

Der Tropfen als Reaktor:
Emulsionsgestützte Fällung von Nanopartikeln
am Beispiel der Synthese von Zinkoxid

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

von: Dipl.-Ing. Michael Fricke
geb. am: 29. Dezember 1978
in: Salzwedel

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

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Kai Sundmacher
Prof. Dr.-Ing. Heike P. Schuchmann

eingereicht am: 1. Juli 2014
Promotionskolloquium am: 22. Dezember 2014

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung maßgeschneiderter Nanopartikel im Emulsionstropfen thematisiert. Nanopartikel weisen aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften ein sehr großes Potential für den Einsatz in hochtechnisierten Anwendungen auf. Hierfür werden an die Nanopartikel sehr hohe Ansprüche hinsichtlich Partikelgröße und -form sowie deren Verteilung gestellt. Eine vielversprechende Prozessroute zur Synthese engverteilter Nanopartikel stellen emulsionsgestützte Prozesse dar. Die Besonderheit der in der vorliegenden Arbeit präsentierten Reaktionsführung liegt darin, dass eine kinetisch stabilisierte Miniemulsion verwendet wird, wobei die Feststoffsynthese durch Stofftransportvorgänge eines Reaktanten über die Grenzfläche initiiert wird. Dieses Verfahren wird in der Literatur auch als Ein-Emulsionsmethode bezeichnet. In einer sowohl theoretischen als auch experimentellen Analyse wird die emulsionsgestützte Nanopartikelfällung am Beispiel der Zinkoxidsynthese genauer betrachtet, um Einflussgrößen in der Prozessführung auf die Produkteigenschaften zu identifizieren.

Im Rahmen einer theoretischen Betrachtung am verallgemeinerten Fall der Ein-Emulsionsmethode wurden eine Zeitskalenanalyse sowie dynamische Simulationsrechnungen durchgeführt. Unter den getroffenen Annahmen konnte mit Hilfe der Zeitskalenanalyse gezeigt werden, dass der Transportschritt über die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche eine zusätzliche Barriere darstellt, wodurch die sehr schnelle Fällungsreaktion verlangsamt wird und homogene Reaktionsbedingungen in der Tropfenphase vorherrschen. Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse der Zeitskalenanalyse wurde ein populationsdynamisches Modell entwickelt, das die Partikelbildung im Emulsionstropfen abbildet. In den durchgeführten Parameterstudien stellte sich heraus, dass der Einfluss der Tropfengröße auf die Größe der entstehenden Partikel gering ist. Eine bessere Möglichkeit der Einflussnahme auf die Partikelgröße ist durch die Startkonzentration im Tropfen sowie durch die Anpassung der Dosierate des Reaktionspartners in die Emulsion gegeben. Zur Untermauerung der theoretischen Ergebnisse wurden weitere experimentelle Untersuchungsschwerpunkte gesetzt, denen nachfolgend jeweils ein Kapitel gewidmet wurde.

Da die Reaktionsbedingungen der Ein-Emulsionsmethode wesentlich vom Stoffübergang eines der Reaktanten über die Grenzfläche abhängen, wurden experimentelle Untersuchungen durchgeführt, um die Transportmechanismen qualitativ und quantitativ zu beschreiben. Die Bestimmung des Stoffübergangs der organischen Base Triethylamin wurde an der Modellsituation des hängenden Wassertropfens in einer tensidfreien n-Decanolösung durch die dynamische Messung der Grenzflächenspannung vorgenommen. Mit Hilfe einer modellgestützten Auswertung der Messdaten konnte aufgezeigt werden, dass eine Limitierung durch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge bei dem Übertritt von der einen in die andere Phase vorlag.

Für die experimentelle Synthese von ZnO-Nanopartikeln musste eine Miniemulsion mit definierten Eigenschaften erzeugt werden. Hierfür wurde in einer breit angelegten Literaturstudie ein Stoffsystem, bestehend aus der wässrigen Phase, n-Decan und Span20, ermittelt, das durch den Einsatz eines Rotor-Stator-Mixers in eine feinverteilte Miniemulsionen mit großem Dispersionsphasenanteil und kleiner Tensidkonzentration überführt werden konnte. Diese Miniemulsionen mit mittleren Tropfengrößen von ca. 200 nm stellten die Grundlage für die Fällungsexperimente dar. Basierend auf Erkenntnissen aus der Literatur wurden Reaktionsbedingungen festgelegt, bei denen ZnO in der wässrigen Phase synthetisiert werden konnte. In einer Parameterstudie wurde durch Variation der Zinksalzkonzentration in der Tropfenphase gezeigt, dass durch die Eduktkonzentration nicht nur die Partikelgröße sondern auch die Form der Zinkoxidnanopartikel beeinflusst werden konnte. Eine weitere wichtige Erkenntnis dieser experimentellen Studie ist die Beobachtung, dass deutlich mehr Moleküle für die Synthese der im Experiment gebildeten Partikel notwendig waren als zu Beginn der Reaktion in einem Emulsionstropfen vorlagen. Der hier präsentierte emulsionsgestützte Fällungsprozess ist sehr gut geeignet, um Nanopartikel mit definierten Eigenschaften zu erzeugen.

Abstract

The topic of this work is the emulsion-assisted approach to produce tailor-made nanoparticles. Due to their unique properties, nanoparticles possess a great potential for their use in high-tech applications. Therefore, the processing of nanoparticles with well-defined properties is of major importance. Emulsion-based processes have been found to be a promising process route for the synthesis of narrowly distributed nanoparticles with a controlled size and shape. The specific characteristic of the here presented emulsion-based process is that the precipitation reaction is initiated by mass transfer of one of the reactants from the continuous phase of the kinetically stabilized emulsion into the aqueous droplets. This so called one-emulsion technique reveals good process controllability compared to other emulsion-based approaches. A detailed theoretical and experimental analysis of the one-emulsion technique using the example of the synthesis of ZnO nanoparticles is addressed here to identify the determining factors for controlling the product properties.

In the theoretic consideration of the process, a time scale analysis and dynamic simulations were conducted for a generalized case of the one-emulsion technique. For the determined assumptions, the time scale analysis revealed that the mass transfer across the interface of the reactant is the rate-determining transport step. Therefore, the instantaneous chemical reaction is retarded and homogeneous reaction conditions in the droplets are achieved. With regard to the findings of the time scale analysis, a mathematical model based on the population balance approach was derived. In a series of numerical simulations, it was figured out that the influence of the droplet size on the resulting particle size is weak. A better possibility to influence the particle size is given by variations of the initial educt concentration in the droplet phase and the feeding rate of the other reactant into the stirred reactor. In order to confirm the theoretical findings, a series of further experimental investigations was defined, which are presented in the subsequent chapters.

Since the reaction conditions of the one-emulsion technique depend strongly on the reactant mass transfer across the interface, an experimental study was accomplished to identify the dominant transport mechanisms. Due to the amphiphilic character of the base triethylamine (TEA), which will be used in the ZnO synthesis, the measurements were carried out by determining the dynamic interfacial tension of a water droplet in a TEA/n-decane solution. By means of a model based analysis, the experimental data showed that an additional activation energy barrier has to be regarded to accurately describe the mass transfer of TEA across the interface.

A miniemulsion with defined properties for the experimental synthesis of ZnO had to be produced. In a literature study, an aqueous solution, n-decane and Span20 were identified as suitable water/oil/surfactant system, which was emulsified by a rotor-stator mixer. The completed w/o miniemulsion with a high dispersed phase fraction and a mean droplet size of about 200 nm was then used for the precipitation experiments. Based on literature results, the reaction conditions for the synthesis of ZnO in aqueous solution were determined. By a variation of the zinc salt solution in the droplet phase, the particle size and the shape of the nano crystals could be controlled. Another interesting outcome of the experimental study was the fact that the synthesis of one particle required more material than it was available in one initial miniemulsion droplet. The presented miniemulsion-based method is a suitable process route to produce narrowly distributed highly crystalline ZnO nanoparticles.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Professor Dr.-Ing. Kai Sundmacher am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme sowie am Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zur erfolgreichen Erstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

Großer Dank gebührt meinem Doktorvater Herrn Professor Dr.-Ing. Kai Sundmacher, der mir hervorragende Rahmenbedingungen ermöglicht hat, die letztlich das Fundament dieser wissenschaftlichen Arbeit darstellen. Darüber hinaus möchte ich mich für das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken, das sich in dem großen Gestaltungsspielraum bei der Abhandlung des Promotionsthemas widerspiegelte.

Weiterhin danke ich Frau Professorin Dr.-Ing. Heike P. Schuchmann für das Interesse an meiner Arbeit sowie für die Übernahme der Begutachtung der Dissertationsschrift.

Frau Bianka Stein danke ich nicht nur für die große Unterstützung bei der erfolgreichen Umsetzung der experimentellen Arbeiten. Viel mehr möchte ich an dieser Stelle das sehr angenehme Arbeitsklima im täglichen Zusammenwirken hervorheben. Herrn Dr. Veit danke ich für die Erstellung der TEM-Aufnahmen und Frau Luise Borchert für die Durchführung der XRD-Untersuchungen.

Herrn Professor Dr.-Ing. Richard Hanke-Rauschenbach möchte ich für die anfängliche Unterstützung bei Modellierungs- und Simulationsfragestellungen danken. Meinen ehemaligen Kollegen Dr.-Ing. Christian Borchert, Dipl.-Ing. Florian Karst und Dr. Andreas Voigt möchte ich für die vielen kurzweiligen fachlichen und auch fachfremden Diskussionen danken. Des Weiteren möchte ich mich bei allen studentischen Hilfskräften, Studien- und Diplomarbeitern für die Unterstützung in experimentellen und theoretischen Arbeiten bedanken.

Zu guter Letzt möchte ich ganz herzlich meiner Familie danken, dass sie mir trotz der langen Zeit der Entbehrungen stets den Rücken freigehalten hat und ich so die Arbeit zu einem guten Ende bringen konnte.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
Abstract	iv
Danksagung	v
Symbolverzeichnis	x
1 Einleitung	1
1.1 Ziel der Arbeit	2
1.2 Inhalt und Gliederung der Arbeit	3
2 Modellbasierte Analyse der Partikelfällung im Emulsionstropfen	5
2.1 Methoden der emulsionsgestützten Feststoffsynthese	5
2.1.1 Zwei-Emulsionsmethode	7
2.1.2 Ein-Emulsionsmethode	8
2.2 Zeitskalenanalyse	10
2.2.1 Stofftransport- und Mischvorgänge in der kontinuierlichen Phase	12
2.2.1.1 Mischungsverhalten auf der Makroskala	13
2.2.1.2 Mischungsverhalten auf der Mesoskala	13
2.2.1.3 Mischungsverhalten auf der Mikroskala	14
2.2.1.4 Mischungsverhalten und Stofftransport auf der Tropfenskala	15
2.2.1.5 Vergleich der Zeitkonstanten auf unterschiedlichen Größenskalen	16
2.2.2 Stofftransport, Fällungsreaktion und Feststoffbildung in der Tropfenphase	18
2.2.2.1 Zeitkonstanten der chemischen Reaktion und des Stofftransports	18
2.2.2.2 Zeitkonstante der Feststoffbildung	19
2.2.2.3 Vergleich der Zeitkonstanten im Emulsionstropfen	20
2.3 Modellierungskonzept	21
2.3.1 Feststoffbildung im Emulsionstropfen	21
2.3.1.1 Triebkraft	21
2.3.1.2 Homogene Keimbildung	22
2.3.1.3 Wachstum	23
2.3.1.4 Populationsbilanz	25
2.3.2 Materialbilanzen der gelösten Komponenten	26
2.3.2.1 Stofftransport in der Ölphase	27
2.3.2.2 Stofftransport und Reaktion im wässrigen Tropfen	27
2.3.3 Dimensionslose Formulierung der Bilanzgleichungen	28
2.3.4 Diskretisierungsschema	30
2.4 Simulationsergebnisse	31
2.4.1 Dynamik der Partikelfällung	33

2.4.2	Variation der Prozessparameter	34
2.4.2.1	Variation der Tropfengröße	34
2.4.2.2	Variation der Konzentration der Reaktanten	35
2.4.2.3	Variation der Dosierate	36
2.5	Schlussfolgerungen	37
3	Emulsionen als Reaktionsmedium für die Feststoffsynthese	39
3.1	Wasser-Öl-Tensid-Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht	40
3.1.1	Eigenschaften und Wirkung von Tensiden	40
3.1.1.1	Adsorptionsgleichgewicht an der Grenzfläche Lösungsmittel-Luft	41
3.1.1.2	Thermodynamik der Mizellbildung	45
3.1.2	Phasenverhalten von Wasser-Öl-Tensid-Systemen	46
3.2	Emulgierv Verfahren	51
3.2.1	Zusammenhang zwischen Gleichgewichtszustand und Emulsionsbildung im Zweiphasengebiet	51
3.2.2	Tropfenzerkleinerung durch Energieeintrag	54
3.2.3	Tropfenbildung durch Physikalisch-Chemische Prozesse	55
3.3	Stoffsystem und Emulgierv Verfahren für die Ein-Emulsionsmethode	56
3.3.1	Emulsionscharakterisierung	56
3.3.2	Materialien und Methoden der Emulsionsherstellung	57
3.3.3	Ergebnisse und Diskussion	58
3.4	Schlussfolgerungen	59
4	Untersuchung des Stofftransports über die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche	63
4.1	Stofftransportuntersuchungen in Flüssig-Flüssig-Systemen	63
4.2	Theoretische Grundlagen der Stofftransportanalyse	65
4.2.1	Verteilungskoeffizient	65
4.2.2	Adsorptionsisotherme	66
4.2.3	Stofftransportmodell	67
4.3	Materialien und Methoden der dynamischen Grenzflächenspannungsmessung	70
4.3.1	Chemikalien und Lösungsmittel	70
4.3.2	Equipment	70
4.3.3	Durchführung der Experimente	71
4.4	Ergebnisse und Diskussion	72
4.4.1	Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von TEA zwischen Wasser und n-Decan	72
4.4.2	Gleichgewichtsgrenzflächenspannung	74
4.4.3	Dynamische Grenzflächenspannung	75
4.4.3.1	Auswertung der Grenzflächenspannungsmessungen mit Konfiguration 1	78
4.4.3.2	Auswertung der Grenzflächenspannungsmessungen mit Konfiguration 2	83
4.5	Schlussfolgerungen	84
5	Synthese von Zinkoxidnanopartikeln mit der Ein-Emulsionsmethode	87
5.1	Synthese von Zinkoxidnanopartikeln – Stand des Wissens	87
5.1.1	Eigenschaften und Anwendungsbeispiele von Zinkoxid	87
5.1.2	Prozessrouten zur Bildung von Zinkoxidnanopartikeln	88
5.1.2.1	Prozessrouten zur Synthese von Zinkoxidnanopartikeln in wässriger Lösung	89
5.1.2.2	Chemie der Zinkoxidsynthese in wässriger Lösung	91

5.2	Fällung von Zinkoxid mit der Ein-Emulsionsmethode	92
5.2.1	Materialien und Methoden der ZnO-Synthese	92
5.2.2	Versuchsdurchführung	92
5.3	Ergebnisse und Diskussion der ZnO-Synthese	95
5.3.1	Einfluss der Reaktionszeit	95
5.3.2	Einfluss der Eduktkonzentration auf Kristallgröße und -form	96
5.3.3	Mechanismen der emulsionsgestützten Methode	101
5.4	Schlussfolgerungen	103
6	Zusammenfassung und Ausblick	105
6.1	Zusammenfassung	105
6.2	Erkenntnisse der Arbeit	107
6.3	Ausblick	108
	Literaturverzeichnis	109
	Abbildungsverzeichnis	124
	Tabellenverzeichnis	125
	Deklaration	127
	Lebenslauf	129

Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

A	Kinetikparameter der Nukleation	
A^I	Grenzfläche zwischen Wasser- und Ölphase	m^2
a^I	relative Grenzfläche	$1/m$
A_d	Grenzfläche des Tropfens	m^2
$a_{i,j}$	Aktivität der Komponente i im Medium j	mol/L
A_n	Grenzfläche des Nukleus	m^2
B_n	Nukleationsrate	$1/m^3/s$
$c_{B,j}^t$	totale Anfangskonzentration an TEA im Medium j	mol/L
$c_{i,j}$	Konzentration der Komponente i im Medium j	
$c_{i,j}$	Stoffmengenkonzentration der Komponente i im Medium j	mol/L
$c_{i,m}$	mittlere Konzentration der Komponente i im Zweiphasensystem	mol/L
c_i	molare Konzentration der Komponente i	mol/L
$c_{B,j}$	TEA-Konzentration im Medium j	mol/L
$c_{BH,j}$	Konzentration der dissoziierten TEA-Ionen im Medium j	mol/L
$c_{OH,w}$	Konzentration der Hydroxidionen in wässriger Lösung	mol/L
D	Verteilungsverhältnis	
D	Durchmesser der hexagonalen ZnO-Partikel	m
$D_{BH,j}$	Diffusionskoeffizient der dissoziierten TEA-Ionen im Medium j	m^2/s
d_d	Tropfendurchmesser	m
$D_{i,j}$	Diffusionskoeffizient der Komponente i im Medium j	m^2/s
D_m	Diffusionskoeffizient der molekularen Bausteine	m^2/s
d_r	Reaktordurchmesser	m
d_s	Rührerdurchmesser	m
D_t	Koeffizient der turbulenten Diffusion	m^2/s
E	Engulfment-Ratenkoeffizient	$1/s$
e_i	i -te Komponente des internen Zustandvektors	
E_i	Geschwindigkeit entlang der Eigenschaftskordinaten	$[e_i]/s$
f	Anzahldichtefunktion	$1/[e_i]/m^3$
F	extensive Anzahldichtefunktion	$1/m$
f_i	Aktivitätskoeffizient	
G	Wachstumsrate	m/s
G	reversible Arbeit	J
g	Reaktionsordnung	
G_a	freie Grenzflächenenergie	J
G_v	freie Volumenenergie	J
h	Füllhöhe im Reaktor	m
j	Molenstromdichte	$mol/m^2/s$
$k_{ads,j}$	Adsorptionsratenkonstante	$m^3/mol/s$
k_B	Boltzmann-Konstante	J/K
$k_{des,j}$	Desorptionsratenkonstante	$1/s$
k_g	Ratenkonstante der Wachstumskinetik	m/s
$k_{i,p}$	Ratenkonstante der Integrationsreaktion	$mol^{1-g}/m^{2-3g}/s$
K_i	Verteilungskoeffizient	
$k_{m,p}$	Stofftransportkoeffizient	m/s
K_M	Assoziationskonstante	
k_{mf}	Stoffübergangskoeffizient	m/s
k_{mi}	Stoffdurchgangskoeffizient	m/s
k_n	Ratenkonstante der Nukleation	$1/m^3/s$
k_{nuc}	Stoßrate der Monomerteilchen	$1/s$

K_p	Verteilungskoeffizient von TEA in Wasser und n-Decan	
k_v	Volumenfaktor	
$K_{b,w}$	Basenkonstante	
$K_{d,w}$	Dissoziationskonstante in der Ölphase	
L	Länge der hexagonalen ZnO-Partikel	m
m	Masse	g
M_g	molare Masse des Tensidmoleküls	g/mol
M_h	molare Masse des hydrophilen Teils eines Tensidmoleküls	g/mol
M_l	molare Masse des lipophilen Teils eines Tensidmoleküls	g/mol
M_i	Molare Masse der Komponente i	g/mol
M_k	k-tes Moment der Größenverteilung	m^k
n	Rührerdrehzahl	1/min
N	absolute Partikelanzahl	
N_A	Avogadro-Konstante	1/mol
n_c	Stoffmenge eines Nukleus	mol
$n_{i,j}$	Stoffmenge der Komponente i im Medium j	mol
n_i	gesamte Stoffmenge der Komponente i	mol
n_i^I	Überschussmenge der Komponente i	mol
N_m	Molekülanzahl	
N_{max}	maximale Anzahl der Nuklei im Tropfen	
N_n	Anzahl der Nuklei	
n_n	Anzahlverteilung der Nuklei	1/ m^3
n_T	Reaktionsordnung der Mizellbildungsreaktion	
n_0	Monomerteilchen-Verteilung in der übersättigten Lösung	1/ m^3
P	Leistung	W
p	Polydispersität	
p	Verteilungskoeffizient der dissoziierten Spezies	
Pe	Peclet-Zahl	
Po	Newton-Kennzahl	
q	Anzahl der solvatisierten Lösungsmittelmoleküle	
Q	Volumenverhältnis	
q_0	Volumenstrom der zudosierten Komponente	mL/min
Q_c	Umwälzkapazität	m^3/s
Q_p	Pumpkapazität	m^3/s
R	Universelle Gaskonstante	J/mol/K
r	Radiuskoordinate	m
R	dimensionslose Radiuskoordinate	
$r_{ads,j}$	Adsorptionsrate	mol/ m^2/s
$r_{des,j}$	Desorptionsrate	mol/ m^2/s
$r_{i,j}$	effektive molekulare Größe der Komponente i im Medium j	m
r_j	j-te Raumkoordinate im Zustandsraum	
R_j	Geschwindigkeit entlang der Raumkoordinaten	m/s
r_c	Küvettenradius	m
r_d	Tropfenradius	m
Re	Reynolds-Zahl	
S	Übersättigung	
Sc	Schmidtzahl	
Sh	Sherwood-Zahl	
t	Zeit	s
T	Absolute Temperatur	K
T_o	obere kritische Temperatur des Dreiphasengebiets	°C
T_u	untere kritische Temperatur des Dreiphasengebiets	°C
T_α	obere kritische Temperatur der Mischungslücke	°C

T_β	untere kritische Temperatur der Mischungslücke	°C
u	Relativgeschwindigkeit zwischen Fluid und Tropfen	m/s
\bar{u}	lokale mittlere Strömungsgeschwindigkeit	m/s
U_{ij}	Wechselwirkungsenergien unterschiedlicher Spezies	J/mol
V	Volumen	m ³
V_d	Tropfenvolumen	m ³
V_d	Tropfenvolumen	m ³
V_e	Volumen des Eigenschaftsraums	[e _i]
V_j	Volumen der Phase j	m ³
V_m	molekulares Volumen	m ³
V_r	Reaktorvolumen	m ³
V_r	Volumen des geometrischen Raums	m ³
x	charakteristische Partikellänge	m
$x_{i,j}$	dimensionlose Konzentration der Komponente i im Medium j	
x_i	Molenbruch	
x_m	mittlere Partikelgröße	m
x_{\max}	maximale Partikelgröße	m
x_n	Größe der Nuklei	m
x_n^*	Größe des thermodynamisch-stabilen Nukleus	m
Z	Zeldovic-Faktor	

Griechische Formelzeichen

α	Massenanteil der Ölphase im Wasser-Öl-System	
γ	Grenzflächenspannung	N/m
γ	Massenanteil des Tensids im Wasser-Öl-Tensid-System	
γ_{cl}	Grenzflächenspannung zwischen fester und fluider Phase	N/m
γ_{ij}	Aktivitätskoeffizient der Komponente i im Medium j	
Γ_i	Grenzflächenkonzentration	mol/m ²
δ	Filmstärke	m
ε	Energiedissipationsrate	W/kg
$\bar{\varepsilon}$	mittlere Energiedissipationsrate	W/kg
η_i	dynamische Viskosität der Komponente i	Pa s
θ_i	Bedeckungsgrad	
Λ_c	Wirbelgröße	m
λ_k	Mikromaßstab der Turbulenz	m
μ_{ij}	chemisches Potential der Komponente i im Medium j	J/mol
μ_k	chemisches Potential der kristallinen Phase	J/mol
ν	kinematische Viskosität	m ² /s
ζ	dimensionslose Partikelgröße	
ρ	Dichte	kg/m ³
ρ_i	Dichte der Komponente i	kg/m ³
σ	Quellen und Senken im Zustandsraum	1/[e _i]/m ³ /s
τ	dimensionslose Zeit	
$\tau_{ads,j}$	Zeitkonstante der Adsorption im Medium j	s
τ_c	Zeitkonstante der Makrovermischung	s
τ_{cr}	Zeitkonstante der chemischen Reaktion	s
$\tau_{d,j}$	Zeitkonstante der Diffusion im Medium j	s
τ_d	Zeitkonstante des Stofftransports im Tropfen	s
$\tau_{des,j}$	Zeitkonstante der Desorption im Medium j	s
τ_e	Zeitkonstante des gegenseitigen Einschlusses von Fluidelementen	s

τ_{ed}	Zeitkonstante der Desintegration turbulenter Wirbel	s
τ_f	Zeitkonstante der Dosierung	s
τ_g	Zeitkonstante des Wachstums	s
τ_{md}	Zeitkonstante der molekularen Diffusion	s
τ_{mf}	Zeitkonstante des Stofftransports in der Grenzschicht	s
τ_{mi}	Zeitkonstante des Stoffübergangs über die Grenzfläche	s
τ_n	Zeitkonstante der Nukleation	s
τ_{td}	Zeitkonstante der turbulenten Diffusion	s
ϕ_o	Volumenanteil der Ölphase	
ϕ_w	Volumenanteil der wässrigen Phase	
χ_n	Anteil der Nuklei	
ψ	dimensionslose Anzahldichtefunktion	
Ω_e	Eigenschaftsraum	
$\Omega_r r$	geometrischer Raum	
ω_i	partieller molarer Flächenbedarf der Komponente i	m ² /mol
$\bar{\omega}$	mittlerer Flächenbedarf aller Spezies	m ² /mol

Hochgestellte Indizes

∞	Bulkphase
*	kritischer Zustand
0	Anfangsbedingung oder Standardzustand
eq	Gleichgewichtszustand
H	Mischungseffekt der Enthalpie
I	Grenzfläche
S	Mischungseffekt der Entropie
S	solvatisierter Zustand

Tiefgestellte Indizes

0	Lösungsmittel
A,B,C	Komponente
c	Küvette
M	Mizelle
max	maximal
o	Ölphase
T	Tensid
w	wässrige Phase

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten beiden Jahrzehnten haben Nanomaterialien aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften nicht nur das Interesse der Wissenschaft geweckt. Sie fanden darüber hinaus Einsatz in einer Reihe von hochtechnologischen Anwendungen [1]. Hierbei stellen biomedizinische Applikationen ein interessantes Feld dar [2, 3], bei denen Nanopartikel beispielsweise als Trägermaterial für die zielgenaue Abgabe von Wirkstoffen fungieren [4]. Weitere wichtige Anwendungsgebiete sind im Bereich der Sensorik [5] oder auch der Katalytik [6] zu finden. Aufgrund der hohen Spezialisierung der Anwendungen werden sehr hohe Ansprüche an Eigenschaften wie Größe, Form und Verteilung der Nanopartikel gestellt.

Als Nanomaterialien werden partikuläre Systeme bezeichnet, deren Abmaße in mindestens einer Dimension im Größenbereich zwischen einem und 100 nm liegen [7]. Darüber hinaus lassen sich Nanomaterialien in null-, ein- sowie zwei-dimensionale Partikel einordnen [8], wobei die Dimension die Anzahl der nicht-nanoskaligen Partikellängen bei der räumlichen Betrachtung angibt. Folglich sind null-dimensionale Nanopartikel dadurch gekennzeichnet, dass die Seitenlängen der Partikel in allen drei Raumachsen im Bereich kleiner 100 nm liegen. Zusätzlich weisen sie ein Längenverhältnis in der Größenordnung von eins auf. Ein-dimensionale Nanopartikel sind gemäß der Definition entlang einer Raumachse nicht nanoskalig, während in den anderen beiden Dimensionen Seitenlängen kleiner 100 nm vorhanden sind. Diese Partikel sind nadel- bzw. stäbchenförmig. Bei sehr großen Längenverhältnissen von $L/D \gg 1$ werden ein-dimensionale Nanopartikel auch als Nanodrähte bezeichnet. Zwei-dimensionale Partikel weisen nur in einer Längsachse nanoskalige Dimensionen auf, d.h. sie können auch als Nanofilme aufgefasst werden.

Das wesentliche Unterscheidungsmerkmal, das Nanopartikel von Bulkmaterialien abgrenzt, ist das deutlich höhere Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Nanomaterialien. Demnach spielen Oberflächeneffekte bei Nanopartikeln eine größere Rolle als es bei Bulkmaterialien der Fall ist. Unterschiedliche Oberflächeneffekte einzelner Facetten kristalliner Nanopartikel können anwendungstechnisch gezielt ausgenutzt werden [9]. Aufgrund dieser Tatsache ist nicht nur die Größe, sondern auch die Form der Nanopartikel von großer Bedeutung.

Grundsätzlich können Nanomaterialien auf zwei Wegen hergestellt werden. Zum einen besteht die Möglichkeit, grobe Partikel durch Energieeintrag bis in den Nanometerbereich zu zerkleinern [10]. Dieser Ansatz wird in der englischsprachigen Literatur auch als Top-Down-Approach bezeichnet. Nanopartikel können beispielsweise durch den Einsatz von Kugelmøhlen bis in den unteren Nanometerbereich erzeugt werden [11]. Die Steuerung der Partikelform ist auf diesem Wege jedoch nicht möglich. Der zweite Ansatz ist der sogenannte Bottom-Up-Approach, bei dem aus molekularen Bausteinen die Nanopartikel gezielt synthetisiert werden [12]. Hierbei sind insbesondere Prozesse in der flüssigen Phase als vielversprechend einzustufen, da diese das Potenti-

al bieten, Nanopartikel mit definierten Eigenschaften unter wirtschaftlich interessanten Rahmenbedingungen herzustellen. Das Spektrum der Flüssigphasensynthese reicht von Reaktionen in homogener Flüssigphase über Sol-Gel-Prozesse bis hin zu emulsionsgestützten Verfahren [13]. Emulsionen sind insbesondere ein interessantes Reaktionsmedium, da die Tropfenstrukturen als Nano- bzw. Mikroreaktoren fungieren können und diese somit sehr gut für die Größensteuerung der Partikel geeignet sind. Aufgrund der Mehrphasigkeit des Reaktionsmediums erhöht sich jedoch die Komplexität der Reaktionsführung, da zusätzliche Stofftransportschritte bzw. Tropfenaustauschprozesse die Partikelsynthese beeinflussen. Die Bildung von Nanopartikeln in thermodynamisch stabilen Mikroemulsionen ist Gegenstand in einer Vielzahl von Publikationen [14–17]. Im Gegensatz dazu ist die Partikelsynthese in kinetisch stabilisierten Emulsionen, die für eine großtechnische Umsetzung ein deutlich größeres Potential aufweisen, nur unzureichend untersucht. Dieser Umstand stellt die Motivation für die theoretischen und experimentellen Untersuchungen dar, die in dieser Arbeit zusammengefasst wurden.

1.1 Ziel der Arbeit

Um maßgeschneiderte Nanopartikel mit Hilfe von emulsionsgestützten Verfahren herstellen zu können, ist ein umfassendes Prozessverständnis notwendig. Für die Prozessanalyse wird der Fokus im Rahmen dieser Arbeit auf die Partikelfällung unter Verwendung der Ein-Emulsionsmethode gelegt, bei der die feststoffbildende Reaktion durch den Stoffübergang von der kontinuierlichen in die disperse Phase ausgelöst wird. Als wichtigste Produkteigenschaften werden die Größe der Partikel sowie deren Verteilung betrachtet. In diesem Zusammenhang lauten die Fragestellungen, die mit dieser Arbeit beantwortet werden sollen:

- Welche Mechanismen der emulsionsgestützten Fällung üben den größten Einfluss auf die Partikelsynthese aus?
- Mit welchen Prozessparametern können die Eigenschaften Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung beeinflusst werden?

Zur Beantwortung der ersten Frage wird das komplexe Verfahren am Beispiel einer verallgemeinerten Fällungsreaktion einer anorganischen Substanz mit einer Zeitskalenanalyse untersucht. Auf Basis der Ergebnisse der Zeitskalenanalyse wird ein mathematisches Modell aufgestellt, mit dem die Dynamik der Partikelbildung im Emulsionstropfen beschrieben werden kann. Durch Variationen der Prozessparameter ist die Möglichkeit gegeben, deren Einfluss auf die Partikelbildung zu simulieren.

Aufbauend auf den Ergebnissen der modellgestützten Prozessanalyse können folgende weiterführende Fragen abgeleitet werden:

- Wie lassen sich kinetischstabilisierte Emulsionen mit mittleren Tropfengrößen im submikronen Bereich erzeugen?
- Wie kann der Stoffübergang von der kontinuierlichen Phase in die Dispersphase messtechnisch erfasst werden?
- Wie ist der Einfluss des Stoffübergangs auf den Prozess zu bewerten?
- Für die Synthese welcher Materialien ist die Ein-Emulsionsmethode einsetzbar?
- Kann das mit dem Modell vorhergesagte Verhalten mit Partikelbildungsexperimente qualitativ wiedergegeben werden?

Zur Beantwortung dieser Fragestellungen wurden weitere gezielte experimentelle und theoretische Untersuchungen durchgeführt, die in den nachfolgenden Kapiteln thematisiert werden.

1.2 Inhalt und Gliederung der Arbeit

Für die Analyse der Partikelbildung im Emulsionstropfen wird eine Herangehensweise gewählt, bei der ausgehend von einer allgemeingültigen modelltheoretischen Betrachtung des Verfahrens auf die für die Reaktionsführung wichtigen Mechanismen geschlossen werden kann. Anhand der Ergebnisse der theoretischen Studie werden gezielte experimentelle Untersuchungen angeregt, die zum einen die Erkenntnisse der modellbasierten Analyse bekräftigen und zum anderen einen weiteren Erkenntnisgewinn generieren sollen.

Für den Einstieg in das zweite Kapitel wird eine Übersicht über unterschiedliche Methoden emulsionsgestützter Verfahren gegeben, bei der die Besonderheiten der jeweiligen Methode vorgestellt und mit Beispielen aus der Literatur untermauert werden. Mit der Fokussierung auf die Ein-Emulsionsmethode wird der Sonderfall der emulsionsgestützten Verfahren genauer betrachtet, der ein hohes Potential für die großtechnische Umsetzung zur Partikelsynthese in kinetisch-stabilisierten Emulsionen aufweist. Die hierbei auf unterschiedlichen Größenskalen ablaufenden Prozessschritte einer allgemeinen Fällungsreaktion im Tropfen können anhand einer Zeitskalenanalyse bewertet werden. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wird ein mathematisches Modell formuliert, das zur Berechnung von Partikelgrößenverteilungen genutzt werden kann. Basierend auf den Ergebnissen der Zeitskalenanalyse sowie den Simulationsrechnungen werden für die aus der Literatur entnommene Synthese von Zinkoxid vertiefende modelltheoretische und experimentelle Untersuchungen abgeleitet.

Im dritten Kapitel werden die für das Verfahren so wichtigen Emulsionen thematisiert. Die Zielsetzung hierbei lautet, ein geeignetes Emulgierverfahren für die Herstellung von kinetisch-stabilisierten Emulsionen mit definierten Eigenschaften zu identifizieren. Neben dem rein mechanischen Tropfenaufbruch zur Emulsionsherstellung werden auch Verfahren vorgestellt, die chemisch-physikalische Prozesse ausnutzen. Um die unterschiedlichen Verfahren besser einschätzen zu können, wird in diesem Kapitel insbesondere die Theorie des Verhaltens von Wasser-Öl-Tensid-Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht betrachtet. Bei der Behandlung unterschiedlicher Emulgierverfahren werden theoretische und experimentelle Untersuchungen vorgestellt, die den Zusammenhang zwischen Gleichgewichtszustand und Emulsionsbildung im Zweiphasengebiet beschreiben. Anhand einer eigenen experimentellen Studie wird ein vielversprechender Ansatz zur Herstellung feinverteilter Emulsionen mit Tropfengrößen im submikronen Bereich geprüft.

Eine wichtige Erkenntnis der theoretischen Betrachtung im zweiten Kapitel ist, dass der Stofftransport von der kontinuierlichen in die disperse Phase als ein wichtiger Prozessschritt der Ein-Emulsionsmethode einzuschätzen ist. Im Rahmen des vierten Kapitels wird daher der Stoffübergang über die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche der organischen Base Triethylamin (TEA), die als Ausgangsstoff für die Synthese von nanoskaligem Zinkoxid dient, experimentell untersucht. Aufgrund der Grenzflächenaktivität des TEAs werden dynamische Grenzflächenspannungsmessungen am hängenden Tropfen als Messmethode herangezogen. Für die Auswertung der Messdaten wird ein Modell entwickelt, das an die experimentellen Gegebenheiten angepasst wurde. Durch den Einsatz von Simulationswerkzeugen können die berechneten Verläufe an die gemessenen Verläufe der Grenzflächenspannung durch Variation der Modellparameter angepasst werden. Auf diese Weise ist es möglich, nicht nur den vorherrschenden Transportmechanismus zu identifizieren, sondern auch Konstanten der Transportkinetiken zu quantifizieren.

Die Synthese von ZnO-Nanopartikeln mit der Ein-Emulsionsmethode ist Gegenstand des fünften Kapitels. Basierend auf einer Literaturstudie werden die Reaktionsbedingungen für den partikelbildenden Prozess festgelegt. Es werden Verfahrensschritte für die Probenaufbereitung präsentiert, mit denen die Nanopartikel zu Analysezwecken aus der Emulsion extrahiert werden. Anhand von TEM-Aufnahmen und XRD-Spektren werden Aussagen über die Morphologie und die Größe sowie über die Größenverteilung der synthetisierten ZnO-Nanopartikel in Abhängig-

keit von der Konzentration des Zinksalzes in der wässrigen Phase getroffen. Hierbei ist auch ein qualitativer Vergleich zu den Ergebnissen der Simulationsstudie möglich. Mit Hilfe der experimentellen Befunde ist weiterhin die Möglichkeit gegeben, die Mechanismen der ZnO-Synthese im Emulsionstropfen besser zu verstehen.

Im abschließenden sechsten Kapitel werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst, Schlussfolgerungen gezogen und ein Ausblick auf weitere Arbeiten vorgeschlagen.

Kapitel 2

Modellbasierte Analyse der Partikelfällung im Emulsionstropfen

Wie bereits im einleitenden Kapitel aufgeführt wurde, werden durch hochtechnisierte Anwendung immer höhere Anforderungen an die Qualität partikulärer Produkte gestellt. Der in dieser Arbeit thematisierte Prozess der emulsionsgestützten Fällung bietet die Möglichkeit der zielgerichteten Steuerung der Partikelsynthese. Dem Vorteil der Kontrollierbarkeit der Produkteigenschaften steht jedoch die Erhöhung der Prozesskomplexität durch den Einsatz eines heterogenen Reaktionsmediums gegenüber. Aus diesem Grund ist eine umfassende theoretische Analyse des Verfahrens notwendig, die Gegenstand dieses Kapitels ist und die auf der publizierten Arbeit des Autors [18] beruht, um die entscheidenden Prozessparameter zur Herstellung maßgeschneiderter Nanopartikel zu identifizieren.

