neben der Vorstellung der Versuchsergebnisse auch eine kurze Einführung in das untersuchte Fällungssystem erfolgen. Die Versuchsdurchführung, die Probenaufbereitungsmethoden und die eingesetzte Messtechnik unterscheiden sich nicht von den bereits in Kapitel 5 beschriebenen Details.

### 6.1 Vergleichsversuche für die Bariumsulfatfällung

Als zweites Fällungssystem zur Untersuchung der Partikelsynthese in Mikroemulsionen wurde Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) ausgewählt. Bariumsulfat zeigt im Gegensatz zu Calciumcarbonat keine unterschiedlichen Kristallmodifikationen und wird in dem hier untersuchten Beispiel nach folgender Reaktionsgleichung in der Flüssigphase gebildet:



Ebenso wie zu  $\text{CaCO}_3$  liegen auch zu  $\text{BaSO}_4$  umfangreiche Literaturdaten vor, da es sich um ein vergleichsweise einfaches System zur Untersuchung von Fällungsprozessen, sowohl in der Bulkphase [19,135,136] als auch in Mikroemulsionen [81,110,137], handelt.

So konnten Schwarzer et al. zeigen [19], dass die Fällung von  $\text{BaSO}_4$  in der Bulkphase bei stark verbesserter Mikrovermischung in einem T-Mischer zur Bildung von nanoskaligen Partikeln führt. Die in der Bulkphase synthetisierten Partikel zeigen nach kurzer Zeit allerdings Agglomerationserscheinungen, sodass auch hier die Herstellung von vollständig dispergiert vorliegenden Partikeln im unteren Nanometerbereich nicht ohne weiteres möglich erscheint. Judat et al. [136] konnten zeigen, dass abhängig vom erreichten Übersättigungsniveau stark unterschiedliche Partikelmorphologien gebildet werden können. So nimmt die geometrische Perfektion der beobachteten Formen mit sinkendem Übersättigungsniveau zu und mit steigendem ab.

Auch die Fällung von  $\text{BaSO}_4$  in Mikroemulsionen brachte zum Teil sehr unterschiedliche Resultate. So konnte neben nahezu perfekt kubischen Nanopartikeln [110] auch die Bildung von fadenförmigen Partikelstrukturen in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Tensides nachgewiesen werden [132].

Die Versuche zur Fällung von  $\text{BaSO}_4$  sollen so unter anderem klären, ob die bei der  $\text{CaCO}_3$ -Fällung beobachteten Partikelmorphologien primär auf das verwendete Mikroemulsionssystem zurückzuführen sind oder aber eine Eigenart des Stoffsystems darstellen.

## 6.2 Versuchsprogramm und Versuchsergebnisse

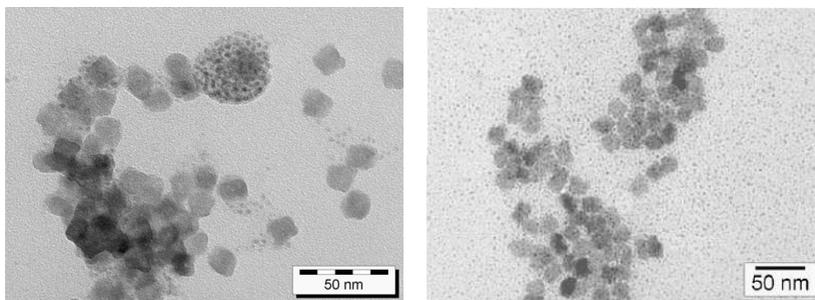
Die bereits in Abschnitt 5.2 aufgeführten Parameter sind generell auch für die  $\text{BaSO}_4$ -Fällung in Mikroemulsionen von Bedeutung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Untersuchungen aber auf Versuche zum Temperatureinfluss und der Dosierungsstrategie beschränkt, um eventuell vorhandene Unterschiede zwischen den Stoffsystemen herauszuarbeiten. Bei der  $\text{CaCO}_3$ -Fällung war beispielsweise kein Einfluss der Temperatur auf die Partikelform und Größe feststellbar, während eine verlangsamte Zudosierung zu signifikant größeren Nanopartikeln führte.

In der Literatur [81] wurde darüber hinaus schon gezeigt, dass eine Variation des molaren Edukteinsatzverhältnisses drastische Auswirkungen auf die Partikelmorphologie und Größe hat. So nimmt die Partikelgröße mit abnehmendem Einsatzverhältnis von  $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{BaCl}_2$  stark zu und es bilden sich bevorzugt kubische Partikel. Der Einfluss der Mikroemulsionszusammensetzung auf die Partikeleigenschaften wurde auch ausführlich untersucht [110], wobei festgestellt wurde, dass im Falle der  $\text{BaSO}_4$ -Fällung die Partikelgröße mit einer Zunahme der Tropfengröße korreliert. Die Reaktionsdauer wiederum hat offenbar nur in Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden, wie beispielsweise AOT, einen Einfluss auf die finalen Partikeleigenschaften. So konnte die Bildung von nadel- oder fadenförmigen Strukturen nur in ionischen Systemen beobachtet werden [131,132], während in Mikroemulsionssystemen mit nichtionischen Tensiden auch nach längerer Zeit keine Veränderung der Partikelmorphologie erkennbar war [81,130].

### 6.2.1 Reaktionstemperatur

Um den Einfluss der Versuchstemperatur auf die Fällung von  $\text{BaSO}_4$ -Partikeln in einer Mikroemulsion zu untersuchen, wurde das System (Wasser/Cyclohexan/Marlipal O13/40) mit den gelösten Edukten (siehe Gl. 6.1) bei einem Ölteil von  $\alpha = 0,96 \text{ kg/kg}$ , einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$  und Temperaturen von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  im Reaktor vermischt. Es wurden unterschiedliche Anfangskonzentrationen für  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $c_0 = 0,01 \text{ mol/l}$ ) und  $\text{BaCl}_2$  ( $c_0 = 0,1 \text{ mol/l}$ ) gewählt, da dieses molare Edukteinsatzverhältnis von 1/10 zur

Bildung von definierten Nanopartikeln führt [81]. Als Vorlage im Reaktor diente dabei die mit gelöstem  $K_2SO_4$  versetzte Mikroemulsion, während die  $BaCl_2$ -haltige Mikroemulsion zudosiert wurde. Auch hier gilt, dass der Temperatureinfluss nur bei höheren Ölteilen untersucht werden kann, da aufgrund der sich verengenden einphasigen Mikroemulsionsbereiche entsprechende Versuche nicht bei niedrigen Ölteilen durchgeführt werden können. In Abbildung 6.1 sind TEM-Aufnahmen von Proben aus Experimenten mit unterschiedlicher Versuchstemperatur vergleichend gegenübergestellt. Beide Proben weisen kristalline Partikel auf, die einen mittleren Partikeldurchmesser von  $d_p \approx 18$  nm haben und auch in der



**Abb. 6.1:** TEM-Aufnahmen von  $BaSO_4$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg, einem Ölteil von  $\alpha = 0,96$  kg/kg und bei einer Temperatur von  $T = 25$  °C (linkes Bild) bzw.  $T = 40$  °C (rechtes Bild) gefällt wurden.

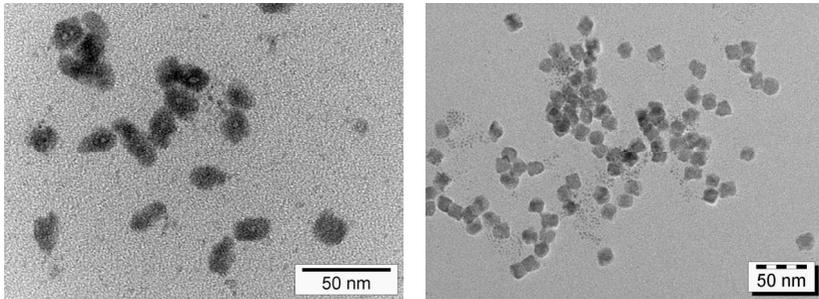
Breite und Form der Anzahldichteverteilungen keine signifikanten Unterschiede zeigen. Das charakteristische Beugungsmuster der Nanopartikel ist zusammen mit dem entsprechenden EDS-Spektrum, welches ausgeprägte Peaks für die Elemente Ba, S und O zeigt, im Anhang C abgebildet (Abb. C.8 und C.9). Bemerkenswert ist, dass die Partikel bei niedrigeren Temperaturen offenbar geometrisch perfektere kubische Formen aufweisen als bei höheren. Außerdem übersteigt, wie schon bei der  $CaCO_3$ -Fällung festgestellt wurde, der Partikeldurchmesser deutlich den Tropfendurchmesser der verwendeten Mikroemulsion.