2.1 Methoden der emulsionsgestützten Feststoffsynthese

Bei der in dieser Arbeit beschriebenen Feststoffbildung wird die chemische Synthese von schwerlöslichen anorganischen Substanzen berücksichtigt. Die sehr schnelle und irreversible Reaktion kann vereinfacht durch folgende Reaktionsgleichung wiedergegeben werden



wobei die Ausgangsstoffe A und B in der Regel als Ionen in wässriger Lösung vorliegen. Wegen der schlechten Löslichkeit der erzeugten Komponente C in der wässrigen Phase wird ein Feststoff P gebildet, der als gewünschtes Produkt definierte und gleichmäßige Eigenschaften aufweisen sollte. Aufgrund der sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit und der damit verbundenen schnellen Partikelbildung spielen Mischungseffekte auf unterschiedlichen Zeit- und Größenskalen eine wichtige Rolle bei der Beeinflussung der Feststoffeigenschaften [19]. Da selbst Mischvorgänge auf der Mikroskala, die in der Sequenz des turbulenten Mischens den schnellsten Homogenisierungsschritt darstellen, den Ablauf feststoffbildender Teilprozesse wie Nukleation und Wachstum stark beeinflussen, ist es schwierig, ein Fällungsprodukt mit enger Größenverteilung in einem homogenen Lösungsmittel zu erzeugen [20]. Insbesondere mit der Zielsetzung der Synthese nanoskaliger Partikel stoßen Fällungsreaktionen in konventionellen Rührkesseln an ihre Grenzen, da die Zeitkonstanten der feststoffbildenden Teilschritte deutlich kleiner sind als die Mischzeiten der beteiligten Reaktionspartner, wodurch Inhomogenitäten im Reaktor entstehen. Um dennoch maßgeschneiderte Nanopartikel durch reaktive Kristallisation zu synthetisieren, muss der Mischungsprozess der Fällungsreaktion besser kontrollierbar gemacht werden. Diese Zielsetzung

kann durch die Intensivierung des Mischvorgangs erreicht werden, wofür spezielle Reaktortypen wie beispielsweise T-Mischer verwendet werden müssen [21, 22]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, einen zusätzlichen Stofftransportwiderstand in das Reaktionssystem einzubringen, wodurch die feststoffbildenden Teilprozesse verlangsamt werden und gleichzeitig mehr Zeit für das Mischen gewonnen wird. Diese Prozessführung kann durch den Einsatz von Emulsionen als Reaktionsmedium realisiert werden.

Die Idee der emulsionsgestützten Fällung besteht darin, die sehr kleinen Emulsionstropfen als Nano- bzw. Mikroreaktoren zu nutzen. Durch die Fokussierung auf die Herstellung anorganischer Partikel, deren Ausgangsstoffe überwiegend wasserlöslich sind, ist die Verwendung der wässrigen Phase als Reaktionsmedium in dieser Arbeit von besonderem Interesse. Aus diesem Grund werden W/O-Emulsionen für den feststoffbildenden Prozess herangezogen. Mindestens ein Ausgangsstoff der chemischen Reaktion sollte für diese Prozessführung wasserlöslich sein und in der dispersen Phase einer W/O-Emulsion mit definierter Tropfengröße vorgelegt werden. Um die Partikelsynthese unter kontrollierten Bedingungen auszulösen, muss ein weiterer Reaktionspartner mit der in den wässrigen Tropfen gelösten Komponente in Kontakt gebracht werden. Hierfür sind zwei unterschiedliche Prozessrouten denkbar. Im Falle eines sowohl öl- als auch wasserlöslichen Eduktes wird die Fällungsreaktion durch den Stofftransport über die Phasengrenzfläche hinweg ausgelöst. Da für die Prozessroute nur eine einzige Emulsion notwendig ist, wird diese Reaktionsführung auch als *Ein-Emulsionsmethode* bezeichnet. Ist der zweite Reaktionspartner überwiegend wasserlöslich, wird dieser in die Dispersphase einer weiteren W/O-Emulsion eingebracht. Anschließend werden beide Emulsionen vermischt. Die Fällungsreaktion wird in diesem Fall durch Tropfenaustauschprozesse initiiert. Diese Prozessroute wird *Zwei-Emulsionsmethode* genannt. In Abbildung 2.1 sind beide Prozessrouten schematisch dargestellt.

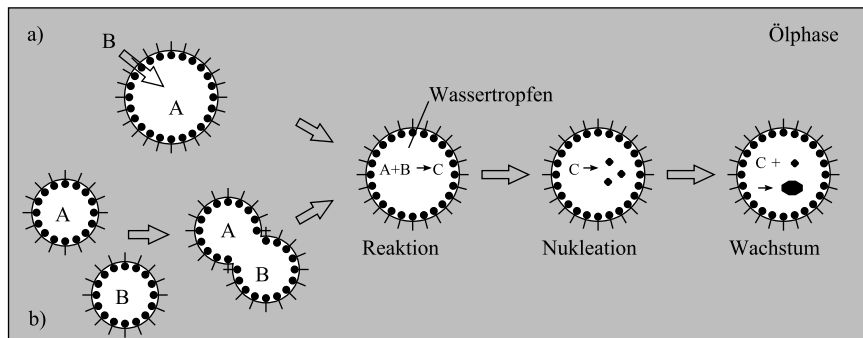


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung a) der Ein- und b) der Zwei-Emulsionsmethode.

Im Vergleich zur Bulkfällung bewirken die zusätzlichen Stofftransportwiderstände bei der Ein-Emulsionsmethode eine Verlangsamung der sehr schnellen Fällungsreaktion. Bei der Zwei-Emulsionsmethode wird die reaktive Feststoffbildung durch die vorgeschaltete Tropfenkoaleszenz, die für den Stoffaustausch notwendig ist, kontrolliert. Darüber hinaus ist die begrenzte Anzahl an Molekülen, die für die Feststoffbildung in einem sehr kleinen Emulsionstropfen zur Verfügung stehen, für die Synthese nanoskaliger Partikel von Vorteil. Außerdem sind Auswirkungen auf die Partikelgröße durch Aggregationseffekte auf die Partikelpopulation in einem Tropfen beschränkt. Die Aggregation von Partikeln aus unterschiedlichen Tropfen hängt von der Tropfenkoaleszenzrate ab. Um im emulsionsgestützten Prozess die Raum-Zeit-Ausbeute zu maximieren, sollte der Dispersphasenanteil möglichst groß gewählt werden. Zusätzlich sollte zur weiteren Kostenoptimierung des Verfahrens der Anteil des Tensids möglichst klein gehalten werden. Die Umsetzung dieser Forderungen hat zur Folge, dass kinetisch stabilisierte Emulsionen mit submikronen Tropfen für die Fällung verwendet werden müssen. Im 3. Kapitel werden

die besonderen Eigenschaften sowie Herstellungsverfahren dieser sogenannten Miniemulsionen näher beleuchtet. In den folgenden zwei Unterkapiteln werden Beispiele aus der Literatur für die Ein- und Zwei-Emulsionsmethode präsentiert.

2.1.1 Zwei-Emulsionsmethode

Die Zwei-Emulsionsmethode ist im Labormaßstab eine etablierte Technik für die Fällung anorganischer Nanopartikel in thermodynamisch stabilen Mikroemulsionen. Durch die Brownsche Molekularbewegung der nanoskaligen Mikroemulsionstropfen treten ständig Tropfenkollisionen auf. Dadurch bilden sich kurzzeitig Formationen aus zwei Tropfen, bei denen sich die Tropfeninhalte vermischen können [14]. Aufgrund dieser spontanen Verschmelzung und Teilung der Tropfen wurde die Zwei-Emulsionsmethode für eine Vielzahl von Reaktionen genutzt, um maßgeschneiderte Nanopartikel unterschiedlichster anorganischer Materialien zu synthetisieren [14–17]. In vorangegangenen Arbeiten im Arbeitskreis von Professor Sundmacher wurde die Zwei-Emulsionsmethode bereits für die Fällung von Calciumcarbonat- [23] und Bariumsulfatnanopartikeln [24, 25] in Mikroemulsionen sowohl experimentell als auch modelltheoretisch untersucht.

Im Gegensatz zu der Vielfalt an Publikationen, die die Nutzung von Mikroemulsionen als Reaktionsmedium beschreiben, gibt es vergleichsweise wenig Veröffentlichungen, die die Fällung anorganischer Partikel durch die Zwei-Emulsionsmethode unter Verwendung von kinetisch stabilisierten Miniemulsionen zum Gegenstand haben. Eine der ersten Arbeiten in diesem Kontext wurde von Sager et al. [26] publiziert. Am Beispiel der Synthese von Eisenoxid- und Zinkoxidpartikeln konnten die Autoren zeigen, dass mit Hilfe der Zwei-Emulsionsmethode partikulärer Feststoff im Größenbereich von 20 bis 30 nm erzeugt werden konnte. Die Ausgangsstoffe der Fällungsreaktion sind entweder Eisen(III)-Chlorid oder Zinknitrat als Quelle für die Metallionen sowie Hexamethylentetramin als Reaktionspartner, die in den wässrigen Phasen unterschiedlicher W/O-Emulsionen mit mittleren Tropfengrößen zwischen 300 und 500 nm vorlagen. Die amorphen nanoskaligen Zwischenprodukte wurden durch azeotrope Destillation in den gewünschten kristallinen Zustand überführt. Um bei diesem Prozessschritt die erzielte Partikelgröße der primären Nanopartikel zu bewahren, war die Zugabe eines Polymers als sterischer Stabilisator notwendig. Wie in der Arbeit von Sager et al. [26] beschrieben wurde, stellt die chemische Reaktion vom Typus der Hydrolyse eines Metallsalzes durch die Zugabe eines in der Regel basischen Reaktionspartners ein interessantes Anwendungsbeispiel für die Fällung von Metalloxidnanopartikeln durch die Zwei-Emulsionsmethode kinetisch stabilisierter Emulsionen dar. In weiteren Arbeiten wurde diese Prozessidee aufgegriffen, um nanoskaliges ZrO_2 [27–29], ZnO [30] oder BaTiO_3 [31] herzustellen. Eine weitere Anwendung für die Feststoffsynthese in kinetisch stabilisierten Emulsionen ist die Fällung von Bariumsulfat [32, 33]. Die mittleren Partikelgrößen, die durch die emulsionsgestützte Technik erzielt werden konnten, lagen vielfach deutlich unter 100 nm. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Arbeiten ist zusätzlich in Tabelle 2.1 dargestellt.

Kinetisch stabilisierte Emulsionen mit Tropfengrößen im submikronen Bereich zeichnen sich durch eine sehr hohe Stabilität aus, d.h. die Tropfenkoaleszenz wird unterdrückt. Für die Zwei-Emulsionsmethode ist die Tropfenkoaleszenz jedoch der entscheidende Mechanismus zur Initiierung der chemischen Reaktion. In einer Reihe von Arbeiten wurden beide Emulsionen lediglich unter Verwendung eines Magnetrührers miteinander in Kontakt gebracht [26, 27]. Khrenov et al. [30] haben neben der Rührerleistung Ultraschall in das System eingebracht, um die Tropfenkoaleszenz zu provozieren. Zu und Mitarbeiter [32] haben den Ansatz der Mikroreaktionstechnik unter der Nutzung eines T-Mischers verwendet, um auf diese Weise die nichtstabilisierten Tropfen zu vermischen. In der Arbeit von Gedrat et al. [33] sind beide Emulsionen in der Dispergierzone eines Hochdruckhomogenisators miteinander vermischt worden. Da auch in Experimenten mit geringem Energieeintrag nanoskalige Partikel durch die Zwei-Emulsionsmethode erzeugt werden konnten, ist der Einsatz von Geräten mit hoher spezifischer Energiedichte nicht

Tabelle 2.1: Anwendungsbeispiele für die Zwei-Emulsionsmethode in Miniemulsionen.

Referenz	Produkt	Partikelgröße	W/O-Emulsion	Reaktanten
Sager et al. [26]	FeOOH, ZnO	20-30 nm	Decan, Arkopal 40, DiDAB	FeCl ₃ , Zn(NO ₃) ₂ , HMTA
Lee et al. [27]	ZrO ₂	> 100 nm	Heptan, Span 40, Span 80	ZrO(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ , NH ₃
Woudenberg et al. [28]	ZrO ₂	5-8 nm	Decan, Arkopal 40, DiDAB	ZrCl ₄ , HMTA
Shi und Verweij [29]	ZrO ₂ , Fe ₂ O ₃	4 nm	Decan, Arkopal 40, DiDAB	ZrCl ₄ , FeCl ₃ , HMTA
Khrenov et al. [30]	ZnO	30-70 nm	Toluol, Copolymer	Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ , NaOH
Woudenberg et al. [31]	BaTiO ₃	3-5 nm	Decan, Arkopal 40, DiDAB	(Ti(OPr ⁱ)) ₄ , HCl, BaCl ₂ , EDTA
Su et al. [32]	BaSO ₄	15-100 nm	Pflanzenöl, tensid- frei	BaCl ₂ , (NH ₄) ₂ SO ₄
Gedrat et al. [33]	BaSO ₄	15-30 nm	n-Decan, Glissopal EM-23	BaCl ₂ , K ₂ SO ₄

zwingend erforderlich. Dies könnte zum einen daran liegen, dass durch die Reaktanten, aber auch durch die Reaktionsprodukte die Stabilität der Emulsion reduziert wird. Zum anderen haben Cheng et al. [34] beobachtet, dass anstelle der Tropfenkoaleszenz Diffusionsvorgänge durch die Ölphase den Stoffaustausch bei der Zwei-Emulsionsmethode dominieren.

2.1.2 Ein-Emulsionsmethode

Im Gegensatz zur Zwei-Emulsionsmethode ist bei der Ein-Emulsionsmethode die Koaleszenz der Tropfen unerwünscht, da die chemische Reaktion allein durch Stofftransportvorgänge über die Grenzfläche hinweg ausgelöst wird. Aus diesem Grund sind Mikroemulsionen, bei denen fortlaufend Tropfen spontan verschmelzen und sich wieder teilen, als Reaktionsmedium für die Ein-Emulsionsmethode weniger gut geeignet. Dennoch sind in der Literatur Arbeiten zu finden, die die Ein-Emulsionsmethode für die Partikelbildung in Mikroemulsionen verwenden. Vidal-Vidal und Mitarbeiter [35] nutzen beispielsweise ein Mikroemulsionssystem für die Fällung magnetischer Eisenoxidnanopartikel. Hierbei werden Eisensalze in den wässrigen Tropfen vorgelegt. Die Partikelsynthese wird durch die Zugabe einer öllöslichen Base (Cyclohexylamin oder Oleylamin) gestartet, wobei sich Oleylamin zusätzlich zur Stabilisierung der entstehenden Nanopartikel eignet. Einen weiteren interessanten Ansatz der Nutzung der Ein-Emulsionsmethode beschreiben Nassar und Husein [36, 37] ebenfalls für die Synthese von Eisenhydroxid, das als Zwischenprodukt bei der Gewinnung von Eisenoxid auftritt. Die Prozessidee der Autoren sieht vor, dass eine basische Komponente in den wässrigen Mikroemulsionstropfen der Reaktion zur Verfügung steht. Das Eisensalz wird in diesem Fall jedoch der Mikroemulsion als Feststoff zugeführt. Die Fällungsreaktion startet, sobald Moleküle des Eisensalzes in der wässrigen Phase solubilisiert werden und durch Dissoziation Eisenionen entstehen. In Experimenten konnte gezeigt werden, dass dieser Reaktionsweg ebenfalls zu nanoskaligen Eisenhydroxidpartikeln führt.

In der Literatur sind nur sehr wenige Arbeiten zu finden, die die Nutzung der Ein-Emulsionsmethode von Miniemulsionen zum Thema haben. In der experimentellen Studie von Bauer und Tomandl [38] werden beispielsweise kugelförmige Titanoxidpartikel im Größenbereich zwischen 200 und 1000 nm mit Hilfe der Ein-Emulsionsmethode hergestellt. Die Ausgangsstoffe, die in

den wässrigen Tropfen vorliegen, werden durch einen Temperaturanstieg in das gewünschte Produkt umgewandelt. Porras et al. [39] haben die Synthese von keramischen Nanopartikeln in W/O-Emulsionen untersucht. Als Ausgangsstoffe werden Alkoxide eingesetzt, die in den wässrigen Tropfen der W/O-Emulsion zu Feststoffpartikeln reagieren. Um die Reaktion zu starten, müssen die Alkoxidmoleküle von der Ölphase durch die Grenzfläche in die Wassertropfen penetrieren, wobei die Tropfengröße die Größe der entstehenden Partikel kontrolliert. Winkelmann und Schuchmann [40] beschreiben in ihrer Publikation einen ähnlichen Ansatz wie Vidal-Vidal et al. [35]. Durch die Zugabe eines sowohl öl- als auch wasserlöslichen Amins in die kinetisch stabilisierte W/O-Emulsion werden in den wässrigen Tropfen basische Reaktionsbedingungen geschaffen. Unter diesen Umständen reagiert das bereits in den Tropfen befindliche FeCl_3 zu Fe_2O_3 , wobei als Zwischenprodukt Eisenhydroxid gebildet wird. Ähnlich wie bei der Zwei-Emulsionsmethode sind Fällungsreaktionen von Metalloxiden interessante Anwendungsbeispiele für die Nutzung der Ein-Emulsionsmethode. Eine Übersicht über die wichtigsten Arbeiten ist in Tabelle 2.2 gegeben.

Tabelle 2.2: Anwendungsbeispiele für die Ein-Emulsionsmethode in Miniemulsionen.

Referenz	Produkt	Partikelgröße	W/O-Emulsion	Reaktanten
Bauer und Tomandl [38]	TiO_2	200-1000 nm	Paraffinöl, Brij 52	TiCl_4
Porras et al. [39]	TiO_2 , SiO_2	30-230 nm	n-Decan, Span 20, Span 80, Tween 20, Tween 80	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, NH_3 , $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$, H_2O
Winkelmann und Schuchmann [40]	Fe_2O_3	10-200 nm	n-Decan, Glissopal EM-23	FeCl_3 , nicht spezifiziertes Amin

Häufig wird in der Literatur die direkte Zugabe des zweiten ebenfalls in der wässrigen Phase gelösten Reaktanten als Ein-Emulsionsmethode bezeichnet [41, 42]. Bei der Zudosierung wird sich jedoch eine zweite Tropfenphase ausbilden. Die chemische Reaktion startet in diesem Fall, wenn zwei Tropfen unterschiedlicher Beladung durch Koaleszenz ihren Inhalt austauschen. Aus diesem Grund ist dieser Ansatz der Zwei-Emulsionsmethode zuzuordnen. Ein weiteres Reaktionsschema, das durch die Generierung von Nanopartikeln an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche gekennzeichnet ist, ähnelt vom prinzipiellen Ablauf der Reaktion der Verfahrensweise der Ein-Emulsionsmethode. Die Prozessidee besagt, dass die Ausgangsstoffe aus beiden flüssigen Phasen des Systems an die Grenzfläche gelangen und dort die feststoffbildende Reaktion auslösen [43]. Die entstehenden Partikel verbleiben im adsorbierten Zustand an der Phasengrenze und können dadurch nanostrukturierte Filme ausbilden. Durch den Einsatz von metallorganischen Komponenten in der Ölphase und durch die Zugabe eines geeigneten Reaktionspartners in die wässrige Phase können beispielsweise ultradünne Filme aus purem nanokristallinen Metall an der Grenzfläche entstehen [44]. Es ist außerdem möglich, Metallsulfide, aber auch Metalloxide durch dieses Verfahren zu synthetisieren [45]. Diese Reaktionsbeispiele könnten ebenfalls in einer kinetisch stabilisierten Emulsion durchgeführt werden, wobei hierbei der Einfluss des Tensids an der Phasengrenzfläche berücksichtigt werden müsste.

Da im Falle von kinetisch stabilisierten Miniemulsionen mit Tropfengrößen im submikronen Bereich die Koaleszenz der Tropfen unterdrückt wird, ist bei der Zwei-Emulsionsmethode apparativer Aufwand notwendig, um die Reaktion durch Tropfenkoaleszenz auszulösen. Im Gegensatz dazu lassen sich die Reaktionsbedingungen bei der Ein-Emulsionsmethode, die durch Stofftransportvorgänge durch die Phasengrenzfläche gekennzeichnet ist, deutlich besser kontrollieren. Aus diesem Grund wurde die Ein-Emulsionsmethode als der bevorzugte Reaktionsweg

identifiziert. Alle weiteren Untersuchungen in dieser Arbeit konzentrieren sich somit auf dieses Verfahren.

2.2 Zeitskalenanalyse

Die Produktqualität sehr schneller chemischer Reaktionen hängt in besonderem Maße von der Vermischung der an der Reaktion beteiligten Spezies ab [46]. Durch Veränderungen des turbulenten Strömungsfeldes im Reaktor ist die Möglichkeit gegeben, auf die Mischvorgänge Einfluss zu nehmen und sich somit der Zielvorgabe, maßgeschneiderte Partikel zu synthetisieren, anzunähern. Neben Mischungsvorgängen auf der molekularen Ebene, die auf den Ablauf der Reaktion maßgeblich einwirken, ist das Mischen der Reaktanten auf größeren Längenskalen ebenfalls von Bedeutung. Den theoretischen Überlegungen von Kolmogorov zufolge kann das turbulente Strömungsfeld im Reaktor als Überlagerung unterschiedlich großer Turbulenzwirbel aufgefasst werden [47]. Die kinetische Energie der größten vom Rührorgan erzeugten Wirbel wird kaskadenartig an immer kleinere Wirbel abgegeben. Dieser Mechanismus setzt sich so lange fort, bis die Strömungsenergie bei sehr kleinen Wirbeln nicht mehr ausreicht, um den Viskositätskräften entgegenzuwirken und dadurch in Wärme umgewandelt wird. Die Größe dieser kleinsten Turbulenzelemente wird auch als Kolmogorov'scher Mikromaßstab der Turbulenz bezeichnet und kann durch die Beziehung

$$\lambda_k = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad (2.2)$$

beschrieben werden, wobei ν die kinematische Viskosität des Mediums ist und $\varepsilon = P/(\rho V)$ die massebezogene Leistung bzw. die Energiedissipationsrate darstellt. Auf diese Weise werden Fluidballen, die mit einem Reaktanten beladen sind, durch den Reaktor transportiert, bis sie auf Fluidballen des Reaktionspartners treffen. Der Konzentrationsausgleich zwischen beiden Fluidballen erfolgt durch diffusiven Stofftransport. In Erweiterung dieser theoretischen Beschreibung von Mischungsvorgängen haben Baldyga und Bourne ein Modell erarbeitet, das zwischen der Makro- und Mikrovermischung zusätzlich die Vermischung durch den gegenseitigen Einschluss von Fluidelementen unterschiedlicher Zusammensetzung berücksichtigt [48]. Dieses sogenannte Engulfment-Modell wurde ursprünglich zur Interpretation von kompetitiven Folgereaktionen entwickelt [49]. In weiteren Arbeiten wurde diese Modellvorstellung genutzt, um den Einfluss des Mischens auf die Partikelsynthese von Fällungsprozessen zu verdeutlichen [20, 50, 51]. Fällungsreaktionen werden durch die instantane chemische Bildung eines schwerlöslichen Produkts charakterisiert. Das hierdurch entstehende Übersättigungsprofil wird durch die feststoffbildenden Teilschritte Nukleation und Wachstum abgebaut. Das bedeutet für die Reaktionsführung von Fällungsprozessen, dass Mischungsvorgänge auf molekularer Ebene die räumliche Verteilung der Übersättigung im Reaktor bestimmen und dadurch ebenso eine räumliche Verteilung der Keimbildung und des Partikelwachstums bewirken. Darüber hinaus bedingen Mischungseffekte auf größeren Längenskalen die Umgebungsbedingungen für die Mikrovermischung [48]. Zur Beschreibung von Fällungsprozessen in konventionellen, gerührten Reaktoren kann der Multiskalenansatz des Vermischens mit einem populationsdynamischen Modell gekoppelt werden. Anhand der modellbasierten Auswertung experimenteller Befunde konnte gezeigt werden, dass sich die räumliche Verteilung der Übersättigung entscheidend auf die Größenverteilung des Produkts auswirkt [20]. Demzufolge sind in Abhängigkeit von den Prozessparametern die Mikro- und Mesovermischung die ratenbestimmenden Schritte der Bulkfällung.

Im Gegensatz zur Bulkfällung ist der direkte Kontakt beider Reaktanten in der gleichen fluiden Phase im Falle der Ein-Emulsionsmethode unterbunden. Erst durch das Durchdringen eines der beiden Edukte der mit Tensidmolekülen beladenen Grenzfläche wird der Kontakt der beiden Reaktionspartner hergestellt, so dass die Fällungsreaktion startet. Um die bremsende Wirkung des

Stofftransports durch die Grenzfläche zu demonstrieren, werden mit Hilfe des Modellansatzes von Baldyga und Bourne [48] die Zeitkonstanten des Vermischens in der Emulsion abgeschätzt und mit der Zeitkonstante der Penetration in den Tropfen hinein verglichen. Die Nutzung des Engulfment-Modells, das für homogene Flüssigphasenreaktionen entwickelt wurde, zur Analyse der emulsionsgestützten Fällung ist dann möglich, wenn die Emulsionstropfen klein genug sind, so dass sie nicht mit den turbulenten Wirbeln im Strömungsfeld des Reaktors interagieren. Diese Annahme ist für Emulsionen mit Tropfengrößenverteilungen im submikronen Bereich gerechtfertigt, da die Tropfen kleiner sind als die kleinsten Wirbelstrukturen, die durch typischen Energieeintrag des Rührorgans im Reaktor hervorgerufen werden.

Prinzipiell sind mehrere Reaktorkonzepte für die Durchführung der emulsionsgestützten Partikelsynthese möglich. Der Prozess kann beispielsweise kontinuierlich oder absatzweise betrieben werden. Nachdem ein geeigneter Ausgangsstoff A, wie es beispielsweise wasserlösliche Metallsalze sind, in wässrige Lösung gebracht wurde, wird diese Lösung dazu genutzt, eine kinetisch-stabilisierte W/O-Emulsion mit definierten Eigenschaften herzustellen. Um den zweiten Reaktanten B, der der Ölphase der Emulsion zugeführt wird, mit den Tropfen in Kontakt zu bringen, muss dieser bis auf die molekulare Ebene in der Emulsion verteilt werden. Hierfür sind wiederum unterschiedliche technische Lösungen wie etwa Rohrreaktoren mit statischen Mixern oder gerührte Reaktoren realisierbar. Im Rahmen dieser Arbeit betrachten wir die halbkontinuierliche Reaktionsführung der emulsionsgestützten Fällung im Rührkessel, bei der die W/O-Emulsion mit dem Reaktanten A zu Beginn des Prozesses im Reaktor vorgelegt wird. Der Reaktionspartner B, der beispielsweise ein sowohl wasser- als auch öllösliches Amin sein könnte, wird dem Reaktionsgefäß entweder als Reinstoff oder als Gemisch zusammen mit dem Öl der kontinuierlichen Phase der Emulsion zugeführt. Durch ein geeignetes Rührorgan wird die Komponente B im Reaktor verteilt. Die Rührerleistung sollte derart gewählt werden, dass eine ausreichend schnelle Vermischung der Komponente B mit den Tropfen stattfindet, aber möglichst keine Veränderungen der Emulsionseigenschaften auftreten. Das heißt, dass der Rührer keine Emulgieraufgaben übernehmen darf. Wie bereits im vorangegangenen Absatz beschrieben wurde, wird die Fällungsreaktion durch den Stofftransport der Komponente B über die Grenzfläche gestartet. Durch diesen Mechanismus kann der Tropfen selbst ebenfalls als Reaktor in halbkontinuierlicher Fahrweise aufgefasst werden. Eine schematische Darstellung des emulsionsgestützten Fällungsprozesses ist in Abbildung 2.2 zu sehen.

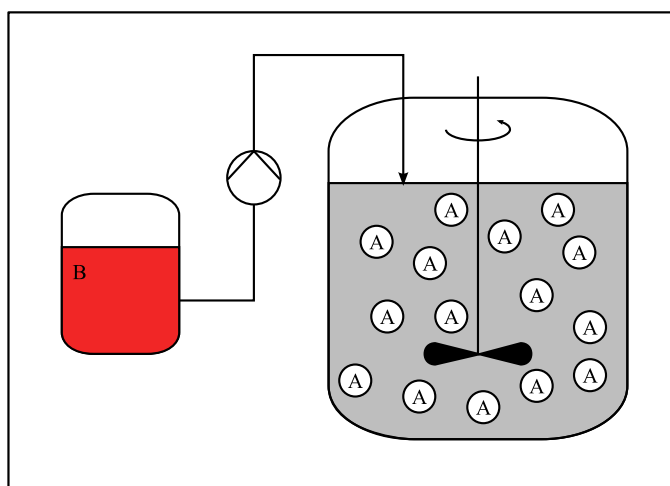


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Ein-Emulsionsmethode als halbkontinuierlicher gerührter Prozess.

2.2.1 Stofftransport- und Mischvorgänge in der kontinuierlichen Phase

Zur Abschätzung der Zeitkonstanten des Vermischens wird zwischen Vorgängen auf der Makro-, Meso-, Mikro- und Tropfenskala unterschieden. Auf der Makroskala wird die Vermischung auf der Größenebene des ganzen Reaktors betrachtet. Bei der Mesoskala, die die nächst kleinere Ebene verkörpert, spielen Phänomene bei der Verteilung eines der Reaktanten im Einlaufgebiet nach dem Austritt aus dem Dosierrohr eine wichtige Rolle. Die Mikroskala hingegen beinhaltet die Mischvorgänge auf der molekularen Ebene. Neben dem Konzentrationsausgleich durch molekulare Diffusion wird auch der gegenseitige Einschluss der Reaktionspartner der Mikrovermischung zugeordnet. Eine Illustration der Vorgänge auf den unterschiedlichen Größenskalen ist zusammenfassend in Abbildung 2.3 zu sehen.

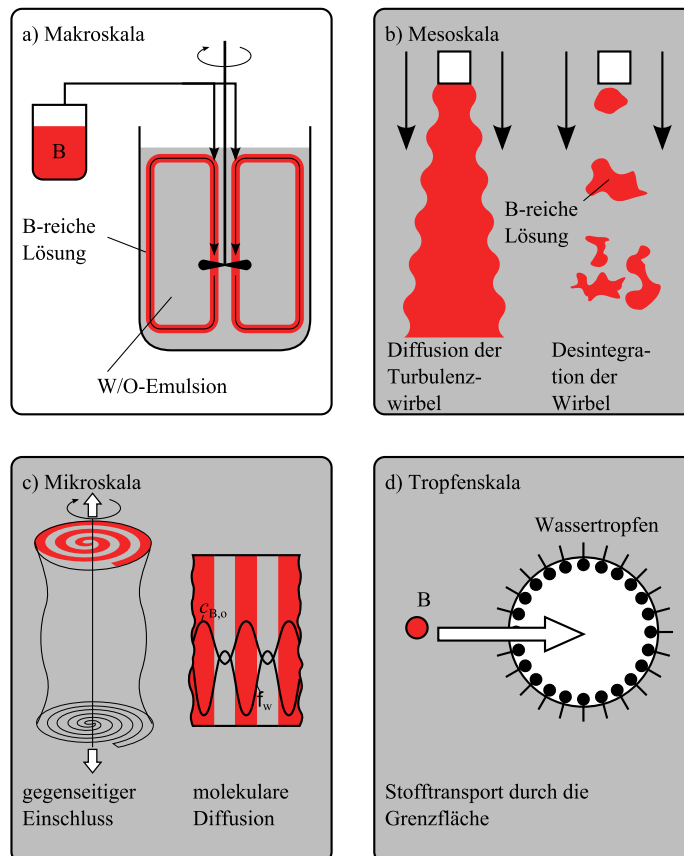


Abbildung 2.3: Mischvorgänge auf unterschiedlichen Größenskalen bei der emulsionsgestützten Fällung (in Anlehnung an [48]).

Für das Homogenisierungsergebnis des Mischungsprozesses ist der Energieeintrag in das System von großer Bedeutung. Da sich die kinetische Energie, die durch das Rührorgan in das System eingebracht wird, im Größenbereich kleiner Wirbel in Wärmeenergie umwandelt, wird die massebezogene Rührerleistung in der Fachliteratur auch als Energiedissipationsrate bezeichnet. Die mittlere Rate der Energiedissipation in gerührten Systemen hängt vom Typ und der Geometrie des Rührers sowie von der Drehzahl ab. Unter Verwendung der Definition der Newton-Kennzahl, die im englischen Sprachraum auch als power number Po bezeichnet wird und die die Leistungscharakteristik eines speziellen Rührers wiedergibt,

$$Po \equiv \frac{V_r \bar{\epsilon}}{n^3 d_s^5} \quad (2.3)$$

lassen sich Schätzwerte für die mittlere Energiedissipationsrate $\bar{\varepsilon}$ ermitteln, wobei V_r , n und d_s das Reaktorvolumen, die Rührerdrehzahl bzw. den Rührerdurchmesser symbolisieren [20]. Für einen typischen Reaktoraufbau im Labormaßstab ($V_r = 10^{-3} \text{ m}^3$) mit einem Verhältnis aus Reaktor- zu Rührerdurchmesser von $d_r/d_s = 3$ und mit einem Füllstand, der dem Behälterdurchmesser entspricht $h = d_r$, kann die mittlere Energiedissipationsrate gemäß Gleichung (2.3) berechnet werden. In Abbildung 2.4 ist die Energiedissipation in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl und der Newton-Zahl, die wiederum für eine gewisse Rührergeometrie charakteristisch ist, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mittlere Energiedichten in der Größenordnung von $\bar{\varepsilon} \approx 10^{-1} \text{ W/kg}$ den Energieeintrag unter Laborbedingungen gut repräsentieren.

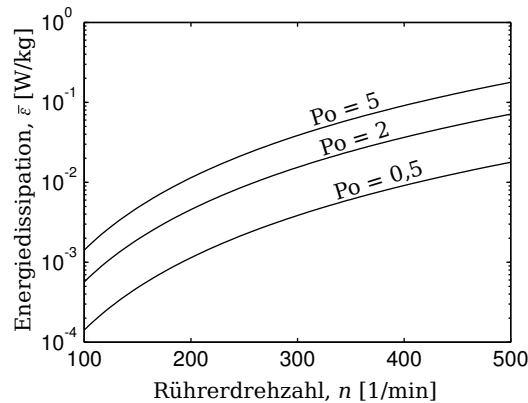


Abbildung 2.4: Mittlere Energiedissipationsrate als Funktion der Rührerdrehzahl für verschiedene Newton-Zahlen Po .

2.2.1.1 Mischungsverhalten auf der Makroskala

Der Prozess des Mischens im Größenmaßstab des ganzen Reaktors bestimmt die makroskopischen Inhomogenitäten im System. Dieser Vorgang wird im Wesentlichen durch die konvektive Strömung im Reaktor charakterisiert. Um die Zeitkonstante der Makrovermischung abzuschätzen, kann die Zeit herangezogen werden, die für die Umwälzung des Fluids im Rührkessel benötigt wird [20]. Sie lässt sich als das Verhältnis aus Reaktorvolumen V_r zur Umwälzkapazität des Rührers Q_c berechnen:

$$\tau_c = \frac{V_r}{Q_c}. \quad (2.4)$$

Die Umwälzkapazität hängt von der Geometrie des Rührerorgans ab. Sie lässt sich als doppelter Wert der Pumpkapazität des Rührers darstellen:

$$Q_c = 2 Q_p. \quad (2.5)$$

Ein typischer Wert für die Pumpkapazität eines Scheibenrührers lautet:

$$Q_p = 0,76 n d_s^3. \quad (2.6)$$

2.2.1.2 Mischungsverhalten auf der Mesoskala

Bei Betrachtung der halbkontinuierlichen Zuführung eines Reaktanten in ein gerührtes System wird das zudosierte Material durch turbulenten Austausch mit der umgebenden Emulsion vermischt. Dieser Vorgang des Mesomischens läuft nach der Makrovermischung auf der nächst klei-

neren Längenskala ab, ist jedoch verglichen mit Transportschritten auf molekularer Ebene als grob einzuschätzen [52]. Zwei unterschiedliche Phänomene sind für die Dispersion im Einlaufgebiet des zugeführten Materials im Reaktor verantwortlich. Das ist zum einen die Mesovermischung, verursacht durch Querdiffusion der turbulenten Wirbel. Durch dieses Phänomen wird eine Verbreiterung des Konzentrationsprofils senkrecht zur Strömungsrichtung des zudosierten Reaktanten hervorgerufen. Die charakteristische Zeit der turbulenten Diffusion kann durch die folgende Beziehung ermittelt werden:

$$\tau_{td} = \frac{q_0}{\bar{u} D_t} \quad (2.7)$$

mit dem Volumenstrom der zudosierten Komponente q_0 , der lokalen mittleren Strömungsgeschwindigkeit in der Nähe des Zulaufrohrs \bar{u} und dem Koeffizienten der turbulenten Diffusion D_t [52]. Um die Größenordnung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit abzuschätzen, wird das Strömungsfeld des gerührten Reaktors durch einen Kreislaufreaktor mit Pfropfenströmung und der Umwälzkapazität Q_c simuliert. Unter der Annahme, dass die Länge des Kreislaufreaktors den dreifachen Wert des Durchmessers des gerührten Reaktors annimmt, kann die mittlere Strömungsgeschwindigkeit wie folgt bestimmt werden:

$$\bar{u} = 3 d_r \frac{Q_c}{V_r}, \quad (2.8)$$

wobei d_r den Reaktordurchmesser angibt. Der andere wichtige Mechanismus der Mesovermischung ist die Desintegration der turbulenten Wirbel. In diesem Teilprozess zerfallen die Wirbel von der anfänglichen Größenordnung Λ_c auf Wirbelgrößen des Kolmogorov'schen Mikromaßstabs der Turbulenz λ_k [20, 53]. Die Zeitkonstante für diesen Vorgang lautet:

$$\tau_{ed} = \frac{3}{2} \left(\frac{5}{\pi} \right)^{2/3} \frac{\Lambda_c^{2/3}}{\bar{\epsilon}^{1/3}}. \quad (2.9)$$

Im Falle der Zudosierung des Reaktanten durch ein Rohr mit einem im Vergleich zu den Abmessungen der turbulenten Strukturen kleinen Durchmesser kann Λ_c mit der folgenden Beziehung berechnet werden:

$$\Lambda_c = \left(\frac{q_0}{\pi \bar{u}} \right)^{1/2}. \quad (2.10)$$

2.2.1.3 Mischungsverhalten auf der Mikroskala

Bei der Mikrovermischung kommt es durch Diffusionsvorgänge auf molekularer Ebene zum gegenseitigen Kontakt der Moleküle, die beispielsweise an einer chemischen Reaktion beteiligt sind. Gemäß der Modellvorstellung von Baldyga und Bourne [48] bilden sich im turbulenten Strömungsfeld im Größenbereich der kleinsten Turbulenzwirbel durch den Einschluss von Fluidelementen der umgebenden flüssigen Phase röhrenförmige Wirbel mit lamellarer Struktur aus (siehe Abbildung 2.3 c)). Die Konzentrationsunterschiede zwischen benachbarten Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung werden durch instationäre molekulare Diffusion ausgeglichen. Da der Diffusionsprozess durch die Verringerung der Schichtbreite infolge von Deformationsvorgängen der lamellaren Struktur beschleunigt wird, kann die Halbwertszeit durch folgenden Ausdruck bestimmt werden:

$$\tau_{md} = 2 \left(\frac{\nu}{\bar{\epsilon}} \right)^{1/2} \operatorname{arcsinh}(0,05 Sc), \quad (2.11)$$

wobei Sc die Schmidtzahl symbolisiert. Die Zeitkonstante des Vorgangs des gegenseitigen Einflusses von Fluidelementen hängt vom sogenannten Engulfment-Ratenkoeffizient E ab:

$$\tau_e = \frac{1}{E} \approx 17 \left(\frac{\nu}{\bar{\varepsilon}} \right)^{1/2}. \quad (2.12)$$

2.2.1.4 Mischungsverhalten und Stofftransport auf der Tropfenskala

Im Gegensatz zu Fällungsprozessen in homogenen Medien, bei denen der direkte Kontakt der Moleküle beider Reaktionspartner durch das Mikrovermischen herbeigeführt wird und die chemische Reaktionen zur Folge hat, ist bei der Ein-Emulsionsmethode zwischen dem Vorgang des Mikromischens und der Fällungsreaktion ein weiterer Stofftransportschritt zwischengeschaltet. Der Verlauf der chemischen Reaktion im Tropfen hängt aus diesem Grund sowohl von den Mischvorgängen in der kontinuierlichen Phase als auch vom Stofftransport durch die Grenzfläche ab. Um die Größenordnung der Zeitkonstanten des Stofftransports abzuschätzen, wird im Rahmen dieser Analyse zwischen dem Transportwiderstand in der den Tropfen umgebenden Grenzschicht in der kontinuierlichen Phase und dem Widerstand der Penetration in den Tropfen, hervorgerufen durch die mit Tensidmolekülen beladene Grenzfläche, unterschieden. Die Stofftransportphänomene, die mit den Teilprozessen der Partikelsynthese im Tropfen in Verbindung stehen, werden im nachfolgenden Unterkapitel diskutiert.

Der Stofftransport in der den Tropfen umgebenden Grenzschicht wird im Wesentlichen von der Relativbewegung der kontinuierlichen Ölphase gegenüber der Bewegung des Tropfens im turbulenten Strömungsfeld beeinflusst. Der dominierende Transportmechanismus kann durch die Bestimmung der Péclet-Zahl identifiziert werden, die als das Produkt aus Reynolds-Zahl Re und Schmidt-Zahl Sc definiert ist:

$$Pe \equiv Re Sc = \frac{d_d u}{D_{B,o}}, \quad (2.13)$$

mit dem mittleren Tropfendurchmesser d_d , der Relativgeschwindigkeit zwischen Fluid und Tropfen u und dem Diffusionskoeffizienten der Komponente B in der Ölphase $D_{B,o}$. Eine Beziehung der Péclet-Zahl als Funktion der Energiedissipationsrate wurde von Batchelor [54] präsentiert:

$$Pe = \frac{d_d^2 \bar{\varepsilon}^{1/2}}{D_{B,o} \nu^{1/2}}. \quad (2.14)$$

Für mittlere Energiedissipationsraten von $\bar{\varepsilon} = 10^{-1}$ W/kg und Emulsionstropfen im submikronen Bereich ist die Péclet-Zahl $Pe \ll 1000$. Daraus resultiert, dass für Schmidt-Zahlen in der Größenordnung von $Sc = \nu/D_{B,o} \approx 1000$ die Reynolds-Zahl im Wertebereich $Re < 1$ liegt. Um den Stoffübergangskoeffizienten, der ein Maß für die Geschwindigkeit des Stofftransports ist, abschätzen zu können, wird die folgende Beziehung zur Ermittlung der Sherwood-Zahl Sh im Stokes-Regime ($Re < 1$) herangezogen [55]:

$$Sh = 1 + (1 + Pe)^{1/3}. \quad (2.15)$$

Der Stoffübergangskoeffizient k_{mf} kann aus der Definitionsgleichung der Sherwood-Zahl entnommen werden:

$$Sh \equiv \frac{k_{mf} d_d}{D_{B,o}}. \quad (2.16)$$

Unter der Annahme, dass der Stofftransport in der den Tropfen umgebenden Grenzschicht durch ein Filmmodell mit der Filmdicke δ beschrieben werden kann, wird die Zeitkonstante durch die folgende Gleichung bestimmt:

$$\tau_{mf} = \frac{\delta^2}{D_{B,o}} = \frac{\delta}{k_{mf}} = \frac{D_{B,o}}{k_{mf}^2}. \quad (2.17)$$

Aus vorangegangenen Arbeiten ist bekannt, dass die Rate des Stofftransports durch eine mit Tensidmolekülen beladene Grenzfläche reduziert wird [56, 57]. Basierend auf Untersuchungen des Stofftransports von Benzencarbonsäure in kolloidalen Aphron Systemen [58, 59] kann die Größenordnung des Stoffdurchgangskoeffizienten k_{mi} abgeschätzt werden. Die Berechnungsgleichung der Zeitkonstante der Penetration durch die Grenzfläche lautet:

$$\tau_{mi} = \frac{1}{k_{mi} a^I} \quad (2.18)$$

Die Grenzfläche a^I zwischen der Tropfenphase und der Ölphase, bezogen auf das Volumen der Ölphase, ist gegeben durch:

$$a^I = \frac{\phi_w}{1 - \phi_w} \frac{6}{d_d} \quad (2.19)$$

wobei ϕ_w den Volumenanteil der wässrigen Phase angibt.

2.2.1.5 Vergleich der Zeitkonstanten auf unterschiedlichen Größenskalen

Eine vergleichende Darstellung der Zeitkonstanten der einzelnen Misch- und Stofftransportvorgänge wird in Abbildung 2.5 als Funktion der mittleren Energiedissipationsrate sowie des mittleren Tropfendurchmessers präsentiert. Die der Berechnung zugrunde liegenden Daten sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Parametersatz zur Berechnung der Mischungs- und Stofftransportzeitkonstanten in der kontinuierlichen Ölphase.

Parameter	Wert	Einheit
d_d	0,1 ... 10	μm
d_r/d_s	3	-
d_r/h	1	-
$D_{B,o}$	$1 \cdot 10^{-9}$	m^2/s
D_t	$1 \cdot 10^{-4}$	m^2/s
k_{mi}	$5 \cdot 10^{-7}$	m/s
PO	5	-
q_0	10	mL/min
V_r	$1 \cdot 10^{-3}$	m^3
$\bar{\epsilon}$	$1 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1}$	W/kg
ν	$1 \cdot 10^{-6}$	m^2/s
ϕ_w	0,1	-

In Abbildung 2.5 a) ist gut zu erkennen, dass die Zeitkonstanten der Mischvorgänge auf den betrachteten Größenskalen vom Energieeintrag abhängen, wobei mit zunehmender Energiedissipation alle Mischvorgänge beschleunigt werden. Demgegenüber ist der Stofftransport von der Ölphase über die Grenzfläche nur wenig abhängig bzw. unabhängig von der Rührleistung. Der chemisch-physikalisch getriebene Materialtransport hängt jedoch von der Größe der Tropfen ab, wie in Abbildung 2.5 b) dargestellt. Hier bewirkt eine Vergrößerung der Tropfen eine Reduzierung der relativen Grenzfläche, wodurch der Stofftransport verlangsamt wird. Der schnellste Teilprozess während des Mischens in der kontinuierlichen Phase ist der Stofftransport in der Grenzschicht, die den Tropfen umgibt. Die langsamsten Misch- und Transportvorgänge der Ein-Emulsionsmethode sind das Makrovermischen sowie der Transport über die Grenzfläche, die im Bereich weniger Sekunden ablaufen und damit ca. ein bis zwei Größenordnungen langsamer sind als Mischvorgänge auf der Meso- und Mikrolängenskala. Dadurch haben die Teilschritte

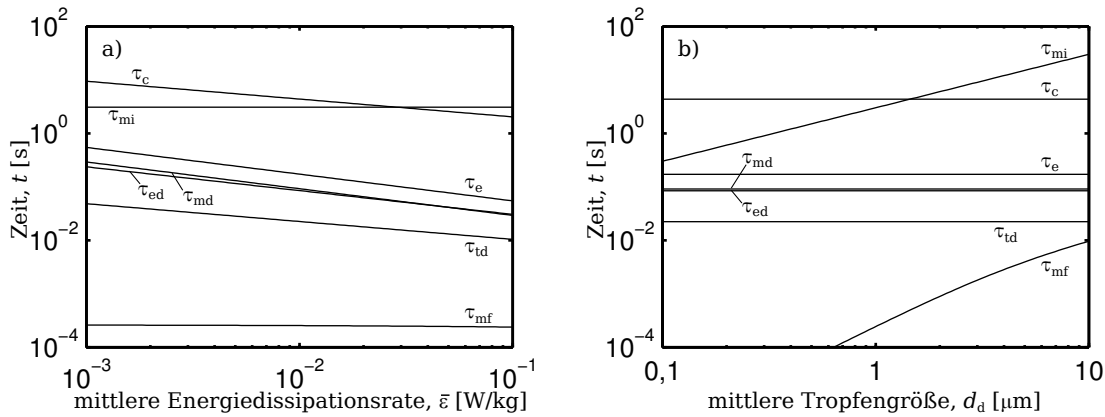


Abbildung 2.5: Zeitkonstanten der Misch- und Stofftransportvorgänge in der kontinuierlichen Phase der Emulsion a) als Funktion der Energiedissipationsrate bei konstantem Tropfendurchmesser $d_d = 1 \mu\text{m}$ und b) als Funktion des Tropfendurchmessers bei konstanter Energiedissipationsrate $\bar{\varepsilon} = 10^{-2} \text{ W/kg}$ (Makromischen τ_c , turbulente Diffusion τ_{td} , Desintegration der Wirbel τ_{ed} , molekulare Diffusion τ_{md} , gegenseitiger Einschluss von Fluidelementen τ_e , Stofftransport in der Grenzschicht um den Tropfen τ_{mf} , Stoffdurchgang durch die Grenzfläche τ_{mi}).

auf der Meso- und Mikroskala im Gegensatz zu Fällungsprozessen in einphasigen Medien bei der emulsionsgestützten Fällung weniger Einfluss auf die Produkteigenschaften. Um homogene Reaktionsbedingungen bei der Ein-Emulsionsmethode zu gewährleisten, sollte die zugeführte Komponente B in der Ölphase der W/O-Emulsion molekulardispers vorliegen, bevor die Komponente B in die Tropfen eindringt, um die Reaktion zu starten. Erst wenn dieser Zustand erreicht ist, läuft die Partikel bildende Reaktion in allen Tropfen unter gleichen Bedingungen ab. Eine Annäherung an diese Idealbedingungen ist dann möglich, wenn der Stoffübergang in die Tropfen langsamer ist als die Vermischung auf allen Größenskalen. Die Erhöhung des Energieeintrags, aber auch eine Vergrößerung der Tropfen wirken sich positiv auf die Homogenität des Reaktionssystems aus. Da jedoch die Emulsionsstabilität auch eine wichtige Rolle im Prozess spielt, werden kinetisch stabilisierte Emulsionen mit mittleren Tropfengrößen im submikronen Bereich bevorzugt eingesetzt. Dieser Umstand bedeutet für das Mischungsverhalten, dass Effekte durch das Makromischen bei der Ein-Emulsionsmethode eine Rolle spielen können. Um dem entgegenzuwirken, kann entweder der Leistungseintrag erhöht werden oder die Dosierrate q_0 sollte sehr klein gewählt werden, so dass die Zeitkonstante der Zudosierung die Zeitkonstante des Makromischens übersteigt [20]. Die Zeitkonstante der Dosierung von Komponente B in die Ölphase berechnet sich bei stöchiometrischer Fahrweise wie folgt:

$$\tau_f = \frac{\phi_w V_r c_{A,w}^0}{q_0 c_{B,o}^0}, \quad (2.20)$$

wobei $c_{A,w}^0$ und $c_{B,o}^0$ die Anfangskonzentrationen der Reaktanten A und B in der wässrigen Tropfenphase bzw. in der Ölphase des Vorlagebehälters darstellen. Ein Vergleich der Zeitkonstanten der Dosierung und des Makromischens in Abhängigkeit von der Dosierrate ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Für kleine Dosierraten ist die Bedingung $\tau_f > \tau_c$ erfüllt, so dass bei dieser Fahrweise eine ideale Vermischung in der kontinuierlichen Phase der Emulsion angenommen werden kann.

Als Resultat der Zeitskalenanalyse der Ein-Emulsionsmethode wurde der Stofftransport durch die Grenzfläche als zeitkritischer Prozessschritt in der kontinuierlichen Phase identifiziert. Durch den zusätzlichen Transportwiderstand wird die sehr schnelle chemische Reaktion verlangsamt,

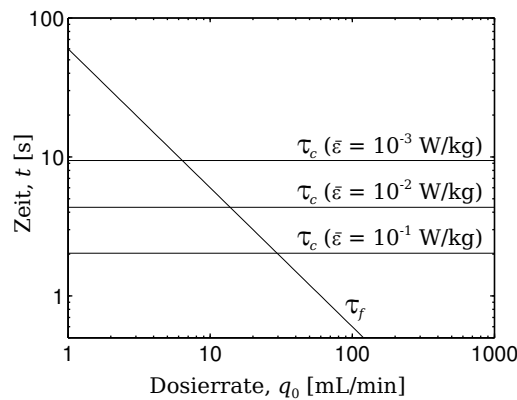


Abbildung 2.6: Zeitkonstanten der Zudosierung und der Makrovermischung für unterschiedliche Energiedissipationsraten als Funktion der Dosierrate für Emulsionstropfen mit $d_d = 1 \mu\text{m}$ und einem Anfangskonzentrationsverhältnis von $c_{A,w}^0/c_{B,o}^0 = 0,01$.

so dass der Zeitgewinn im Prozess für die Verbesserung des Mischungszustands genutzt werden kann. Folglich liegen im Idealfall homogene Reaktionsbedingungen in jedem Tropfen vor.

2.2.2 Stofftransport, Fällungsreaktion und Feststoffbildung in der Tropfenphase

Die chemische Reaktion der Edukte A und B bildet die Grundlage für die nachfolgenden Teilschritte der Feststoffbildung im Tropfen. Da die beiden Reaktionspartner im ionisierten Zustand in der wässrigen Phase vorliegen, wird die Fällungsreaktion sehr schnell ablaufen. Sie kann im Vergleich zu den Zeitkonstanten des Stofftransports als instantan angesehen werden. Das bedeutet, dass Moleküle der beiden Reaktionspartner nicht am gleichen Ort im Tropfen koexistieren können, da sie sofort abreagieren. Es wird sich daher eine kugelförmige Reaktionsfront im Tropfen ausbilden. Wie bereits gezeigt wurde, läuft der Transport der Komponente B über die Grenzfläche im Sekundenbereich ab. Demzufolge treffen pro Zeiteinheit nur sehr kleine Mengen von B auf eine im Vergleich dazu im deutlichen Überschuss vorliegende Menge an A im Tropfen. Aus diesem Grund ist der Stofftransport des Reaktanten A im Tropfen zur Reaktionsfront schneller als der Transport von B über die Grenzfläche. Dieser Umstand hat zur Folge, dass sich die Reaktionsfront direkt an der Phasengrenzfläche ausbilden wird, wie in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt ist [46]. Um die Frage zu beantworten, ob räumliche Inhomogenitäten innerhalb der Emulsionstropfen auftreten, müssen die Zeitkonstanten, die das Reaktionsprodukt C betreffen, für die Bildung durch chemische Reaktion, für den Stofftransport innerhalb des Tropfens sowie für den Verbrauch durch Feststoffbildung betrachtet werden.

2.2.2.1 Zeitkonstanten der chemischen Reaktion und des Stofftransports

Die Kinetik der chemischen Reaktion wird durch den Stofftransportschritt durch die Grenzfläche limitiert. Daraus folgt, dass die Zeitkonstante τ_{cr} der chemischen Reaktion durch die Zeitkonstante der Penetration durch die Grenzfläche τ_{mi} ausgedrückt werden kann:

$$\tau_{cr} = \tau_{mi} \cdot \quad (2.21)$$

Da die Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und umgebender Ölphase klein ist, ist die Annahme gerechtfertigt, dass der Tropfen als starres Gebilde angesehen werden kann. Der dominie-

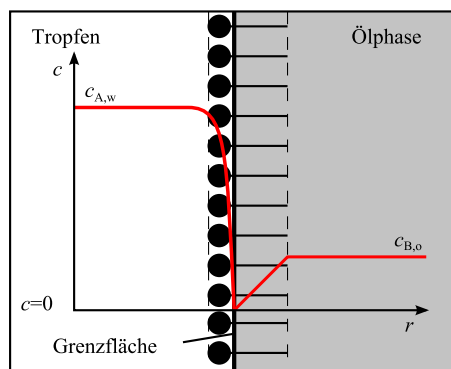


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile der Reaktanten A und B in der Nähe der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche.

rende Stofftransport innerhalb des Tropfens ist daher diffusiver Natur. Die charakteristische Zeit des Materialtransports der Komponente C im Tropfen wird wie folgt abgeschätzt:

$$\tau_d = \frac{d_d^2}{4 D_{C,w}} \quad (2.22)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten $D_{C,w} \approx D_{B,o}$.

2.2.2.2 Zeitkonstante der Feststoffbildung

Der erste Teilschritt der Feststoffbildung, bei dem das gelöste Reaktionsprodukt C konsumiert wird, ist die Keimbildung. Um die Zeitkonstante der Nukleation bemessen zu können, wird die folgende Gleichung herangezogen:

$$\tau_n = \frac{N_n}{V_d B_n} \quad (2.23)$$

wobei N_n die Anzahl der Keime charakterisiert und V_d das Tropfenvolumen darstellt. Die Nukleationsrate B_n wird durch den folgenden Ratenansatz für Fällungsreaktionen beschrieben:

$$B_n = k_n \exp\left(-\frac{A}{\ln^2 S}\right) \quad (2.24)$$

Hierbei sind k_n und A kinetische Parameter. Die Abhängigkeit von der Konzentration des in Lösung vorliegenden Produkts C wird, bezogen auf die Löslichkeitskonzentration in Wasser, als Übersättigung $S = c_{C,w}/c_{C,w}^{eq}$ berücksichtigt. Die Anzahl der entstehenden Keime kann abgeschätzt werden, indem angenommen wird, dass ein bestimmter Anteil χ_n der maximal möglichen Anzahl von Keimen im Tropfen N_{max} entsteht:

$$N_n = \chi_n N_{max} \quad (2.25)$$

Unter der Annahme, dass der Ausgangsstoff A im Tropfen komplett in das entstehende Produkt C umgesetzt wird und dass das Produkt C ausschließlich durch Nukleation verbraucht wird, kann die maximal mögliche Anzahl an Keimen mit der Größe x_n in einem Tropfen bestimmt werden durch:

$$N_{max} = \frac{V_d}{k_v x_n^3} \frac{M_C c_{A,w}^0}{\rho_C} \quad (2.26)$$

In diese Berechnung fließen stoffspezifische Parameter wie die molare Masse M_C und die Dichte ρ_C der Komponente C, aber auch der Volumenformfaktor der Keime k_v ein.

2.2.2.3 Vergleich der Zeitkonstanten im Emulsionstropfen

Zur Berechnung der Zeitkonstanten wurden typische Parameter von Fällungsreaktionen herangezogen. Der verwendete Parametersatz ist in Tabelle 2.3 und in Tabelle 2.4 zusammengefasst. Die

Tabelle 2.4: Parametersatz für die Berechnung der Zeitkonstanten.

Parameter	Wert	Einheit
A	500	-
$c_{A,w}^0$	0,01	mol/L
k_n	$1 \cdot 10^{36}$	$1/(m^3 s)$
k_v	$\pi/6$	-
M_C	100	g/mol
χ_n	0,01	-
S	$1 \cdot 10^2 \dots 1 \cdot 10^4$	-
x_n	1	nm
ρ_C	500	kg/m^3

Zeitkonstanten der chemischen Reaktion sowie des diffusiven Stofftransports im Tropfen sind in Abbildung 2.8 a) in Abhängigkeit von der Tropfengröße dargestellt. Der Zusammenhang zwischen der charakteristischen Zeit der Keimbildung und der Übersättigung im Tropfen wird in Abbildung 2.8 b) präsentiert. Im interessanten Größenbereich der Emulsionstropfen ($< 1\mu m$) ist

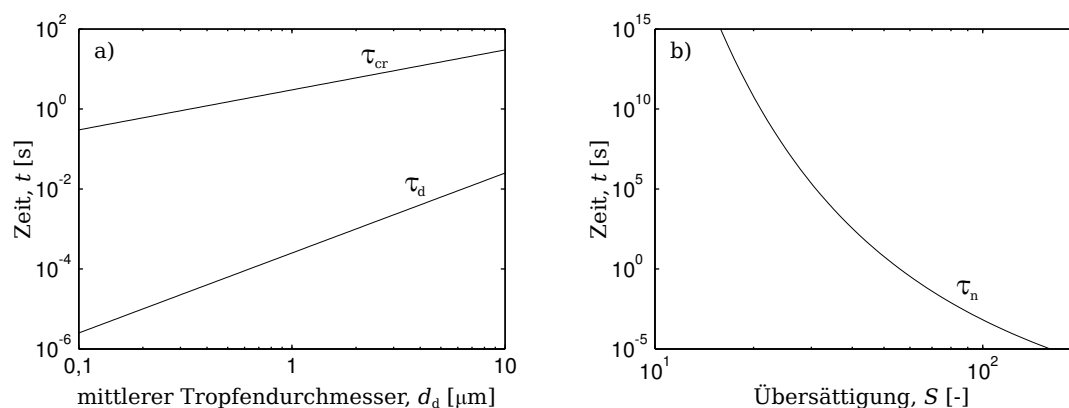


Abbildung 2.8: Zeitkonstanten a) der chemischen Reaktion (τ_{cr}) und des diffusiven Stofftransports im Tropfen (τ_d) als Funktion der Tropfengröße und b) Zeitkonstante der Keimbildung (τ_n) in Abhängigkeit von der Übersättigung.

der diffusive Stofftransport des gelösten Produkts viel schneller als die Bildung durch chemische Reaktion an der Phasengrenzfläche. Die langsame Reaktion hat zur Folge, dass sich das Übersättigungsniveau ebenfalls langsam aufbaut. Die hier untersuchte Keimbildung im Tropfen wird durch das Vorhandensein der Grenzfläche energetisch begünstigt, so dass bereits bei Übersättigungen ($S \leq 100$) die Bildung von Keimen beginnt. Wie in Abbildung 2.8 b) zu erkennen ist, verläuft die Nukleation bei sehr kleinen Übersättigungen dennoch extrem langsam. Erst bei ausreichend hohen Übersättigungen steigt die Keimbildungsrate an und die charakteristische Zeit sinkt auf typische Werte von $\tau_n < 1 s$. Für die Betrachtung der Homogenität im Tropfen bedeuten diese Überlegungen, dass zwischen chemischer Reaktion und dem Erreichen der kritischen Übersättigung für die Keimbildung ausreichend Zeit vorhanden ist, damit sich die gelöste Komponente C gleichmäßig im Tropfen verteilen kann. Auch für das anschließende Partikelwachstum

spielen Inhomogenitäten keine Rolle, da Partikel im Vergleich zur Keimbildung in der Regel langsamer wachsen. Dadurch können räumliche Ungleichmäßigkeiten des übersättigten Materials im Tropfen ausreichend schnell abgebaut werden. Der Tropfen kann folglich als ideal durchgemischt angesehen werden.

2.3 Modellierungskonzept

In bisherigen Arbeiten wurden die experimentellen Befunde der Partikelbildung in kinetisch-stabilisierten Emulsionen überwiegend phänomenologisch ausgewertet. Für Mikroemulsionen als Reaktionsmedium sind Modellierungsansätze in der Literatur verzeichnet [60]. Im Gegensatz dazu haben sehr wenige Arbeiten die mathematische Modellierung von Partikelbildungsprozessen in kinetisch-stabilisierten Emulsionen zum Thema [61, 62]. Weiss und Mitarbeiter [61] haben beispielsweise in einer theoretischen Studie die Partikelbildung in Emulsionstropfen durch Antisolvent-Kristallisation mit einem populationsdynamischen Ansatz beschrieben. In ihrer Arbeit spielen Stofftransportvorgänge durch die Grenzfläche eine entscheidende Rolle. Feltham und Garside [62] nutzen einen diskreten Ansatz zur Modellierung und Simulation von Kristallisationsphänomenen in einer Emulsion. Keimbildung und Wachstum werden durch Anlagerung und Ablösung von monomeren Bausteinen beschrieben.

Am Beispiel einer beliebigen Fällungsreaktion mit dem Reaktionsschema, wie es in Gleichung (2.1) dargestellt ist, wird in diesem Unterkapitel mit Hilfe eines populationsdynamischen Modellansatzes der Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter auf die mittlere Größe sowie die Größenverteilung entstehender Nanopartikel untersucht. Auf Basis der Ergebnisse der Zeitskalenanalyse wird ein einfaches mathematisches Modell abgeleitet, das die Bildung primärer Nanopartikel im Tropfen unter Nutzung der Ein-Emulsionsmethode beschreibt. Da der Stofftransport über die Grenzfläche als ratenbestimmender Schritt identifiziert wurde, kann die kontinuierliche Phase der Emulsion als ideal durchgemischt betrachtet werden. Das hat zur Folge, dass die äußeren Bedingungen für den Stofftransport für jeden Tropfen in der Emulsion gleich sind. Unter der Annahme, dass alle Tropfen zusätzlich monodispers verteilt vorliegen, ist es ausreichend, die Partikelbildung in einem einzigen Tropfen zu modellieren. Für eine adäquate Prozessbeschreibung unterscheiden wir zwischen Stofftransportschritten in der kontinuierlichen Phase auf der Skala des ganzen Reaktors und der Partikelsynthese in einem repräsentativen Tropfen.

2.3.1 Feststoffbildung im Emulsionstropfen

2.3.1.1 Triebkraft

Die Triebkraft der Kristallbildung in Fällungsprozessen ist durch die Differenz der chemischen Potentiale des Fällungsprodukts C im kristallinen Zustand μ_P und in der übersättigten Lösung $\mu_{C,w}$ gegeben:

$$\Delta\mu = \mu_P - \mu_{C,w} \quad (2.27)$$

Wenn wir annehmen, dass die Moleküle des Fällungsprodukts im kristallinen Feststoff und in Lösung direkt an der Fest-Flüssig-Grenzfläche im Gleichgewicht stehen, dann kann die Potentialdifferenz wie folgt umgeschrieben werden:

$$\Delta\mu = \mu_{C,w}^{\text{eq}} - \mu_{C,w} \quad (2.28)$$

wobei $\mu_{C,w}^{\text{eq}}$ das chemische Potential von C im Gleichgewichtszustand mit dem Feststoff darstellt. Wird die Definitionsgleichung des chemischen Potentials in die Potentialdifferenz eingesetzt, so ergibt sich:

$$\Delta\mu = -RT \ln \frac{a_{C,w}}{a_{C,w}^{\text{eq}}} \quad (2.29)$$

mit der Aktivität der Komponente C in der wässrigen Phase $a_{C,w}$. Der hochgestellte Index eq symbolisiert das Löslichkeitsgleichgewicht. Ohne Berücksichtigung der Dissoziationsgleichgewichte wird die Übersättigung vereinfacht durch folgendes Verhältnis definiert:

$$S = \frac{a_{C,w}}{a_{C,w}^{\text{eq}}} . \quad (2.30)$$

Für verdünnte Systeme, bei denen der Aktivitätskoeffizient $\gamma_{C,w} = a_{C,w}/c_{C,w}$ gegen eins strebt, kann die Übersättigung auch als Quotient der Konzentrationen ausgedrückt werden:

$$S = \frac{c_{C,w}}{c_{C,w}^{\text{eq}}} . \quad (2.31)$$

2.3.1.2 Homogene Keimbildung

Im Folgenden wird ein kleiner Überblick über die klassische Theorie der primären homogenen Keimbildung gegeben. Umfangreichere Ausführungen sind zum Beispiel in [63, 64] zu finden. Folgen wir den Modellvorstellungen der klassischen Theorie der Keimbildung, so ist davon auszugehen, dass sich die Keime auf Basis der Anlagerung molekularer Bausteine bilden. Die reversible Arbeit ΔG , die notwendig ist, um einen Cluster, bestehend aus $N_m = n_c N_A$ Molekülen, aufzubauen, setzt sich aus einem Anteil der freien Volumenenergie ΔG_v und einem Anteil der freien Grenzflächenenergie ΔG_a zusammen. Während der Volumenanteil positive Werte annimmt, muss die Grenzflächenenergie aufgewendet werden, um die Grenzfläche A_n mit der Grenzflächenspannung γ_{cl} zwischen Feststoff und fluider Phase durch Anlagerung der Monomere zu vergrößern. Aus der Beziehung

$$\Delta G = \Delta G_a + \Delta G_v = A_n \gamma_{cl} + n_c \Delta\mu \quad (2.32)$$

kann die Größe für einen thermodynamisch-stabilen kugelförmigen Keim x_n^* abgeleitet werden:

$$x_n^* = \frac{4V_m \gamma_{cl}}{k_B T \ln S} , \quad (2.33)$$

wobei V_n das molekulare Volumen und k_B die Boltzmann-Konstante darstellen. Oberhalb dieser kritischen Größe beginnen die entstandenen Keime zu wachsen, während sich die Keime unterhalb der kritischen Größe auflösen. In der klassischen Nukleationstheorie wird die Anzahl der thermodynamisch-stabilen Keime, die die energetische Barriere der Nukleation mit der Rate k überschreiten, als Keimbildungsrate wie folgt definiert:

$$B_n = k_{\text{nuc}} n_n^* Z , \quad (2.34)$$

wobei n_m^* die Anzahlverteilung an kritischen Clustern angibt und Z den sogenannten Zeldovic-Faktor darstellt. Die Konzentration an kritischen Clustern wird durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben:

$$n_n^* = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (2.35)$$

mit der Monomerteilchen-Verteilung in der übersättigten Lösung n_0 . Die freie Enthalpie eines kritischen Molekülaggregats ΔG^* kann durch Einsetzen der kritischen Molekülanzahl in Gleichung (2.32) berechnet werden:

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \gamma_{cl}^3 \left(\frac{V_m}{k_B T \ln S} \right)^2. \quad (2.36)$$

Die Rate, mit der die Monomerbausteine aus der Lösung auf die Clusteroberfläche treffen, wurde von Kind und Mersmann [65] auf Basis der Theorie der Brownschen Bewegung folgendermaßen abgeleitet:

$$knuc = \frac{3}{4} n_0^{4/3} D_m A_n \quad (2.37)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten der molekularen Bausteine D_m im umgebenden Medium. Der Zeldovic-Faktor, der ein Umrechnungsfaktor zwischen Gleichgewichtszustand und stationärem Zustand ist, kann durch die Beziehung

$$Z = \frac{2V_m}{\pi x_n^{*2}} \sqrt{\frac{\gamma_{cl}}{k_B T}} \quad (2.38)$$

ausgedrückt werden. Werden die Beziehungen für n_m^* , k und Z in Gleichung (2.34) eingesetzt, so ergibt sich folgender Ausdruck für die homogene Keimbildungsrate, der von der Übersättigung S und von einer Reihe von Stoffparametern abhängt:

$$B_n = \frac{3}{2} D_m V_m \sqrt{\frac{\gamma_{cl}}{k_B T}} n_0^{7/3} \exp \left(-\frac{16}{3} \pi \left(\frac{\gamma_{cl}}{k_B T} \right)^3 \left(\frac{V_m}{\ln S} \right)^2 \right). \quad (2.39)$$

In der Literatur sind Ansätze zu finden [66], bei denen die Stoffparameter zu Konstanten k_n und A zusammengefasst werden, so dass die Keimbildungsrate mit der Gleichung

$$B_n = k_n \exp \left(-\frac{A}{\ln^2 S} \right) \quad (2.40)$$

beschrieben werden kann.

Für die Keimbildung im Emulsionstropfen spielen neben Volumeneffekten (homogene Keimbildung) auch Oberflächeneffekte (heterogene Keimbildung), verursacht durch den großen Anteil der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche in der Miniemulsion, eine wichtige Rolle. Die bekannten kinetischen Ansätze der heterogenen Keimbildung, die in der Fachliteratur präsentiert werden [63, 64], beziehen sich jedoch auf den Fall der Nukleation auf fremdartigen Feststoffoberflächen. Die Modellvorstellung, die der Beschreibung der Partikelbildung im Tropfen zugrunde liegt, geht davon aus, dass der Keimbildungsprozess durch die Grenzfläche energetisch begünstigt wird. Zur Beschreibung der Keimbildungskinetik in dieser Arbeit wird dennoch der Ansatz der homogenen Keimbildung nach Gleichung (2.40) herangezogen. Die Absenkung der energetischen Barriere der Nukleation wird durch die Anpassung des Parameters A gewährleistet.

2.3.1.3 Wachstum

Das Kristallwachstum in übersättigten Medien ist ein sehr komplexer Prozess, der noch nicht vollständig aufgeklärt ist [63]. Aufgrund der molekularen Gitterstruktur kristalliner Partikel bilden sich unterschiedliche Kristallflächen aus, die wiederum spezifische Wachstumsraten aufweisen. Für sehr kleine kristalline Strukturen, wie sie bei Fällungsreaktionen gebildet werden, ist es teilweise nicht möglich, die Wachstumsraten einzelner Kristallflächen experimentell zu bestimmen. Aus diesem Grund wird zur Beschreibung von Fällungsprozessen eine einheitliche Wachstumsrate $G = dx/dt$ definiert, die auf eine charakteristische Länge x des Partikels bezogen wird und

die Dimension m/s besitzt. Die dominierenden Mechanismen des Kristallwachstums sind, vereinfacht dargestellt, Stofftransportvorgänge der molekularen Bausteine aus der Lösung zur Kristalloberfläche sowie der Einbau der molekularen Bausteine in das Kristallgitter. Gemäß dieser Modellvorstellung lässt sich die Triebkraft des Wachstumsprozesses $\Delta c_{C,w} = c_{C,w}^\infty - c_{C,w}^{\text{eq}}$ in zwei Bereiche aufteilen. Der Stofftransport der molekularen Einheiten wird durch die Konzentrationsdifferenz zwischen der Konzentration im Volumen der fluiden Phase $c_{C,w}^\infty$ und der Konzentration an der Grenzfläche zwischen Feststoff und Flüssigkeit $c_{C,w}^I$ hervorgerufen. Die Triebkraft des Einbaus der Moleküle ist durch die Differenz der Konzentration an der Grenzfläche sowie der Gleichgewichtskonzentration des Feststoffs im flüssigen Medium $c_{C,w}^{\text{eq}}$ gegeben. In Abbildung 2.9 sind die unterschiedlichen Konzentrationen schematisch veranschaulicht. Die Molenstromdichte

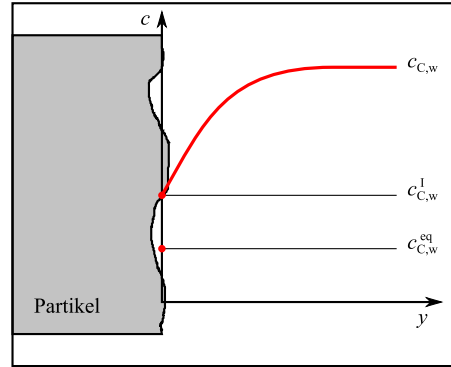


Abbildung 2.9: Konzentrationsprofil während des Wachstumprozesses.

te j in Richtung der Kristalloberfläche lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$j = k_{m,p} (c_{C,w}^\infty - c_{C,w}^I) = k_{i,p} (c_{C,w}^I - c_{C,w}^{\text{eq}})^g, \quad (2.41)$$

wobei $k_{m,p}$ den Stofftransportkoeffizienten und $k_{i,p}$ die Ratenkonstante der Integrationsreaktion molekularer Bausteine in die Kristalloberfläche darstellen. Die Potenz g gibt die Reaktionsordnung an. Der Zusammenhang zwischen Molenstromdichte und Wachstumsrate für die volumengleiche Kugel des Partikels lautet:

$$j = \frac{1}{2} \frac{\rho_C}{M_C} G \quad (2.42)$$

mit der Feststoffdichte ρ_C und der molaren Masse des Kristalls M_C .

In der Fachliteratur [63, 64] wird zwischen zwei Grenzfällen der Wachstumskinetik unterschieden, welche durch die Limitierung des Stofftransports bzw. des Einbaus in das Kristallgitter charakterisiert werden. Wenn der Transport von molekularen Bausteinen aus dem Flüssigkeitsvolumen an die Kristalloberfläche deutlich langsamer ist als die Integration der Moleküle in das Kristallgitter, dann kann aus den Gleichungen (2.41) und (2.42) der folgende Ausdruck für die Wachstumskinetik abgeleitet werden:

$$G = 2 \frac{M_C}{\rho_C} k_{m,p} \Delta c_{C,w}. \quad (2.43)$$

Hierbei ist zu beachten, dass Partikel-Partikel-Wechselwirkungen den Stofftransportvorgang bei hochkonzentrierten Partikelsystemen beeinflussen können. Ist der Stofftransport der Elementarbausteine sehr schnell, so ist der Einbauschnitt der Moleküle an der Kristalloberfläche der ratenbestimmende Teilschritt. Für das einbaulimitierte Wachstum sind unterschiedliche Modelle, die die Mechanismen wie das Stufenwachstum oder das Wachstum durch Oberflächennukleation

einbeziehen, etabliert. Die einzelnen komplexen Modellgleichungen, die auf thermodynamischen Beziehungen beruhen, können durch den folgenden Potenzansatz approximiert werden:

$$G = k_{i,p} (\Delta c_{C,w})^g . \quad (2.44)$$

Im Verlauf der Partikelbildung im Tropfen werden nach der Keimbildung die verbleibenden gelösten molekularen Bausteine durch das Wachstum der Partikel verbraucht, wodurch die Übersättigung Schritt für Schritt reduziert wird. Da unterschiedliche Wachstumsmechanismen parallel ablaufen und von der Höhe der Übersättigung abhängen, wird die Wachstumsrate von unterschiedlichen Mechanismen dominiert werden. Bei sehr hohen Übersättigungen ist der Stofftransport der limitierende Prozessschritt. Mit sinkender Übersättigung gewinnen die einbaukontrollierten Teilschritte an Bedeutung. Um den Wachstumsprozess trotz der Dominanz unterschiedlicher Mechanismen in einfacher Weise zu beschreiben, können sowohl der stofftransportlimitierte Ansatz (Gleichung (2.43)) als auch der einbaulimitierte Ansatz (Gleichung (2.44)) durch den folgenden Potenzansatz beschrieben werden:

$$G = k_g (S - 1)^g , \quad (2.45)$$

wobei der Parameter k_g und die Reaktionsordnung g von der Höhe der Übersättigung abhängen.

2.3.1.4 Populationsbilanz

Ein etablierter Ansatz für die Modellierung verteilter Feststoffpartikel in einer kontinuierlichen Phase ist durch das Konzept der Populationsbilanzen gegeben. Das Modellierungskonzept beruht darauf, dass der Zustand einzelner Partikel durch eine Reihe ausgewählter Eigenschaften sowie durch die geometrische Position im Raum charakterisiert wird. Hierbei lassen sich die Eigenschaftskordinaten dem internen Zustandsvektor $e_i = [e_1, e_2, \dots, e_n]$ und die Raumkoordinaten dem externen Zustandsvektor $r_j = [r_1, r_2, r_3]$ zuordnen. Um den Zustand der Gesamtheit der Partikel im Zustandsraum, der durch Aufspannen der internen und externen Koordinaten erzeugt wird, zu erfassen, wird die Anzahldichtefunktion $f(e_i, r_j, t)$ eingeführt. Sie beschreibt die Anzahl der Partikel, die zur Zeit t in einem Teilvolumen des Zustandsraums vorhanden ist. Unter der Annahme, dass die Anzahldichtefunktion hinreichend glatt ist, lässt sich durch Integration die absolute Partikelanzahl berechnen:

$$N(t) = \int_{\Omega_r} \int_{\Omega_e} f(e_i, r_j, t) dV_r dV_e , \quad (2.46)$$

wobei Ω_e und Ω_r den geometrischen Raum bzw. den Eigenschaftsraum darstellen. Zustandsänderungen disperser Systeme lassen sich mit Hilfe der Populationsbilanz beschreiben, bei der Veränderungen der Zustände als Bewegung mit der Geschwindigkeit $E_i(e_i, r_j, y_k, t)$ entlang der internen und mit der Geschwindigkeit $R_j(e_i, r_j, y_k, t)$ entlang der externen Koordinate verstanden werden können. Im Allgemeinen weisen die Geschwindigkeiten neben Abhängigkeiten von den internen und externen Zuständen auch einen funktionalen Zusammenhang mit dem Zustandsvektor y_k der kontinuierlichen Phase auf. Die allgemeine Form der multidimensionalen Populationsbilanz lautet:

$$\frac{\partial f(e_i, r_j, t)}{\partial t} = - \frac{\partial (E_i(e_i, r_j, y_k, t) f(e_i, r_j, t))}{\partial e_i} - \frac{\partial (R_j(e_i, r_j, y_k, t) f(e_i, r_j, t))}{\partial r_j} + \sigma(e_i, r_j, y_k, t) , \quad (2.47)$$

wobei die Terme $E_i(e_i, r_j, y_k, t) f(e_i, r_j, t)$ und $R_j(e_i, r_j, y_k, t) f(e_i, r_j, t)$ den Partikelfluss im Eigenschaftsraum bzw. im physikalischen Raum beschreiben. Der Term $\sigma(e_i, r_j, y_k, t)$ gibt die Quellen und Senken im Zustandsraum an. Weitere, tiefgründigere Ausführungen der Populationsbilanz werden beispielsweise von Gerstlauer [67] und Ramkrishna [68] gegeben.