### 6.2.2 Dosierungsstrategie

Ziel ist es auch bei diesen Versuchen, durch eine stärkere Absenkung des Übersättigungsniveaus gezielt Einfluss auf die Partikeleigenschaften zunehmen. Außerdem wurde erneut untersucht, ob ein Vertauschen der mit Edukten angereicherten Mikroemulsionen bei der Zudosierung Unterschiede ergibt.

Die Vorgehensweise bei den Dosierungsversuchen entsprach der bereits bei der  $\text{CaCO}_3$ -Fällung geschilderten. Die  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -haltige Mikroemulsion wurde im Reaktor vorgelegt und die Zudosierung der zweiten Mikroemulsion erfolgte entweder mit einer Taumelkolbenpumpe über einen Zeitraum von 30 min und mit einem Volumenstrom von 1,7 ml/min oder aber über einen Tropftrichter innerhalb von 0,5 min. Die Versuchstemperatur betrug aufgrund der bereits geschilderten Faktoren 25 °C. Die Reaktionslösung blieb auch in diesem Fall während der gesamten Versuchsdauer transparent und zeigte keine Anzeichen von strukturellen Veränderungen.

Abbildung 6.2 zeigt typische TEM-Aufnahmen der gefällten  $\text{BaSO}_4$ -Nanopartikel. Die Unterschiede in der Partikelmorphologie fallen hier sehr offensichtlich aus. Während bei schneller Zudosierung regelmäßig geformte kubische Partikel mit einem mittleren Partikel-

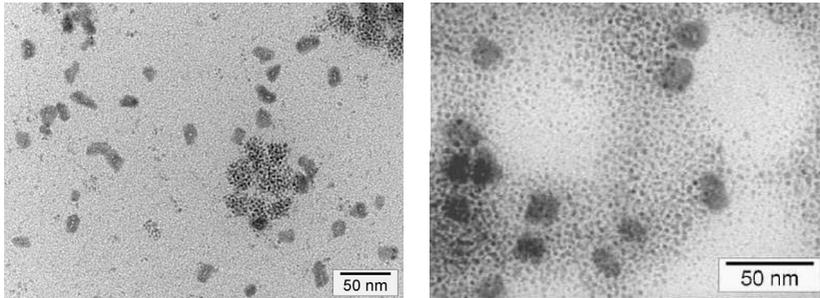


**Abb. 6.2:** TEM-Aufnahmen von  $\text{BaSO}_4$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg, einem Ölanteil von  $\alpha = 0,96$  kg/kg und bei einer Temperatur von  $T = 25$  °C gefällt wurden. Linkes Bild: Zudosierung erfolgte innerhalb von 30 min; rechtes Bild: Zudosierung erfolgte in 0,5 min.

durchmesser von  $d_p \approx 18$  nm zu erkennen sind, führt eine langsame Zugabe zur Bildung von gestreckten Partikeln, die die Form von Reiskörnern aufweisen. Auch die mittlere Partikelgröße nimmt leicht zu und beträgt  $d_p \approx 20$  nm.

Eine weitere Versuchsreihe sollte klären, ob ein Vertauschen zwischen Vorlage- und Zugabe-Mikroemulsionssystem zu erkennbaren Unterschieden bei der Partikelbildung führt. Aus diesem Grund wurde in diesem Experiment  $\text{BaCl}_2$ -haltige Mikroemulsion vorgelegt und die Mikroemulsion mit gelöstem  $\text{K}_2\text{SO}_4$  unter Verwendung einer Taumelkolbenpumpe über einen Zeitraum von 30 min zudosiert.

Bei vergleichbaren Experimenten zur  $\text{CaCO}_3$ -Fällung konnten keine Auswirkungen auf die Partikeleigenschaften festgestellt werden. Auch bei der Fällung von  $\text{BaSO}_4$ -Nanopartikeln in Mikroemulsionen konnten bei schneller Zudosierung (35 ml/min) keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden [81].



**Abb. 6.3:** TEM-Aufnahmen von  $\text{BaSO}_4$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ , einem Ölteil von  $\alpha = 0,96 \text{ kg/kg}$  und bei einer Temperatur von  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  gefällt wurden. Linkes Bild:  $\text{BaCl}_2$ -Zudosierung erfolgte innerhalb von 30 min; rechtes Bild:  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Zudosierung erfolgte innerhalb von 30 min.

Abbildung 6.3 zeigt TEM-Aufnahmen von Partikelproben, bei denen jeweils Vorlage und Zugabe vertauscht wurden. Die Zudosierung erfolgte dabei mit einem Volumenstrom von  $1,7 \text{ ml/min}$ . Zwischen den Partikelproben sind keine signifikanten Unterschiede feststellbar. Beide Versuchsvarianten führen zu stark unregelmäßig geformte Partikeln und die mittleren Partikelgrößen liegen in einem Bereich von  $d_p \approx 20 \text{ nm}$ .

### 6.3 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Diese Versuchsergebnisse zeigen, dass bei Verwendung desselben Mikroemulsionssystems stark unterschiedliche Partikelgrößen und Morphologien darstellbar sind, wenn unterschiedliche Fällungssysteme betrachtet werden.

Bei der Synthese von  $\text{BaSO}_4$ -Nanopartikeln wurden in allen Experimenten kristalline Partikel erhalten, deren Durchmesser teilweise deutlich über den Tropfendurchmessern der verwendeten Mikroemulsion lag. Durch Variation von Versuchstemperatur und Dosierungsstrategie lässt sich die Partikelmorphologie deutlich stärker beeinflussen als die Partikelgröße. Dies deckt sich ebenfalls mit den für das  $\text{CaCO}_3$ -System gemachten Beobachtungen. Im Gegensatz zur Fällung von  $\text{CaCO}_3$  konnte bei der Fällung von  $\text{BaSO}_4$ -Nanopartikeln im gewählten Mikroemulsionssystem nicht die Ausbildung von amorphen oder metastabilen Strukturen festgestellt werden. Nach erfolgter Keimbildung beginnt offensichtlich direkt das Wachstum kristalliner Partikel. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den in der Literatur publizierten Daten [19,132,136,137] zur Fällung in der Bulkphase und in nichtionischen Mikroemulsionen. Nur bei Nutzung von Mikroemulsionen mit anionischen Tensiden (AOT)

wurden amorphe  $\text{BaSO}_4$ -Nanopartikel erhalten, die dann mit fortschreitendem Reaktionsverlauf eine Transformation zu fadenförmigen, kristallinen Partikel durchliefen [131,132]. Dies deutet erneut daraufhin, dass die Bildung von amorphen Nanopartikeln eine Voraussetzung für das Entstehen komplexerer Kristallstrukturen in Mikroemulsionen ist. Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse und die Literaturdaten zeigen, dass gerade die Kombination aus Fällungs- und Mikroemulsionssystem ganz entscheidend den Partikelbildungsprozess bestimmt.

So ist die Bildung nadel- bzw. fadenförmiger Strukturen für die  $\text{BaSO}_4$ -Fällung im hier untersuchten Mikroemulsionssystem nicht zu beobachten, während bei der  $\text{CaCO}_3$ -Fällung das Wachstum nadelförmiger Partikel offenbar thermodynamisch getrieben ist. Die Mikroemulsion wirkt in diesem Fall zum einen als Initiator für die Ausbildung solcher Strukturen und zum anderen verlangsamt sie die Transformationsprozesse stark.

Ordnet man die Ergebnisse zur Fällung von  $\text{BaSO}_4$ -Nanopartikeln in die in Abschnitt 2.2.2 vorgestellt Zeitskalenanalyse ein, so ist festzustellen, dass die gemachten Annahmen für dieses System in guter Näherung zu treffen. So ist, im Gegensatz zur Bulkfällung [19], die Synthese von Partikeln im unteren Nanometerbereich möglich, ohne besonderes Augenmerk auf die Mikrovermischung legen zu müssen. Dies weist klar daraufhin, dass der Tropfenaustausch sowohl Reaktion als auch Keimbildung deutlich verlangsamt. Darüber hinaus sind die einmal gebildeten kristallinen  $\text{BaSO}_4$ -Nanopartikel auch über längere Zeiträume stabil und lassen keine Anzeichen von Transformationsvorgängen erkennen.