Für die Beschreibung der Partikelbildung im Tropfen ist die Größe der entstehenden kristallinen Teilchen eine aussagekräftige Eigenschaft. Mit der Annahme, dass die synthetisierten Nanokristalle eine gleichbleibende Partikelform mit konstantem Volumenformfaktor k_v besitzen, kann die charakteristische Länge x der Partikel für die Modellierung herangezogen werden. Wie in der Zeitskalenanalyse gezeigt wurde, spielen räumliche Effekte bei der Partikelbildung im Tropfen keine Rolle. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, die extensive Anzahldichte F für örtlich-konzentrierte Systeme einzuführen, die nur noch von der Partikellänge x als Eigenschaft und von der Zeit abhängt:

$$F(x, t) = V_d f(x, t) . \quad (2.48)$$

Die vereinfachte Populationsbilanz für die Keimbildung und das Wachstum der Partikel im Tropfen ist gegeben durch:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = -G \frac{\partial F}{\partial x} + V_d B_n \delta(x - x_n) . \quad (2.49)$$

Da zu Beginn des Prozesses keine Partikel im Tropfen vorhanden sind, lautet die Anfangsbedingung:

$$F(x, t = 0) = 0 . \quad (2.50)$$

In der Populationsbilanz wird die Keimbildung durch den zweiten Term auf der rechten Seite von Gleichung (2.49) berücksichtigt. Hierbei ist B_n die Bildungsrate der Keime.

$$B_n = \begin{cases} k_n \exp\left(-\frac{A}{\ln^2 S}\right), & S \geq 1 \\ 0, & S < 1 \end{cases} . \quad (2.51)$$

Es wird angenommen, dass die entstehenden Keime eine einheitliche Größe x_n besitzen. In der Populationsbilanz wird diese Annahme durch die Nutzung der Delta-Distribution $\delta(x - x_n)$ einbezogen. Zustandsänderungen der Partikelgröße werden durch die Wachstumsrate G erfasst.

$$G = \begin{cases} k_g (S - 1)^g, & S \geq 1 \\ 0, & S < 1 \end{cases} , \quad (2.52)$$

In dem hier präsentierten Populationsmodell wird von partikelgrößenunabhängigem Wachstum ausgegangen. Daher kann die Wachstumsrate G in Gleichung (2.49) aus dem Differential herausgezogen werden. Die Bedingung für den Rand an der Stelle $x = 0$ lautet:

$$F(x = 0, t) = 0 , \quad (2.53)$$

da die Entstehung der Partikel als Term auf der rechten Seite in die Bilanz einfließt.

2.3.2 Materialbilanzen der gelösten Komponenten

Der Stofftransport der Komponente B über die Grenzfläche wurde neben der Makrovermischung als wesentlicher Teilschritt der Ein-Emulsionsmethode in der Zeitskalenanalyse identifiziert. Für eine hinreichend langsame Zugabe des Reaktanten B in die Emulsion $\tau_f > \tau_c$ kann auch das Vermischen auf der Makroskala vernachlässigt werden. Folglich ist es für die Modellierung des Prozesses ausreichend, die Ölphase als ideal durchmischt zu betrachten. Aufgrund der langsamen Penetration der Komponente B über die Grenzfläche kann der Tropfen ebenfalls als örtlich-konzentriertes System modelliert werden. Da in dieser modellgestützten Analyse nur verdünnte Systeme untersucht werden, kann eine Volumenzunahme der Tropfenphase durch den Stoffübergang der Komponente B vernachlässigt werden. Die maßgeblichen Stoffströme in der Emulsion sind in Abbildung (2.10) schematisch dargestellt.

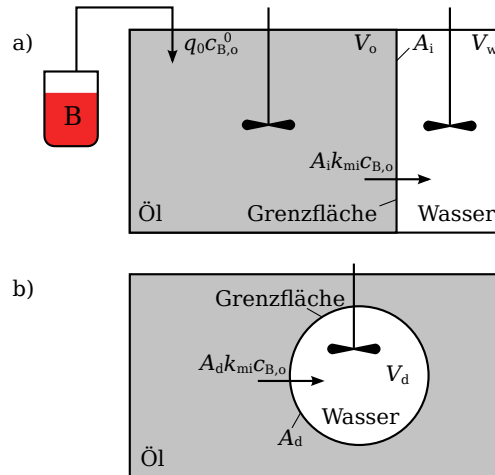


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Stoffströme der Komponente B a) auf der Reaktorskala und b) auf der Tropfenskala.

2.3.2.1 Stofftransport in der Ölphase

Den Voraussetzungen der Ein-Emulsionsmethode folgend, kann sich nur Komponente B als gelöster Stoff in der Ölphase aufhalten. Die entsprechende Materialbilanz in der Ölphase lautet daher:

$$\frac{dn_{B,o}}{dt} = -\frac{A^I}{V_o} k_{mi} n_{B,o} + \begin{cases} q_0 c_{B,o}^0, & t \leq \tau_f \\ 0, & t > \tau_f \end{cases} \quad (2.54)$$

mit der Anfangsbedingung $n_{B,o}(t=0) = 0$. Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (2.54) beschreibt den Abfluss der Komponente B über die Grenzfläche A^I zwischen der kontinuierlichen und der wässrigen Phase. Der Stoffübergang hängt vom Stoffdurchgangskoeffizienten k_{mi} und der Konzentrationsdifferenz von B im Öl und Wasser ab. Aus der Annahme, dass die Fällungsreaktion im Tropfen instantan abläuft, folgt, dass die Komponente B im Tropfen nicht existiert ($n_{B,w} = 0$). Die Dosierung von B in die Emulsion wird durch den zweiten Term auf der rechten Seite von Gleichung (2.54) berücksichtigt. Der Dosierstrom wird bei Erreichen der Menge an B im System, die der stöchiometrischen Bedingung der chemischen Reaktion entspricht, gestoppt, wobei der Reaktant B, gelöst in der Ölphase, mit der Konzentration $c_{B,o}^0$ der Emulsion zugeführt wird. Die Volumenzunahme der Ölphase während der Dosierperiode ist gegeben durch:

$$\frac{dV_o}{dt} = \begin{cases} q_0, & t \leq \tau_f \\ 0, & t > \tau_f \end{cases} \quad (2.55)$$

Die analytische Lösung von Gleichung (2.55) für $t \leq \tau_f$ liefert eine Beziehung für das Ölvolumen V_o :

$$V_o = q_0 t + V_o^0, \quad (2.56)$$

mit dem anfänglichen Volumen der kontinuierlichen Phase V_o^0 .

2.3.2.2 Stofftransport und Reaktion im wässrigen Tropfen

Durch die Annahme, dass die chemische Reaktion instantan abläuft und dass keine Konzentrationsgradienten im Tropfen erwartet werden, ist es ausreichend, ausschließlich das Reaktionsprodukt C im Tropfen zu bilanzieren. Wenn wir zusätzlich annehmen, dass das Partikelvolumen im

Vergleich zum Tropfenvolumen vernachlässigt werden kann, so lautet die Stoffmengenbilanz der Komponente C im Tropfen:

$$\frac{dn_{C,w}}{dt} = \frac{A_d}{V_o} k_{mi} n_{B,o} - 3 \frac{\rho_C}{M_C} G k_v \int_0^\infty x^2 F dx - \frac{\rho_C}{M_C} k_v x_n^3 V_d B_n \quad (2.57)$$

mit der Anfangsbedingung $n_{C,w}(t=0) = 0$. Wie in Gleichung (2.57) zu erkennen ist, wird die Bildungsrate von C durch den Stofftransport durch die Grenzfläche A_d des Tropfens wiedergegeben. Der Verbrauch an gelöstem C wird durch die Partikelbildung vorangetrieben. So beschreibt der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung (2.57) die Menge an C, die durch Partikelwachstum die wässrige Lösung verlässt, während der dritte Term den Konsum von C durch die Keimbildung berücksichtigt.

2.3.3 Dimensionslose Formulierung der Bilanzgleichungen

Um das System aus gekoppelten Differentialgleichungen numerisch zu lösen, ist es hilfreich, den Gleichungssatz in dimensionslose Größen umzuformulieren. Hierfür werden die Zustandsgrößen in geeigneter Weise auf Referenzgrößen bezogen, so dass sich eine für die numerische Behandlung günstige Skalierung ergibt. Die Anzahldichtefunktion F wird mit der maximal möglichen Partikelgröße x_{\max} multipliziert, wodurch die dimensionslose Form resultiert:

$$\psi = F x_{\max} \cdot \quad (2.58)$$

Ein Partikel im Tropfen erreicht die maximal mögliche Größe dann, wenn das gesamte durch Reaktion entstandene Material von einem einzigen Partikel im Tropfen durch Wachstum verbraucht wird. Die Größe x_{\max} kann demzufolge aus Stoffdaten berechnet werden:

$$x_{\max} = \left(\frac{V_d}{k_v} \frac{M_C c_{A,w}^0}{\rho_C} \right)^{1/3} \cdot \quad (2.59)$$

Die Partikelgröße x , die die Eigenschaftskordinate der Populationsbilanz darstellt, wird ebenfalls auf den Grenzwert x_{\max} bezogen:

$$\zeta = \frac{x}{x_{\max}} \cdot \quad (2.60)$$

Hierdurch ergeben sich für die dimensionslose relative Partikelgröße ζ folgende Interpretationsmöglichkeiten. Die Größe ζ gibt an, welchen Anteil die entstandenen Partikel relativ zur maximal möglichen Partikelgröße einnehmen. Daraus lässt sich indirekt ableiten, wie viele Partikel entstanden sind. Da im Extremfall nur ein einziges Partikel mit maximalen Abmessungen entsteht, muss aufgrund der Massenerhaltung bei der Annäherung von $\zeta \rightarrow 1$ die Partikelanzahl abnehmen. Die Stoffmengen der Komponente B im Öl $n_{B,o}$ und des Reaktionsprodukts C im Wasser $n_{C,w}$ werden ebenfalls in das Verhältnis zu einem Referenzmaß gesetzt. Im Falle von $n_{B,o}$ wird die Größe der maximal möglichen Stoffmenge an B im Öl als Bezugsgröße herangezogen:

$$n_{B,o,\max} = c_{B,o}^0 q_0 \tau_f \cdot \quad (2.61)$$

Im Gegensatz dazu wird $n_{C,w}$ auf die Stoffmenge an Reaktant A im Tropfen bezogen, die vor Beginn der Reaktion in der wässrigen Phase vorliegt.

$$n_{A,w}^0 = c_{A,w}^0 V_d \cdot \quad (2.62)$$

Die zugehörigen dimensionslosen Größen lauten:

$$x_{B,o} = \frac{n_{B,o}}{n_{B,o,max}}, \quad (2.63)$$

$$x_{C,w} = \frac{n_{C,w}}{n_{A,w}^0}. \quad (2.64)$$

Die Kinetiken der Keimbildung, des Wachstums, des Stoffübergangs und der Dosierung werden durch Zeitkonstanten ausgedrückt. Die Zeitkonstante der Nukleation wurde bereits im Rahmen der Zeitskalenanalyse eingeführt. Da diese jedoch von der Übersättigung S und der Anzahl der gebildeten Keime abhängt, werden für die Bestimmung der Zeitkonstante sowohl die maximale Anzahl an Keimen (Gleichung (2.26)) als auch die maximal mögliche Übersättigung S_{max} als Referenzgrößen eingesetzt. Der Maximalwert der Übersättigung wird theoretisch erreicht, wenn die chemische Reaktion im Tropfen abgeschlossen ist, das Reaktionsprodukt C jedoch noch nicht durch Nukleation und Wachstum verbraucht worden ist.

$$S_{max} = \frac{c_{A,w}^0}{c_{C,w}^{eq}} \quad (2.65)$$

Die Zeitkonstante der Keimbildung lautet folglich:

$$\tau_n = \frac{N_{max}}{V_d B_{n,max}}, \quad (2.66)$$

wobei $B_{n,max}$ gemäß Gleichung (2.51) mit $S = S_{max}$ berechnet werden kann. Die Zeitkonstante des Wachstums wird ebenfalls mit Hilfe der maximalen Übersättigung S_{max} gebildet:

$$\tau_g = \frac{x_{max}}{G_{max}} \quad (2.67)$$

mit der maximalen Wachstumsrate G_{max} , bei der in Gleichung (2.52) für $S = S_{max}$ eingesetzt wird. Die Zeitkonstanten für den Stofftransport über die Grenzfläche sowie für die Dosierung werden durch die Definitionsgleichungen (2.18) bzw. (2.20) beschrieben. Zur Entdimensionierung der Zeit wird die absolute Zeit t auf die Zeitkonstante der Dosierung τ_f bezogen:

$$\tau = \frac{t}{\tau_f}. \quad (2.68)$$

Die umformulierten Differentialgleichungen für $S \geq 1$ werden im Folgenden dargeboten. Die Populationsbilanz in dimensionsloser Darstellung ist gegeben durch

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = -\frac{\tau_f}{\tau_g} \left(\frac{S_{max} x_{C,w} - 1}{S_{max} - 1} \right)^s \frac{\partial \psi}{\partial \xi} + \frac{\tau_f}{\tau_n} N_{max} \exp \left(\frac{A}{\ln^2 S_{max}} - \frac{A}{\ln^2 S_{max} x_{C,w}} \right) (\xi - \xi_n), \quad (2.69)$$

mit der Anfangsbedingung $\psi(\xi, \tau = 0) = 0$ und der Randbedingung $\psi|_{\xi=0} = 0$. Die umgeformte Materialbilanz von B im Öl lautet:

$$\frac{dx_{B,o}}{d\tau} = -\frac{\tau_f}{\tau_{mi}} \frac{\phi_o^0}{\phi_o} x_{B,o} + \begin{cases} 1, & \tau \leq 1 \\ 0, & \tau > 1 \end{cases}, \quad (2.70)$$

mit der Anfangsbedingung $x_{B,o}(\tau = 0) = 0$. Die Zunahme des Volumenanteils der Ölphase ϕ_o wird durch die folgende Gleichung bestimmt:

$$\phi_o = \phi_w^0 \left(\frac{c_{A,w}^0}{c_{B,o}^0} \tau - 1 \right) + 1, \quad (2.71)$$

wobei ϕ_w^0 den anfänglichen Volumenanteil der wässrigen Tropfenphase wiedergibt. Die dimensionslose Materialbilanz des Reaktionsprodukts C lautet:

$$\begin{aligned} \frac{dx_{C,w}}{d\tau} = & \frac{\tau_f}{\tau_{mi}} \frac{\phi_o^0}{\phi_o} x_{B,o} - 3 \frac{\tau_f}{\tau_g} \left(\frac{S_{\max} x_{C,w} - 1}{S_{\max} - 1} \right)^g \int_0^\infty \xi^2 \psi d\xi - \dots \\ & \dots - \frac{\tau_f}{\tau_n} \exp\left(\frac{A}{\ln^2 S_{\max}} - \frac{A}{\ln^2 S_{\max} x_{C,w}} \right), \end{aligned} \quad (2.72)$$

mit der Anfangsbedingung $x_{C,w}(\tau = 0) = 0$.

2.3.4 Diskretisierungsschema

Da mit Hilfe des aufgestellten Modells Größenverteilungen der gefällten Partikel berechnet werden sollen, ist der numerischen Lösung der Populationsbilanz besondere Sorgfalt beizumessen. Die Populationsbilanz, die die Feststoffsynthese im Tropfen beschreibt, stellt eine partielle Differentialgleichung dar, bei der ausschließlich die Partikelgröße als Eigenschaft betrachtet wird. Die Änderungen entlang der Partikelgrößenkoordinate durch das Wachstum können im Modell als konvektive Flüsse interpretiert werden. Eine Vielzahl unterschiedlicher numerischer Ansätze für die Lösung von Populationsbilanzen ist in der Literatur zu finden [69–71]. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf die Finite-Volumen-Methode zurückgegriffen, da diese Technik die Erhaltung der Masse in der Populationsbilanz garantiert. Wie andere numerische Verfahren auch basiert die Finite-Volumen-Methode auf der Diskretisierung der Eigenschaftskoordinate, wodurch die Lösung der partiellen Differentialgleichung durch einen endlichen Satz an gewöhnlichen Differentialgleichungen approximiert wird. Das bedeutet, dass der erwartete Partikelgrößenbereich in eine finite Anzahl von Größenklassen aufgeteilt wird. Der mittlere Wert der Anzahldichtefunktion ψ_i der i -ten Größenklasse wird durch Integration über die entsprechende Größenklasse gebildet. Die dabei erzeugten gewöhnlichen Differentialgleichungen können mit standardisierten Lösungsalgorithmen berechnet werden.

Die Genauigkeit des Diskretisierungsschemas hängt im Wesentlichen von der Approximation der konvektiven Flüsse über die Ränder der finiten Volumina entlang der Partikelgrößenkoordinate ab. Eine für die Berechnung effiziente Variante besteht in der Möglichkeit, die konvektiven Flüsse durch Polynome höherer Ordnung anzunähern. Lösungen dieser sogenannten „High Resolution“ Schemata neigen jedoch zu Oszillationen, wodurch der Einsatz von schwingungsdämpfenden Funktionen notwendig wird, die im englischen Sprachraum als „Flux Limiter Functions“ bezeichnet werden. Dieses Diskretisierungsschema wurde von Koren [72] für ein zweidimensionales Konvektions-Diffusions-Problem abgeleitet. Motz et al. [73] und Qamar et al. [74] haben dieses Diskretisierungsschema höherer Ordnung, verbunden mit schwingungsdämpfenden Funktionen, für die Lösung von eindimensionalen Populationsbilanzen angewendet. Dieses Diskretisierungsschema wurde auch zur Lösung der dimensionslosen Populationsbilanz in dieser Arbeit herangezogen. Für die praktische Umsetzung der Diskretisierung der Eigenschaftskoordinate wurde der Partikelgrößenbereich zwischen x_n und x_{\max} in 500 gleich große Volumina aufgeteilt. Die numerische Lösung der Modellgleichungen wurde mit dem standardisierten Differentialgleichungslöser ODE15s in Matlab 7.11 herbeigeführt.

2.4 Simulationsergebnisse

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels angekündigt wurde, wird am Beispiel einer nicht spezifizierten Fällungsreaktion das Verhalten der emulsionsgestützten Fällung untersucht. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass der Fokus dieser Studie nicht auf der Vorhersage von absoluten Partikelgrößen liegt, sondern vielmehr das generelle Verhalten des Partikelbildungsprozesses bei Variation der Prozessparameter aufgeklärt werden soll. Für die Simulation wurden typische Stoffwerte von Fällungsprodukten herangezogen. Weiterhin wurden die veränderlichen Parameter, wie die Tropfengröße, die Konzentrationen oder die Dosierrate, mit denen auf die Partikelsynthese Einfluss genommen werden kann, im Rahmen der Modellannahmen und der Umsetzbarkeit im Experiment ausgewählt. Eine Zusammenfassung dieser Parameter ist in Tabelle 2.5 gegeben.

Tabelle 2.5: Prozessparameter und Stoffwerte für die Simulationsrechnung.

Parameter	Wert	Einheit
$c_{B,o}^0$	1	mol/L
$c_{A,w}^0$	0,001 ... 0,1	mol/L
$c_{C,w}^{eq}$	$1 \cdot 10^{-7}$	mol/L
d_d	0,2 ... 2	μm
$D_{C,w}$	$1 \cdot 10^{-9}$	m^2/s
M_C	100	g/mol
q_0	0,1 ... 1000	mL/min
V_r^0	1	L
x_n	1	nm
ρ_C	500	kg/m^3
ϕ_w^0	0,1	-

Neben Stoffwerten und Prozessparametern sind realistische Kinetikparameter für ein aussagefähiges Simulationsergebnis von großer Bedeutung. Für Fällungsprodukte wie Bariumsulfat oder auch Calciumcarbonat wurden Parameter für Keimbildungs- oder Wachstumskinetiken in experimentellen Untersuchungen ermittelt [66, 75, 76]. Die Synthese dieser Fällungsprodukte ist jedoch auf dem Weg der Ein-Emulsionsmethode nicht möglich. Im Gegensatz dazu stehen für Fällungsprodukte wie Metalloxide, die mit der Ein-Emulsionsmethode produziert werden können, nur sehr wenig kinetische Daten zur Verfügung. Aus diesem Grund wird für diese Simulationsstudie angenommen, dass das Partikelwachstum ausschließlich durch den Stofftransport der molekularen Bausteine zum entstehenden Kristall limitiert wird. Die Wachstumsrate kann daher durch Gleichung (2.45) beschrieben werden, wobei die Reaktionsordnung unter dieser Annahme den Wert $g = 1$ annimmt. Die Ratenkonstante k_g kann aus Gleichung (2.43) abgeleitet werden:

$$k_g = 2 \frac{M_C}{\rho_C} k_{m,p} c_{C,w}^{eq}. \quad (2.73)$$

Der Stoffübergangskoeffizient $k_{m,p}$ wird aus der Definitionsgleichung der Sherwood-Zahl mit der Annahme des starren Tropfens ($Sh = 2$) und durch Einsetzen des Diffusionskoeffizienten der molekularen Einheiten $D_{C,w}$ abgeschätzt. Eine Abhängigkeit von der Größe der entstehenden Partikel wurde bei der Wachstumskinetik nicht berücksichtigt. Stattdessen ist zur Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten $k_{m,p}$ die Größe $x = 100 \text{ nm}$ herangezogen worden. Die kinetischen Parameter der Nukleation wurden derart angepasst, dass die entstehenden Partikel im angestrebten Größenbereich von $x < 100 \text{ nm}$ liegen, der auch in experimentellen Studien beschrieben

wurde [39, 40]. Als Ausgangspunkt für die Anpassung der Ratenkonstante der Keimbildung k_n wurden experimentell ermittelte Daten der Nukleation von Bariumsulfat berücksichtigt. Im Vergleich zur homogenen Keimbildung ist im Falle der Ein-Emulsionstechnik zu vermuten, dass die Grenzfläche die Keimbildung energetisch begünstigt. Aus diesem Grund nehmen wir an, dass die Größenordnung des Keimbildungsparameters A , der die notwendige Aktivierungsenergie des Keimbildungsprozesses beinhaltet, im Bereich der heterogenen Keimbildung zu erwarten ist. Der Wert des Stoffdurchgangskoeffizienten wurde auf Basis der Arbeit von He und Mitarbeitern abgeschätzt [58, 59]. Zusammenfassend sind alle kinetischen Parameter in Tabelle 2.6 dargestellt.

Tabelle 2.6: Kinetische Parameter für die Simulationsrechnung.

Parameter	Wert	Einheit
A	500	-
g	1	-
k_g	$8 \cdot 10^{-10}$	m/s
k_{mi}	$5 \cdot 10^{-7}$	m/s
k_n	$1 \cdot 10^{36}$	$1/(m^3 s)$

Die zu erwartenden Simulationsergebnisse werden durch zwei Extremfälle begrenzt. Im ersten Fall bildet sich im Tropfen ein einziger Partikel, dass die maximal mögliche Größe x_{max} aufweist. Im zweiten Fall wird das komplette Material im Tropfen ausschließlich durch die Keimbildung verbraucht, so dass die maximal mögliche Anzahl an Partikeln N_{max} mit der Größe x_n im Tropfen entsteht. Beide Größen sind in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser für unterschiedliche Eduktkonzentrationen in Abbildung 2.11 dargestellt. Für die Fällung im Emulsionstropfen kann

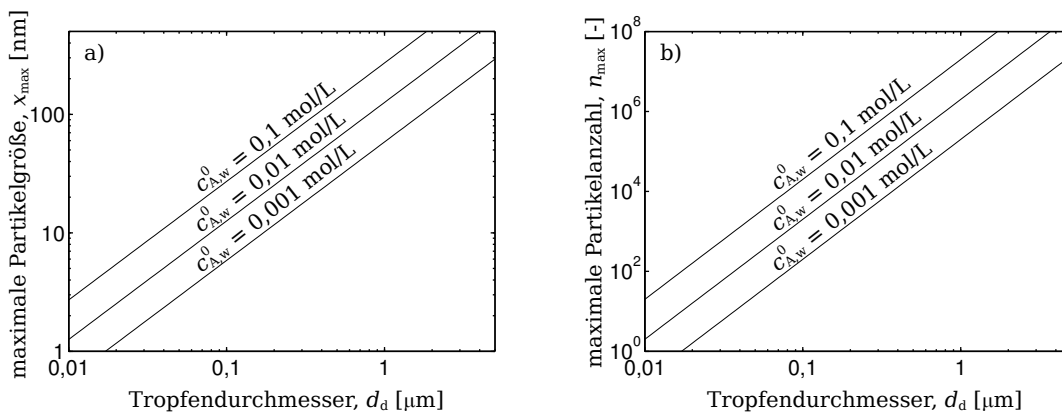


Abbildung 2.11: Darstellung der a) maximal möglichen Partikelgröße eines einzigen Partikels im Emulsionstropfen und der b) maximal möglichen Anzahl an Keimen in einem Tropfen als Funktion des Tropfendurchmessers.

aus diesen Abbildungen beispielsweise abgeleitet werden, dass für Tropfen mit $d_d = 1 \mu m$ und einer Konzentration der gelösten Komponente in der wässrigen Phase $c_{A,w}^0 = 0,01 \mu mol/L$ im schlechtesten Fall Partikel mit der Größe von ca. 100 nm entstehen. Bei gleicher Tropfengröße und Konzentration können im anderen Extremfall bis zu einer Million Partikel entstehen.

Um die Simulationsergebnisse besser vergleichen zu können, aber auch um das dynamische Verhalten darzustellen, ist es zweckmäßig, die Momente der Größenverteilungen zu berechnen. Das k -te Moment ist wie folgt definiert:

$$M_k = \int_0^{\infty} x^k F dx, \quad k = 0, 1, 2 \quad (2.74)$$

Das nullte Moment repräsentiert die Partikelanzahl im Tropfen. Die mittlere Partikelgröße x_m ist durch das Verhältnis aus erstem zu nulltem Moment gegeben:

$$x_m = \frac{M_1}{M_0}. \quad (2.75)$$

Ein geeignetes Mittel, die Breite der Verteilung zu quantifizieren, stellt die sogenannte Polydispersität p dar:

$$p = \frac{M_2 M_0}{M_1^2}. \quad (2.76)$$

2.4.1 Dynamik der Partikelfällung

Im Folgenden wird am Beispiel von repräsentativen Prozessparametern ($d_d = 1 \mu\text{m}$, $c_{A,w}^0 = 0,01 \text{ mol/L}$, $q_0 = 10 \text{ mL/min}$) das dynamische Verhalten der Partikelbildung unter Verwendung der Ein-Emulsionsmethode qualitativ betrachtet. In Abbildung 2.12 sind die zeitlichen Verläufe der Konzentration von Komponente B im Öl und der Konzentration des Reaktionsproduktes C als Übersättigung im Tropfen sowie die zeitliche Entwicklung der Partikelanzahl und der mittleren Partikelgröße dargestellt. Zusätzlich ist die finale Partikelgrößenverteilung aufgezeigt. Durch die langsame Zugabe des Reaktanten B in den gerührten Reaktor ($\tau_f < \tau_{mi}$) reichern sich lediglich kleine Mengen in der Ölphase an, da der Stoffübergang in die wässrigen Tropfen vergleichsweise schnell abläuft. Die Beendigung der Dosierung ist durch den Knick im zeitlichen Verlauf in Abbildung 2.12 a) gekennzeichnet. Nach Beendigung der Dosierung wird aufgrund der stöchiometrischen Fahrweise Komponente B vollständig in die Tropfen abgeführt. Erreichen die Moleküle der Spezies B das Tropfeninnere, so wird angenommen, dass diese instantan zum Reaktionsprodukt C reagieren. Das Übersättigungslevel steigt daraufhin an, bis ein kritischer Wert überstiegen wird. In Verbindung mit der Annahme des stofftransportlimitierten Wachstums wurde im Rahmen dieser Analyse eine geringe energetische Barriere für die Nukleation gewählt. Unter der Berücksichtigung, dass die Keime sich an der energetisch begünstigten Grenzfläche bilden, ist die Parameterwahl als realistisch einzuordnen. Daraus resultiert, dass die Keimbildung bereits bei kleineren Übersättigungen im Vergleich zur homogenen Nukleation im Bulk einsetzt. Die Keimbildung endet, wenn der kritische Übersättigungswert unterschritten wird. In Abbildung 2.12 c) ist anhand der zeitlichen Entwicklung der Partikelanzahl zu erkennen, dass die Dauer der Keimbildung im Zeitbereich von 10^{-1} s abläuft. Damit ist die Zeitkonstante der Nukleation deutlich größer als die Zeitkonstante des diffusiven Stofftransports τ_d des gelösten Reaktionsprodukts C im Tropfen, so dass die Annahme der idealen Durchmischung des Tropfens gerechtfertigt ist. Das in der wässrigen Phase verbleibende Material wird durch das Partikelwachstum verbraucht. Da das Wachstum in der zeitlichen Größenordnung von mehreren Sekunden abläuft, sind in diesem theoretischen Beispiel Keimbildung und Wachstum zeitlich voneinander getrennt. Das hat zur Folge, dass die entstehenden Partikel im Tropfen mit Hinblick auf ihre Größe eng verteilt vorliegen. Die resultierende Partikelgrößenverteilung über der dimensionslosen Partikelgrößenkoordinate ist in Abbildung 2.12 d) gezeigt. Aus der dimensionslosen Partikelgröße lässt sich ablesen, dass die Größe der gebildeten Kristalle etwa 20 % der maximal möglichen Partikelgröße entspricht. Das bedeutet, dass in dem hier dargestellten Fall relativ

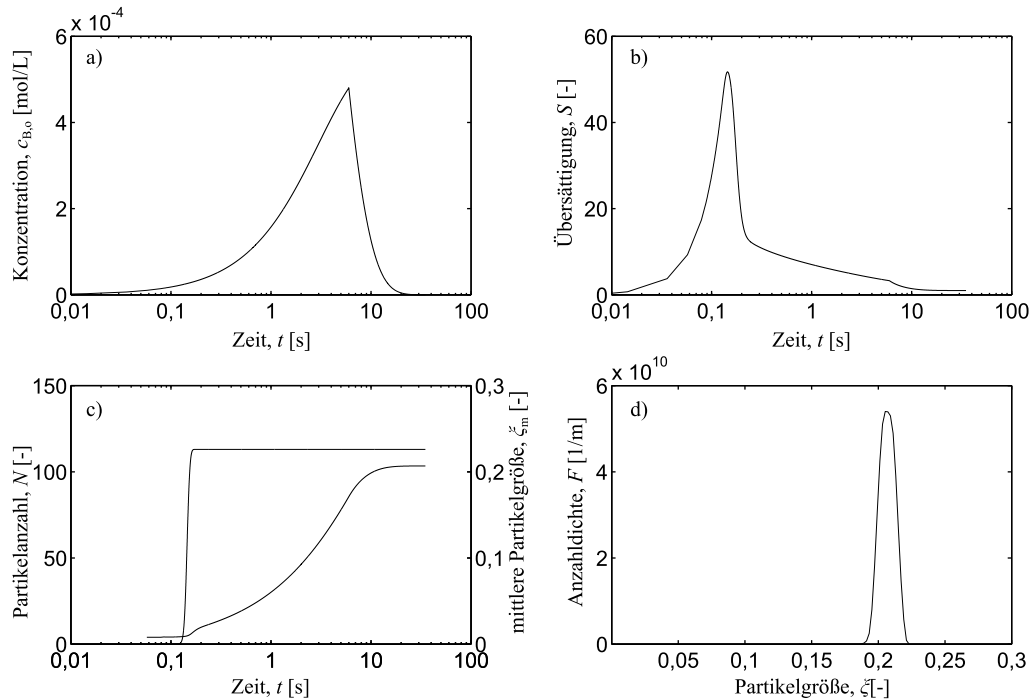


Abbildung 2.12: Zeitliche Entwicklung a) des Konzentrationsniveaus von Komponente B in der Ölphase, b) der Übersättigung im Tropfen, c) der Partikelanzahl und mittleren Partikelgröße in dimensionsloser Darstellung und d) die finale Partikelgrößenverteilung.

wenig Keime im Tropfen gebildet wurden, die wiederum durch anschließendes Wachstum das verbleibende Material verbraucht haben.

2.4.2 Variation der Prozessparameter

Parameter, die in realen Partikelbildungsprozessen bei der Anwendung der Ein-Emulsionsmethode im Rührkessel eingestellt werden können, sind die Tropfengröße d_d , die Konzentration der im wässrigen Tropfen gelösten Spezies A $c_{A,w}^0$ sowie die Dosierate der öl- und wasserlöslichen Spezies B q_0 . Auf Basis des abgeleiteten Modells zur Beschreibung der Partikelsynthese im Tropfen kann mit Hilfe numerischer Simulationen der Einfluss der einzelnen Parameter auf die Partikelgröße und die Größenverteilung qualitativ abgeschätzt werden. Zu diesem Zweck werden im Folgenden mittlere Partikelgrößen in Abhängigkeit vom Prozessparameter präsentiert. Um die Auswirkungen von Veränderungen der Prozessparameter auf die Verteilungsbreite zu identifizieren, wird auf die Polydispersität der Verteilung zurückgegriffen.

2.4.2.1 Variation der Tropfengröße

Die mittlere Tropfengröße einer W/O-Emulsion kann beispielsweise durch die Wahl des Amphiphils aber auch durch die Emulsionszusammensetzung und die Emulgiermethode eingestellt werden. Partikelgrößenverteilungen wurden für unterschiedliche Tropfendurchmesser im typischen Größenbereich von Miniemulsionen berechnet. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 2.13 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Tropfengröße eine leichte Vergrößerung der absoluten Partikelgröße x_m einhergeht. Dieser Umstand lässt sich dadurch erklären, dass sich mit zunehmender Tropfengröße der Stofftransport über die Grenzfläche verlangsamt (siehe Ab-

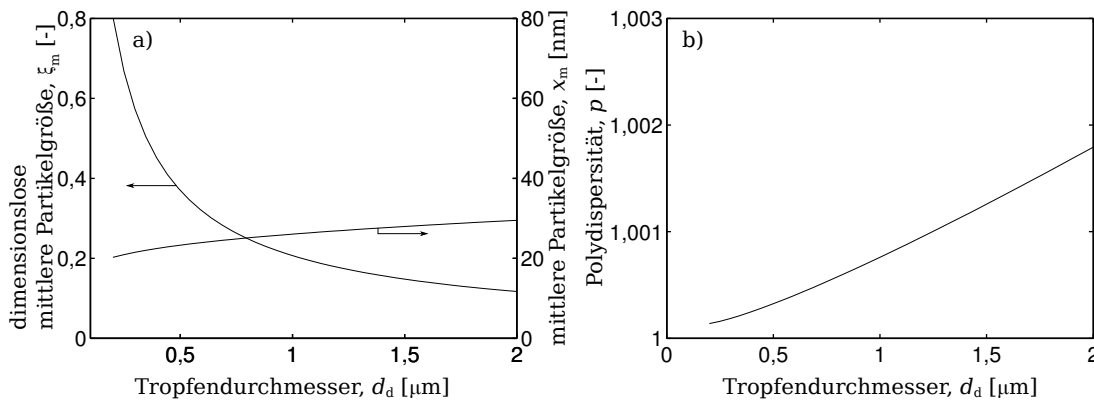


Abbildung 2.13: a) Relative und absolute mittlere Partikelgröße und b) Polydispersität in Abhängigkeit von der Tropfengröße d_d bei konstanten Parametern $c_{A,w}^0 = 0,01 \text{ mol/L}$ und $q_0 = 10 \text{ mL/min}$.

bildung 2.5). Infolgedessen steigt das Übersättigungsniveau ebenfalls langsamer an, so dass sich die Keimbildungsrate verringert. Relativ betrachtet, werden in größeren Tropfen weniger Keime gebildet. Somit steht mehr Material für das Wachstum der Kristalle zur Verfügung, wodurch größere Partikel gebildet werden. Die relative mittlere Partikelgröße ξ_m hingegen sinkt mit steigender Tropfengröße, da die maximale Partikelgröße x_{max} , die als Bezugsgröße dient, schneller zunimmt als die absolute mittlere Partikelgröße. Aus dieser Beobachtung lässt sich ableiten, dass in sehr kleinen Tropfen wenig Partikel synthetisiert werden, die bis zu 50 % der maximalen Partikelgröße ausmachen. Wie bereits beschrieben, wird bei größeren Tropfen die Nukleation verlangsamt. Dadurch rücken Keimbildung und Wachstum, zeitlich betrachtet, näher aneinander, wodurch breitere Partikelgrößenverteilungen erzeugt werden. Diese These wird in Abbildung 2.13 b) durch steigende Polydispersitätswerte mit zunehmender Tropfengröße bestätigt. Zusammenfassend kann konstatiert werden, dass der Einfluss der Tropfengröße auf die Größe der synthetisierten Partikel gering ist, da unter den hier betrachteten Bedingungen die Zeitkonstante der Dosierung mit $\tau_f = 6 \text{ s}$ größer ist als die tropfengrößenabhängige Zeitkonstante des Stofftransports über die Grenzfläche, die im Bereich von $\tau_{\text{mi}} = 0,6 - 6 \text{ s}$ variiert wurde.

2.4.2.2 Variation der Konzentration der Reaktanten

Die Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße sowie der Polydispersität der Größenverteilung von der Startkonzentration der Komponente A im Tropfen $c_{A,w}^0$ ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Es ist festzustellen, dass eine Verringerung der Startkonzentration eine Verkleinerung der absoluten mittleren Partikelgröße verursacht. Da im untersuchten Parameterbereich der Stofftransportschritt über die Grenzfläche und die Dosierung in den Reaktor die limitierenden Faktoren sind, hängt die Nukleationskinetik nicht von der Höhe der Konzentration an Komponente A im Tropfen ab, sondern von der Stofftransportrate der Komponente B über die Grenzfläche. Das bedeutet, dass für alle untersuchten Startkonzentrationen $c_{A,w}^0$ nahezu gleiche Nukleationsbedingungen vorherrschen und eine ähnliche Anzahl an Keimen gebildet wird. Aufgrund der stöchiometrischen Fahrweise des Prozesses wird bei höheren Startkonzentrationen an A im Tropfen mehr Material durch Wachstum verbraucht. Daraus resultiert die beobachtete Abhängigkeit der absoluten mittleren Partikelgröße von der eingesetzten Startkonzentration. Die nahezu konstante relative mittlere Partikelgröße bestätigt den Umstand, dass für die untersuchten Startkonzentrationen eine ähnliche Anzahl an Keimen gebildet wird. Anhand der leicht steigenden Polydispersität bei sinkender Startkonzentration ist abzuleiten, dass die zeitliche Überlagerung von Keimbildung und Wachstum zunimmt.

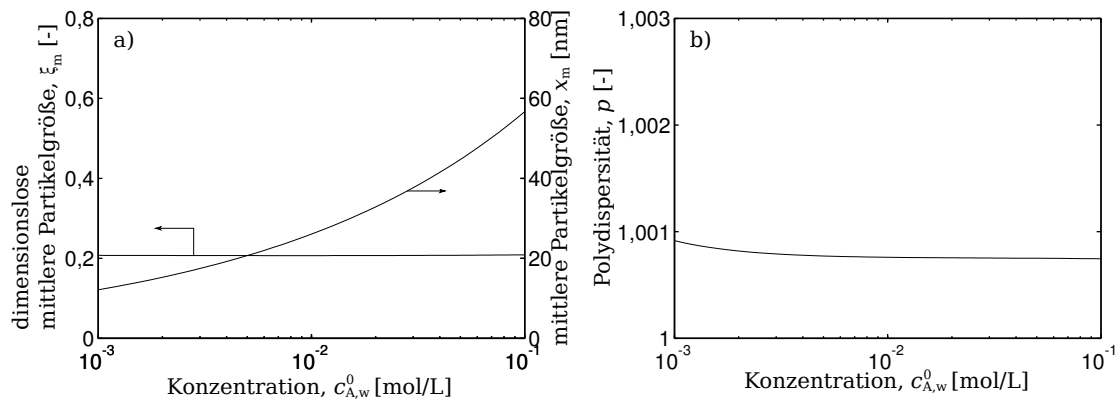


Abbildung 2.14: a) Relative und absolute mittlere Partikelgröße und b) Polydispersität in Abhängigkeit von der Startkonzentration der Komponente A im Tropfen $c_{A,w}^0$ bei konstanten Parametern $d_d = 1 \mu\text{m}$ und $q_0 = 10 \text{ mL/min}$.

2.4.2.3 Variation der Dosierrate

Der Einfluss der Dosierrate q_0 auf die Partikelsynthese wird in Abbildung 2.15 präsentiert. Die be-

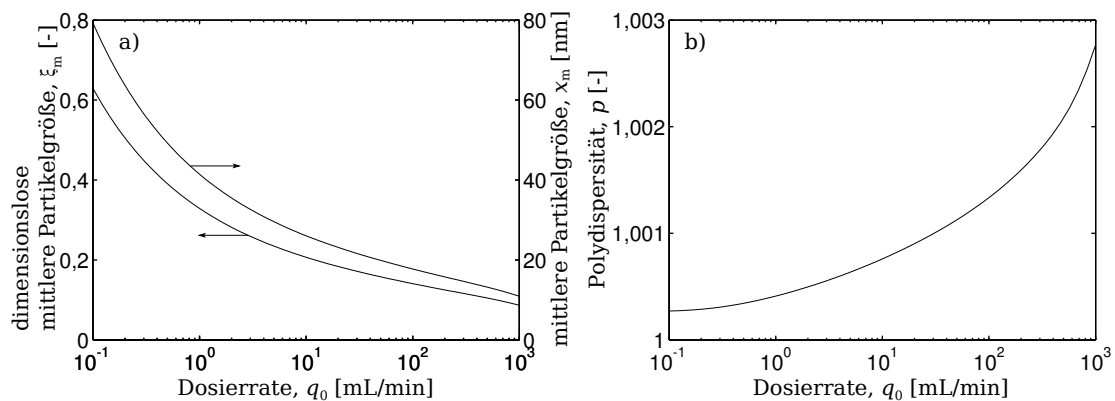


Abbildung 2.15: a) Relative und absolute mittlere Partikelgröße und b) Polydispersität in Abhängigkeit von der Dosierrate q_0 bei konstanten Parametern $d_d = 1 \mu\text{m}$ und $c_{A,w}^0 = 0,01 \text{ mol/L}$.

rechneten Partikelgrößenverteilungen offenbaren eine Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße von der Dosierrate. Für sehr kleine Dosierraten werden vergleichsweise große Partikel im Tropfen erzeugt. In diesem Fall wird der Partikelbildungsprozess von der Zugabe des Reaktanten A in die Emulsion kontrolliert. Die langsame Zugabe hat zur Folge, dass sich das Übersättigungsniveau im Tropfen langsam aufbaut, wodurch die Keimbildungsrate herabgesetzt wird. Die hohen Werte der relativen Partikelgröße bestätigen diese Erklärung. Die wenigen Keime verbrauchen im weiteren Verlauf das verbleibende Material durch das Partikelwachstum. Dadurch resultieren unter diesen Dosierbedingungen vergleichsweise große Partikel. Da durch Steigerung der Dosierrate der Stofftransport über die Grenzfläche beschleunigt wird, werden mehr Keime aufgrund einer höheren Nukleationsrate gebildet, die wiederum pro Partikel weniger Material zum Wachsen zur Verfügung haben. Bei einer weiteren Zunahme der Dosierrate nähert sich die mittlere Partikelgröße einem unteren Grenzwert an, da unter diesen Bedingungen der Stofftransportwiderstand der Grenzfläche im Modell an Bedeutung gewinnt. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass Effekte

der Makrovermischung bei kleinen Dosierzeiten ebenfalls eine wichtige Rolle im Prozess spielen können, die im Modell nicht abgebildet wurden. An der Steigerung der Polydispersität bei zunehmender Dosierate lässt sich ableiten, dass nicht nur die Keimbildung sondern auch das Wachstum von den Veränderungen der Dosiergeschwindigkeit beeinflusst wird. Die Erhöhung der Dosierate führt zu einer stärkeren zeitlichen Überlagerung von Nukleation und Wachstum, wodurch, relativ betrachtet, breitere Verteilungen erzeugt werden. Durch die Variation der Dosierung ist eine gute Möglichkeit gegeben, die Partikelgröße im emulsionsgestützten Prozess zu kontrollieren.

2.5 Schlussfolgerungen

Auf Basis der theoretischen Betrachtung der Ein-Emulsionsmethode wurden die ratenbestimmenden Prozessschritte identifiziert, die wiederum in die Modellbildung eingeflossen sind. Mit Hilfe des mathematischen Modells konnte der Einfluss von Prozessparametern auf die Produkteigenschaften ermittelt werden.

Unter Verwendung der Zeitskalenanalyse konnte die Hypothese bestätigt werden, dass der Stofftransportschritt über die Grenzfläche bei der Ein-Emulsionsmethode eine zusätzliche Barriere darstellt, wodurch die sehr schnelle Fällungsreaktion verlangsamt wird. Die dabei gewonnene Zeit kann für die Mischungsvorgänge in der kontinuierlichen Phase der Emulsion genutzt werden, so dass die Reaktion in allen Tropfen nahezu gleichzeitig ablaufen kann. Durch die Erhöhung der Energiedissipationsrate im gerührten Reaktor sowie durch die Vergrößerung der Emulsionstropfen kann die Homogenität in der Ölphase verbessert werden. Zusätzlich dürfen Effekte der Makrovermischung bei diesem Prozess nicht vernachlässigt werden. Im Vergleich zu der langsamen Penetration des Reaktionspartners in die disperse Phase hinein verlaufen die Stofftransportvorgänge im submikronen Tropfen ausreichend schnell, so dass außerdem homogene Bedingungen im Tropfen gewährleistet sind.

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wurde ein einfaches populationsdynamisches Modell entwickelt, welches die Partikelgröße als Eigenschaft der Nanokristalle beschreibt. In den durchgeführten Parameterstudien stellte sich heraus, dass der Einfluss der Tropfengröße auf die Größe der entstehenden Partikel gering ist. Eine bessere Möglichkeit der Einflussnahme auf die Größe der zu synthetisierenden Partikel besteht durch Variation der Startkonzentration im Tropfen sowie durch die Anpassung der Dosierate des Reaktionspartners in die Emulsion. So sind kleine Konzentrationen und eine schnelle Zudosierung für die Bildung sehr kleiner primärer Partikel von Vorteil. Steht die Verteilungsbreite des Produkts im Vordergrund, kann durch die Reduzierung der Tropfengröße aber auch durch eine langsame Zugabe des zweiten Reaktanten die Breite der Größenverteilung verringert werden.

Um die theoretischen Aussagen der Zeitskalenanalyse und des populationsdynamischen Modells bewerten zu können, sind eigene experimentelle Untersuchungen notwendig. Wie in der Literaturstudie gezeigt wurde, stellt die Bildung von Metalloxid-Nanopartikeln im Emulsionstropfen ein geeignetes Prozessbeispiel dar. In Arbeiten von Vidal-Vidal [35] oder auch Winkelmann und Schuchmann [40] wurde dargelegt, dass Metallsalze im basischen Milieu zu Metallhydroxidpartikeln reagieren können, die sich in weiteren Prozessschritten zu Metalloxiden umwandeln. In dieser Arbeit wurde die Synthese von Zinkoxid-Nanopartikeln ausgewählt, um die Ein-Emulsionsmethode experimentell zu analysieren. Als wasserlöslicher Ausgangsstoff wird Zinkacetat genutzt, das als Quelle für die Zinkionen in den Emulsionstropfen vorliegt. Um die Reaktion zu starten, wird als zweiter Reaktant die sowohl öl- als auch wasserlösliche Base Triethylamin (TEA) eingesetzt. Khrenov et al. [30] haben unter Verwendung der Zwei-Emulsionsmethode gezeigt, dass nanoskalige Zinkoxid-Partikel in der Miniemulsion gebildet werden können. Zur

experimentellen Verifizierung der Ergebnisse der modellbasierten Analyse wurden folgende Untersuchungsschwerpunkte in dieser Arbeit gesetzt:

- Untersuchung eines geeigneten Wasser-Öl-Tensid-Systems für die Herstellung von W/O-Miniemulsionen,
- Messtechnische Erfassung des Stofftransports von TEA durch die W/O-Grenzfläche,
- Experimentelle Untersuchungen zur Synthese maßgeschneiderter ZnO-Nanopartikel durch die Ein-Emulsionsmethode.

Nachfolgend wird jedem der aufgeführten Punkte ein Kapitel gewidmet.

Kapitel 3

Emulsionen als Reaktionsmedium für die Feststoffsynthese

In diesem Kapitel werden die für den Fällungsprozess wichtigen Emulsionen behandelt. Neben mechanischen Herstellungsverfahren, die für die Erzeugung von klassischen Emulsionen Stand der Technik sind, wird in dieser Arbeit ebenfalls die physikalisch-chemische Seite von Emulsionen betrachtet. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wird ein geeignetes Stoffsystem abgeleitet, das in eine Emulsion mit den gewünschten Eigenschaften der Ein-Emulsionsmethode überführt werden kann.

Auf Basis von Lehrbüchern über kolloid-disperse Systeme [77–79] wird im Folgenden ein grundlegender Überblick über Eigenschaften und Besonderheiten von Emulsionen gegeben. Systeme, die aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten bestehen, werden als Emulsionen bezeichnet, wenn eine der beiden flüssigen Phasen als Tropfen feinverteilt in der anderen Flüssigkeit vorliegt. Demnach stellen die feinverteilten Tropfen die disperse oder dispergierte Phase dar, während die Flüssigkeit, die die Tropfen umgibt, als kontinuierliche Phase bezeichnet wird. In den meisten Fällen ist eine der beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten Wasser oder ein anderes polares Medium. Bei der zweiten Komponente handelt es sich häufig um eine Kohlenwasserstoffverbindung oder ein Öl. Um aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten eine Emulsion zu erzeugen, ist es notwendig, das initiale Flüssigkeitsvolumen der dispersen Phase zu zerkleinern, so dass sich Flüssigkeitstropfen ausbilden und sich dadurch die Grenzfläche zwischen beiden Phasen vergrößert. Die dazu notwendige Arbeit muss dem System mechanisch zugeführt werden. In der Regel wird diejenige der beiden Phasen, die im Überschuss vorliegt, die kontinuierliche Phase darstellen. Wenn der Anteil der Ölphase den Anteil der wässrigen Phase deutlich überschreitet, bildet sich eine *Wasser-in-Öl-Emulsion* aus. Im umgekehrten Fall liegt eine *Öl-in-Wasser-Emulsion* vor. Diese sogenannten ungeschützten Emulsionen, die ausschließlich aus den beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten bestehen, sind durch ein schnelles Entmischen der beiden Phasen gekennzeichnet. Dieses Verhalten liegt darin begründet, dass das Gesamtsystem einen energetisch günstigeren Zustand mit minimaler Grenzfläche bei maximalen Volumina der beiden Phasen anstrebt. Die Entmischung der beiden flüssigen Phasen erfolgt im Wesentlichen durch Tropfenkoaleszenz. Hierbei vereinigen sich zwei oder mehrere kleine Tropfen zu einem größeren Tropfen. In ungeschützten Emulsionen ist zu beobachten, dass der Vorgang der Tropfenkoaleszenz und die damit verbundene Entmischung sehr schnell verlaufen. Um diesem Phänomen entgegenzuwirken, werden dem Wasser-Öl-System Tenside zugeführt. Tenside sind grenzflächenaktive Substanzen, die aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest bestehen [80]. Durch ihre spezielle Struktur reichern sich Tensidmoleküle bevorzugt an Ober- bzw. Grenzflächen an und senken dadurch die Grenzflächenspannung zwi-

schen Wasser- und Ölphase ab. Dieser Effekt bewirkt eine Verringerung der notwendigen Arbeit zur Vergrößerung der Grenzfläche bei der Emulgierung. Der zweite wichtige Aspekt, der durch den Einsatz von Tensiden hervorgerufen wird, ist die Stabilisierung der dispersen Tropfenphase. Bei der Tropfenerzeugung wird die Grenzfläche zwischen beiden Phasen vergrößert, so dass eine mit Tensidmolekülen unbelegte Grenzfläche gebildet wird. Hierdurch ist eine Triebkraft für den Stofftransport der Tensidmoleküle an die „saubere“ Grenzfläche gegeben. Aufgrund ihrer molekularen Struktur orientiert sich der hydrophile Kopf des Tensidmoleküls in die wässrige Phase, während der hydrophobe Rest im Öl verbleibt. Infolgedessen baut sich an der Grenzfläche eine Schicht adsorbierter Moleküle auf. Die stabilisierende Wirkung kommt dadurch zustande, dass je nach Emulsionstyp die hydrophilen Kopfgruppen oder der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest die Koaleszenz von sich annähernden Tropfen verhindern. Für den Einsatz von Emulsionen in der Feststoffsynthese sind definierte Eigenschaften wie Stabilität, Tropfengröße oder Polydispersität des Tropfenkollektivs von großer Bedeutung. Aus diesem Grund werden in den nächsten beiden Abschnitten die Thermodynamik, aber auch die Herstellungsverfahren kinetisch stabilisierter Emulsionen näher betrachtet. Auf Basis der theoretischen Grundlagen und Vorarbeiten aus der Literatur wird für die Partikelfällung ein geeignetes Emulsionssystem präsentiert, wobei die Emulsionszusammensetzung und das Herstellungsverfahren im Fokus stehen.

3.1 Wasser-Öl-Tensid-Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht

Emulsionen, die in technischen Prozessen eingesetzt werden, sind, vom thermodynamischen Standpunkt aus gesehen, Mehrstoffsysteme, d.h. neben der Wasser- und Ölphase werden Tenside und andere Additive zur Stabilisierung verwendet. Für die thermodynamische Betrachtung wird die Zusammensetzung der Emulsionen in der hier vorgestellten Arbeit auf die Komponenten Wasser, Öl und Tensid beschränkt. Aufgrund der geringen Abhängigkeit der Emulsionen vom äußeren Druck können diese Dreistoffsysteme durch Kenntnis der Temperatur und von zwei Zusammensetzungsvariablen hinreichend beschrieben werden. Um ein besseres Verständnis für das Zusammenwirken dieser drei Komponenten bei der Emulsionsbildung zu bekommen, ist eine detaillierte Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichtszustands des Mehrstoffsystems hilfreich.

3.1.1 Eigenschaften und Wirkung von Tensiden

Der Einsatz von Tensiden in Wasser-Öl-Systemen ermöglicht die Bildung von kinetisch stabilisierten Emulsionen, aber auch von thermodynamisch stabilen Tropfenphasen. In diesem Zusammenhang spielt der Aufbau von Tensidmolekülen eine wichtige Rolle. Wie bereits aufgeführt, sind Tenside grenzflächenaktive Substanzen, d.h. sie bestehen aus einem hydrophilen Teil und einem lipophilen Kohlenwasserstoffrest. Eine mögliche Klassifizierung von Tensiden wird aufgrund der unterschiedlichen Ladungen der hydrophilen Kopfgruppe vorgenommen. Hierbei wird zwischen anionischen, kationischen, amphoteren und nichtionischen Tensiden unterschieden. Bei allen weiteren Betrachtungen konzentrieren wir uns auf den Einsatz von nichtionischen Tensiden im Wasser-Öl-Tensid-System.

Eine einfache Möglichkeit zur Quantifizierung der Tensideigenschaften ist die Nutzung des sogenannten HLB-Werts, wobei die Abkürzung HLB für Hydrophilic-Lipophilic-Balance steht. Das Konzept der HLB-Werte beruht auf der Überlegung, dass die Molmassenanteile des hydrophilen

und des lipophilen Teils eines speziellen Tensidmoleküls ins Verhältnis gesetzt werden können. Die Definition des HLB-Werts für nichtionische Tenside geht auf Arbeiten von Griffin [81] zurück.

$$\text{HLB} = 20 \left(\frac{M_h}{M_g} \right) = 20 \left(1 - \frac{M_l}{M_g} \right) \quad (3.1)$$

Demnach gibt der HLB-Wert das Verhältnis der molaren Masse des hydrophilen Teils des Tensidmoleküls M_h bezogen auf die Gesamtmolmasse des Tensidmoleküls M_g an. Gemäß dieser Definition überwiegen der lipophile Kohlenstoffrest für HLB-Werte < 10 und die hydrophile Kopfgruppe für HLB-Werte > 10 . Für einen HLB-Wert = 10 gilt, dass die hydrophilen und lipophilen Molanteile im Gleichgewicht stehen. Der HLB-Wert sollte jedoch nur als Richtwert aufgefasst werden, der die Löslichkeit des Tensids in einer der beiden Phasen beschreibt. Kahlweit und Strey [82] stellten fest, dass der HLB-Wert kein geeignetes Maß für die Amphiphilie von Tensiden darstellt. In ihrer Arbeit haben sie gezeigt, dass die Solubilisierungskapazität für Tenside mit ähnlichem HLB-Wert aber unterschiedlicher Gesamtmolmasse variiert. Für nichtionische Tenside des n-Alkylpolyglykolethertyps ist zu beobachten, dass mit steigender Molmasse die Mindestkonzentration des Tensids zur Homogenisierung einer Wasser-n-Dekan-Mischung, bestehend aus gleichen Masseanteilen, sinkt, während der HLB-Wert nahezu konstant bleibt.

Die speziellen Eigenschaften von Tensiden, die durch ihre chemische Struktur hervorgerufen werden, verdeutlichen sich erst bei der Betrachtung der Zustandsformen von amphiphilen Substanzen in einem Lösungsmittel. In einem binären System Lösungsmittel-Tensid bilden sich mit steigendem Tensidgehalt drei unterschiedliche Zustandsgebiete aus. Das erste Zustandsgebiet, das bei stark verdünnten Tensidlösungen auftritt, ist durch das Gleichgewicht von Adsorptionsschichten an der Lösungsmittel-Luft Grenzfläche und molekular gelösten Tensidmolekülen gekennzeichnet. Messtechnisch kann dieses Zustandsgebiet durch die Bestimmung der Gleichgewichtsgrenzflächenspannung zwischen der flüssigen Phase und der umgebenden Luft erfasst werden. Wie in Abbildung 3.1 schematisch gezeigt wird, sinkt die Grenzflächenspannung mit steigender Tensidkonzentration ab. Bei Erreichen der maximalen Beladung der Grenzfläche mit Tensidmolekülen ist trotz Erhöhung der Tensidkonzentration kein weiteres Absinken der Grenzflächenspannung zu beobachten. Die Konzentration, bei der die vollständige Beladung der Grenzfläche erreicht wird, bezeichnet man als kritische Mizellbildungskonzentration $c_{T,k}$. Nach dem Überschreiten der kritischen Mizellbildungskonzentration aggregieren die im Überschuss vorhandenen Tensidmoleküle in der flüssigen Phase zu kugel- oder stäbchenförmigen Mizellen. Der Wert der kritischen Mizellbildungskonzentration hängt bei konstanter Temperatur und konstantem Druck vom molekularen Aufbau der eingesetzten Tensidmoleküle sowie vom Lösungsmittel ab. Bei einer weiteren Erhöhung des Tensidgehalts kommt es zur Zusammenlagerung der kugel- bzw. stäbchenförmigen Mizellen. Die dadurch entstehenden übergeordneten Strukturen werden als lyotrope Flüssigkristallphasen bezeichnet [77]. Da bei der Herstellung von Emulsionen kleine Tensidgehalte angestrebt werden, wird in den folgenden Unterkapiteln eine genauere Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen molekular gelösten und an der Grenzfläche adsorbierten Molekülen sowie der Bildung von Mizellen vorgestellt.

3.1.1.1 Adsorptionsgleichgewicht an der Grenzfläche Lösungsmittel-Luft

In Tensid-Lösungsmittel Systemen mit Tensidkonzentrationen kleiner als die kritische Mizellbildungskonzentration reichern sich die grenzflächenaktiven Tensidmoleküle bevorzugt im Übergangsbereich zweier Phasen an, wodurch eine Absenkung der Grenzflächenspannung realisiert wird. Die tatsächliche Gesamtmenge des Tensids im Grenzflächenbereich wird durch den Verlauf eines lokalen Konzentrationsprofils bestimmt [77]. Zur vereinfachten Beschreibung der adsorbierten Menge in der inhomogenen Schicht zwischen den Phasen wurde von Gibbs ein Konzept

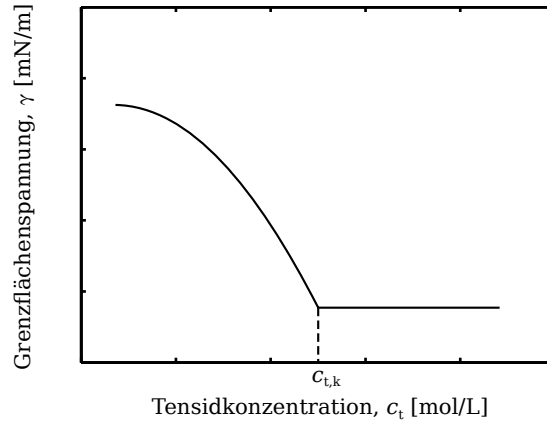


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Grenzflächenspannung als Funktion der Tensidkonzentration im Lösungsmittel im Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration.

zur Quantifizierung vorgeschlagen. Durch die Einführung eines Bezugssystems, in dem beide Phasen anstelle der inhomogenen Grenzschicht durch eine geometrische Fläche voneinander getrennt sind, wird die Überschussmenge n_i^I an Tensidmolekülen der Komponente i als Differenz der Stoffmenge des realen Systems und der des Bezugssystems definiert. Wird die Überschussmenge auf die Grenzfläche bezogen, so erhalten wir die folgende Beziehung:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^I}{A^I}. \quad (3.2)$$

Die Grenzflächenkonzentration Γ_i , die die Dimension der Stoffmenge pro Flächeneinheit besitzt, wird in der Literatur auch als Adsorption oder als Grenzflächenüberschuss bezeichnet. Ausführliche Abhandlungen des Gibbsschen Formalismus sind zum Beispiel in [77] und [83] zu finden. Nach der Einführung der Überschussmenge an der Grenzfläche werden im Folgenden die thermodynamischen Zusammenhänge zwischen adsorbierten und im Flüssigkeitsvolumen gelösten Tensidmolekülen betrachtet. Die im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Adsorptionsgleichgewichtsmodelle beruhen auf Arbeiten von Lucassen-Reynders [84] und Fainerman et al. [85, 86]. Der Zusammenhang zwischen Adsorption eines Tensids an der Grenzfläche, der Konzentration des Tensids im Bulk einer fluiden Phase und der experimentell zugänglichen Grenzflächenspannung für ein System kann durch folgende Betrachtung der chemischen Potentiale beschrieben werden. Für konstante Temperaturen und konstanten Druck lautet die Gleichung für das chemische Potential an der Grenzfläche μ_i^I einer beliebigen Komponente i

$$\mu_i^I = \mu_i^{0I} + RT \ln f_i^I x_i^I - \gamma \omega_i. \quad (3.3)$$

Das chemische Potential μ_i^∞ von i in der Bulkphase ist gegeben durch

$$\mu_i^\infty = \mu_i^{0\infty} + RT \ln f_i^\infty x_i^\infty. \quad (3.4)$$

Im Gleichgewicht ($\mu_i^I = \mu_i^\infty$) beschreibt die Gleichung

$$\mu_i^{0I} + RT \ln f_i^I x_i^I - \gamma \omega_i = \mu_i^{0\infty} + RT \ln f_i^\infty x_i^\infty \quad (3.5)$$

die Verteilung der Komponente i zwischen der Grenzfläche (Index I) und dem Bulk (Index ∞) mit den Molenbrüchen x_i als Maß für die Konzentration, wobei μ_i^{0I} und $\mu_i^{0\infty}$ den Standardzustand der chemischen Potentiale, R und T die allgemeine Gaskonstante bzw. die absolute Temperatur, f_i die Aktivitätskoeffizienten und γ die Grenzflächenspannung darstellen. Der Parameter ω_i ist der partielle molare Flächenbedarf der Komponente i . Für die Formulierung des Standardzustands wird angenommen, dass das Lösungsmittel ohne Verunreinigungen als pure Komponente vorliegt. Aus dieser Annahme folgt, dass die Aktivitätskoeffizienten und die Molenbrüche den Wert eins annehmen. Die Grenzflächenspannung γ_0 ist die des reinen Lösungsmittels gegen Luft. Gleichung (3.5) lautet somit

$$\mu_0^{0\infty} - \mu_0^{0I} = -\gamma_0 \omega_0, \quad (3.6)$$

wobei der Index $i = 0$ das Lösungsmittel symbolisiert. Unter der Annahme, dass das eingesetzte Tensid unendlich verdünnt im Lösungsmittel vorliegt, kann der Standardzustand einer beliebigen grenzflächenaktiven Substanz i folgendermaßen beschrieben werden

$$\mu_i^{0\infty} - \mu_i^{0I} = -\gamma_0 \omega_i + RT \ln K_i \quad (3.7)$$

mit dem Verteilungskoeffizienten $K_i = (x_i^I/x_i^\infty)_{x_i^\infty \rightarrow 0}$. Werden die Gleichungen (3.6) und (3.7) in die Gleichung (3.5) eingesetzt, so resultieren die folgenden Beziehungen:

$$\ln \frac{f_0^I x_0^I}{f_0^\infty x_0^\infty} = -\frac{(\gamma_0 - \gamma) \omega_0}{RT}, \quad (3.8)$$

und

$$\ln \frac{f_i^I x_i^I}{K_i f_i^\infty x_i^\infty} = -\frac{(\gamma_0 - \gamma) \omega_i}{RT}. \quad (3.9)$$

Die Gleichungen (3.8) und (3.9) stellen zusammen eine verallgemeinerte Form dar, aus der Adsorptionsisothermen für nichtionische Tenside abgeleitet werden können. Unter der Annahme einer idealen Volumenphase ($f_0^\infty = 1$, $f_i^\infty = 1$ und $x_0^\infty = 1$) lässt sich aus Gleichung (3.8) die Zustandsgleichung einer nicht idealen Grenzfläche ableiten

$$\gamma_0 - \gamma = -\frac{RT}{\omega_0} (\ln x_0^I + \ln f_0^I). \quad (3.10)$$

Die Gleichung der zugehörigen Adsorptionsisotherme kann unter Verwendung der Gleichungen (3.8) und (3.9) gebildet werden

$$\ln \frac{f_i^I x_i^I}{K_i x_i^\infty} = \frac{\omega_i}{\omega_0} (\ln x_0^I + \ln f_0^I). \quad (3.11)$$

Für den Fall, dass der partielle molare Flächenbedarf aller Moleküle gleich groß ist, können die Molenbrüche x_i^I durch den Bedeckungsgrad θ_i ersetzt werden. Der funktionelle Zusammenhang ist gegeben durch $x_i^I = \theta_i = \Gamma_i \omega_i$ mit der Gibbsschen Adsorption Γ_i . Wird diese Annahme für die Beschreibung eines Tensidgemisches in einem Lösungsmittel berücksichtigt, können die Gleichungen (3.10) und (3.11) wie folgt umgeformt werden

$$\gamma_0 - \gamma = -\frac{RT}{\omega_0} \left(\left(1 - \sum_{i \geq 1} \theta_i \right) + \ln f_0^I \right), \quad (3.12)$$

$$K_i x_i^\infty = \frac{\theta_i f_i^I}{\left(1 - \sum_{i \geq 1} \theta_i\right)^{n_i} (f_0^I)^{n_i}} \quad (3.13)$$

mit $n_i = \omega_i/\omega_0$.

Die Abweichungen vom Idealzustand der Grenzfläche werden durch die Aktivitätskoeffizienten f_i^I beschrieben. Diese setzen sich aus Anteilen, die durch Mischungseffekte der Enthalpie f_i^{IH} und Entropie f_i^{IS} verursacht werden, wie folgt zusammen

$$\ln f_i^I = \ln f_i^{\text{IH}} + \ln f_i^{\text{IS}}. \quad (3.14)$$

Auf Basis des Konzepts der regulären Lösungen wird der nicht ideale Anteil der Enthalpie durch die Wechselwirkungen der in der Grenzfläche auftretenden Komponenten wiedergegeben

$$RT \ln f_k^{\text{IH}} = \sum_i \sum_j \left(A_{ik}^I - \frac{1}{2} A_{ij}^I \right) \theta_i \theta_j \quad (3.15)$$

mit $A_{ij}^I = U_{ii}^I + U_{jj}^I - 2U_{ij}^I$. Der Parameter U_{ii} gibt die Wechselwirkungsenergien der unterschiedlichen Spezies an der Phasengrenzfläche wieder. Der Anteil des Aktivierungskoeffizienten, der das nicht ideale Verhalten der Mischungsentropie erfasst, lautet

$$\ln f_k^{\text{IS}} = 1 - n_k \sum_i \left(\frac{\theta_i}{n_i} \right). \quad (3.16)$$

Werden die Beziehungen für den Aktivitätskoeffizienten in die Gleichungen (3.12) und (3.13) eingesetzt, so ergeben sich für ein System, bestehend aus zwei grenzflächenaktiven Substanzen (Index 1 und 2), die Zustandsgleichung der Grenzfläche

$$\gamma_0 - \gamma = -\frac{RT}{\omega_0} \left[\ln(1 - \theta_1 - \theta_2) + \theta_1 \left(1 - \frac{1}{n_1}\right) + \theta_2 \left(1 - \frac{1}{n_2}\right) + a_1 \theta_1^2 + a_2 \theta_2^2 + a_{12} \theta_1 \theta_2 \right] \quad (3.17)$$

und die Gleichung der Adsorptionsisotherme der Komponente i für $i = 1, 2$

$$b_i c_i = \frac{\theta_i}{(1 - \theta_1 - \theta_2)_i^n} \exp(-2a_i \theta_i - 2a_{12} \theta_j) \exp[(1 - n_i)(a_1 \theta_1^2 + a_2 \theta_2^2 + a_{12} \theta_1 \theta_2)] \quad (3.18)$$

mit den zusammengefassten Konstanten $a_1 = A_{01}$, $a_2 = A_{02}$, $a_{12} = (A_{01} + A_{02} - A_{12})/2$, $b_i = K_i \exp(n_i - a_i - 1)$ und der molaren Konzentration der Spezies i in der Bulkphase c_i . Der molare Flächenbedarf des Lösungsmittels ω_0 wird durch den mittleren Flächenbedarf aller Spezies $\bar{\omega}$ ersetzt. Es gilt

$$\omega_0 = \bar{\omega} = \frac{1}{\sum_i \Gamma_i} = \frac{1}{\Gamma_{\max}}. \quad (3.19)$$

Aus den Gleichungen (3.17) und (3.18) lassen sich bekannte Spezialfälle wie die Langmuirisotherme oder die Frumkinisotherme ableiten. Im Falle der Frumkinisotherme wird angenommen, dass sich die Mischungsentropie ideal verhält. Für ein System mit einem gelösten Tensid (Index T) lautet die Frumkinisotherme

$$b_T c_T = \frac{\theta_T}{1 - \theta_T} \exp(-2a_T \theta_T). \quad (3.20)$$

Die zugehörige Zustandsgleichung ergibt sich zu

$$\gamma_0 - \gamma = -RT\Gamma_{\max} [\ln(1 - \theta_T) + a_T \theta_T^2]. \quad (3.21)$$

Wird ideales Mischungsverhalten an der Grenzfläche unterstellt, geht Gleichung (3.18) in die Langmuirisotherme über

$$b_T c_T = \frac{\theta_T}{1 - \theta_T}. \quad (3.22)$$

Die Zustandsgleichung der Grenzfläche wird in diesem Fall als Szyskowskigleichung bezeichnet

$$\gamma_0 - \gamma = -RT\Gamma_{\max} \ln(1 - \theta_T). \quad (3.23)$$

Durch Messung der Gleichgewichtsgrenzflächenspannung zwischen tensidhaltiger flüssiger Phase und umgebender Luft oder zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten kann mit Hilfe der Adsorptionsisothermen und der Zustandsgleichung der Grenzfläche das Adsorptionsverhalten der amphiphilen Moleküle bestimmt werden.

3.1.1.2 Thermodynamik der Mizellbildung

Für die Herstellung technischer Emulsionen sind Tensidgehalte üblich, die größer als die kritische Mizellbildungskonzentration sind. In diesem Konzentrationsbereich stellen Tensidaggregate einen energetisch günstigeren Zustand im Vergleich zu Einzelmolekülen im Lösungsmittel dar. In wässriger Lösung ordnen sich die Tensidmoleküle derart an, dass die hydrophilen Kopfgruppen zum Wasser ausgerichtet sind, während die lipophilen Kohlenstoffketten der Moleküle den Kern der Mizelle ausbilden. In unpolaren Lösungsmitteln ordnen sich die Tensidmoleküle in entgegengesetzter Weise an. In diesem Fall sind die Kohlenstoffreste zum Lösungsmittel ausgerichtet und die hydrophilen Kopfgruppen befinden sich im Zentrum des Aggregates. In dieser Darstellungsform werden Mizellen als inverse oder reverse Mizellen bezeichnet. Um die Entstehung von mizellaren Strukturen in Lösungsmitteln, aber auch in Flüssig-Flüssig-Systemen, die auch im Emulgierprozess eine wichtige Rolle spielen, besser einordnen zu können, wird im Folgenden ein kurzer Überblick über die Thermodynamik der Mizellbildung gegeben. Eine detaillierte Betrachtung der Mizellbildung ist beispielsweise in [87] zu finden. Für die thermodynamische Behandlung sind zwei verschiedene Modellvorstellungen Gegenstand der Literatur [77, 87]. Das erste sogenannte Assoziationsmodell beschreibt die Mizellbildung als chemische Reaktion, wobei die dispergiert vorliegenden Einzelmoleküle als Reaktanten und die Mizelle als Reaktionsprodukt aufgefasst werden können. Für den Fall, dass ausschließlich nichtionische Tenside T mit der gleichen chemischen Struktur monodisperse Mizellen M bilden, sieht die Reaktionsgleichung folgendermaßen aus:



Die Aggregationszahl n_T gibt an, wie viele Tensideinzelmoleküle für die Mizellbildung notwendig sind. Im Gleichgewicht gilt:

$$\mu_M = n_T \mu_T \quad (3.25)$$

mit dem chemischen Potential für die Mizellen

$$\mu_M = \mu_M^0 + RT \ln f_M x_M \quad (3.26)$$

und dem chemischen Potential für die einzelnen Tensidmoleküle

$$\mu_T = \mu_T^0 + RT \ln f_T x_T, \quad (3.27)$$

wobei μ_M^0 und μ_T^0 die chemischen Potentiale unter Standardbedingungen sind. Werden die Gleichungen (3.26) und (3.27) in Gleichung (3.25) eingesetzt, so ergibt sich das Massenwirkungsgesetz für den Mizellbildungsprozess

$$\frac{x_M}{x_T^{n_T}} = \frac{f_T^{n_T}}{f_M} \exp\left(\frac{n_T \mu_T^0 - \mu_M^0}{RT}\right) \equiv K_M \quad (3.28)$$

mit der Assoziationskonstante K_M . Vom Standpunkt der Reaktionskinetik aus betrachtet, stellt die Mizellbildung in Gleichung (3.24) eine Reaktion der Ordnung n_T dar. Für typische Mizellen, deren Anzahl der Einzelmoleküle in der Größenordnung zwischen 10 und 100 liegt, ist das Auftreten einer solchen Elementarreaktion sehr unwahrscheinlich. Die Reaktionsgleichung (3.24) ist vielmehr das finale Resultat einer Polymerreaktion. Über verschiedene Zwischenstufen P_i kann beispielsweise in $n_T - 1$ Reaktionen nach dem Schema des Kettenwachstums



eine Mizelle entstehen. Hierbei ist zu beachten, dass für die einzelnen Reaktionen mit steigender Molekülanzahl i die Assoziationskonstante variieren kann.

Der zweite Ansatz zur Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts der Mizellbildung ist das Phasenseparationsmodell. Der Modellansatz sieht vor, dass die entstehenden Mizellen als Mikrophase betrachtet werden können. Moroi et al. [88] nehmen zusätzlich an, dass beim Übergang einzelner Tensidmoleküle in die mizellare Struktur solvatisiertes Lösungsmittel abgespalten wird. Unter Berücksichtigung dieser Modellvorstellung kann folgende Gleichung für die Änderung der freien Standardenthalpie ΔG_M^0 bei der Mizellenbildung abgeleitet werden:

$$\Delta G_M^0 = \mu_T^{0M} - \mu_T^{0\infty} + q \left(\mu_0^{0\infty} - \mu_0^{0S} \right) = RT \ln \frac{x_T}{(1 - x_T)^q} \quad (3.30)$$

mit den chemischen Standardpotentialen des Tensids in der Mizelle μ_T^{0M} und im Flüssigkeitsvolumen bei unendlicher Verdünnung $\mu_T^{0\infty}$ sowie den chemischen Standardpotentialen des Lösungsmittels im Flüssigkeitsvolumen $\mu_0^{0\infty}$ und im solvatisierten Zustand am Tensidmolekül μ_0^{0S} . Der Parameter q gibt die Anzahl der solvatisierten Lösungsmittelmoleküle an.

Aus thermodynamischer Sicht ist die Mizellbildung unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration nicht möglich. Wird dieser Wert überschritten, kommt es zur spontanen Aggregation der Tensidmoleküle. Mit Hilfe von thermodynamischen Modellen können die kritische Mizellbildungskonzentration sowie die mittlere Aggregationszahl vorhergesagt werden [89].