Vergleicht man beide Fällungssysteme hinsichtlich der Zeitkonstanten, so lässt sich vermuten, dass bis zum Keimbildungsprozess alles in einem vergleichbaren Zeitfenster abläuft und der Tropfenaustausch in beiden Systemen Reaktion und Keimbildung bestimmt. Mit dem Auftreten von amorphen  $\text{CaCO}_3$ -Nanopartikeln sind beide Systeme nicht mehr vergleichbar. Das Wachstum von kristallinen  $\text{BaSO}_4$ -Partikeln erfolgt durch permanentes anlagern von Monomereinheiten, die über den Tropfenaustauschprozess angeliefert werden, während die Bildung von kristallinen  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln über Agglomerations- und Transformationsvorgänge erfolgt, die auf einer deutlich langsameren Zeitskala ablaufen.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Mikroemulsionen eignen sich aufgrund ihrer speziellen chemisch-physikalischen Eigenschaften besonders gut als strukturiertes Reaktionsmedium für die gezielte Synthese von Nanopartikeln in der Flüssigphase. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Mikroemulsionssystem mit dem Ziel untersucht und charakterisiert, das Potential eines solchen Systems für die technische Synthese von nanoskaligen Partikeln zu evaluieren. Neben der Betrachtung des Phasenverhaltens und der auftretenden internen Strukturen des ternären Mikroemulsionssystems, bestehend aus Wasser, Cyclohexan und dem nichtionischen Tensid Marlipal O13/40, wurde auch der Einfluss von gelösten Edukten auf das Phasengleichgewicht untersucht. Gerade für die kontrollierte Durchführung von chemischen Reaktionen, und insbesondere von Partikelsynthesen in Mikroemulsionstropfen, ist die Identifizierung von geeigneten Phasenbereichen eine notwendige Voraussetzung. Hierbei konnte gezeigt werden, dass in Abhängigkeit von der Natur und der Konzentration der gelösten Spezies in den Tropfen, teilweise starke Verschiebungen des einphasigen Bereiches bis hin zur Phasentrennung zu beobachten sind. In dem in dieser Arbeit untersuchten Beispiel führt dies zu einer unerwartet starken Einschränkung des Phasenbereiches, der für die Durchführung der Fällungsreaktion genutzt werden kann. Der Tropfendurchmesser der Mikroemulsion hingegen wurde in dem betrachteten Bereich kaum durch die Präsenz von gelösten Edukten beeinflusst. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass eine präzise Justierung der Tropfengröße über eine Verschiebung des Tensid- oder Ölteils bzw. durch Variation der Temperatur möglich ist.

Da ein Wechsel des Reaktionssystems eine erneute Untersuchung des Phasenverhaltens erforderlich macht, wurde nach Möglichkeiten gesucht durch den Einsatz von geeigneten Simulationsmodellen den experimentellen Aufwand zu begrenzen. So konnten ebenfalls erste Ansätze präsentiert werden, die basierend auf Metropolis-Monte-Carlo-Simulationen eine qualitative Beschreibung des Phasenverhaltens des Systems zulassen und darüber hinaus das Potential bieten, Mikroemulsionssysteme mithilfe experimentell bestimmter Eckpunkte auch quantitativ zu beschreiben.

Die Fällung von Calciumcarbonatpartikeln in Mikroemulsionen wurde als Beispielsystem für die Nanopartikelsynthese näher betrachtet. Dieses System führt in der Bulkphase zu Partikeln, deren charakteristischer Durchmesser üblicherweise im unteren Mikrometerbereich liegt, da die chemische Reaktion und der Partikelbildungsvorgang extrem schnell ablaufen. Eine Vermischung der Eduktströme bis in den molekularen Bereich, um ein homo-

genes Konzentrationsfeld für die Fällungsreaktion zu etablieren, ist so kaum möglich. Außerdem bietet das Calciumcarbonatsystem die Möglichkeit, den Einfluss von Mikroemulsionen auf die Ausbildung verschiedener Kristallmodifikationen zu untersuchen.

Eine Zeitskalenanalyse für einen Rührkesselreaktor, die die ablaufenden Prozesse bei der Fällung von Partikeln in der Bulkphase mit dem Fällungsvorgang in Mikroemulsionen vergleicht, konnte zeigen, dass der bei Mikroemulsionen stattfindende Tropfenaustausch zu einer signifikanten Verlangsamung der Prozesse führt und somit die Bildung von nanoskaligen Partikeln begünstigen sollte.

Die durchgeführten Experimente zur Fällung von Calciumcarbonat in Mikroemulsionen zeigten überraschenderweise, dass nur wenige der untersuchten Parameter signifikante Auswirkungen auf die finalen Partikeleigenschaften wie Größe und Morphologie haben. So war weder eine Variation der Reaktionstemperatur, noch des Niveaus der Anfangskonzentrationen oder aber des Edukteinsatzverhältnisses geeignet, um deutliche Unterschiede in den Partikelproben nachzuweisen. Auch die Mikroemulsionszusammensetzung und der damit verknüpfte Tropfendurchmesser haben nur einen geringen Einfluss auf die Partikelgröße. Durchgeführte TEM-Analysen zeigten meist nanoskalige und amorphe  $\text{CaCO}_3$ -Partikel, deren Durchmesser im Bereich von  $d_p \approx 4 \text{ nm}$  lag.

Erst ein starkes Absenken des Übersättigungsniveaus durch langsame Dosierung eines Eduktes führt zu einer messbaren Zunahme der Partikelgröße. Versuche, die nach abgeschlossener Zudosierungsphase über einen längeren Zeitraum weitergeführt wurden, um die Stabilität der gebildeten Partikel in den Mikroemulsionstropfen zu untersuchen, zeigten schließlich, dass auch in Mikroemulsionen Transformationsvorgänge stattfinden können. Im Fall von Calciumcarbonat war die Bildung von nadelförmigen, kristallinen Partikeln zu beobachten.

Vergleichende Fällungsversuche mit Bariumsulfat zeigten, dass die gefundenen nadelförmigen  $\text{CaCO}_3$ -Strukturen nicht allein auf das als Reaktionsmedium dienende Mikroemulsionssystem zurückgeführt werden können.

Technische Mikroemulsionen bieten damit zwar eine interessante Möglichkeit Nanopartikel zu synthetisieren, allerdings sind aufgrund der genannten Beschränkungen oft nur sehr geringe Partikelkonzentrationen realisierbar. Außerdem erfordert jede neue Paarung aus Fällungs- und Mikroemulsionssystem umfangreiche experimentelle Untersuchungen.

Da die Größe des Tropfendurchmessers offenbar bei vielen Systemen kaum Einfluss auf die Partikelgröße hat, kann eventuell auch die Verwendung von Miniemulsionen in Kombination mit geeigneten Dosierungskonzepten zum Erfolg führen.

## Anhang A Modelle

### *Thermodynamische Triebkraft und kinetische Phänomene*

Verwendete Stoffdaten für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten nach dem Mehrkomponentenmodell von Bromley [62]:

Thermodynamisches Löslichkeitsprodukt für $\text{CaCO}_3$ :	$K_{SP} = 5,6124 \cdot 10^{-9} \text{ kmol}^2/\text{m}^6$
Kationische Konstante für Natriumionen:	$B^+ = 0$
Kationische Konstante für Natriumionen:	$\delta^+ = 0,028$
Kationische Konstante für Calciumionen:	$B^+ = 0,0374$
Kationische Konstante für Calciumionen:	$\delta^+ = 0,119$
Anionische Konstante für Chloridionen:	$B^- = 0,0643$
Anionische Konstante für Chloridionen:	$\delta^- = -0,067$
Anionische Konstante für Carbonationen:	$B^- = 0,028$
Anionische Konstante für Carbonationen:	$\delta^- = -0,67$

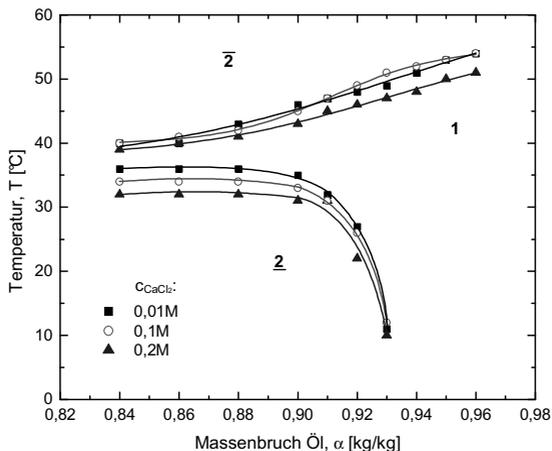
### *Populationsdynamisches Modell zur Beschreibung der Partikelbildung*

Verwendete Stoffdaten und Konstanten für das Populationsbilanzmodell:

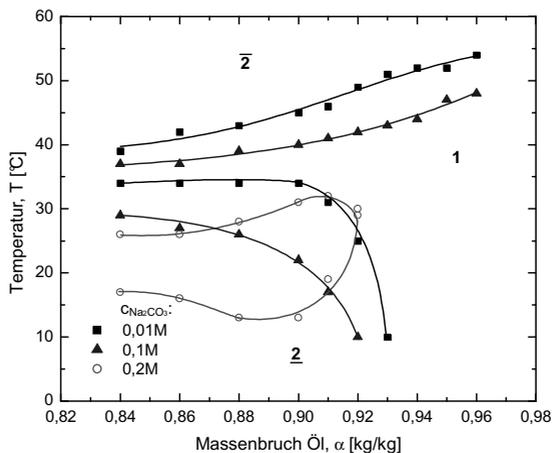
Thermodynamisches Löslichkeitsprodukt für $\text{CaCO}_3$ :	$K_{SP} = 5,6124 \cdot 10^{-9} \text{ kmol}^2/\text{m}^6$
Molare Masse $\text{CaCO}_3$ :	$M = 100,09 \text{ kg/kmol}$
Dichte $\text{CaCO}_3$ :	$\rho = 2700 \text{ kg/m}^3$
Molare Feststoffdichte $\text{CaCO}_3$ :	$c_c = 27,08 \text{ kmol/m}^3$
Diffusionskoeffizient $\text{CaCO}_3$ :	$D = 1,58 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Gleichgewichtskonzentration $\text{CaCO}_3$ in Wasser:	$c^* = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$
Grenzflächenspannung:	$\gamma_{sl} = 0,107 \text{ J/m}^2$
Boltzmann-Konstante:	$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Avogadro-Konstante:	$N_A = 6,0221 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$
Temperatur:	$T = 298,15 \text{ K}$
Dissoziationszahl in der Keimbildungsrate:	$\nu = 2$
Sherwood-Zahl:	$Sh = 2$

## Anhang B Mikroemulsionen

## Phasenverhalten des quaternären Stoffsystems

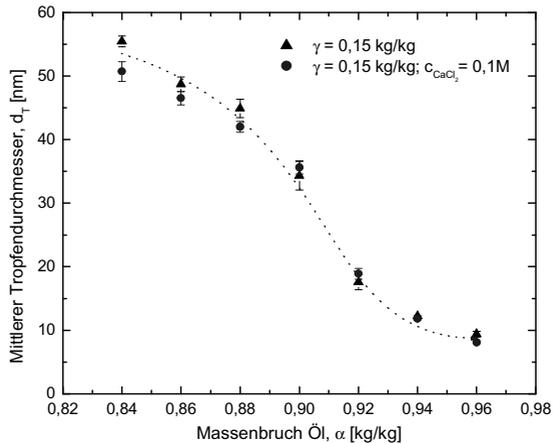


**Abb. B.1:** Pseudobinäres Phasendiagramm für das quaternäre System Wasser/ $\text{CaCl}_2$ /Cyclohexan/Marlipal O13/40 bei einem konstanten Tensidanteil von  $\gamma = 0,2 \text{ kg/kg}$  und für verschiedene  $\text{CaCl}_2$ -Konzentrationen in der wässrigen Phase.

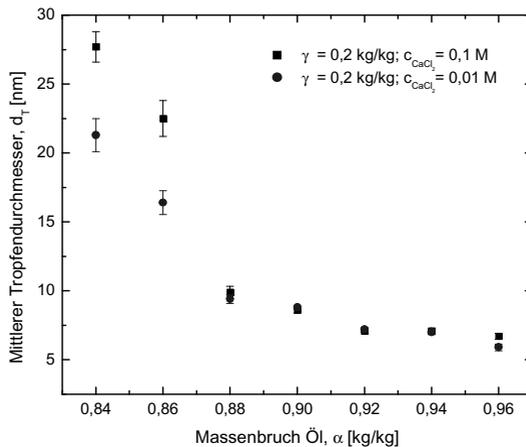


**Abb. B.2:** Pseudobinäres Phasendiagramm für das quaternäre System Wasser/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /Cyclohexan/Marlipal O13/40 bei einem konstanten Tensidanteil von  $\gamma = 0,2 \text{ kg/kg}$  und für verschiedene  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Konzentrationen in der wässrigen Phase.

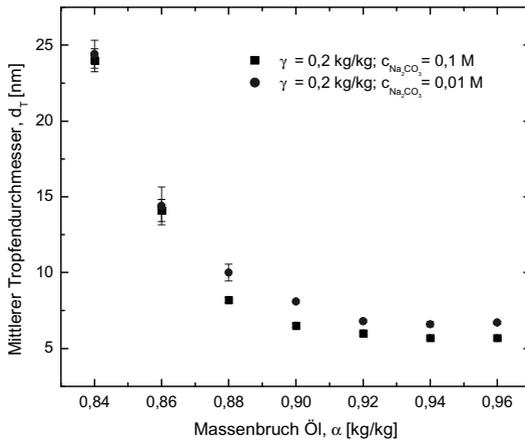
## DLS Untersuchungen am Mikroemulsionssystem



**Abb. B.3:** Aus DLS-Messungen bestimmter hydrodynamischer Tropfendurchmesser für das ternäre und quaternäre (mit 0,1 M  $CaCl_2$ ) Mikroemulsionssystem bei einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg. Die Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 42 °C durchgeführt.



**Abb. B.4:** Aus DLS-Messungen bestimmter hydrodynamischer Tropfendurchmesser für das quaternäre Mikroemulsionssystem Wasser/ $CaCl_2$ /Cyclohexan/Marlipal O13/40 bei einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,2$  kg/kg und verschiedenen Salzkonzentrationen. Die Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 37 °C durchgeführt.

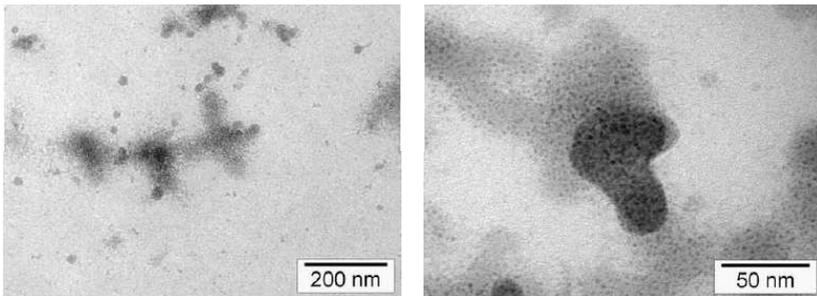


**Abb. B.5:** Aus DLS-Messungen bestimmter hydrodynamischer Tropfendurchmesser für das quaternäre Mikroemulsionssystem Wasser/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /Cyclohexan/Marlipal O13/40 bei einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,2 \text{ kg/kg}$  und verschiedenen Salzkonzentrationen. Die Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur von  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

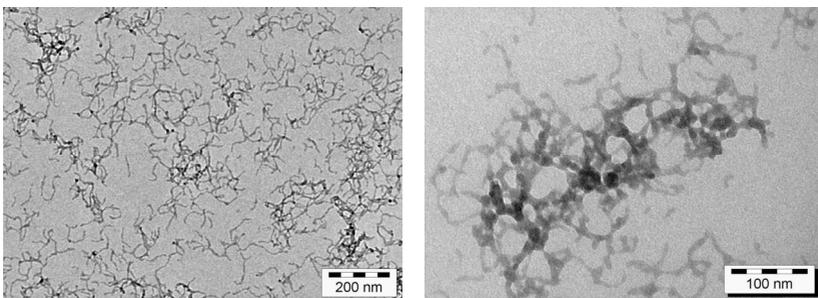
## Anhang C Fällungsversuche

### *Fällung von Calciumcarbonat-Partikeln in W/O-Mikroemulsionen*

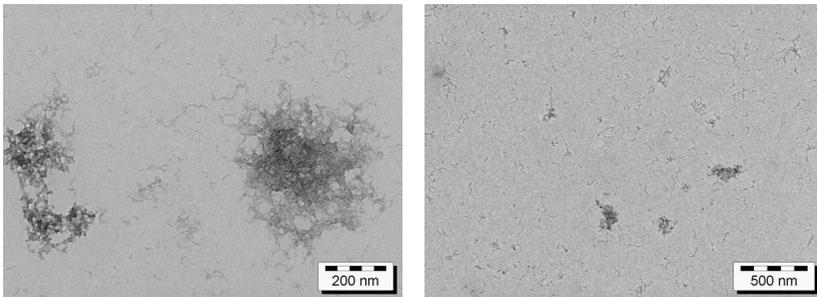
#### Mikroemulsionszusammensetzung



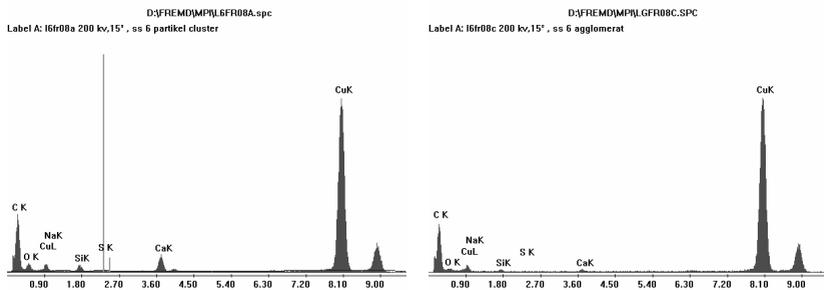
**Abb. C.1:** TEM-Aufnahmen von CaCO<sub>3</sub>-Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg, einem Ölanteil von  $\alpha = 0,88$  kg/kg und bei einer Temperatur von  $T = 40$  °C gefällt wurden.



**Abb. C.2:** TEM-Aufnahmen von CaCO<sub>3</sub>-Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15$  kg/kg, einem Ölanteil von  $\alpha = 0,90$  kg/kg und bei einer Temperatur von  $T = 40$  °C gefällt wurden.

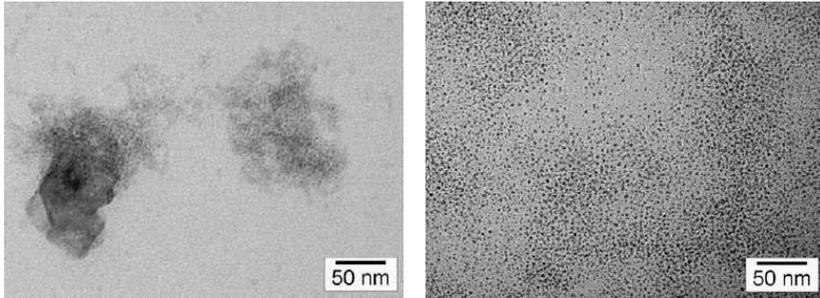


**Abb. C.3:** TEM-Aufnahmen von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ , einem Ölteil von  $\alpha = 0,94 \text{ kg/kg}$  und bei einer Temperatur von  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  gefällt wurden.

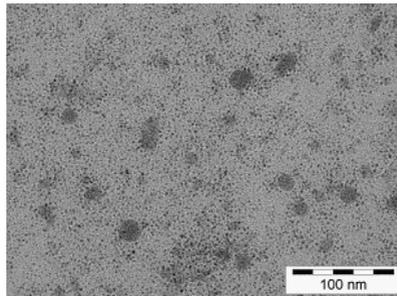


**Abb. C.4:** Linkes Bild: EDS-Spektrum von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln, die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ , einem Ölteil von  $\alpha = 0,90 \text{ kg/kg}$  und bei einer Temperatur von  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  gefällt wurden. Rechtes Bild: EDS-Spektrum vom Untergrund der Probe.

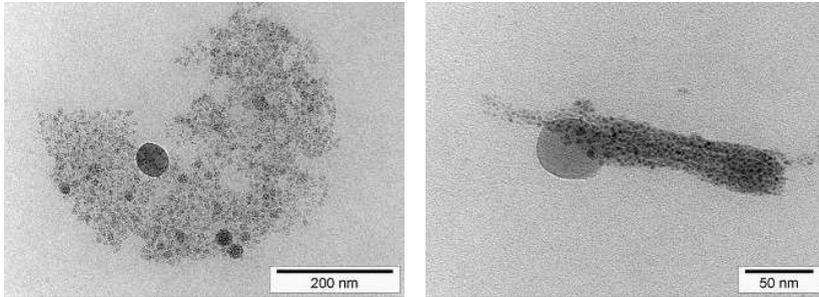
Abbildung C.4 zeigt die Spektren aus einer energiedispersiven Analyse der  $\text{CaCO}_3$ -Partikelproben. Die Spektren beinhalten neben den erwarteten Elementen Kohlenstoff C, Calcium Ca, Sauerstoff O und Kupfer Cu, auch Eisen Fe (Testmessungen haben gezeigt, dass dieses Element ebenso wie Cu dem Untergrund zuzuordnen ist). Klar zu erkennen ist, dass es sich bei den in den TEM-Analysen untersuchten Nanopartikeln offenbar um  $\text{CaCO}_3$  Partikel handelt (siehe linkes Bild mit deutlich ausgeprägteren Signalen für C, O und Ca).

**Anfangskonzentrationen**

**Abb. C.5:** TEM-Aufnahmen von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ , einem Ölteil von  $\alpha = 0,96 \text{ kg/kg}$  und bei einer Temperatur von  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  gefällt wurden. Links: Anfangskonzentration  $c_0 = 0,1 \text{ mol/l}$ ; rechts: Anfangskonzentration  $c_0 = 0,01 \text{ mol/l}$ .

**Reaktionsdauer**

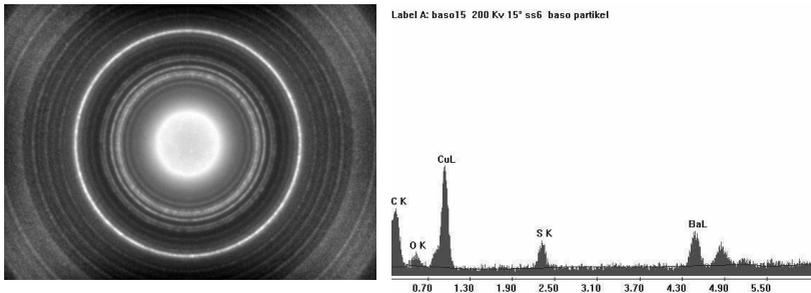
**Abb. C.6:** TEM-Aufnahmen von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ , einem Ölteil von  $\alpha = 0,92 \text{ kg/kg}$  und bei einer Temperatur von  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  gefällt wurden. Der Versuch wurde über eine Dauer von 48 h und bei Anfangskonzentrationen von  $c_{0,\text{CaCl}_2} = 0,1 \text{ mol/l}$  und  $c_{0,\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,01 \text{ mol/l}$  durchgeführt.



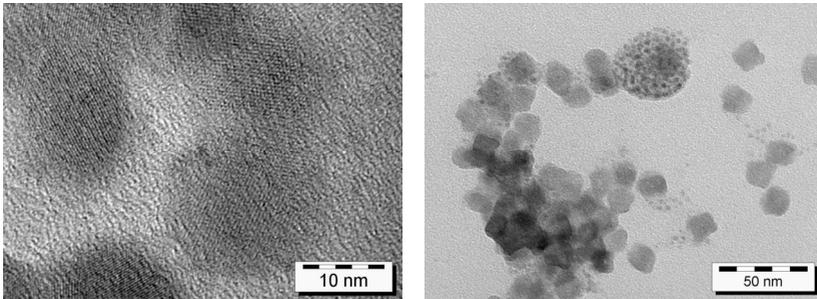
**Abb. C.7:** TEM-Aufnahmen von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ , einem Ölteil von  $\alpha = 0,92 \text{ kg/kg}$  und bei einer Temperatur von  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  gefällt wurden. Der Versuch wurde über eine Dauer von 120 h und bei einer Anfangskonzentration von  $c_0 = 0,01 \text{ mol/l}$  durchgeführt.

### *Fällung von Bariumsulfat-Partikeln in W/O-Mikroemulsionen*

#### **Reaktionstemperatur**



**Abb. C.8:** Linkes Bild: Beugungsbild der kristallinen  $\text{BaSO}_4$ -Nanopartikel.  
Rechtes Bild: Typisches EDS-Spektrum der  $\text{BaSO}_4$ -Nanopartikel.



**Abb. C.9:** Linkes Bild: Hochauflösende TEM-Aufnahme von  $\text{BaSO}_4$ -Nanopartikeln die in einer W/O-Mikroemulsion mit einem Tensidanteil von  $\gamma = 0,15 \text{ kg/kg}$ , einem Ölteil von  $\alpha = 0,96 \text{ kg/kg}$  und bei einer Temperatur von  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  gefällt wurden. Die Anfangskonzentrationen betragen  $c_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 0,01 \text{ mol/l}$  und  $c_{\text{BaCl}_2} = 0,1 \text{ mol/l}$ . Rechtes Bild:  $\text{BaSO}_4$ -Nanopartikel.