3.1.2 Phasenverhalten von Wasser-Öl-Tensid-Systemen

Das makroskopische Phasenverhalten von ternären Systemen bei unterschiedlicher Zusammensetzung und konstanter Temperatur kann sehr gut in einem Dreiecksdiagramm veranschaulicht werden. Abbildung 3.2 zeigt die schematische Darstellung der unterschiedlichen Phasen für ein Wasser-Öl-Tensid-System in einem Dreiecksdiagramm. Vom Standpunkt der makroskopischen Betrachtung stellt das Gebiet oberhalb der Binodalkurve ein einphasiges Gemisch dar. Wie in den

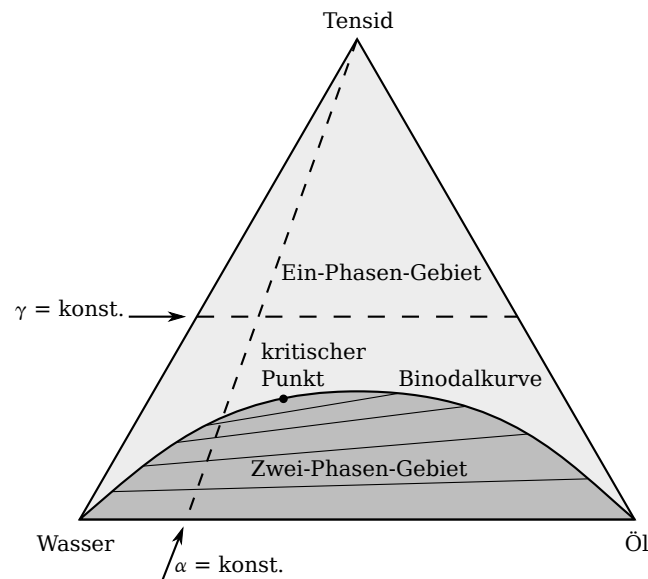


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des makroskopischen Phasenverhaltens eines Wasser-Öl-Tensid-Systems im Dreiecksdiagramm.

vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, bilden sich mizellare Mikrophasen aus. Bei sehr großen Tensidgehalten können auch flüssigkristalline Strukturen auftreten. Kahlweit und Mitarbeiter [90] haben vorgeschlagen, dass die Zusammensetzung von Dreikomponentensystemen durch die folgenden Massenbrüche ausgedrückt werden kann. Der Massenanteil der Ölphase α wird auf die Masse des Zweistoffsystems, bestehend aus Wasser und Öl, bezogen.

$$\alpha = \frac{m_o}{m_o + m_w} \quad (3.31)$$

Im Gegensatz dazu wird der Tensidmassenbruch γ auf das Gesamtsystem bezogen.

$$\gamma = \frac{m_T}{m_o + m_w + m_T} \quad (3.32)$$

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 3.2 zusätzlich Linien für konstante Werte der Parameter α und γ dargestellt.

Im Folgenden wird das Phasenverhalten unter Verwendung nichtionischer Tenside näher betrachtet. Ausgehend vom tensidfreien Wasser-Öl-System, das in der Regel durch eine nahezu 100-prozentige Mischungslücke gekennzeichnet ist, nimmt mit steigendem Tensidanteil die Breite der Mischungslücke ab. Die Zusammensetzung des zweiphasigen Gemisches wird durch Konoden bestimmt, wobei die Neigung der Konoden vom Verteilungskoeffizienten des Tensids zwischen Wasser und Öl abhängt [82]. Durch eine weitere Steigerung des Tensidanteils im System nimmt die gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Öl weiter zu, bis die Zusammensetzung des Wasser-Öl-Tensid-Systems am kritischen Punkt in den einphasigen Zustand übergeht. Diese makroskopisch einphasigen Mehrkomponentensysteme werden auch als Mikroemulsionen bezeichnet. Dieser Begriff geht auf Arbeiten von Schulman [91] zurück, der optisch isotrope, transparente, flüssige Mehrstoffsysteme, die aus Wasser, Öl, Tensid und einem Cotensid bestanden, untersuchte.

Bereits in den 40er Jahren des 20. Jahrhunderts hat Winsor [92] ein Konzept zur Einteilung von Phasengleichgewichten von Wasser-Öl-Tensid-Systemen vorgeschlagen. Hierbei wird zwischen

drei unterschiedlichen Typen unterschieden, die den Gleichgewichtszustand eines Mehrkomponentensystems aus Wasser, Öl und Tensid ausbilden können. Eine Veranschaulichung dieser Typen ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Typ 1 ist dadurch gekennzeichnet, dass eine nahezu reine

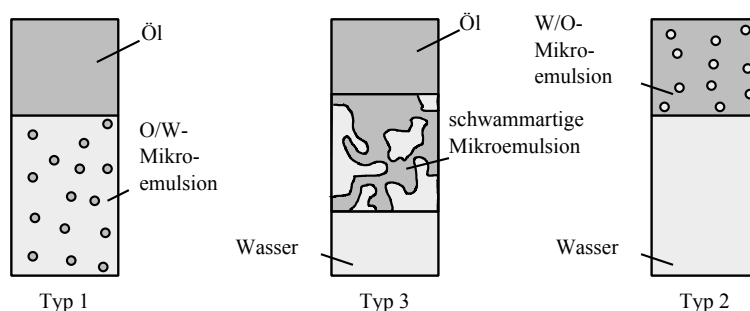


Abbildung 3.3: Einteilung von Gleichgewichtszuständen von Wasser-Öl-Tensid-Systemen nach unterschiedlichen Winsor Typen.

Ölphase mit einer Öl-in-Wasser-Mikroemulsion im Gleichgewicht steht. In diesem Fall ist das Tensid hauptsächlich in der wässrigen Phase gelöst, so dass eine mizellare wässrige Lösung entsteht. Durch das Vorhandensein von Öl im System kommt es zu einer Solubilisierung des Öls in der tensidhaltigen wässrigen Phase. Die Mizellen quellen auf und eine Mikroemulsion entsteht. Im Typ 2 steht eine Wasser-in-Öl-Mikroemulsion mit einer nahezu reinen Wasserphase im Gleichgewicht. Im Gegensatz zu Typ 1 löst sich das Tensid bevorzugt in der Ölphase, wodurch Wasser im Öl-Tensid Gemisch solubilisieren werden kann. Typ 3 wird durch das Auftreten von drei entmischten Phasen im Gleichgewicht charakterisiert. Einer Wasser- und Ölphase steht eine mittlere, tensidreiche Phase gegenüber, die sowohl Wasser als auch Öl solubilisieren kann. Hierbei stellt sich eine schwammartige Mikroemulsionsstruktur ein, deren Phasen sich nicht eindeutig einer kontinuierlichen bzw. dispersen Phase zuordnen lassen.

Um das komplexe Verhalten der Zusammensetzung eines Wasser-Öl-Tensid-Systems in Abhängigkeit von der Temperatur zu verstehen und um das Zustandekommen der unterschiedlichen Winsor-Typen erklären zu können, ist die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der drei binären Systeme hilfreich. In Abbildung 3.4 ist das Phasenverhalten der drei binären Systeme Wasser-Öl, Wasser-Tensid und Öl-Tensid als aufgeklapptes Phasenprisma schematisch dargestellt. Für das System, bestehend aus Wasser und Öl, gilt, dass die gegenseitige Löslichkeit mit steigender Temperatur nur geringfügig zunimmt. Wie bereits erwähnt, kann im technisch relevanten Bereich zwischen Schmelz- und Siedetemperatur von einer Nichtmischbarkeit ausgegangen werden. Das System Öl-Tensid besitzt ebenfalls eine untere Mischungslücke. In Abhängigkeit vom chemischen Aufbau des Tensids und des Öls variiert die Höhe der oberen kritischen Temperatur T_{α} der Mischungslücke. Ein Ansteigen der kritischen Temperatur ist die Folge einer Zunahme der Hydrophilie des Tensids sowie einer Abnahme der Hydrophilie des Öls [93]. Die Mischungslücke kann auch in den Temperaturbereich oberhalb der Schmelztemperatur hineinreichen. Die untere Mischungslücke im System Wasser-Tensid befindet sich im Allgemeinen unterhalb der Schmelztemperatur des Gemisches. Für eine Vielzahl von nichtionischen Tensiden des Typs n-Alkylpolyglykolether bildet sich aus thermodynamischen Gründen eine obere Mischungslücke aus. Form und Größe dieser Mischungslücke hängen vom Systemdruck, aber auch von der chemischen Struktur des Tensids ab. Mit Zunahme des Systemdrucks wird die Mischungslücke kleiner bis sie bei sehr großen Drücken verschwindet [82]. In der Literatur [82, 94] wird die Form dieser oberen Mischungslücke, dargestellt in einem Zusammensetzungsdiagramm Wasser-Tensid als Funktion des Drucks, mit der Form einer Nase verglichen. Durch Beeinflussung der Hydrophilie bzw. der Hydrophobie des Tensids können die Größe sowie die untere kritische Temperatur T_{β} der oberen Mischungslücke verändert werden. So kann die obere Mischungslücke durch den

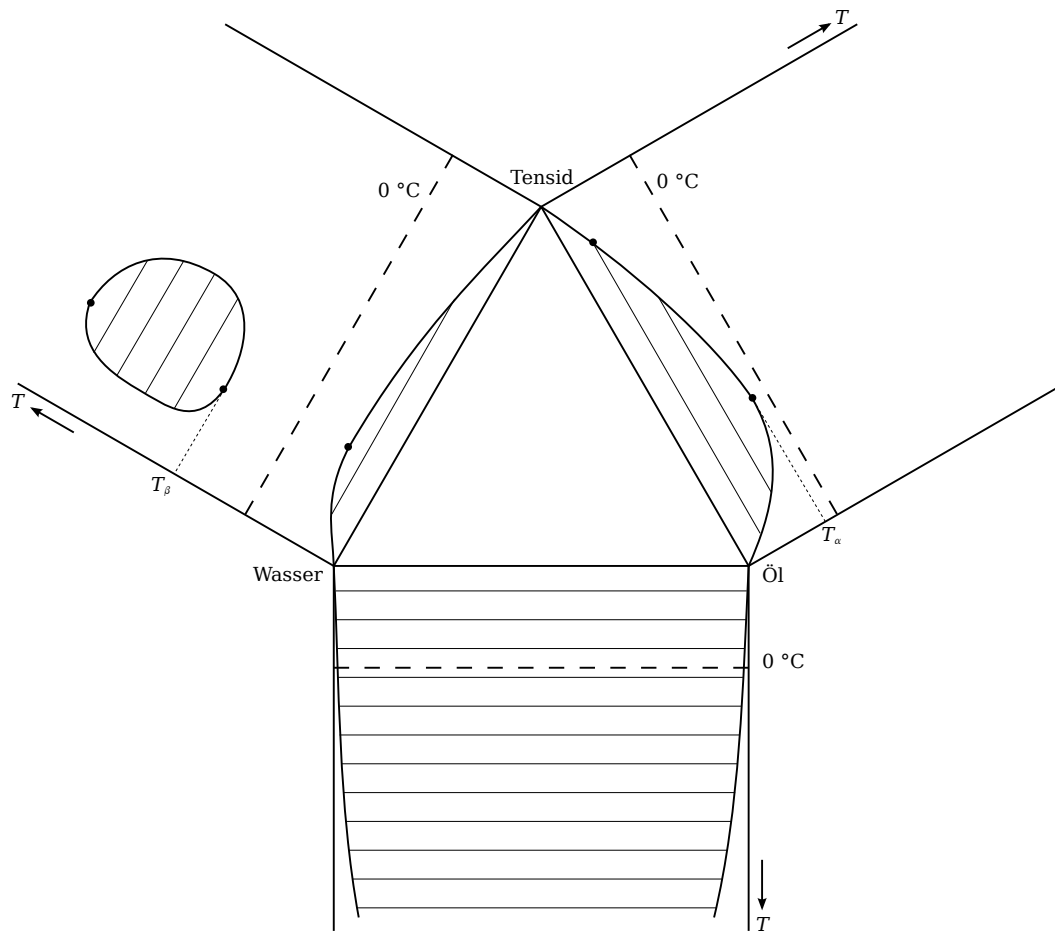


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des aufgeklappten Phasenprismas eines Wasser-Öl-Tensid-Systems.

Einsatz sehr hydrophiler Tenside bei einem Druck von 1 bar ebenfalls verschwinden. Auch wenn die Mischungslücke in solchen Fällen nicht im binären Phasendiagramm erscheint, so beeinflusst die verborgene Spitze der Nase dennoch das Phasenverhalten des ternären Systems.

Das allgemeine Phasenverhalten eines Mehrstoffsystems aus Wasser, Öl und Tensid ist in Abbildung 3.5 für unterschiedliche Temperaturen schematisch dargestellt. Die auftretenden Phasengleichgewichte hängen im Wesentlichen vom eingesetzten Tensid und Öl ab. Für nichtionische Tenside, die den chemischen Aufbau eines n-Alkylpolyglykolethers aufweisen, gilt, dass die Löslichkeit im Wasser durch Hydratation der Ethergruppen hervorgerufen wird [80]. Der Grad der Hydratation nimmt jedoch mit steigender Temperatur ab, wodurch die Hydrophilie des Tensids abnimmt und die Lipophilie gleichzeitig zunimmt. Dementsprechend überwiegt in der Regel der hydrophile Anteil der Tensidmoleküle bei tiefen Temperaturen, so dass sich das Amphiphil bevorzugt in der wässrigen Phase löst. Wie in Abbildung 3.5 für Temperaturen $T < T_u$ zu erkennen ist, zerfällt das Mehrstoffsystem im Zweiphasengebiet in einen Zustand, der gemäß der Einteilung von Winsor mit dem Typ 1 übereinstimmt. Der kritische Punkt des Zweiphasengebiets im ternären Dreiecksdiagramm liegt auf der ölreichen Seite. Wird die Temperatur erhöht, so nimmt der lipophile Charakter des Tensids zu und die Lage des kritischen Punktes verschiebt sich in Richtung der wasserreichen Seite im Dreiecksdiagramm. In solch einem System geht der Phasengleichgewichtszustand vom Winsor Typ 1 in den Typ 2 über. Bildet das Wasser-Tensid-System jedoch eine obere Mischungslücke aus, so erscheint beim Übergang vom Winsor Typ 1 nach Überschreiten einer Temperatur T_u ein Dreiphasengebiet. Dieses Dreiphasengebiet entspricht gemäß

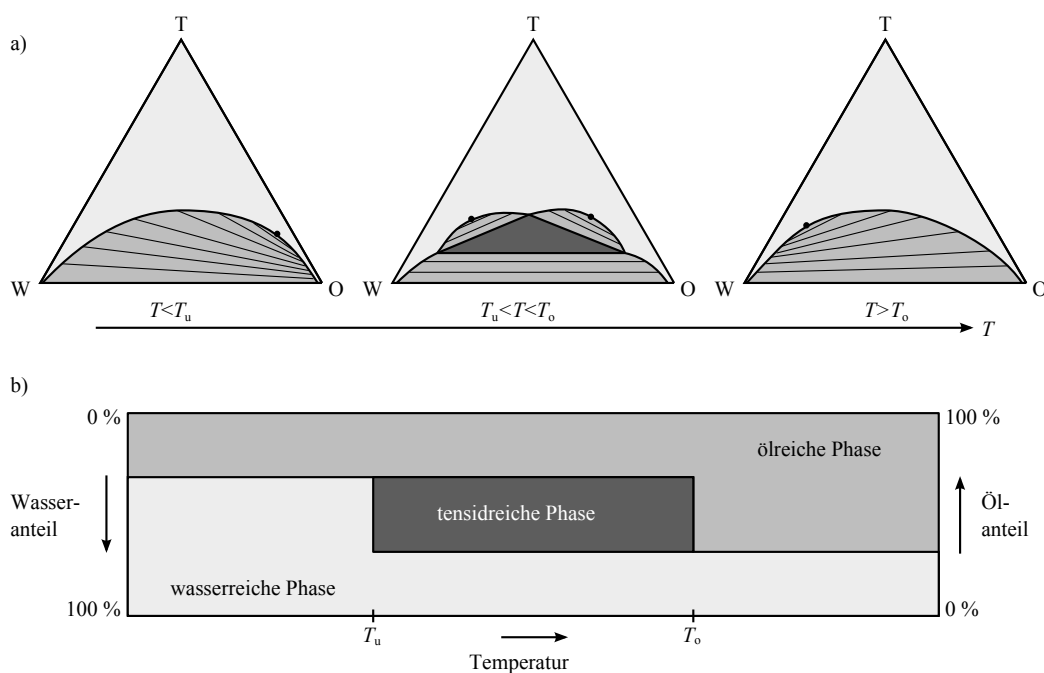


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Phasenverhaltens eines Wasser-Öl-Tensid-Systems in Abhängigkeit von der Temperatur a) im Phasendiagramm und b) als Verhältnis der Phasenvolumina.

der Einteilung nach Winsor dem Typ 3. Bei sehr kleinen Temperaturen innerhalb des Intervalls $T_u < T < T_o$ zerfällt das Gemisch zuerst auf der wasserreichen Seite des Dreieckdiagramms in Wasser und Tensid. Die Ecke des Dreiphasengebiets, die zum Tensid ausgerichtet ist, wandert mit steigender Temperatur in Richtung der ölreichen Seite. Bei Erreichen der Temperatur T_o verschwindet das Dreiphasengebiet wieder und das System geht vom Winsor Typ 3 in den Winsor Typ 2 über. Oberhalb der Temperatur T_o steht demzufolge im zweiphasigen Gebiet eine mizellare ölreiche Phase, die in den inversen Mizellen Wassermoleküle solubilisieren kann, im Gleichgewicht mit einer nahezu reinen Wasserphase. Ein mehr in die Tiefe gehender Überblick über das Phasenverhalten ternärer Systeme ist beispielsweise in Arbeiten von Kahlweit und Strey [82] und Kahlweit et al. [93] gegeben.

Unterschiede in der Mikrostruktur des thermodynamisch stabilen einphasigen Gebiets von Wasser-Öl-Tensid-Systemen hängen im Wesentlichen von der chemischen Struktur des Amphiphils, der Zusammensetzung des Dreikomponentensystems und der Temperatur ab [95]. Ausgehend von mizellaren Lösungen in der wasser- bzw. ölreichen Ecke des Einphasengebiets steigt mit zunehmendem Tensidgehalt die Solubilisierungskapazität der Tensidaggregate. Diese bilden in der Nähe der Wasser-Tensid-Seite des Dreieckdiagramms bei moderaten Tensidgehalten O/W-Mikroemulsionen aus. Im Gebiet neben der Öl-Tensid Seite bilden sich hingegen bevorzugt W/O-Mikroemulsionen. Die Form der Aggregate dieser Mikroemulsionen wird wiederum vom Aufbau des Tensids bestimmt [95]. Mit weiter steigendem Tensidgehalt können unterschiedlichste Überstrukturen bis hin zu Flüssigkristallen entstehen. Der einphasige Bereich mit einem Wasser-zu-Öl-Volumenverhältnis von ungefähr eins oberhalb des zweiphasigen Gebiets ist durch eine bikontinuierliche Struktur gekennzeichnet [96]. In diesen Bereichen liegen Domänen, bestehend aus W/O- und O/W-Mikroemulsionen, nebeneinander, so dass zwischen disperser und kontinuierlicher Phase nicht eindeutig unterschieden werden kann. Der tensidreiche Mittelteil von Systemen, die dem Winsor Typ 3 zugeordnet werden können, besitzt ebenfalls eine bikontinuierliche Struktur. Da diese bikontinuierliche Mikroemulsion durch sehr geringe Grenzflächenspannungen

bei gleichzeitig höchster Solubilisierungskapazität für Wasser und Öl charakterisiert ist, ist dieser Zustand auch für Emulgiervverfahren von Bedeutung.

3.2 Emulgiervverfahren

Mikroemulsionen, die eine definierte Tropfengröße im unteren Nanometerbereich und eine thermodynamische Stabilität aufweisen, sind jedoch außerdem durch einen sehr geringen Dispersphasenanteil sowie durch einen hohen Tensidgehalt gekennzeichnet. Mit Hinblick auf die Nutzung der Dispersphase einer Emulsion als Reaktionsmedium werden zur Verbesserung der Reaktorkapazität große Dispersphasenanteile bei einer gleichzeitigen Verringerung der Tensidkonzentration angestrebt, wobei die Tropfengröße im Nanometerbereich verbleiben soll. Die Realisierung dieser Anforderungen hat zur Folge, dass die Zusammensetzung des Mehrstoffsystems in den thermodynamisch instabilen Zweiphasenbereich des Dreiecksdiagramms übergeht. Um dennoch submikrone Tropfen zu erzeugen, ist es notwendig, zusätzliche Energie in das System einzutragen, so dass kinetisch stabilisierte Emulsionen entstehen. Diese Emulsionen werden in der Literatur als Miniemulsionen [97–99], aber auch als Nanoemulsionen [100–102] bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit werden kinetisch stabilisierte Emulsionen mit einer mittleren Tropfengröße im Bereich $d_d < 1 \mu\text{m}$ als Miniemulsionen benannt. In den folgenden Abschnitten werden unterschiedliche Konzepte vorgestellt, wie kinetisch stabilisierte Miniemulsionen produziert werden können.

3.2.1 Zusammenhang zwischen Gleichgewichtszustand und Emulsionsbildung im Zweiphasengebiet

Wasser-Öl-Tensid-Systeme mit geringem Tensidgehalt zerfallen im thermodynamischen Gleichgewicht entweder in zwei (Winsor Typen 1 und 2) oder in drei Phasen (Winsor Typ 3). Um aus diesen Mehrphasensystemen eine kinetisch stabilisierte Emulsion zu erzeugen, muss dem Flüssigkeitsgemisch Energie zugeführt werden. Das bedeutet, dass das System aus dem Gleichgewicht gebracht wird, indem die Grenzfläche zwischen der wässrigen und der öligen Phase vergrößert wird. Hierdurch wird ein Umlagerungsprozess von Tensidmolekülen ausgelöst, bei dem Moleküle aus den Aggregaten oder Mikroemulsionstropfen in den gelösten Zustand übergehen, um anschließend an der frisch erzeugten Grenzfläche zu adsorbieren.

Bereits 1913 hatte Bancroft [103] die Beobachtung gemacht, dass die Flüssigkeit, in der sich das Amphiphil besser löst, die kontinuierliche Phase der Emulsion ausbildet. Dieser Zusammenhang wird in der Fachliteratur auch als Bancroft-Regel bezeichnet. Das würde heißen, dass ein System, das im Gleichgewicht als Winsor Typ 2 vorliegt, durch den Einsatz von Emulgiertechnik in eine W/O-Emulsion übergeht. Die Anwendbarkeit der Bancroft Regel hat Binks [104] für ein Stoffgemisch, bestehend aus einer wässrigen NaCl-Lösung, Heptan und einem nichtionischen Tensid (Alkylpolyglykoether mit der Struktur C_{12}E_5), untersucht. Der Gleichgewichtszustand dieses Systems, das aus gleichen Volumenanteilen von Wasser und Heptan mit einer Tensidkonzentration größer der kritischen Mizellbildungskonzentration besteht, ändert sich vom Winsor Typ 1 bei $T < 28 \text{ }^\circ\text{C}$ zum Winsor Typ 2 bei $T > 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Im Temperaturbereich zwischen 28 und 30 °C liegt der Winsor Typ 3 vor. Für Konzentrationen kleiner als die kritische Mizellbildungskonzentration liegt das Tensid molekular gelöst bevorzugt in der Ölphase im kompletten Temperaturbereich vor. In Emulgierversuchen wurde beobachtet, dass im gesamten Temperaturbereich für Tensidgehalte, die deutlich unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration liegen, O/W-Emulsionen entstehen, obwohl sich das Tensid im Öl löst. In diesem Fall gibt es einen Widerspruch zwischen

der Bancroft Regel und den experimentellen Befunden. Oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration gehorcht das System der Bancroft Regel. Bezug nehmend auf die Arbeit von Binks [104] schlug Ruckenstein [105] vor, dass durch die Verwendung zweier Parameter die Gültigkeit der Bancroft Regel besser eingeschätzt werden kann. Der erste Parameter gibt die bevorzugte Löslichkeit in einer der beiden Phasen an, während der zweite Parameter die bevorzugte Krümmung der Tensidaggregate beschreibt. Wenn beide Parameter Werte kleiner oder größer als eins annehmen, verhält sich das System gemäß der Bancroft Regel. Ist einer der beiden Werte größer und der andere kleiner als eins, so sagt die Bancroft Regel das falsche Phasenverhalten der Emulsion voraus. Mit diesem Ansatz von Ruckenstein [105] können auch die experimentellen Ergebnisse von Binks [104] erklärt werden.

Das Zusammenwirken des Gleichgewichtszustands und der Emulsionsbildung durch mechanischen Energieeintrag im Zweiphasengebiet bei Variation des Phasenvolumenanteils und die damit verbundenen Morphologieänderungen der Emulsion wurden in Arbeiten von Smith and Lim [106, 107] beschrieben. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen konnten für unterschiedliche Zusammensetzungen im Zweiphasengebiet O/W- als auch W/O-Emulsionen identifiziert werden. Bei kontinuierlicher Veränderung des Zusammensetzungsverhältnisses entlang einer Konode wurde bei einem bestimmten Volumenverhältnis die plötzliche Inversion der beiden Phasen beobachtet [106]. Wird die Zusammensetzung entlang der Konode in entgegengesetzter Richtung verändert, so kommt es bei einem anderen Volumenverhältnis wiederum zur Phaseninversion, so dass die Emulsion in der Ausgangsmorphologie vorliegt. Das bedeutet, die Morphologieänderungen von W/O- zu O/W-Emulsionen bei Variation des Phasenvolumenanteils werden durch ein Hystereseverhalten charakterisiert, wobei das sprunghafte Ereignis der Phasenumkehr mit Hilfe der Katastrophentheorie beschrieben werden kann [108]. Werden die Zusammensetzungen, bei denen es zur Phaseninversion kommt, im gesamten zweiphasigen Gebiet systematisch untersucht, so können Bereiche bestimmt werden, in denen W/O- bzw. O/W-Emulsionen durch den Eintrag mechanischer Energie erzeugt werden können. In Abbildung 3.6 sind Inversionslinien in einem Phasendiagramm schematisch dargestellt. Es lassen sich die Gebiete, in denen W/O- bzw. O/W-Emulsionen entstehen, in der Darstellung eindeutig abgrenzen. Die entstehende Morphologie der Emulsion zwischen den Inversionslinien ist dagegen nicht eindeutig bestimmt. Sie hängt in diesem Zusammensetzungsbereich davon ab, auf welchem Weg dieses Gebiet erreicht wird.

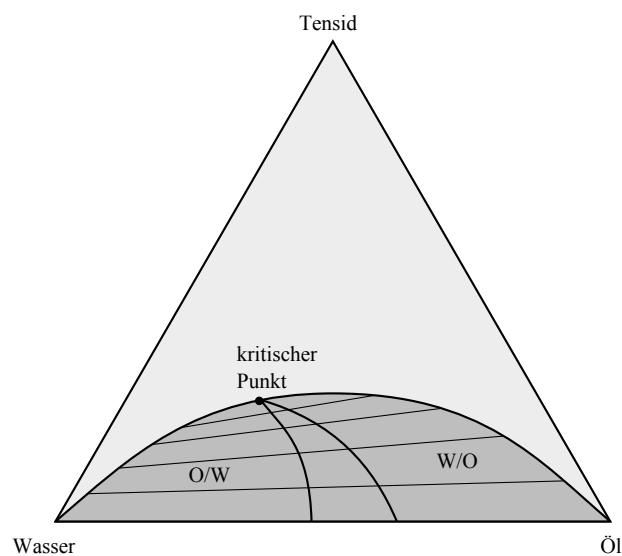


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Emulsionsmorphologie im Dreiecksdiagramm.

Neben der Variation der Phasenvolumenanteile kann die Phaseninversion auch durch die Veränderungen des amphiphilen Verhaltens des Tensids herbeigeführt werden. Die Phasenumkehr ist in diesem Fall durch einen allmählichen Übergang von der einen Morphologie zur der anderen gekennzeichnet [109]. Wie in den vorangegangenen Abschnitten bereits beschrieben wurde, hängt das amphiphile Verhalten von nichtionischen Tensiden von der Temperatur ab. Im Gleichgewichtszustand geht so ein System bei Temperaturanstieg vom Winsor Typ 1 in den Typ 2 über. Hierbei kann in Abhängigkeit vom Systemverhalten die Phasenzusammensetzung vom Winsor Typ 3 durchlaufen werden. Die Temperatur, bei der die Phaseninversion abläuft, wird als Phaseninversionstemperatur bezeichnet. Eine weitere Möglichkeit, die amphiphilen Eigenschaften des Tensids zu verändern, kann durch den Einsatz von Tensidmischungen erfolgen [109]. Durch die Zugabe eines zweiten Tensids, das sich bevorzugt in der entgegengesetzten Phase des bereits in der Emulsion vorhandenen Tensids löst, ist es möglich, den amphiphilen Charakter des Tensidgemisches gezielt zu variieren.

Um ein besseres Verständnis für die Abhängigkeit der Emulsionsmorphologie von der Temperatur sowie der Zusammensetzung eines Tensidgemisches zu erlangen, wurde das Konzept der hydrophilen lipophilen Abweichung (hydrophilic lipophile deviation, HLD) entwickelt [110]. Dieses Konzept sieht vor, dass für einen HLD-Wert von Null eine optimale Formulierung des Wasser-Öl-Tensid-Systems vorliegt. Dieses Optimum in der Zusammensetzung des Wasser-Öl-Tensid-Gemisches wird durch die maximale Solubilisierung von Wasser und Öl in der Mikroemulsionsphase (Winsor Typ 3) und durch sehr geringe Grenzflächenspannungen charakterisiert. Aus thermodynamischer Sicht kann der HLD-Wert auf die Änderung der freien Energie des Transfers von Tensidmolekülen von der einen in die andere Phase bezogen werden [110]. Für nichtionische Tenside in einem System, bestehend aus Wasser und einem Alkan, wurde eine Beziehung zur Berechnung des HLD-Werts abgeleitet, die die Parameter der chemischen Struktur, des organischen Lösungsmittels sowie des Tensids berücksichtigt, aber auch den Einfluss der Temperatur auf das amphiphile Verhalten des Tensids mit einbezieht [111, 112]. In Abbildung 3.7 ist beispielhaft die Ausbildung der Morphologie einer Emulsion in Abhängigkeit von den Phasenanteilen und vom HLD-Wert dargestellt [113]. In dieser Graphik werden sowohl die Phaseninversion, hervorgerufen durch die Änderung des HLD-Werts, als auch die Phaseninversion durch Variation des Phasenvolumenanteils berücksichtigt, wobei für die letztgenannte Phasenumkehr auch das Hystereseverhalten dargestellt ist.

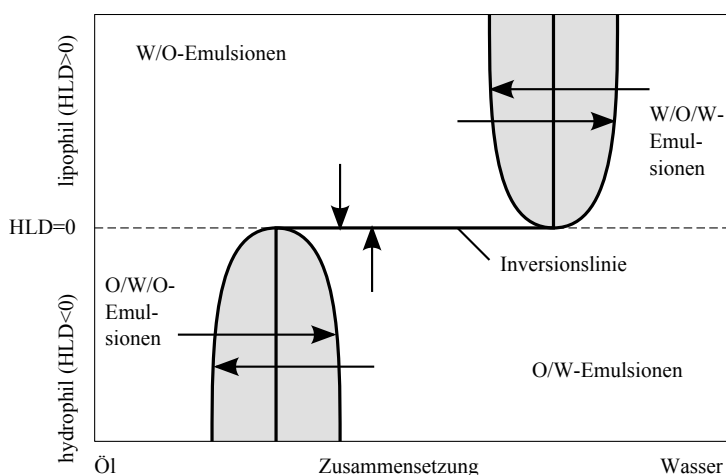


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Emulsionsmorphologie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und des HLD-Werts.

deren Tenside eine Affinität zur wässrigen Phase ($HLD < 0$) bzw. zur Ölphase ($HLD > 0$) aufweisen, sind in der Regel instabil und durch das Auftreten von multiplen Strukturen gekennzeichnet.

Dieser Umstand ist durch Effekte der Grenzflächenkrümmung des eingesetzten Amphiphils zu erklären, die der Vorhersage durch die Bancroft-Regel widersprechen.

3.2.2 Tropfenzerkleinerung durch Energieeintrag

Der klassische Ansatz der Herstellung einer Emulsion mit definierten Eigenschaften ist durch den Eintrag von mechanischer Energie gekennzeichnet. Hierbei werden die Tropfen einer grobdispersen Rohemulsion durch mechanische Spannungen deformiert, die von der Emulgiermaschine durch entsprechende Strömungsbedingungen bereitgestellt werden. Bei Überschreitung einer kritischen Deformation kommt es zum gewünschten Tropfenaufruch [114]. Durch die mechanische Tropfenzerkleinerung wird die Grenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen vergrößert. Um eine hinreichende Stabilisierung der erzeugten Tröpfchen zu gewährleisten, müssen die im System vorhandenen Tensidmoleküle schnell an der Grenzfläche adsorbieren. Das bedeutet, dass für die Herstellung einer feinverteilten Emulsion neben der Auswahl einer geeigneten Emulgiermaschine auch die Wahl eines passenden Tensids von Bedeutung ist.

Der Tropfenaufruch hängt im Wesentlichen von der Energiedichte ab, die durch die Emulgiermaschine in das System eingetragen wird, aber auch von der Verweilzeit in der Dispergierzone [115]. In der Arbeit von Danner [115] sowie in dem Übersichtsbeitrag von Schuchmann [114] wird ein guter Überblick über verschiedene Emulgiervverfahren präsentiert. Für die Herstellung von Miniemulsionen müssen hohe Energiedichten während des Emulgiervprozesses in das System eingebracht werden. Klassische Rotor-Stator-Systeme, die aus koaxial ineinandergreifenden Ringen bestehen, sind für diese Emulgieraufgabe weniger geeignet, da der Leistungseintrag in das Emulsionsvolumen nicht ausreicht. Iqbal und Mitarbeiter [116] haben beispielsweise den Einfluss des Energieeintrags eines Rotor-Stator-Systems (Ultra-Turrax[®] T25) auf die mittlere Tropfengröße einer W/O-Emulsion, bestehend aus 30 Vol.% Wasser, 68 Vol.% Palmöl und aus 2 Vol.% des nichtionischen Tensids Span20, untersucht. Als Ergebnis der Experimente stellte sich heraus, dass mit steigendem Energieeintrag die mittlere Tropfengröße von $d_d \approx 12 \mu\text{m}$ auf $d_d \approx 9 \mu\text{m}$ reduziert werden konnte. Um kleinere Tropfen zu erzeugen, sind höhere Energiedichten notwendig. Diese können beispielsweise durch den Einsatz von Hochdruckhomogenisatoren in das System eingebracht werden. Hierbei wird die Rohemulsion mit einer Hochdruckpumpe auf einen bestimmten Arbeitsdruck verdichtet, um anschließend in einer Homogenisierdüse entspannt zu werden. In Abhängigkeit von der konstruktiven Ausführung der Homogenisierdüse werden Strömungsbedingungen geschaffen, die für die Tropfenzerkleinerung genutzt werden. In einer Arbeit von Tesch et al. [117] wurde der Tropfenaufruch von W/O-Emulsion mit Ölen unterschiedlicher Viskosität untersucht. Als Emulgator wurde das öllösliche Tensid Polyglycerin-Polyricinoleat (PG-PR 90) eingesetzt. Für Homogenisierdüsen, die als einfache Lochblende oder als Gegenstrahl-dispergator ausgeführt sind und Energiedichten zwischen 10^4 und 10^5 kJ/m^3 , können Wassertropfen in ölkontinuierlicher Phase bis in den submikronen Größenbereich zerkleinert werden.

Eine weitere Möglichkeit des Energieeintrags zur Tropfenzerkleinerung ist die Nutzung von Schallenergie. Durch Kavitationseffekte und die damit verbundenen mikroturbulenten Strömungen können ausreichend große deformierende Spannungen auf die zu zerkleinernden Tropfen aufgeprägt werden [118]. Unter Verwendung einer Ultraschallsonde in einer kontinuierlich durchströmten Zelle wurden W/O-Emulsionen mit mittleren Tropfendurchmessern zwischen 0,3 und 0,8 μm mit einem Dispersphasenanteil kleiner 10 Vol.% hergestellt [119]. Die dafür notwendige Energiedichte lag mit 10^5 kJ/m^3 in der Größenordnung von Hochdruckhomogenisatoren.

3.2.3 Tropfenbildung durch Physikalisch-Chemische Prozesse

Neben der Tropfenerzeugung durch den maschinellen Energieeintrag besteht außerdem die Möglichkeit, das chemische Potential der Komponenten der Emulsion für die Tropfenbildung auszunutzen. So kann die Phaseninversion und die damit verbundene Ausbildung der Tropfen in der entgegengesetzten Phase gezielt ausgenutzt werden, um Emulsionen mit definierten Eigenschaften zu produzieren [120]. Durch den Einsatz von Leitfähigkeitsmessungen sowie durch die Bestimmung der Viskosität sind messtechnische Untersuchungen der Phaseninversion möglich [121]. Solange die unpolare organische Flüssigkeit die kontinuierliche Phase darstellt, ist die Leitfähigkeit der Emulsion gleich Null. Bei beginnender Veränderung der Emulsionsmorphologie, das heißt durch die Ausbildung von wasserkontinuierlichen Bereichen, wird eine Leitfähigkeit größer Null detektiert. Mit Hilfe von Viskositätsmessungen können Rückschlüsse auf die Größe und die Struktur der vorhandenen Tropfen gezogen werden. Eine Verkleinerung der Tropfen sowie die Erhöhung des Dispersphasenanteils ist mit der Vergrößerung der Viskosität verbunden. Im Falle der allmählichen Phaseninversion, bei der die Emulsion den Zustand der optimalen Formulierung ($HLD = 0$) durchläuft, treten zwei gegensätzliche Phänomene auf. Zum einen wird aufgrund der sehr geringen Grenzflächenspannung der Tropfenbruch und die damit verbundene Verkleinerung der mittleren Tropfengröße gefördert. Zum anderen wird die Stabilität des Tropfenkollektivs nahe der optimalen Formulierung stark herabgesetzt, wodurch Tropfenkoaleszenz hervorgerufen wird, die eine Vergrößerung des mittleren Tropfendurchmessers zur Folge hat. In einer experimentellen Arbeit haben Allouche et al. [121] gezeigt, dass bereits vor Erreichen der optimalen Formulierung bei Variation der Temperatur ein Maximum der Viskosität auftritt, das auf ein Minimum der Tropfengröße hindeutet. Erst im Zustand der optimalen Formulierung wirkt sich der destabilisierende Effekt nachteilig auf die Bildung einer feinverteilten Emulsion aus.

In einer Vielzahl von Arbeiten wird die Herstellung feinverteilter O/W-Emulsionen durch den Einsatz der Phaseninversion beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass durch einfaches Rühren von Wasser-Öl-Tensid-Systemen mit moderaten Tensidkonzentrationen (~ 5 Gew.%) Emulsionen mit Tropfengrößen in der Größenordnung von 100 nm und kleiner durch Variation der Temperatur [97, 122, 123], durch Dosierstrategien einzelner Komponenten [100, 124, 125] und durch gezielte Manipulation des amphiphilen Charakters des Tensidgemisches [126] hergestellt werden können. Für die Ausbildung von nanoskaligen Tropfen ist das Durchlaufen der bikontinuierlichen Mikroemulsionsstruktur während der Phaseninversion notwendig [127, 128]. Aus der bikontinuierlichen Struktur der Mikroemulsionsphase wird mit zunehmender Hydrophilität Öl abgestoßen, wodurch nanoskalige Tropfen entstehen.