**Literaturverzeichnis**

- [1] K.J. Klabunde (Hrsg.), *Nanoscale materials in chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 2001.
- [2] A. Rössler, G. Skillas, S. Pratsinis, *Nanopartikel - Materialien der Zukunft*, Chem. unserer Zeit, 1 (2001) 32-41.
- [3] H. Gleiter, *Nanostructured materials: Basic concepts und microstructure*, Acta Mater., 48 (2000) 1-29.
- [4] VDI-Berichte 1772, *Nanotechnik als Schlüsseltechnologie*, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 2002.
- [5] Zukünftige Technologien Nr. 53, *Nanotechnologie als wirtschaftlicher Wachstumsmarkt – Innovations- und Technikanalyse*, VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf, 2004.
- [6] A. Curtis, C. Wilkinson, *Nanotechniques and approaches in biotechnology*, Trends Biotechnol., 19 (2001) 92-101.
- [7] Q.Q. Zhao, A. Boxman, U. Chowdhry, *Nanotechnology in the chemical industry – opportunities and challenges*, J. Nanopart. Res., 5 (2003) 567-572.
- [8] A. Gutsch, H. Mühlenweg, M. Krämer, *Tailor-made nanoparticles via gas-phase synthesis*, Small, 1 (2005) 30-46.
- [9] M.T. Swihart, *Vapor-phase synthesis of nanoparticles*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 8 (2003) 127-133.
- [10] O. Masala, R. Seshadri, *Synthesis routes for large volumes of nanoparticles*, Annu. Rev. Mater. Res., 34 (2004) 41-81.
- [11] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, *Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles*, Chem. Rev., 104 (2004) 3893-3946.
- [12] H. Schmidt, *Nanoparticles by chemical synthesis processing to materials and innovative applications*, Appl. Organometal. Chem., 15 (2001) 331-343.
- [13] M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, *Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution*, Chem. Eur. J., 11 (2005) 440-452.
- [14] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.G. Park, H.J. Noh, J.Y. Kim, J.H. Park, N.M. Hwang, T. Hyeon, *Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals*, Nature Mater., 3 (2004) 891-895.
- [15] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *A general strategy for nanocrystal synthesis*, Nature, 437 (2005) 121-124.
- [16] J. deMello, A. deMello, *Microscale reactors: nanoscale products*, Lab Chip, 4 (2004) 11N-15N.

- [17] J. Wagner, T. Kirner, G. Mayer, J. Albert, J.M. Köhler, *Generation of metal nanoparticles in a microchannel reactor*, Chem. Eng. J., 101 (2004) 251-260.
- [18] J. Wagner, J.M. Köhler, *Continuous synthesis of gold nanoparticles in a microreactor*, Nano. Letters, 5 (2005) 685-691.
- [19] H.C. Schwarzer, W. Peukert, *Experimental investigation into the influence of mixing on nanoparticle precipitation*, Chem. Eng. Technol., 25 (2002) 657-658.
- [20] H. Haberkorn, D. Franke, T. Frechen, W. Goesele, J. Rieger, *Early stages of particle formation in precipitation reactions-quinacridone and boehmite as generic examples*, J. Colloid Interface Sci., 259 (2003) 112-126.
- [21] W. Bauer, G. Tomandl, *Preparation of spherical TiO<sub>2</sub> particles by an emulsion method using TiCl<sub>4</sub>*, Ceram. Int., 20 (1994) 189-193.
- [22] W. Sager, H.F. Eicke, W.L. Sun, *Precipitation of nanometer-sized uniform ceramic particles in emulsions*, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 79 (1993) 199-216.
- [23] C.Y. Tai, M.H. Lee, Y.C. Wu, *Control of zirconia particle size by using two-emulsion precipitation technique*, Chem. Eng. Sci., 56 (2001) 2389-2398.
- [24] F.C.M. Woudenberg, W.F.C. Sager, J.E. ten Elshof, H. Verweij, *Nanostructured barium titanate thin films from nanoparticles obtained by an emulsion precipitation method*, Thin Solid Films, 471 (2005) 134-139.
- [25] K. Landfester, *The generation of nanoparticles in miniemulsions*, Adv. Mater., 13 (2001) 765-768.
- [26] M. Willert, R. Rothe, K. Landfester, M. Antonietti, *Synthesis of inorganic and metallic nanoparticles by miniemulsification of molten salts and metals*, Chem. Mater., 13 (2001) 4681-4685.
- [27] J.H. Adair, T. Li, T. Kido, K. Havey, J. Moon, J. Mecholsky, A. Morrone, D.R. Talham, M.H. Ludwig, L. Wang, *Recent developments in the preparation and properties of nanometer-size spherical and platelet-shaped particles and composite particles*, Mater. Sci. Eng. R-Rep., 23 (1998) 139-242.
- [28] M.A. Lopez-Quintela, J. Rivas, *Chemical reactions in microemulsions: A powerful method to obtain ultrafine particles*, J. Colloid Interface Sci., 158 (1993) 446-451.
- [29] A.J. Zarur, N.Z. Mehenti, A.T. Heibel, J.Y. Ying, *Phase behavior, structure, and applications of reverse microemulsions stabilized by nonionic surfactants*, Langmuir, 16 (2000) 9168-9176.
- [30] M.P. Pileni, *Reverse micelles as microreactors*, J. Phys. Chem., 97 (1993) 6961-6973.
- [31] M.P. Pileni, *Mesostructured fluids in oil-rich regions: Structural and templating approaches*, Langmuir, 17 (2001) 7476-7486.
- [32] F.J. Arriagada, K. Osseo-Asare, *Synthesis of nanosize silica in a nonionic water-in-oil microemulsion: Effects of the water/surfactant molar ratio and ammonia concentration*, J. Colloid Interface Sci., 211 (1999) 210-220.

- [33] M. Boutonnet, J. Kitzling, P. Stenius, *The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions*, Colloids Surf., 5 (1982) 209-225.
- [34] R. Bandyopadhyaya, R. Kumar, K.S. Gandhi, D. Ramkrishna, *Modeling of precipitation in reverse micellar systems*, Langmuir, 13 (1997) 3610-3620.
- [35] S.P. Moulik, B.K. Paul, *Structure, dynamics and transport properties of microemulsions*, Adv. Colloid Interf. Sci., 78 (1998) 99-195.
- [36] M.A. Lopez-Quintela, *Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 8 (2003) 137-144.
- [37] M. Lade, H. Mays, J. Schmidt, R. Willumeit, R. Schomäker, *On the nanoparticles synthesis in microemulsions: detailed characterization of an applied reaction mixture*, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 163 (2000) 3-15.
- [38] K. Kandori, K. Kon-No, A. Kitahara, *Formation of ionic water/oil microemulsions and their application in the preparation of CaCO<sub>3</sub> particles*, J. Colloid Interface Sci., 122 (1988) 78-82.
- [39] L. Motte, F. Billoudet, M.P. Pileni, *Synthesis in situ of nanosize silver sulphide semiconductor particles in reverse micelles*, J. Mater. Sci., 31 (1996) 38-42.
- [40] M.J. Schwuger, K. Stickdom, R. Schomäker, *Microemulsions in technical processes*, Chem. Rev., 95 (1995) 849-864.
- [41] B.L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, J. O'Connor, *Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles*, Chem. Rev., 104 (2004) 3893-3946.
- [42] K. Holmberg, *Organic reactions in microemulsions*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 8 (2003) 187-196.
- [43] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Reaktionen in micellaren Systemen*, Angew. Chem., 117 (2005) 7338-7364.
- [44] S.A. Krause, *Entwicklung und Charakterisierung von Mikroemulsionen zur dermalen Applikation von Arzneistoffen*, Dissertation, Universität Halle, Elektronisches Dokument, 2001.
- [45] S. Tenjarla, *Microemulsions: An overview and pharmaceutical applications*, Crit. Rev. Ther. Drug Carr. Syst., 16 (1999) 461-521.
- [46] M.J. Lawrence, *Microemulsions as drug delivery vehicles*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 1 (1996) 826-832.
- [47] J.H. Schulman, W. Stoeckenius, L.M. Prince, *Mechanism of formation and structure of microemulsions by electron microscopy*, J. Phys. Chem., 63 (1959) 1677-1680.
- [48] M.A. Lopez-Quintela, C. Tojo, M.C. Blanco, L. Garcia Rio, J.R. Leis, *Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 9 (2004) 264-278.

- [49] P. Kumar, K.L. Mittal (Hrsg.), *Handbook of microemulsion science and technology*, Marcel Dekker Inc., New York, 1999.
- [50] M. Kahlweit, R. Strey, G. Busse, *Microemulsions: A qualitative thermodynamic approach*, J. Phys. Chem., 94 (1990) 3881-3894.
- [51] S. Burauer, T. Sottmann, R. Strey, *Nonionic microemulsions with cyclic oils*, Tenside Surf. Det., 37 (2000) 8-16.
- [52] P.D.I. Fletcher, A.M. Howe, B.H. Robinson, *The kinetics of solubilise exchange between water droplets of a water-in-oil microemulsion*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 83 (1987) 985-1006.
- [53] M.V. Smoluchowski, *Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen*, Z. Phys. Chem., 92 (1917) 129-168.
- [54] C. Tojo, M.C. Blanco, F. Rivadulla, M.A. Lopez-Quintela, *Kinetics of the formation of particles in microemulsions*, Langmuir, 13 (1997) 1970-1977.
- [55] R.G. Larson, *Monte Carlo lattice simulation of amphiphilic systems in two and three dimensions*, J. Chem. Phys., 89 (1989) 1642-1650.
- [56] G.M. Carneiro, M. Schick, *Simple model for ternary mixtures with nonionic surfactants*, J. Chem. Phys., 89 (1988) 4368-4373.
- [57] O. Söhnel, J. Garside, *Precipitation – Basic principles and industrial applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
- [58] M. Kind, *Colloidal aspects of precipitation processes*, Chem. Eng. Sci., 57 (2002) 4287-4293.
- [59] A. Mersmann, K. Bartosch, B. Braun, A. Eble, C. Heyer, *Möglichkeiten einer vorhersagenden Abschätzung der Kristallisationskinetik*, Chem. Ing. Tech., 72 (2000) 17-30.
- [60] J. Franke, *Über den Einfluss der Prozessparameter auf die Fällungskristallisation am Beispiel von Calciumcarbonat und Calciumsulfat Dihydrat*, Dissertation, TU München, 1994.
- [61] T. Manth, *Zum Einfluss der Hydrodynamik in der Fällungskristallisation*, Dissertation, RWTH Aachen, Shaker Verlag, 1996.
- [62] L.A. Bromley, *Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions*, AIChE J., 19 (1973) 313-320.
- [63] A. Mersmann, M. Kind, *Chemical engineering aspects of precipitation from solution*, Chem. Eng. Technol., 11 (1988) 264-276.
- [64] A. Mersmann (Hrsg.), *Crystallization technology handbook*, 2<sup>nd</sup> Edition, Marcel Dekker Inc., New York, 2001.
- [65] M. Volmer, A. Weber, *Keimbildung in übersättigten Gebilden*, Z. Phys. Chem., 119 (1926) 277-301.

- [66] R. Becker, W. Döring, *Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen*, Ann. Phys., 24 (1935) 719-752.
- [67] A. Mersmann, *Calculation of interfacial tension*, J. Crystal Growth, 102 (1990) 841-847.
- [68] A. Mersmann, *General prediction of statistically mean growth rates of a crystal collective*, J. Crystal Growth, 147 (1995) 181-193.
- [69] J. Gomez-Morales, J. Torrent-Burgues, R. Rodriguez-Clemente, *Nucleation of calcium carbonate at different initial ph conditions*, J. Crystal Growth, 169 (1996) 331-338.
- [70] O. Söhnel, J.W. Mullin, *Precipitation of calcium carbonate*, J. Crystal Growth, 60 (1982) 239-250.
- [71] A. Mersmann, *Crystallization and precipitation*, Chem. Eng. Process., 38 (1999) 345-353.
- [72] C. Heyer, *Production of nano-sized particles by drowning-out precipitation*, Dissertation, TU München, Shaker Verlag, 2001.
- [73] J.W. Mullin, *Crystallization*, 3<sup>rd</sup> edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
- [74] J. Baldyga, W. Podgorska, R. Pohorecki, *Mixing-precipitation model with application to double feed semibatch precipitation*, Chem. Eng. Sci., 50 (1995) 1281-1300.
- [75] J. Hostomsky, A.G. Jones, *Calcium carbonate crystallization, agglomeration and form during continuous precipitation from solution*, Appl. Phys., 24 (1991) 165-170.
- [76] J. Baldyga, J.R. Bourne, *Turbulent mixing and chemical reactions*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1999.
- [77] D. Franke, W. Gösele, *Hydrodynamischer Ansatz zur Modellierung von Fällungen*, Chem. Ing. Tech., 71 (1999) 1245-1252.
- [78] A. Rössler, P. Rys, *Wenn die Rührgeschwindigkeit die Produktverteilung bestimmt*, Chem. unserer Zeit, 35 (2001) 314-323.
- [79] J. Garside, N.S. Tavare, *Mixing reaction and precipitation: limits of micromixing in an MSMPR crystallizer*, Chem. Eng. Sci., 40 (1985) 1485-1493.
- [80] J. Schmidt, C. Guesdon, R. Schomäcker, *Engineering aspects of preparation of nanocrystalline particles in microemulsions*, J. Nanopart. Res., 1 (1999) 267-276.
- [81] D. Adityawarman, A. Voigt, P. Veit, K. Sundmacher, *Precipitation of BaSO<sub>4</sub> nanoparticles in a non-ionic microemulsions: Identification of suitable control parameters*, Chem. Eng. Sci., 60 (2005) 3373-3381.
- [82] H.M. Hulburt, S. Katz, *Some problems in particle technology - A statistical mechanical formulation*, Chem. Eng. Sci., 19 (1964) 555-574.

- [83] B. Niemann, F. Rauscher, D. Adityawarman, A. Voigt, K. Sundmacher, *Microemulsion-assisted precipitation of particles: Experimental and model-based process analysis*, Chem. Eng. Process., 45 (2006) 917-935.
- [84] T. Sottmann, M. Lade, M. Stolz, R. Schomäker, *Phase behavior of non-ionic microemulsions prepared from technical-grade surfactants*, Tenside Surf. Det., 39 (2002) 20-28.
- [85] K. Kosswig, *Surfactants*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002.
- [86] G.D. Rees, R. Evans-Growing, S.J. Hammond, B.H. Robinson, *Formation and morphology of calcium sulfate nanoparticles and nanowires in water-in-oil microemulsions*, Langmuir, 15 (1999) 1993-2002.
- [87] A. Nanni, L. Dei, *Ca(OH)<sub>2</sub> nanoparticles from w/o microemulsions*, Langmuir, 19 (2003) 933-938.
- [88] J. Schmidt, *Reaktionstechnische Untersuchungen zur Herstellung von Nanopartikeln in Mikroemulsionen*, Dissertation, TU Berlin, 2000.
- [89] N. Marquez, B. Bravo, F. Ysambertt, G. Chavez, N. Subero, J. Salager, *Analysis of polyethoxylated surfactants in microemulsion-oil-water systems III. Fractionation and partitioning of polyethoxylated alcohol surfactants*, Analytica Chim. Acta, 477 (2003) 293-303.
- [90] M. Balcan, D.F. Anghel, V. Raicu, *Phase behavior of water/oil/nonionic surfactants with normal distribution of the poly(ethylene oxide) chain length*, Colloid Polym. Sci., 281 (2003) 143-149.
- [91] N. Marquez, B. Bravo, G. Chavez, F. Ysambertt, J. Salager, *Analysis of polyethoxylated surfactants in microemulsion-oil-water systems*, Analytica Chim. Acta, 405 (2000) 267-275.
- [92] H.D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*, 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 2002.
- [93] R. Aveyard, B.P. Binks, P.D.I. Fletcher, *Interfacial tensions and aggregate structure in C12E5/oil/water microemulsion systems*, Langmuir, 5 (1989) 1210-1217.
- [94] Gebrauchsanweisung Spinning Drop Tensiometer SITE04, Krüss GmbH, 2002.
- [95] U. Reinhardt, *Einsatz des Spinning Drop Tensiometers SITE100 zur Charakterisierung kritischer Mizellbildungskonzentrationen*, Applikationsbericht 237d, Krüss GmbH, 2003.
- [96] M. Lade, *Charakterisierung von Mikroemulsionen aus technischen nichtionischen Tensiden*, Dissertation, TU Berlin, Cuvillier Verlag, 2001.
- [97] M. Kahlweit, R. Strey, *Phasenverhalten ternärer Systeme des Typs H<sub>2</sub>O-Öl-nichtionisches Amphiphil (Mikroemulsionen)*, Angew. Chem, 97 (1985) 655-669.