In Hinblick auf die Nutzung von Emulsionstropfen als Medium für feststoffbildende Reaktionen werden jedoch ölkontinuierliche Emulsionen verwendet. Vergleichsweise wenig Arbeiten, die die Herstellung von W/O-Emulsionen durch Ausnutzung der Phaseninversion beschreiben, sind in der Literatur zu finden [129]. Es ist dennoch durch den Einsatz von Tensidgemischen sowie durch eine angepasste Dosierstrategie möglich, nanoskalige Wassertropfen in einer kontinuierlichen Ölphase zu erzeugen. In Arbeiten von Porras et al. [130, 131] wird beschrieben, dass für ein Stoffsystem, bestehend aus Wasser, n-Decan sowie einem Tensidgemisch aus unterschiedlichen Typen der nichtionischen Tenside Span und Tween, submikrone W/O-Emulsionen erzeugt werden können. Durch Zugabe der wässrigen Phase in die äquilibrierte n-Decan/Tensidmischung bildeten sich Tropfen mit einer mittlere Größe im Bereich zwischen 30 und 120 nm aus, wobei der Tensidgehalt ca. 10 Gew.% betragen hat.

3.3 Stoffsystem und Emulgierverfahren für die Ein-Emulsionsmethode

Für die emulsionsgestützte Synthese nanoskaliger Zinkoxidpartikel werden an die eingesetzte Miniemulsion folgende Anforderungen gestellt. Der Dispersphasenanteil sollte deutlich größer sein als bei thermodynamisch stabilen Mikroemulsionen. Gleichzeitig wird gefordert, dass der Tensidanteil im System auf ein Maß $\gamma < 10$ Gew.% reduziert wird. Um dennoch eine Miniemulsion zu erzeugen, muss eine mittlere Tropfengröße im submikronen Bereich realisiert werden, wobei durch die Prozessführung des Emulgierverfahrens die Tropfengröße als Parameter der emulsionsgestützten Fällung variabel gestaltet werden muss. Da bei der Ein-Emulsionsmethode die Tropfenkoaleszenz für die Reaktionsführung ein unerwünschter Nebeneffekt ist, sollte die angestrebte Miniemulsion für die Prozesszeit eine hohe Stabilität aufweisen. Weiterhin sollten die für die Feststoffsynthese notwendigen Reaktanten die Emulsionsstabilität nicht oder nur in geringem Maße herabsetzen. Im Temperaturfenster für die chemische Reaktion zwischen Raumtemperatur und 80-90 °C muss die Miniemulsion als W/O-System vorliegen. Es dürfen weder eine Phaseninversion noch eine Destabilisierung der Emulsion während des Partikelbildungsprozesses auftreten. Zur Identifizierung eines Stoffsystems sowie eines Emulgierverfahrens, die eine Emulsion mit den aufgeführten Eigenschaften liefern, wird auf die in diesem Kapitel erarbeiteten Erkenntnisse zurückgegriffen und durch eigene experimentelle Untersuchungen ergänzt.

3.3.1 Emulsionscharakterisierung

Um unterschiedliche Stoffsysteme und Emulgierverfahren bewerten zu können, ist ein geeignetes Messverfahren notwendig, das die gewünschten Emulsionseigenschaften charakterisiert. In diesem Zusammenhang ist die mittlere Tropfengröße bzw. die Tropfengrößenverteilung der Emulsion eine wichtige Eigenschaft, die zudem messtechnisch durch etablierte Verfahren erfasst werden kann. Ein Ansatz, Tropfengrößenverteilungen zu bestimmen, ist die Methode der dynamisch optischen Rückreflektionsmessung [132]. Bei diesem Messverfahren tastet ein rotierender Laserstrahl mit einem Fokuspunkt, der wenige Mikrometer von der Lichtquelle entfernt liegt, die vorbei strömende Emulsion ab. Auf diese Weise kann direkt im System eine Sehnenlängenverteilung der Emulsion bestimmt werden. Ein weiteres Inline-Verfahren zur Bestimmung von Tropfendurchmessern ist die sogenannte Endoskoptechnik, bei der durch den Einsatz des Endoskops Bild- bzw. Videoaufnahmen der Tropfen erzeugt werden, aus denen mit Hilfe automatisierter Bildauswertelgorithmen die gewünschten Tropfengrößenverteilungen extrahiert werden können [133]. Das Auflösungsvermögen beider Methoden reicht jedoch nur in den Mikrometerbereich, wodurch diese Messtechniken zur Charakterisierung von Miniemulsionen mit submikronen Tropfendurchmessern ungeeignet sind. Ein weiterer Ansatz zur Bestimmung der Tropfengrößenverteilung von Emulsionen ist die Nutzung der Laserbeugung. Mit dieser Methode wird anhand von Beugungsmustern der Einzeltropfen auf die Verteilung der Tropfenpopulation rückgeschlossen. Da bei diesem Verfahren Mehrfachstreuung in optisch dichten Emulsionen mit hohen Dispersphasenanteilen das Messergebnis verfälschen kann, werden Emulsionen häufig in verdünnter Form mit dieser Messtechnik charakterisiert [134]. Ein Messverfahren, das Partikelgrößen bis in den unteren Nanometerbereich bestimmen kann, ist die Methode der dynamischen Lichtstreuung. Bei diesem Messprinzip wird die Variation des Streulichtsignals, die durch die Brownsche Molekularbewegung der kolloidal-dispersen Tröpfchen hervorgerufen wird, mathematisch ausgewertet [135]. Mit Hilfe der Einstein-Gleichung lässt sich aus dem gemessenen Signal der hydrodynamische Durchmesser der Emulsionstropfen ableiten. Diese Messmethode ist auch für die Charakterisierung von Systemen mit hohem Dispersphasenanteil einsetzbar. Da die dynamische Lichtstreuung die beste Eignung für die Bestimmung der Tropfengrößenverteilung von Miniemulsionen aufweist, wurde dieses Messprinzip im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die

Emulsionscharakterisierung herangezogen. Bei dem eingesetzten Gerät handelt es sich um den Particle Size Analyzer LB-500 von Horiba, der durch den Einsatz einer Laserquelle mit einer Wellenlänge von 650 nm einen Partikelgrößenbereich von 3 bis 6000 nm abdeckt. Um die Stabilität der Emulsion festzustellen, werden die Tropfengrößenverteilungen der getesteten Emulsionen zeitlich aufgelöst gemessen. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, eine Verschiebung der Größenverteilung in Richtung größerer Tropfen zu beobachten, die wiederum durch Tropfenkoaleszenzvorgänge hervorgerufen wird.

3.3.2 Materialien und Methoden der Emulsionsherstellung

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, ist es für die Emulsionsherstellung von Vorteil, wenn das Stoffsystem und das Emulgiervverfahren aufeinander abgestimmt sind. Aus diesem Grund wurden nicht nur die Erkenntnisse der Untersuchungen zu Emulgiermaschinen berücksichtigt, sondern auch auf die Besonderheiten des chemisch-physikalischen Verhaltens von Wasser-Öl-Tensid-Systemen zurückgegriffen. Hinsichtlich der Übertragung der emulsionsgestützten Fällung auf die Produktion im industriellen Maßstab ist ein möglichst einfaches und robustes Emulgiervverfahren wünschenswert, mit dem reproduzierbar Miniemulsionen mit definierten Eigenschaften produziert werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich bei der Auswahl der organischen Phase sowie des Tensids für die Herstellung der Miniemulsion an den Ergebnissen der Publikationen von Porras et al. [130, 131] orientiert, in denen n-Decan als kontinuierliche Phase der W/O-Emulsionen genutzt wurde. Ein weiterer Grund, der für den Einsatz von n-Decan als organische Komponente der Emulsion spricht, ist durch die Möglichkeit der thermischen Trennung der beiden Emulsionsphasen nach Beendigung der Partikelsynthese gegeben [26]. Da die Dampfdruckkurve von n-Decan unterhalb der des Wassers liegt, kann durch Vakuumdestillation die wässrige Phase vom System abgetrennt werden, so dass die synthetisierten Partikel dispergiert im n-Decan vorliegen. Das in dieser Arbeit für die Herstellung der Miniemulsionen genutzte n-Decan wurde von Merck beschafft und hatte eine Reinheit von 94 %. Als Tropfenphase wurde bidestilliertes Wasser eingesetzt. Neben der Festlegung der organischen und der dispersen Phase sind insbesondere die Wahl des Tensids bzw. Tensidgemisches, die Tensidmenge sowie die Methode der Tropfenzerkleinerung für die Herstellung einer Miniemulsion von großer Bedeutung. In Anlehnung an die Arbeiten von Porras und Mitarbeitern [130, 131] wurden die Tenside Tween20, Tween80, Tween85, Span20 und Span80, die ebenfalls von Merck stammen, getestet. Für die Emulsionscharakterisierung wurden Emulsionen mit einer Gesamtmasse von 250 g hergestellt. Zur Prüfung des Tropfenbildungsprozesses, bei dem die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Stoffsystems ausgenutzt werden, wurde sich an die Vorgaben in den Arbeiten von Porras [130, 131] gehalten. Hierbei wurde zuerst das Tensid bzw. Tensidgemisch in der organischen Phase vollständig gelöst. Anschließend wurde die wässrige Phase dem System zugeführt. Da in diesem Fall kein großer zusätzlicher mechanischer Energieeintrag notwendig ist, konnte der Tropfenaufbruch durch den Einsatz eines Magnetrührers im Becherglas erzielt werden. Zusätzlich wurden zwei Emulgiermaschinen getestet, die durch mechanischen Energieeintrag feindisperse Miniemulsionen erzeugen. Die Rohemulsionen wurden in diesem Fall analog zum ersten Verfahren zusammengestellt, d.h. die wässrige Phase wurde in die n-Decan-Tensid-Lösung gegeben. Im Anschluss daran wurde der mechanische Energieeintrag realisiert. Zum einen wurde das Rotor-Stator-System Ultra Turrax T 25 von Iker als Emulgierwerkzeug verwendet, zum anderen wurde der Hochdruckhomogenisator Microfluidizer M-110EH-30 von Microfluidics getestet. Für den Tropfenaufbruch wurden hierbei zwei unterschiedliche Geometrien in den Interaktionskammern in Reihe geschaltet eingesetzt. In der ersten Kammer, deren Kanalgeometrie die Form eines Y aufweist, prallen im Mikrokanal mit einem Durchmesser von 75 μm zwei Teilströme aufeinander, wodurch ein sehr hoher Energieeintrag gewährleistet wird. In der zweiten Kammer mit der Kanalgeometrie in Z-Form und einem Kanaldurchmesser von

200 μm werden aufgrund der größeren Abmaße im Vergleich zur ersten Kammer kleinere Energiedichten in die Emulsion eingetragen. Im nachfolgenden Abschnitt werden die experimentellen Befunde dieser Studie präsentiert und diskutiert.

3.3.3 Ergebnisse und Diskussion

In einer Reihe von Vorversuchen wurden die Tensidgemische, wie sie in den Arbeiten von Porras und Mitarbeitern [130, 131] untersucht wurden, mit unterschiedlichen Emulgierverfahren getestet [136]. Das von Porras vorgeschlagene Verfahren basiert darauf, dass sich zu Beginn der kontinuierlichen Zugabe der wässrigen Lösung in die gerührte organische Phase, die aus n-Decan und dem Tensidgemisch besteht, eine Mikroemulsionsphase ausbildet. Durch die Wasserzugabe tritt das Stoffgemisch vom einphasigen in den zweiphasigen Bereich über, wodurch die gequollenen inversen Mizellen zu submikronen Miniemulsionstropfen anwachsen. Je größer der Bereich der einphasigen Mikroemulsion im Phasendiagramm ist, desto mehr Wasser kann in der Tensidlösung solubilisiert werden. Da sich dieser Effekt positiv auf das Emulgierergebnis in den Arbeiten von Porras ausgewirkt hat, wurde die Zusammensetzung des Tensidgemisches derart angepasst, dass maximale Wassermengen in die Mikroemulsion eingebracht werden können. Die berechneten HLB-Werte der untersuchten Tensidgemische lagen in einem Bereich zwischen 9,7 und 11,8. Damit weisen die Tensidgemische einen tendenziell stärkeren hydrophilen Charakter auf. Gemäß der Bancroft-Regel sollten diese Tenside bevorzugt Öl-in-Wasser-Emulsionen ausbilden. In den eigenen experimentellen Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, dass durch das von Porras et al. vorgeschlagene Verfahren W/O-Miniemulsionen mit mittleren Tropfengrößen um 250 nm erzeugt werden konnten, diese jedoch eine unzureichende kinetische Stabilität aufwiesen. Zudem mussten Tensidgehalte von $\gamma > 10$ Gew.% eingesetzt werden, um in den gewünschten Tropfengrößenbereich vorzudringen. Probleme mit der Phaseninversion von W/O zu O/W oder umgekehrt wurden nicht beobachtet. Als deutlich effektiveres Mittel erwies sich der Einsatz von Emulgiermaschinen. Bereits durch die Nutzung des Ultra Turrax mit einer Drehzahl von 17.500 Umdrehungen/min bei einer Einsatzzeit von einer Minute konnten feinverteilte Miniemulsionen mit hoher kinetischer Stabilität aus den Stoffsystemen, bestehend aus Wasser, n-Decan und den untersuchten Tensidgemischen, erzeugt werden. Die mit dem Rotor-Stator-System hergestellten Emulsionen wurden zusätzlich im Microfluidizer mit der Zielstellung, eine zusätzliche Einflussnahme auf die Tropfengröße sowie die Tropfenstabilität zu erhalten, weiterverarbeitet. Hierbei wurden der Druck sowie die Anzahl der Durchläufe als Parameter variiert. Es konnte festgestellt werden, dass eine größere Anzahl als drei Durchläufe durch die Interaktionskammern bei allen untersuchten Drücken keine wesentliche Verbesserung der Emulsionseigenschaften mit sich brachte. Eine Steigerung des Systemdrucks offenbarte nur eine leichte Verringerung der mittleren Tropfengröße. Zusammenfassend kann konstatiert werden, dass im Vergleich zur Voremulgierung mit dem Ultra Turrax durch den Einsatz des Microfluidizers keine deutlichen Vorteile im Emulgierprozess gegeben waren, die den apparativen Mehraufwand rechtfertigten. Folglich wurde das Rotor-Stator-System Ultra Turrax T 25 für die Herstellung der Emulsionen genutzt.

Neben den Tensidgemischen wurden auch Einzeltenside für die Emulsionsherstellung getestet. Die hierbei berücksichtigten Tensidtypen waren das Tensid Span20, das auch in den Tensidgemischen eingesetzt wurde, sowie das Tensid Tween85. Das Tensid Span20 hat mit einem HLB-Wert von 8,6 einen deutlich stärker ausgeprägten lipophilen Charakter im Vergleich zu den Tensidgemischen. Im Gegensatz dazu liegt der HLB-Wert von Tween85 mit 11,0 im Größenbereich der Tensidgemische. Auch mit beiden Einzeltensiden konnten ausreichend stabile Miniemulsionen im submikronen Größenbereich erzeugt werden. Werden Emulgiermaschinen für den Tropfenauflauf herangezogen, so sind die Synergieeffekte, die durch den Einsatz eines Tensidgemisches hervorgerufen werden, für das Emulgierergebnis von untergeordneter Bedeutung. Es ist vielmehr darauf zu achten, dass die Tensidmoleküle ausreichend schnell an die frische Grenzflä-

che transportiert werden, um die gewünschte Tropfenstabilisierung zu gewährleisten. Um insbesondere die Gefahr einer Phaseninversion zu vermeiden, wurde das Tensid Span20 als Emulgator für die Herstellung der Miniemulsionen, die als Reaktionsmedium für die Partikelsynthese dienen sollen, eingesetzt. In der nachfolgenden Studie wird gezeigt, inwiefern durch Zusammensetzungsänderungen der Emulsionskomponenten auf die Tropfengröße und die Emulsionsstabilität Einfluss genommen werden kann.

Die hier untersuchten Emulsionen wurden wie oben beschrieben angefertigt. Als Emulgierwerkzeug wurde das Rotor-Stator-System Ultra Turrax T 25 bei einer Drehzahl von 17.500 Umdrehungen/min für eine Minute eingesetzt. In Abbildung 3.8 ist die Abhängigkeit der mittleren Tropfengröße von der Emulsionszusammensetzung dargestellt. In der Abbildung 3.9 sind ex-

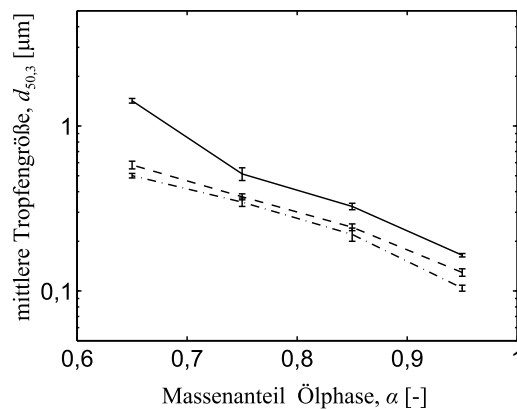


Abbildung 3.8: Gemittelter Medianwert der Tropfengrößenvolumenverteilungen $d_{50,3}$ in Abhängigkeit vom Massenanteil der Ölphase α für Tensidmassenanteile $\gamma = 0,01$ (durchgezogene Linie), $\gamma = 0,03$ (gestrichelte Linie) und $\gamma = 0,05$ (Strich-Punkt-Linie).

emplarisch die Tropfengrößenverteilungen einzelner Dispersphasenanteile für den konstanten Tensidmassenanteil von $\gamma = 0,03$ aufgezeigt. Die gemessenen Größenverteilungen entstammen Emulsionsproben, die nach Beendigung des Emulgiervorgangs im zeitlichen Abstand von ca. 5 Minuten gezogen und sofort mit dem LB-500 von Horiba vermessen wurden. In Abbildung 3.8 zeigt sich, dass im Vergleich zur Änderung des Tensidgehalts durch die Variation des Dispersphasenanteils eine größere Einflussnahme auf die mittlere Tropfengröße möglich ist. Bei sehr kleinen Dispersphasenanteilen ($\alpha = 0,95$) können auch bei Tensidanteilen von $\gamma = 0,01$ Tropfengrößen mit einem Median von ca. 200 nm erzeugt werden. Eine stete Vergrößerung des Dispersphasenanteils führt auch zu einer Vergrößerung der Tropfengröße. Insbesondere bei kleinen Tensidgehalten verlieren die Emulsionen an Stabilität, wie es in Abbildung 3.9 d) durch das Auftreten einer bimodalen Verteilung gezeigt ist. Um Miniemulsionen mit den geforderten großen Dispersphasenanteilen und mit für den Prozess ausreichender Stabilität herstellen zu können, sind Tensidmassenanteile von $\gamma = 0,05$ erforderlich. Damit können Emulsionen mit einem Medianwert von ca. 500 nm generiert werden.

3.4 Schlussfolgerungen

Um aus den Komponenten Wasser, Öl und Tensid eine Emulsion mit definierten Eigenschaften zu erzeugen, ist eine genaue Kenntnis über den Zusammenhang zwischen dem thermodynamischen Gleichgewicht des Wasser-Öl-Tensid-Systems und dem kinetisch kontrollierten Tropfenaufbruch-

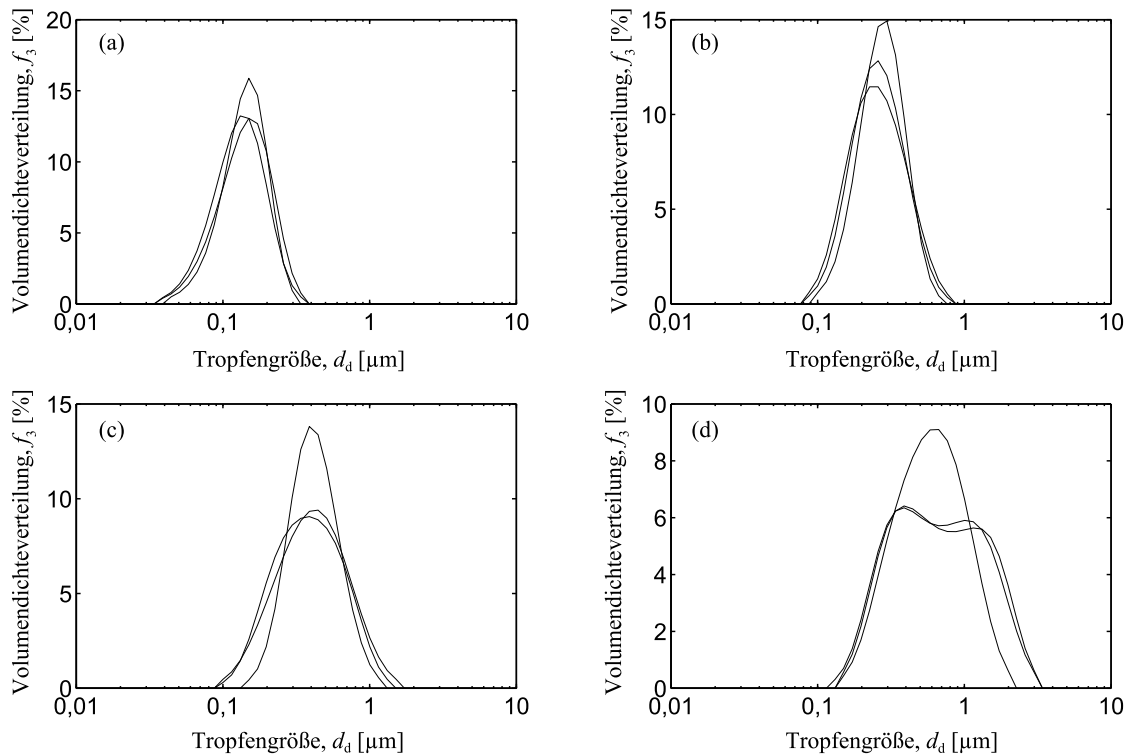


Abbildung 3.9: Gemessene Tropfengrößenverteilungen für einen konstanten Tensidanteil von $\gamma = 0,03$ für die Massenanteile der Ölphase: (a) $\alpha = 0,95$, (b) $\alpha = 0,85$, (c) $\alpha = 0,75$ und (d) $\alpha = 0,65$.

prozess notwendig. Für die Beschreibung des Gleichgewichtsfalls sind in der Literatur eine Reihe von unterschiedlichen Ansätzen zu finden, die auch im Rahmen dieses Kapitels präsentiert wurden. Tropfenaufbruchprozesse durch mechanischen Energieeintrag sind ebenfalls Stand der Technik und in der einschlägigen Literatur gut dokumentiert. Das Zusammenwirken von Stoffsystem und Tropfenerzeugung ist jedoch nur Gegenstand bei einer geringen Anzahl von wissenschaftlichen Arbeiten. So bestehen Konzepte, die in Abhängigkeit von der Systemzusammensetzung vorhersagen, ob eine W/O- oder O/W-Emulsion entsteht. Prädiktive Ansätze, die die Tropfengröße sowie die Emulsionsstabilität angeben, stehen nicht zur Verfügung. Aus diesem Grund sind für die Identifizierung der Miniemulsion, die im Partikelbildungsprozess eingesetzt werden soll, Erfahrungen aus der Literatur sowie eigene experimentelle Untersuchungen notwendig gewesen.

Neben klassischen Emulgierv Verfahren wie Rotor-Stator-Systemen und der Hochdruckhomogenisierung sind in der Literatur Ansätze zu finden, bei denen die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Wasser-Öl-Tensid-Systems gezielt ausgenutzt werden. Hierbei ist es für das Emulgiresultat von Vorteil, wenn während des Tropfenbildungsprozesses eine Phase höchster Solubilisierungskapazität durchschritten wird. Auf Basis der Arbeiten von Porras et al. [130, 131] wurde ein Stoffsystem, das ein Tensidgemisch beinhaltet, getestet, für das unterschiedliche Emulgierv Verfahren eingesetzt wurden. Hierbei zeigte sich, dass durch die alleinige Nutzung der chemisch-physikalischen Eigenschaften keine ausreichende kinetische Stabilisierung der Emulsion erzielt werden kann. Für den notwendigen mechanischen Energieeintrag erwies sich das untersuchte Rotor-Stator-System Ultra Turrax T 25 als ausreichend. Eine zusätzliche Emulgierung im Hochdruckhomogenisator stellte sich als nicht notwendig heraus. Neben den von Porras vorgeschlagenen Tensidgemischen, die auf ein hohes Solubilisierungsvermögen von Wasser in der organischen Tensidlösung hinzielen, erwiesen sich die untersuchten Einzeltenside als gleichwertiger Ersatz.

Aber auch die Einzeltenside waren in ihrer chemischen Struktur derart aufgebaut, dass die lipophilen und hydrophilen Anteile sich nahezu die Waage hielten. Wie in den eigenen Experimenten gezeigt wurde, konnten durch den Einsatz des Emulgators Span20 feinverteilte Miniemulsionen mit hohem Dispersphasenanteil, kleinem Tensidgehalt und einer für den Partikelbildungsprozess ausreichenden Stabilität hergestellt werden. Grundsätzlich ist festzustellen, dass für ein gutes Emulgierergebnis nicht nur die Entscheidung für die Emulgiermaschine sondern insbesondere auch die Wahl des Tensids bzw. Tensidgemisches ausschlaggebend sind.

Kapitel 4

Untersuchung des Stofftransports über die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche

Wie in der theoretischen Studie in Kapitel 2 gezeigt wurde, ist die Kinetik des Stofftransports von einem der Reaktionspartner über die Grenzfläche für die Fällung von Nanopartikeln mit der Ein-Emulsionsmethode ein sehr wichtiger Prozessschritt. Daher sind Untersuchungen des Stofftransports der Base TEA über die n-Decan-Wasser-Grenzfläche für die Analyse der Ein-Emulsionsmethode am Beispiel der Fällung von Zinkoxid ein wichtiger Aspekt. Die direkte Messung der Konzentrationsänderung von TEA in der Emulsion während des Prozesses ist nur mit sehr großem Aufwand zu realisieren. Da der Stoffübertritt von TEA von der unpolaren- in die wässrige Phase Vorgänge an der Grenzfläche einschließt, können diese Effekte für die Analyse des Transportmechanismus ausgenutzt werden. Die hierbei messtechnisch erfassbare Größe ist die Grenzflächenspannung. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen des Stofftransports am Einzeltropfen durchgeführt, der sich sehr gut für dynamische Grenzflächenspannungsmessungen eignet, jedoch mehrere Größenordnungen größer ist als die Emulsionstropfen im Prozess. Mit Hilfe einer modellgestützten Auswertung der experimentellen Daten kann der Stoffübertritt des TEAs über die Grenzfläche sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt werden. Die Analyse dieser experimentellen Daten wurde außerdem in [137] publiziert.

4.1 Stofftransportuntersuchungen in Flüssig-Flüssig-Systemen

Stofftransportvorgänge von gelösten Substanzen spielen nicht nur bei der Fällung von Nanopartikeln in Emulsionen eine wichtige Rolle. Auch in einer Reihe anderer Prozesse wie beispielsweise in der Flüssig-Flüssig-Extraktion [55, 138, 139], bei der Erdölgewinnung [140–142] sowie bei Emulgiervorgängen [143] ist der Stofftransport über die Grenzfläche von großer Bedeutung. Um ein verbessertes Verständnis der Transportmechanismen und der damit verbundenen Kinetik zu erlangen, sind geeignete experimentelle Untersuchungen notwendig, die mit Hilfe physikalisch-chemischer Modelle ausgewertet werden können. Auf diese Weise ist es möglich, realistische Ansätze für die Beschreibung des eigentlichen Prozesses zu generieren, mit deren Hilfe eine Optimierung der Prozessführung erzielt werden kann.

Eine etablierte Herangehensweise zur Untersuchung von Transportvorgängen in Flüssig-Flüssig-Systemen ist die modellgestützte Analyse von dynamischen Grenzflächenspannungsmessungen. In der Literatur ist eine Vielzahl von Arbeiten zu finden, die die Untersuchung des

Adsorptionsverhaltens von Tensiden an Luft-Flüssig-Grenzflächen zum Inhalt haben [144–153]. Im Gegensatz dazu sind nur wenige Arbeiten bekannt, in denen der Stofftransport von Amphiphilen über die Grenzfläche beschrieben wird [154–158]. Eins der ersten Modelle, das sowohl Diffusions- als auch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge während des Transports über die Grenzfläche berücksichtigt, wurde von England und Berg [154] entwickelt. Durch den Vergleich von experimentellen Daten mit analytischen Lösungen ihres Modells konnten die Autoren die Desorption als limitierenden Transportschritt beim Übergang von der Öl- in die Wasserphase identifizieren. Fainerman und Mitarbeiter [155] untersuchten die Adsorptionskinetik eines nichtionischen Tensids vom Tritontyp an der Wasser-Nonan-Grenzfläche. Sie beobachteten eine gute Übereinstimmung der gemessenen Grenzflächenspannungen im Vergleich zu einem diffusionskontrollierten Modellansatz für lange Adsorptionszeiten. Für kurze Adsorptionszeiten wurde jedoch ein schnelleres Absinken der Grenzflächenspannung gemessen als durch das diffusionskontrollierte Modell vorhergesagt wurde. Dieser Umstand wird von den Autoren durch Umorientierungsprozesse der Tensidmoleküle bei kleinen Grenzflächenbeladungen erklärt. Ferrari, Liggieri und Mitarbeiter haben in einer zweiteiligen Veröffentlichung eine Studie der Adsorptionskinetik von Alkylphosphinoxiden an der Wasser-Hexan-Grenzfläche präsentiert [156, 157]. Die Autoren beschreiben experimentell gemessene Minima im zeitlichen Verlauf der Grenzflächenspannungen mit einem diffusionskontrollierten Modellansatz, der den Stofftransport zwischen zwei finiten Phasen einschließt. In ihrer Analyse haben die Autoren eine Reihe von Parametern, wie beispielsweise das Volumenverhältnis der beiden flüssigen Phasen, den Verteilungskoeffizienten des Amphiphils zwischen beiden Phasen, aber auch thermodynamische Parameter der Grenzfläche als wichtige Einflussgrößen identifizieren können, um den Transportvorgang über die Grenzfläche zu charakterisieren. Zusätzlich konnten Diffusionskoeffizienten als Anpassungsparameter aus der modellgestützten Analyse gewonnen werden. Prpich et al. [158] haben in ihrer Arbeit die Adsorptionskinetik von n-Alkoholen aus der Gas- und Flüssigphase an der Gas-Flüssig-Grenzfläche untersucht. Für die modellgestützte Auswertung der gemessenen dynamischen Grenzflächenspannungen wurde ein adsorptionskinetikkontrolliertes Modell vom Langmuirtyp herangezogen. Adsorptionsratenkonstanten konnten durch die Parameteranpassung der theoretischen Grenzflächenspannungsverläufe an die gemessenen Daten abgeschätzt werden.

Im dissoziierten Zustand weisen TEA-Moleküle einen amphiphilen Charakter auf. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass sich TEA-Moleküle beim Übergang von einer flüssigen Phase in eine andere flüssige Phase ähnlich wie Tensidmoleküle verhalten. Das bedeutet, dass neben Transportvorgängen im Bulk der Flüssigkeit auch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge an der Grenzfläche den Stoffübergang beeinflussen. Folglich können für die Analyse des Transportschritts über die Grenzfläche die Modelle und Untersuchungsmethoden für Tenside herangezogen werden. Aus den zitierten Arbeiten ist zu entnehmen, dass sich bereits der Stofftransport einer einzigen Spezies über die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche als ein komplexer Prozess darstellt. Daher wird im vorliegenden Kapitel der Stoffübergang des TEAs für den vereinfachten Fall an der sauberen, nicht mit Tensidmolekülen bedeckten Grenzfläche untersucht. Hierfür wird anhand von Messungen am hängenden Tropfen die zeitliche Änderung der Grenzflächenspannung bestimmt. Aus den gewonnenen Daten können durch den Vergleich mit berechneten Werten, die von einem mathematischen Modell stammen, das die Bedingungen der Versuchsumgebung hinreichend genau abbildet, die vorherrschenden Transportbedingungen beim Stoffübertritt an der Grenzfläche aufgedeckt werden. Neben der dynamischen Betrachtung ist zusätzlich auch eine genaue Kenntnis des Gleichgewichtszustands von TEA an der Wasser-n-Decan-Grenzfläche notwendig. Hierbei gilt besonderes Interesse der Verteilung von TEA in der Wasser- und n-Decanphase. Zur messtechnischen Bestimmung dieses Verteilungskoeffizienten kann das basische Reaktionsvermögen des TEAs ausgenutzt werden. Folglich kann durch die Messung des pH-Werts die TEA-Konzentration in beiden Phasen bestimmt werden. Des Weiteren ist das Gleichgewichtsverhältnis zwischen gelöstem TEA in beiden flüssigen Phasen sowie der adsorbierten

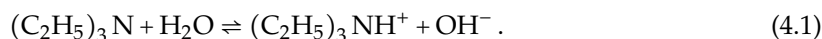
Menge an der Grenzfläche für die Auswertung der dynamischen Grenzflächenspannungswerte von Bedeutung. Die in dieser Analyse gewonnenen Erkenntnisse können wiederum genutzt werden, um den Stoffübergang bei der Ein-Emulsionsmethode besser einordnen zu können.

4.2 Theoretische Grundlagen der Stofftransportanalyse

4.2.1 Verteilungskoeffizient

Die Kenntnis über das Lösungsverhalten einer Komponente in einem System, das aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten besteht, ist für die Betrachtung des Stofftransportprozesses über die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche von großer Bedeutung. Einen umfassenden Überblick über die Verwendung von theoretischen Modellen zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten wurde von Leo et al. [159] gegeben. Pradines und Mitarbeiter [160] präsentieren ein Modellierungskonzept für die Verteilung gelöster Substanzen, das für die Bestimmung der Verteilung von TEA zwischen Wasser und n-Decan in dieser Arbeit herangezogen wurde. Die zugehörigen Modellgleichungen werden in zusammengefasster Form in diesem Unterkapitel dargeboten. Für eine detaillierte Ableitung der Modellgleichungen wird auf die Arbeit von Pradines et al. [160] verwiesen.

Im Kontakt mit Wasser reagiert TEA basisch. Das Dissoziationsverhalten kann durch das folgende Schema beschrieben werden:



Die Dissoziationskonstante von TEA in wässrigen Lösungen entspricht der Basenkonstante $K_{b,w}$, die streng genommen als das Verhältnis aus den Aktivitäten des Produkts zu denen der Edukte gebildet wird. Da im Rahmen dieser Untersuchungen nur schwach konzentrierte Lösungen betrachtet werden, können die Aktivitäten durch molare Konzentrationen ersetzt werden. Die Basenkonstante von TEA $K_{b,w}$ berechnet sich daher wie folgt:

$$K_{b,w} = \frac{c_{\text{OH},w} c_{\text{BH},w}}{c_{\text{B},w}}, \quad (4.2)$$

mit den Gleichgewichtskonzentrationen in wässriger Lösung der Hydroxidionen $c_{\text{OH},w}$, der dissoziierten TEA-Ionen $c_{\text{BH},w}$ sowie des undissoziierten TEAs $c_{\text{B},w}$. In dem hier betrachteten Fall ist die Konzentration an Hydroxidionen, die durch die Dissoziationsreaktion entstehen, um ein Vielfaches größer als die Konzentration an Hydroxidionen, die durch Autoprotolyse des Wassers gebildet werden. Aus diesem Grund entspricht die Stoffmenge der kationischen Spezies der Stoffmenge der Hydroxidionen ($c_{\text{BH},w} = c_{\text{OH},w}$). Infolgedessen kann Gleichung (4.2) vereinfacht werden zu

$$K_{b,w} = \frac{c_{\text{BH},w}^2}{c_{\text{B},w}}. \quad (4.3)$$

Da sich kleine Mengen von Wasser im n-Decan lösen können ($x_{\text{H}_2\text{O},o} = 6 \cdot 10^{-4}$ mol/mol [161]), ist anzunehmen, dass die Dissoziationsreaktion ebenfalls in der n-Decanphase abläuft. Die zugehörige Dissoziationskonstante für die Ölphase lautet:

$$K_{d,o} = \frac{c_{\text{BH},o}^2}{c_{\text{B},o}}, \quad (4.4)$$

mit den Gleichgewichtskonzentrationen in der n-Decanphase von $(C_2H_5)_3NH^+$ $c_{BH,o}$ und von undissoziiertem TEA $c_{B,o}$. Der Verteilungskoeffizient K_p von TEA in Wasser und n-Decan ist definiert als das Gleichgewichtsverhältnis der undissoziierten TEA-Moleküle in beiden Phasen:

$$K_p = \frac{c_{B,o}}{c_{B,w}}. \quad (4.5)$$

Unter Berücksichtigung der Massenerhaltung können die folgenden Gleichgewichtskonzentrationen abgeleitet werden:

$$c_{BH,w} = \frac{d}{2} \left(\sqrt{m^2 + \frac{4(1+Q)c_{B,m}}{d}} - m \right), \quad (4.6)$$

$$c_{B,w} = \frac{1}{1+QK_p} \left((1+Q)c_{B,m} - Q(p-K_p)c_{BH,w} \right), \quad (4.7)$$

$$c_{B,o} = \frac{K_p}{1+QK_p} \left((1+Q)c_{B,m} - Q(p-K_p)c_{BH,w} \right), \quad (4.8)$$

$$c_{BH,o} = p c_{BH,w}, \quad (4.9)$$

wobei $Q = V_o/V_w$ das Volumenverhältnis, $c_{B,m} = n_B/(V_o + V_w)$ die mittlere Konzentration von TEA im Zweiphasensystem und $p = \sqrt{K_p K_{d,o}/K_{b,w}}$ der Verteilungskoeffizient der dissoziierten Spezies darstellen. Die Parameter $d = K_{b,w}/(1+QK_p)$ und $m = 1+Qp$ wurden zur Vereinfachung der Darstellungsform eingeführt. Das sogenannte Verteilungsverhältnis D setzt sich aus dem Quotienten der totalen Konzentrationen von TEA in n-Decan und Wasser zusammen:

$$D = \frac{c_{B,o} + c_{BH,o}}{c_{B,w} + c_{BH,w}} = \frac{K_p(1+Q)c_{B,m} + (p-K_p)c_{BH,w}}{(1+Q)c_{B,m} - Q(p-K_p)c_{BH,w}}. \quad (4.10)$$

Aus der vereinfachenden Annahme, dass die Dissoziation von TEA ausschließlich in der wässrigen Phase abläuft, folgt, dass die Dissoziationskonstante $K_{d,o}$ im Öl den Wert Null annimmt. Weiterhin verändern sich die Parameter zu $p = 0$ und $m = 1$.

4.2.2 Adsorptionsisotherme

Wie bereits in Kapitel 3 hergeleitet worden ist, wird im thermodynamischen Gleichgewicht die Verteilung einer grenzflächenaktiven Substanz im Flüssig-Flüssig-System zwischen adsorbierter und in der flüssigen Phase gelöster Spezies durch Adsorptionsisothermen beschrieben. Zusätzlich kann durch die Zustandsgleichung der Grenzfläche für die Stoffmenge der adsorbierten Moleküle die entsprechende Grenzflächenspannung zugeordnet werden. Für das hier dargestellte System wird angenommen, dass das dissoziierte TEA durch die Protonierung eine stärkere Grenzflächenaktivität aufweist als das undissoziierte TEA. Infolgedessen kann das dissoziierte TEA wie ein kationisches Tensid behandelt werden. Eine Reihe von thermodynamisch konsistenten Modellen für die Beschreibung des Adsorptionsverhaltens ionischer Tenside an nicht idealen Grenzflächen ist seit mehreren Jahren Gegenstand der Fachliteratur [162–164]. Hierin wurde festgestellt, dass sich ionische Tenside an der Wasser-Öl-Grenzfläche ideal verhalten und damit hinreichend ge-

nau mit der Langmuirisotherme beschrieben werden können [162, 165]. Für das dissoziierte TEA lautet die Langmuirisotherme:

$$\theta = \frac{b c_{\text{BH},w}}{1 + b c_{\text{BH},w}} = \frac{b c_{\text{BH},o}}{p + b c_{\text{BH},o}}, \quad (4.11)$$

wobei θ die Beladung von ionisiertem TEA an der Grenzfläche und b die Adsorptionsgleichgewichtskonstante darstellen. Die zugehörige Zustandsgleichung der Grenzfläche ist gegeben durch:

$$\gamma_0 - \gamma = -2RT\Gamma_m \ln(1 - \theta) \quad (4.12)$$

mit der Grenzflächenspannung γ , der Grenzflächenspannung für die tensidfreie Grenzfläche γ_0 und der maximalen Grenzflächenbelegung durch adsorbierte Moleküle von dissoziiertem TEA Γ_m . R und T sind die ideale Gaskonstante sowie die absolute Temperatur. Da für die modellhafte Beschreibung der Grenzfläche Elektroneutralität gefordert wird, muss der Faktor zwei eingeführt werden, um die Adsorption der Ionen mit entgegengesetzter Ladung zu berücksichtigen [162]. Die Parameter b und Γ_m sind systemspezifische Größen und können durch Parameteranpassung der Modellgleichungen an gemessene Werte ermittelt werden.