- [98] M. Kahlweit, R. Strey, D. Haase, P. Firman, *Properties of the three-phase bodies in H<sub>2</sub>O-oil-nonionic amphiphile mixtures*, Langmuir, 4 (1988) 785-790.
- [99] K.V. Schubert, E.W. Kaler, *Nonionic microemulsions*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 100 (1996) 190-205.
- [100] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, J. Jen, R. Schomäcker, *General pattern of the phase behavior of mixtures of H<sub>2</sub>O, nonpolar solvents, amphiphiles and electrolytes 1*, Langmuir, 4 (1988) 499-511.
- [101] M. Kahlweit, R. Strey, R. Schomäcker, D. Haase, *General pattern of the phase behavior of mixtures of H<sub>2</sub>O, nonpolar solvents, amphiphiles and electrolytes 2*, Langmuir, 5 (1989) 305-315.
- [102] F. Hofmeister, *Zur Lehre von der Wirkung der Salze*, Arch. Exp. Pathol. Pharmacol., 24 (1888) 247-260.
- [103] M. Kahlweit, E. Lessner, R. Strey, *Phase behavior of quaternary systems of the type H<sub>2</sub>O-oil-nonionic surfactant-inorganic electrolyte. 2*, J. Phys. Chem., 88 (1984) 1937-1944.
- [104] Gebrauchsanleitung Ubbelohde Viskosimeter und Viskositätsmessgerät ViscoClock, Schott-Geräte GmbH, 2002.
- [105] M. Li, S. Mann, *Emergent nanostructures: Water-induced mesoscale transformation of surfactant-stabilized amorphous calcium carbonate nanoparticles in reverse micelles*, Adv. Funct. Mater., 12 (2002) 773-779.
- [106] U. Teipel, U. Förter-Barth, *Partikelcharakterisierung mittels Laserbeugungs-spektrometrie und dynamischer Lichtstreuung*, Schüttgut, 6 (2000) 25-30.
- [107] R.H. Müller, R. Schuhmann, *Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 1996.
- [108] M. Vasilescu, A. Caragheorghopol, M. Almgren, W. Brown, J. Alsins, R. Johannsson, *Structure and dynamics of nonionic polyoxyethylene reverse micelles by time-resolved fluorescence quenching*, Langmuir, 11 (1995) 2893-2898.
- [109] M. Almgren, R. Johannsson, *Deactivation of excited species by diffusion-controlled quenching in clusters of reversed micelles*, J. Phys. Chem., 96 (1992) 9512-9517.
- [110] L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, *Preparation of BaSO<sub>4</sub> nanoparticles in non-ionic w/o microemulsions*, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 108 (1996) 117-126.
- [111] T. Oates, *Lime and limestone*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002.
- [112] J. Laine, *Manufacture of precipitated calcium carbonate*, Paperi ja Puu – Papper och Trä, 11 (1980) 725-733.
- [113] S. Wachi, *Effect of gas-liquid mass transfer on crystal size distribution during the batch precipitation of calcium carbonate*, Chem. Eng. Sci., 46 (1991) 3289-3293.

- [114] H. Yagi, *Semibatch precipitation accompanying gas-liquid reaction*, Chem. Eng. Comm., 65 (1988) 109-119.
- [115] K. Uebo, R. Yamazaki, K. Yoshida, *Precipitation mechanism of calcium carbonate fine particles in a three-phase reactor*, Advanced Powder Technol., 3 (1992) 71-79.
- [116] A. Richter, D. Petzold, H. Hofmann, B. Ullrich, *Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Calciumcarbonatpulvern Teil 1: Herstellung von Calciumcarbonat durch Fällung aus Lösungen*, Chem. Technik, 47 (1995) 306-313.
- [117] T. Ogino, T. Suzuki, K. Sawada, *The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water*, Geochem. Cosmochim. Acta, 51 (1987) 2757-2767.
- [118] P. Toneva, *Untersuchung von Fällungsreaktionen am Beispiel der Bildung von Calciumcarbonat*, Studienarbeit, Universität Magdeburg, 2002.
- [119] H. Tanaka, H. Horiuchi, T. Ohkubo, *Synthesis of whisker like aragonite*, Gypsum & Lime, 216 (1988) 60-67.
- [120] K. Spannmann, *Fällung von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln in ionischen W/O-Mikroemulsionen*, Studienarbeit, Universität Magdeburg, 2003.
- [121] L. Brecevic, A.E. Nielsen, *Solubility of amorphous calcium carbonate*, J. Crystal Growth, 98 (1989) 504-510.
- [122] J. Franke, A. Mersmann, *The influence of the operational conditions on the precipitation process*, Chem. Eng. Sci., 50 (1995) 1737-1753.
- [123] L. Xiang, Y. Xiang, Z.G. Wang, Y. Jin, *Influence of chemical additives on the formation of super-fine calcium carbonate*, Powder Technol., 126 (2002) 129-133.
- [124] G. Trippa, R.J.J. Jachuck, *Process intensification: Precipitation of calcium carbonate using narrow channel reactors*, Trans IChemE, 81 (2003) 766-772.
- [125] R. Vacassy, J. Lemaitre, H. Hofmann, J.H. Gerlings, *Calcium carbonate precipitation using a new segmented flow tubular reactor*, AIChE J., 46 (2000) 1241-1251.
- [126] T. Tsuzuki, K. Pethick, P.G. McCormick, *Synthesis of  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles by mechanochemical processing*, J. Nanopart. Res., 2 (2000) 375-380.
- [127] A.J. Zarur, H.H. Hwu, J.Y. Ying, *Reverse microemulsion-mediated synthesis and structural evolution of barium hexaaluminate nanoparticles*, Langmuir, 16 (2000) 3042-3049.
- [128] L. del Rio Fernandez, *Fällung von  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln in nichtionischen W/O-Mikroemulsionen*, Diplomarbeit, Universität Magdeburg, 2003.
- [129] F. Rauscher, P. Veit, K. Sundmacher, *Analysis of a technical-grade w/o-microemulsion and its application for the preparation of calcium carbonate nanoparticles*, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 254 (2005) 183-191.

- [130] D. Kuang, A. Xu, Y. Fang, H. Ou, H. Liu, *Preparation of inorganic salts ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) nanowires in the Triton X-100/cyclohexane/water reverse micelles*, J. Crystal Growth, 244 (2002) 379-383.
- [131] M. Li, S. Mann, *Emergence of morphological complexity in  $\text{BaSO}_4$  fibers synthesized in AOT microemulsions*, Langmuir, 16 (2000) 7088-7094.
- [132] J.D. Hopwood, S. Mann, *Synthesis of barium sulfate nanoparticles and nanofilaments in reverse micelles and microemulsions*, Chem. Mater., 9 (1997) 1819-1828.
- [133] I. Lee, S.W. Han, H.J. Choi, K. Kim, *Nanoparticle-directed crystallization of calcium carbonate*, Adv. Mater., 13 (2001) 1617-1620.
- [134] D.H. Chen, J.J. Yeh, T.C. Huang, *Synthesis of platinum ultrafine particles in AOT reverse micelles*, J. Colloid Interface Sci., 215 (1999) 159-166.
- [135] B. Judat, A. Racina, M. Kind, *Macro- and micromixing in a Taylor-Couette reactor with axial flow and their influence on the precipitation of barium sulfate*, Chem. Eng. Technol., 27 (2004) 287-292.
- [136] B. Judat, M. Kind, *Morphology and internal structure of barium sulfate - Derivation of a new growth mechanism*, J. Colloid Interface Sci., 269 (2004) 341-353.
- [137] N.I. Ivanova, D.S. Rudelev, B.D. Summ, A.A. Chalykh, *Synthesis of barium sulfate nanoparticles in water-in-oil microemulsion systems*, Colloid J., 63 (2001) 714-717.

---

## CURRICULUM VITAE

### Persönliche Daten

Name	Frank Rauscher
Geburtsdaten	08.08.1974 in Rodewisch
Familienstand	ledig
Nationalität	deutsch

### Schulbildung

1981-1986	Oberschule in Treuen
1986-1987	Polytechnische Oberschule in Tannenbergsthal
1987-1990	Kinder- und Jugendsportschule in Chemnitz
1990-1992	Erweiterte Oberschule in Klingenthal
1992-1994	Cato Bontjes van Beek-Gymnasium in Achim

### Wehrdienst

1994-1995	Panzerartillerie in Schwanewede
-----------	---------------------------------

### Studium

10/1995-03/2001	Studium des Chemieingenieurwesens an der Technischen Universität (TU) Clausthal in Clausthal-Zellerfeld, Schwerpunkte: Chemische Reaktionstechnik und Thermische Trennverfahren
10/2000-03/2001	Diplomarbeit bei der Degussa AG in Hanau, Titel: „Untersuchung von Reaktionskinetik und Stofftransport in Gas-Flüssigreaktoren“
03/2001	Abschluss als Chemieingenieur

### Beruflicher Werdegang

04/2001-07/2005	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme in Magdeburg
seit 08/2005	Leitender Mitarbeiter der Bayer Technology Services GmbH in Leverkusen

Köln, 01.02.2007

Frank Rauscher