4.2.3 Stofftransportmodell

Das Konzept, das dem Stofftransportmodell zugrunde liegt, basiert auf der Annahme, dass der Transport über die Grenzfläche durch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge von dissoziiertem TEA abläuft. Diese Modellvorstellung schließt außerdem die Annahme mit ein, dass der Transfer von Wassermolekülen und Hydroxidionen über die Grenzfläche den Transport des TEAs nicht limitiert. Ein in der Literatur akzeptierter Ansatz zur Modellierung von Stofftransportprozessen amphiphiler Substanzen beinhaltet die Berücksichtigung zweier parallel ablaufender Transportschritte. In einem ersten Schritt werden die Moleküle durch Diffusion und/oder Konvektion aus dem Bulk der Flüssigkeit in Richtung der frisch erzeugten Grenzfläche transportiert. Nach dem Erreichen des Übergangsbereichs von Volumenphase zur Grenzfläche, der in der englischsprachigen Literatur als Subsurface bezeichnet wird, erfolgt im zweiten Schritt der Transport der Moleküle an die Grenzfläche durch Adsorption bzw. von der Grenzfläche durch Desorption [166]. Da für die experimentellen Untersuchungen die Methode des hängenden Tropfens herangezogen wurde, wird für die theoretische Betrachtung vereinfachend eine kugelförmige Grenzfläche zwischen Wassertropfen und umgebender *n*-Decanphase angenommen. Infolgedessen werden die Materialbilanzen in Kugelkoordinaten angegeben. Weiterhin wird im Modell die Endlichkeit der beiden Phasen berücksichtigt, um die experimentellen Bedingungen in der theoretischen Betrachtung mit großer Detailtreue abzubilden. Eine schematische Darstellung der Modellsituation für den Fall, dass das TEA ursprünglich in der *n*-Decanphase gelöst vorlag, ist in der Abbildung 4.1 dargestellt. Unter der Annahme, dass sich das Dissoziationsgleichgewicht instantan einstellt und dass der Stofftransport in beiden flüssigen Phasen ausschließlich diffusiv erfolgt, kann die eindimensionale Materialbilanz ionisierter TEA-Moleküle im Tropfen senkrecht zur Grenzfläche wie folgt ausgedrückt werden:

$$r^2 \frac{\partial c_{\text{BH},w}}{\partial t} = \frac{D_{\text{BH},w}}{\frac{2c_{\text{BH},w}}{K_b} + 1} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{2c_{\text{BH},w}}{K_b} \frac{\partial c_{\text{BH},w}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_{\text{BH},w}}{\partial r} \right) \right], \quad 0 < r < r_d, \quad (4.13)$$

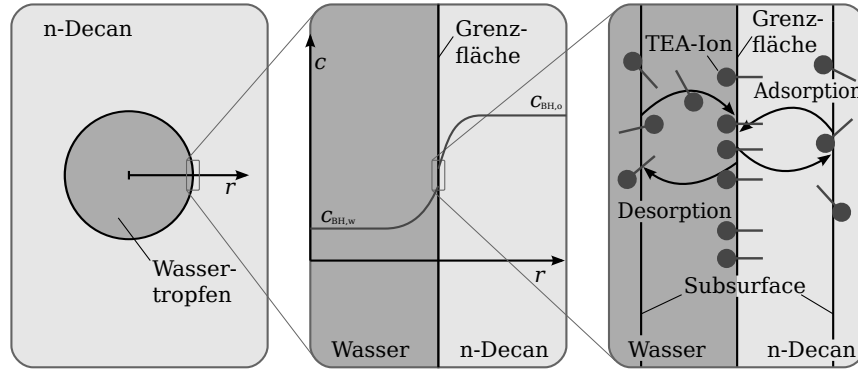


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Stofftransportmodells für den Transfer von TEA aus der organischen in die wässrige Phase über die Grenzfläche auf unterschiedlichen Längenskalen.

wobei $D_{BH,w}$ der Diffusionskoeffizient von dissoziiertem TEA im Wasser ist und r_d den Tropfendurchmesser symbolisiert. In der umgebenden n-Decanphase, die im Modell als Kugelschale um den Tropfen herum aufgefasst wird, lautet die Materialbilanz:

$$r^2 \frac{\partial c_{BH,o}}{\partial t} = \frac{D_{BH,o}}{\frac{2c_{BH,o}}{K_{d,o}} + 1} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{2c_{BH,o}}{K_{d,o}} \frac{\partial c_{BH,o}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_{BH,o}}{\partial r} \right) \right], \quad r_d < r < r_c, \quad (4.14)$$

wobei $r_c = (1 + Q)^{1/3} r_d$ der gedachte Außenradius des Behältnisses der n-Decanphase ist. Im Rahmen dieser Studie werden zwei unterschiedliche experimentelle Konfigurationen untersucht, die durch verschiedene Anfangsbedingungen gekennzeichnet sind. In der ersten Konfiguration beginnt das Experiment damit, dass das komplette TEA in der n-Decanphase im Dissoziationsgleichgewicht vorliegt. Die zugehörige Anfangsbedingung lautet:

$$c_{BH,o}(r, t = 0) = K_{d,o} \left(\sqrt{\frac{1}{4} + \frac{c_{B,o}^t}{K_{d,o}}} - \frac{1}{2} \right), \quad (4.15)$$

$$c_{BH,w}(r, t = 0) = 0, \quad (4.16)$$

wobei $c_{B,o}^t$ die totale Anfangskonzentration an dissoziiertem und undissoziiertem TEA in der Ölphase darstellt. In der zweiten Konfiguration befindet sich das TEA zu Beginn des Experiments ausschließlich in der wässrigen Tropfenphase. Die mathematische Anfangsbedingung ist gegeben durch:

$$c_{BH,o}(r, t = 0) = 0, \quad (4.17)$$

$$c_{BH,w}(r, t = 0) = K_b \left(\sqrt{\frac{1}{4} + \frac{c_{B,w}^t}{K_b}} - \frac{1}{2} \right) \quad (4.18)$$

mit der totalen Anfangskonzentration an dissoziiertem und undissoziiertem TEA im Wasser $c_{B,w}^t$. Aufgrund der angenommenen Kugelsymmetrie des hängenden Wassertropfens sowie der Undurchlässigkeit der Wand des Probenbehältnisses sind die Randbedingungen gegeben durch:

$$\left. \frac{\partial c_{BH,w}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad (4.19)$$

$$\left. \frac{\partial c_{\text{BH},o}}{\partial r} \right|_{r=r_c} = 0. \quad (4.20)$$

Der Stoffstrom an dissoziiertem TEA, der von der einen flüssigen Phase in die andere flüssige Phase übergeht, wird in diesem Modell durch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge beschrieben. Folglich lauten die Randbedingungen an der Grenzfläche:

$$D_{\text{BH},w} \left. \frac{\partial c_{\text{BH},w}}{\partial r} \right|_{r=r_d} = -r_{\text{ads},w} + r_{\text{des},w}, \quad (4.21)$$

$$D_{\text{BH},o} \left. \frac{\partial c_{\text{BH},o}}{\partial r} \right|_{r=r_d} = r_{\text{ads},o} - r_{\text{des},o}. \quad (4.22)$$

Die zugehörige Materialbilanz an der Grenzfläche wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = r_{\text{ads},o} + r_{\text{ads},w} - r_{\text{des},o} - r_{\text{des},w}, \quad (4.23)$$

mit der Anfangsbedingung $\Gamma(t=0) = 0$. Für den Ratenansatz der Adsorption und Desorption wird die Annahme getroffen, dass die Adsorptionsplätze sich energetisch nicht unterscheiden und dass sich adsorbierende Moleküle an angrenzenden Adsorptionsplätzen nicht gegenseitig beeinflussen. Folglich können die Adsorptions- und Desorptionskinetiken durch einen Langmuir-Hinshelwood-Ansatz ausgedrückt werden, der im Gleichgewicht in die Langmuirisotheorie übergeht:

$$r_{\text{ads},j} = k_{\text{ads},j} c_{\text{BH},j} \Big|_{r=r_d} (\Gamma_{\text{max}} - \Gamma), \quad j = o, w \quad (4.24)$$

$$r_{\text{des},j} = k_{\text{des},j} \Gamma, \quad j = o, w \quad (4.25)$$

wobei $c_{\text{BH},j} \Big|_{r=r_d}$ die Konzentration an der sogenannten Subsurface darstellt. Diese Art von Stofftransportmodellen wird in der Fachliteratur als gemischtes diffusions- und kinetikkontrolliertes Modell bezeichnet [151, 167]. Die beiden Grenzfälle dieses Modells sind entweder ein rein diffusionslimitierter bzw. ein rein kinetischlimitierter Transportmechanismus.

Für die numerische Lösung ist die Überführung dieses Satzes an gewöhnlichen und partiellen Differentialgleichungen in eine dimensionslose Darstellung vorteilhaft. Hierfür werden die Zustandsgrößen der Flüssigphasen auf die Zustandsgrößen im Gleichgewicht bezogen: $x_{\text{BH},o} = c_{\text{BH},o}/c_{\text{BH},o}^{\text{eq}}$ und $x_{\text{BH},w} = c_{\text{BH},w}/c_{\text{BH},w}^{\text{eq}}$. Die Konzentration an adsorbierten Molekülen an der Grenzfläche wird durch die Grenzflächenbelegung ausgedrückt: $\theta = \Gamma/\Gamma_{\text{max}}$. Die Radiuskoordinate wird in Relation zum Tropfenradius in der dimensionslosen Darstellung wiedergegeben: $R = r/r_d$. Die Zeit wird auf die Zeitkonstante der Diffusion in der Ölphase skaliert $\tau = t/t_{d,o}$. Die Diffusions- und Adsorptionskinetiken werden in der dimensionslosen Darstellung der Modellgleichungen durch die folgenden Zeitkonstanten berücksichtigt: $\tau_{d,j} = r_d^2/D_{\text{BH},j}$ und $\tau_{\text{ads},j} = 1/(k_{\text{ads},j}c_{\text{BH},j}^{\text{eq}})$ mit $j = o, w$. Der Satz dimensionsloser Gleichungen lautet wie folgt:

$$R^2 \frac{\partial x_{\text{BH},w}}{\partial \tau} = \frac{\tau_{d,o}}{\tau_{d,w}} \frac{1}{2C_w x_{\text{BH},w} + 1} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 2C_w x_{\text{BH},w} \frac{\partial}{\partial R} c_{\text{BH},w} \right) + \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} x_{\text{BH},w} \right) \right], \quad 0 < R < 1, \quad (4.26)$$

$$R^2 \frac{\partial x_{\text{BH},o}}{\partial \tau} = \frac{1}{2C_o x_{\text{BH},o} + 1} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 2C_o x_{\text{BH},o} \frac{\partial}{\partial R} x_{\text{BH},o} \right) + \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} x_{\text{BH},o} \right) \right], \quad 1 < R < R_c \quad (4.27)$$

mit $C_w = c_{\text{BH},w}^{\text{eq}}/K_{b,w}$ und $C_o = c_{\text{BH},o}^{\text{eq}}/K_{d,o}$. Die Randbedingungen sind gegeben durch:

$$\left. \frac{\partial x_{\text{BH},w}}{\partial R} \right|_{R=0} = 0, \quad (4.28)$$

$$\left. \frac{\partial x_{\text{BH},o}}{\partial R} \right|_{R=R_c} = 0, \quad (4.29)$$

$$\left. \frac{\partial x_{\text{BH},w}}{\partial R} \right|_{R=1} = \frac{\tau_{d,w}}{\tau_{\text{ads},w}} H_w \left[-x_{\text{BH},w} \Big|_{R=1} (1-\theta) + \frac{\theta}{B} \right], \quad (4.30)$$

$$\left. \frac{\partial x_{\text{BH},w}}{\partial R} \right|_{R=1} = \frac{\tau_{d,o}}{\tau_{\text{ads},o}} H_o \left[x_{\text{BH},o} \Big|_{R=1} (1-\theta) - \frac{\theta}{B} \right] \quad (4.31)$$

mit $H_j = \Gamma_{\text{max}} / (r_d c_{\text{BH},j}^{\text{eq}})$ für $j = o, w$ und $B = b c_{\text{BH},w}^{\text{eq}}$. Für die Beschreibung der Adsorption und Desorption kann der folgende Zusammenhang berücksichtigt werden: $k_{\text{des},w} = k_{\text{ads},w}/b$ und $k_{\text{des},o} = k_{\text{ads},o}p/b$. Die Materialbilanz an der Grenzfläche lautet folglich:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{\tau_{d,o}}{\tau_{\text{ads},w}} \left[x_{\text{BH},w} (1-\theta) - \frac{\theta}{B} \right] + \frac{\tau_{d,o}}{\tau_{\text{ads},o}} \left[x_{\text{BH},o} (1-\theta) - \frac{\theta}{B} \right]. \quad (4.32)$$

4.3 Materialien und Methoden der dynamischen Grenzflächenspannungsmessung

4.3.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Das eingesetzte Triethylamin mit einer Reinheit von 99,7 % wurde von Arcos Organics bezogen. Für die wässrigen Lösungen wurde LiChrosolv Wasser von Merck verwendet. Beide Flüssigkeiten wurden ohne weitere Aufreinigungsschritte in den Experimenten eingesetzt. Das in den Untersuchungen genutzte n-Decan mit einer Reinheit von 99 % wurde von Sigma beschafft. Für die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten wurde das n-Decan ohne vorherige Aufreinigung verwendet. Im Gegensatz dazu war für die Messung der Grenzflächenspannung eine Aufreinigung des organischen Lösungsmittels notwendig, da kleinste Verunreinigungen die Messungen verfälschen können. In Anlehnung an die Arbeit von Goebel und Lunkenheimer [168] wurde das n-Decan mit Aluminiumoxid gereinigt. Hierfür wurde das n-Decan zusammen mit einer definierten Menge Aluminiumoxid in eine verschließbare Flasche eingefüllt. Anschließend wurde der Feststoff für 24 h auf einen Schüttler im organischen Lösungsmittel dispergiert, um eine große Fest-Flüssig-Grenzfläche für die Adsorption der Verunreinigungen zu erzeugen. Nachfolgend wurde das Aluminiumoxid abfiltriert. Diese Prozedur wurde zweifach wiederholt. In mehreren Testmessungen konnte für das gereinigte n-Decan eine mittlere Grenzflächenspannung zwischen Wasser und dem organischen Lösungsmittel von $\gamma = 52 \pm 0,2 \text{ mN/m}$ bei 25 °C gemessen werden. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Messwerten aus der Arbeit von Zeppieri und Mitarbeitern [169].

4.3.2 Equipment

Für die Messung der pH-Werte wurde das pH-Meter S40 SevenMulti mit der Elektrode inLab Routine Pro von Mettler-Toledo eingesetzt. Die dynamischen Grenzflächenspannungen wurden

mit dem Tropfenkonturtensiometer PAT 1D von Sinterface ermittelt. Dieses Messgerät beruht auf dem Prinzip der Fehlerminimierung zwischen dem gemessenen Tropfenprofil und der theoretischen Tropfenkrümmung, die durch die klassische Laplacegleichung berechnet wird, wobei die Grenzflächenspannung als Anpassungsparameter bestimmt wird [167, 170, 171]. Diese Technik ist streng genommen nur für Tropfen im mechanischen Gleichgewicht gültig. Bei hinreichend langsamer Veränderung der Grenzflächenspannung ist jedoch davon auszugehen, dass der Tropfen stets im mechanischen Gleichgewicht vorliegt. Aus diesem Grund ist die Tropfenkonturtensiometrie ein geeignetes Instrument, um dynamische Grenzflächenspannungsmessungen vorzunehmen.

4.3.3 Durchführung der Experimente

Für die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten wurde eine Reihe von Proben bereitgestellt, die sich aus $V_w = 100$ mL Wasser und $V_o = 100$ mL n-Decan zusammensetzen. Diese Proben wurden mit definierten Mengen an TEA von $V_B = 0,01$ mL bis $V_B = 2,5$ mL versetzt. Um sicherzustellen, dass die Verteilung von TEA zwischen den beiden Phasen in den Gleichgewichtszustand übergeht, wurden die Proben für 24 h auf einem Schüttler äquilibriert und zusätzlich in einem thermostatisierten Bad für weitere 24 h auf 25 °C temperiert. Im Anschluss daran wurde direkt in der wässrigen Phase der zweiphasigen Proben der pH-Wert gemessen.

Die Messungen der dynamischen Grenzflächenspannung wurden mit zwei unterschiedlichen Startbedingungen durchgeführt. Im ersten Fall wurde ein Wassertropfen in der n-Decanphase erzeugt, in der die TEA-Moleküle gelöst vorlagen. In diesem Experiment fand der Stofftransport von der organischen in die wässrige Phase statt, vergleichbar mit der Ein-Emulsionsmethode. Diese Startbedingung des Experiments wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Konfiguration 1 bezeichnet. Der zweite Fall, der zur Bestätigung des Modells untersucht wurde, beinhaltete den Stofftransport von der wässrigen in die organische Phase. Hierfür wurde ein Wassertropfen im n-Decan gebildet, wobei in diesem Fall das TEA zu Beginn im Wasser gelöst war. Zur Vereinfachung wird diese Startbedingung als Konfiguration 2 benannt. Bevor die Maßlösungen für die Grenzflächenspannungsuntersuchungen angesetzt wurden, war es notwendig, die Lösungsmittel gegenseitig zu sättigen. Zu diesem Zweck wurden Wasser und gereinigtes n-Decan durch moderates Schütteln für 24 h in Kontakt gebracht und anschließend von einander getrennt. Für die Experimente, die mit Konfiguration 1 starteten, wurde das mit n-Decan gesättigte Wasser für den hängenden Tropfen verwendet. Das gesättigte n-Decan wurde genutzt, um organische Lösungen mit unterschiedlichen TEA-Konzentrationen herzustellen. Im Falle der Experimente mit Konfiguration 2 wurde das gesättigte n-Decan als umgebende Phase eingesetzt, während die gesättigte wässrige Phase mit definierten Mengen an TEA versetzt wurde. Die dynamischen Grenzflächenspannungsmessungen wurden wie folgt durchgeführt. Der hängende Tropfen wurde an der Spitze einer Kapillare in einer thermostatisierten Glasküvette mit einem Volumen von $V_o = 20$ mL organischer Phase bei 25 °C gebildet. Nach der sehr schnellen Ausbildung des Tropfens wurde die Grenzfläche von 45 mm² konstant gehalten. Die Messzeit, die notwendig ist, um den Gleichgewichtszustand der Grenzflächenspannung zu erreichen, wurde im Rahmen dieser Studie durch die Berechnung der charakteristischen Zeit des diffusiven Stofftransports im Tropfen bzw. in der Küvette abgeschätzt. Mit der Annahme eines kugelförmigen Tropfens konnte aus der gemessenen Größe der Grenzflächen der Tropfenradius bestimmt werden. Der Diffusionskoeffizient $D_{BH,w} = 6 \cdot 10^{-10}$ m²/s von TEA in verdünnten wässrigen Lösungen bei 25 °C wurde aus Literaturdaten extrapoliert [172, 173]. Als Ergebnis dieser Abschätzung wurden Messzeiten größer als $\tau_{d,w} \approx 6000$ s für die Konfiguration 1 ermittelt, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Für die zweite Konfiguration wurde der charakteristische Diffusionsweg aus dem Volumen der n-Decanphase berechnet. Der Diffusionskoeffizient von TEA im n-Decan $D_{BH,o}$ wurde mit Hilfe der Einstein-Gleichung bestimmt [174]. Der Theorie von Einstein entsprechend hängen die

Diffusionskoeffizienten einer Substanz in unterschiedlichen Lösungsmitteln vom Verhältnis der dynamischen Viskositäten der Lösungsmittel sowie vom Verhältnis der effektiven molekularen Dimensionen der Substanz im entsprechenden Lösungsmittel ab:

$$D_{\text{BH},o} = \frac{\eta_w}{\eta_o} \frac{r_{\text{BH},w}}{r_{\text{BH},o}} D_{\text{BH},w}. \quad (4.33)$$

Bei 25 °C nehmen die dynamischen Viskositäten für Wasser und n-Decan folgende Werte an: $\eta_w = 0,890 \text{ mPa s}$ und $\eta_o = 0,838 \text{ mPa s}$ [175]. Es wird zusätzlich angenommen, dass die effektive molekulare Größe von ionisiertem TEA in der Hydrathülle im n-Decan $r_{\text{BH},o}$ die gleiche Größenordnung besitzt wie ionisiertes TEA im Wasser $r_{\text{BH},w}$, so dass ($r_{\text{BH},w}/r_{\text{BH},o} \approx 1$). Die resultierende Zeit zur Erreichung des Gleichgewichtszustands beträgt etwa $3,5 \cdot 10^5 \text{ s}$. Um weiterhin die Kontaminationswahrscheinlichkeit zu reduzieren, wurden sämtliche Teile der Messeinrichtung vor jedem Versuch gründlich gereinigt. Zusätzlich wurde zur Überprüfung die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und n-Decan zu Beginn eines jeden Experiments gemessen.

4.4 Ergebnisse und Diskussion

4.4.1 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von TEA zwischen Wasser und n-Decan

Um den Verteilungskoeffizienten von TEA zwischen Wasser und n-Decan K_p zu bestimmen, müssen sowohl die Gesamtmenge an TEA im System ($c_{\text{B},m}$) und die Stoffmenge des dissoziierten TEAs in der wässrigen Phase ($c_{\text{BH},w}$) als auch die Gleichgewichtskonstanten der Dissoziationsreaktionen im Wasser und n-Decan bekannt sein. Die Konzentration $c_{\text{BH},w}$ wurde durch die Messung des pH-Werts in der wässrigen Phase des zweiphasigen Systems, bestehend aus TEA, Wasser und n-Decan, nach Einstellung des Gleichgewichtszustands ermittelt. Der pH-Wert, der ein Maß für den sauren bzw. basischen Charakter einer Lösung ist, gibt die Hydroxidionenkonzentration in der wässrigen Phase an

$$c_{\text{OH},w} = 10^{-(\text{p}K_w - \text{pH})} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (4.34)$$

mit der logarithmierten Gleichgewichtskonstante der Autoprotolyse von Wasser $\text{p}K_w$. Unter den Annahmen, dass der Anteil an Hydroxidionen, hervorgerufen durch die Autoprotolyse von Wasser, deutlich kleiner ist als der Anteil, der durch die Dissoziationsreaktion von TEA entstanden ist, und dass die adsorbierte Menge von TEA an der Grenzfläche zu vernachlässigen ist, entspricht die Konzentration der ionisierten TEA-Moleküle der Konzentration der Hydroxidionen:

$$c_{\text{BH},w} = c_{\text{OH},w}. \quad (4.35)$$

Die mittlere Konzentration von TEA im zweiphasigen System berechnet sich wie folgt:

$$c_{\text{B},m} = \frac{n_{\text{B}}}{V_w + V_o}, \quad (4.36)$$

wobei sich die gesamte Stoffmenge an TEA im System darstellt als:

$$n_B = \frac{\rho_B V_B}{M_B} \quad (4.37)$$

mit der Dichte $\rho_B = 0,73 \text{ g/cm}^3$ und der molaren Masse $M_B = 101,19 \text{ g/mol}$ von reinem TEA. Die gemessenen pH-Werte in der wässrigen Phase sind in Abbildung 4.2 als Funktion der mittleren TEA-Konzentration aufgetragen. Die Dissoziationskonstante von TEA im Wasser wird auch als

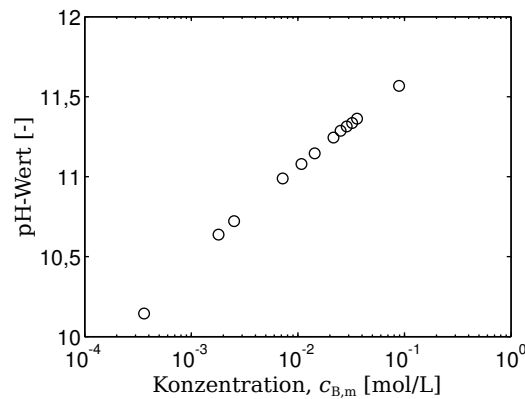


Abbildung 4.2: Darstellung der pH-Werte, gemessen in der wässrigen Phase des Wasser-n-Decan-Systems, als Funktion der mittleren TEA-Konzentration.

Basenkonstante $K_{b,w}$ bezeichnet. Sie berechnet sich aus der logarithmierten Säurekonstante $K_{a,w}$ von TEA nach folgender Beziehung:

$$K_{b,w} = 10^{-(pK_w - pK_{a,w})} \frac{\text{mol}}{\text{L}}, \quad (4.38)$$

wobei der Wert für die Säurekonstante $pK_{a,w} = 10,75$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in der Literatur dokumentiert ist [175]. Die unbekanntenen Werte für die Dissoziationskonstante des TEAs in der Ölphase $K_{b,w}$ und für den Verteilungskoeffizienten K_p können bestimmt werden, indem die theoretische Beschreibung in Gleichung 4.6 durch die Methode der kleinsten Quadrate an die gemessenen Daten angepasst wird, wobei $K_{b,w}$ und K_p als Anpassungsparameter dienen. Da sich der Messbereich über mehrere Größenordnungen erstreckt, wurden die logarithmierten Werte der Mess- und Modellwerte für die Berechnung der Summe der Fehlerquadrate herangezogen [160]. In der Abbildung 4.3 (a) sind die gemessenen Werte der Konzentration an dissoziiertem TEA im Wasser als Funktion der mittleren TEA-Konzentration im Gesamtsystem dargestellt. Darüber hinaus sind die angepassten theoretischen Daten für die Modellfunktion, die die Dissoziation ausschließlich in der wässrigen Phase beschreibt (gestrichelte Linie), und für das Modell, das die Dissoziation des TEAs in beiden flüssigen Phasen berücksichtigt (durchgezogene Linie), zu sehen. In der Abbildung 4.3 a) ist deutlich zu erkennen, dass das Modell, das die Dissoziation in beiden Phasen einschließt, die gemessenen Werte besser wiedergibt. Die hierbei ermittelten Konstanten für die Verteilung von TEA in Wasser und n-Decan und für das Dissoziationsgleichgewicht von TEA im mit Wasser gesättigten n-Decan sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Zur weiteren Verdeut-

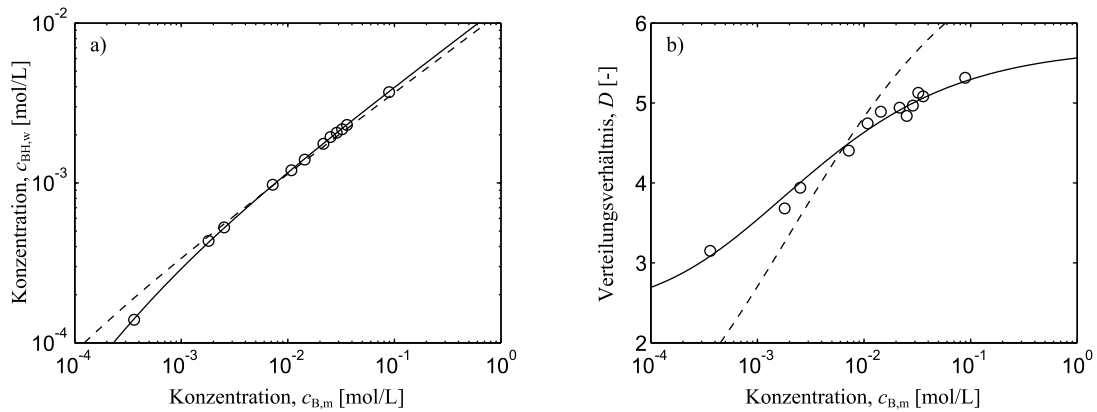


Abbildung 4.3: Vergleich der gemessenen Konzentration von dissoziiertem TEA in Wasser a) und des gemessenen Verteilungsverhältnisses b) mit den optimierten Modellverläufen für den Fall der Dissoziation von TEA im Wasser (gestrichelte Linie) und der Dissoziation in beiden Phasen (durchgezogene Linie).

lichung ist in Abbildung 4.3 b) das experimentell ermittelte Verteilungsverhältnis $D = c_{B,o}^t / c_{B,w}^t$, das sich aus dem Quotienten aus der totalen Konzentration von TEA im n-Decan

$$c_{B,o}^t = \frac{n_B - c_{B,w}^t V_w}{V_o} \quad (4.39)$$

und im Wasser

$$c_{B,w}^t = c_{B,w} + c_{BH,w} = \frac{c_{BH,w}^2}{K_{b,w}} + c_{BH,w}, \quad (4.40)$$

zusammensetzt, vergleichend mit der theoretischen Beschreibung von D gemäß der Modellgleichung (4.10) dargestellt. In dieser Darstellungsform wird der Unterschied zwischen dem Modell, das die Dissoziation in beiden flüssigen Phasen berücksichtigt (durchgezogene Linie), und dem Modell, das nur die Dissoziation in der wässrigen Phase beschreibt, noch deutlicher sichtbar. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass die gelöste Wassermenge im gesättigten n-Decan für die Dissoziation von TEA ausreicht. Dieser Befund wird zusätzlich durch die Bestimmung der Dissoziationskonstante im n-Decan gestützt, die der Basenkonstante von TEA im Wasser entspricht. Des Weiteren zeigt das Verteilungsverhältnis D in Abbildung 4.3 b) einen typischen S-förmigen Verlauf auf, bei dem sich das Verteilungsverhältnis dem Wert des Verteilungskoeffizienten K_p für große TEA-Konzentrationen im Gesamtsystem $c_{B,m}$ annähert und für kleine TEA-Mengen den Verteilungskoeffizienten der dissoziierten Spezies p anstrebt. Das bedeutet, dass die Dissoziation bevorzugt bei kleinen TEA-Konzentrationen abläuft. Aus Abbildung 4.3 b) lässt sich auch ablesen, dass sich das TEA präferiert in der n-Decanphase löst, was auch durch die Verteilungskoeffizienten in Tabelle 4.1 bestätigt wird. Diese experimentellen Ergebnisse bekräftigen die Annahme, dass der Stofftransport über die Grenzfläche bevorzugt durch ionisierte TEA-Moleküle abläuft.

4.4.2 Gleichgewichtsgrenzflächenspannung

Im Gleichgewichtszustand stehen die Konzentrationen in beiden flüssigen Phasen mit der adsorbierten Menge an der Grenzfläche in einem bestimmten Verhältnis zueinander, das durch die Adsorptionsisotherme beschrieben wird. Die Grenzflächenspannung ist ein Maß für die Menge an adsorbierten TEA-Molekülen an der Grenzfläche. Für die Bestimmung der Gleichgewichts-

Tabelle 4.1: Dissoziationskonstanten und Verteilungskoeffizienten von TEA im Wasser-n-Decan-System bei 25 °C.

Parameter	Wert	Einheit
$pK_{a,w}$ [175, 176]	10,75	–
pK_w [175, 176]	13,995	–
$pK_{b,w}$ [175, 176]	3,245	–
$pK_{d,o}$	3,235	–
K_p	5,70	–
p	2,43	–

grenzflächenspannung wurden im Rahmen dieser Arbeit die dynamischen Messungen mit zwei unterschiedlichen experimentellen Konfigurationen herangezogen, wobei jeder Messpunkt mehrfach wiederholt wurde. In der Konfiguration 1 wurde ein anfänglich reiner Wassertropfen in einer TEA-n-Decan-Lösung mit definierten TEA-Konzentrationen im Bereich von $c_{B,o}^t = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L bis $2 \cdot 10^{-1}$ mol/L erzeugt. Außerdem wurde die entgegengesetzte Konfiguration (Konfiguration 2) getestet, bei der die Tropfen von wässrigen TEA-Lösungen im Konzentrationsbereich von $c_{B,w}^t = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L bis $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L in reinem n-Decan gebildet wurden. Im Verlauf der Experimente adsorbierten ionisierte TEA-Moleküle an bzw. desorbierten von der Grenzfläche und reicherten sich solange in der ursprünglich reinen flüssigen Phase an, bis der Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Im Fall der Experimente mit Konfiguration 1 sollte der Gleichgewichtszustand nach einer Zeit von $t > 1 \cdot 10^4$ s erreicht werden. Die Messdaten wiesen jedoch weiterhin ein Absinken der Grenzflächenspannung auf. Ein möglicher Grund hierfür ist die Tatsache, dass die Messanordnung kein geschlossenes System darstellte. Der Stofftransport aus dem Tropfen in die Kapillare, an deren Spitze der Tropfen erzeugt wurde, könnte eine weitere Adsorption an der Grenzfläche nach sich ziehen, wodurch ein weiteres Absinken der Grenzflächenspannung erklärt werden kann. Ein weiterer Grund könnten noch verbliebene Spuren von grenzflächenaktiven Verunreinigungen im n-Decan sein. Um dennoch die Gleichgewichtsgrenzflächenspannung zu ermitteln, wurde die Extrapolationsmethode angewendet [153, 177, 178]. Die Mittelwerte der auf diesem Weg bestimmten Grenzflächenspannungen sind in der Abbildung 4.4 als Funktion der Gleichgewichtskonzentration von dissoziiertem TEA in Wasser dargestellt. Die Größenordnung der zugehörigen Standardabweichungen der gemessenen Werte liegt im Bereich der Symbolgröße in Abbildung 4.4. Die Kurve repräsentiert die angepasste Langmuirisotherme, die durch die Gleichungen (4.11) und (4.12) gegeben ist, wobei für die Grenzflächenspannung der sauberen Wasser-n-Decan-Grenzfläche der Wert von $\gamma_0 = 52$ mN/m eingesetzt wurde. Die Werte der Konstanten b und Γ_{max} wurden als Anpassungsparameter bestimmt und sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Wie in der Abbildung 4.4 zu erkennen ist, gibt die Langmuirisotherme den Verlauf der Messwerte sehr gut wieder. Das bedeutet, dass die Vorgänge Adsorption und Desorption der ionisierten TEA-Moleküle ohne gegenseitige Wechselwirkungen ablaufen. Dieses Verhalten wurde auch für andere ionische Tenside an Wasser-Öl-Grenzflächen beschrieben [162, 165]. Es ist jedoch zu bemerken, dass erst bei größeren TEA-Konzentrationen eine deutliche Reduzierung der Grenzflächenspannung eintritt. Der ermittelte Parameter $b = 8,790 \cdot 10^{-1}$ m³/mol offenbart, dass die Grenzflächenaktivität von TEA im Vergleich zu richtigen Tensiden als eher gering eingestuft werden kann [147].

4.4.3 Dynamische Grenzflächenspannung

Die dynamischen Grenzflächenspannungen der beiden untersuchten Startkonfigurationen sind in Abbildung 4.5 für ausgewählte Anfangskonzentrationen von TEA im Lösungsmittel darge-

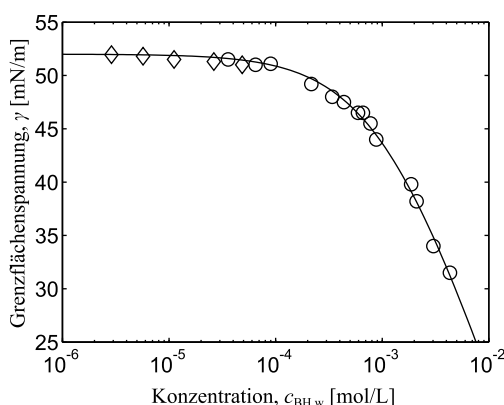


Abbildung 4.4: Darstellung der gemessenen Gleichgewichtsgrenzflächenspannungen an der Wasser-n-Decan-Grenzfläche (Kreis: Konfiguration 1, Diamant: Konfiguration 2) und der angepassten Langmuir-Isotherme als Funktion der Gleichgewichtskonzentration von dissoziiertem TEA im Wasser bei 25 °C.

Tabelle 4.2: Adsorptionsparameter der Langmuirisotherme bei 25 °C.

Parameter	Value	Unit
b	$8,790 \cdot 10^{-1}$	m^3/mol
Γ_{\max}	$2,672 \cdot 10^{-6}$	mol/m^2

stellt. Bei den Experimenten, die mit der Startkonfiguration 1 durchgeführt wurden, ist zu beobachten, dass im Bereich kleiner TEA-Konzentrationen die Grenzflächenspannung ausgehend vom Wert der sauberen Wasser-n-Decan-Grenzfläche absinkt, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Mit steigender TEA-Startkonzentration in der Ölphase sind die ersten gemessenen Werte bereits kleiner als γ_0 . Das bedeutet, dass ab einer totalen TEA-Konzentration im n-Decan von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L die Startphase des Adsorptionsprozesses der dissoziierten TEA-Moleküle und die damit verbundene Absenkung der Grenzflächenspannung vom Ausgangszustand γ_0 schneller abläuft, als es die Messtechnik erfassen kann. Im Zeitfenster der Tropfenkonturanalyse wurde nur noch eine geringe Verringerung der Grenzflächenspannung gemessen. Ähnliche Grenzflächenspannungsverläufe wurden bei der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Natriumdodecylsulfat an der Wasser-Dodecan-Grenzfläche beobachtet [179]. Im Gegensatz zu den aufgenommenen Daten für die Konfiguration 1 weisen die dynamischen Grenzflächenspannungen der Experimente mit Konfiguration 2 ein Minimum im zeitlichen Verlauf auf. Sobald der Tropfen, der aus einer wässrigen TEA-Lösung besteht, gebildet wurde, sinkt die Grenzflächenspannung im Sekundenbereich ab. Nach Erreichen des Minimums steigen die Werte für die Grenzflächenspannung wieder an und nähern sich dem Gleichgewichtswert an. Für zunehmende TEA-Konzentrationen im Wassertropfen ist eine Abnahme des gemessenen Minimumwerts festzustellen. Dieses Verhalten wurde ebenfalls in Veröffentlichungen zu Untersuchungen des Stofftransports von Alkylphosphinoxiden an der Wasser-Hexan-Grenzfläche mit ähnlichen experimentellen Bedingungen dokumentiert [156, 167]. Das Auftreten von Minima im Verlauf dynamischer Grenzflächenspannungen konnte auch durch theoretische Modelle beschrieben werden, die die Begrenztheit der Volumenphasen und ein Volumenverhältnis der beiden flüssigen Phasen in der Größenordnung wie in dieser Studie bei Stofftransportprozessen durch Flüssig-Flüssig-Grenzflächen berücksichtigen [157, 180].

Für die Analyse der experimentellen Daten ist folgende Vorgehensweise angedacht. Basierend auf den Grenzflächenspannungsmessungen mit Startkonfiguration 1 soll der Transportmechanis-

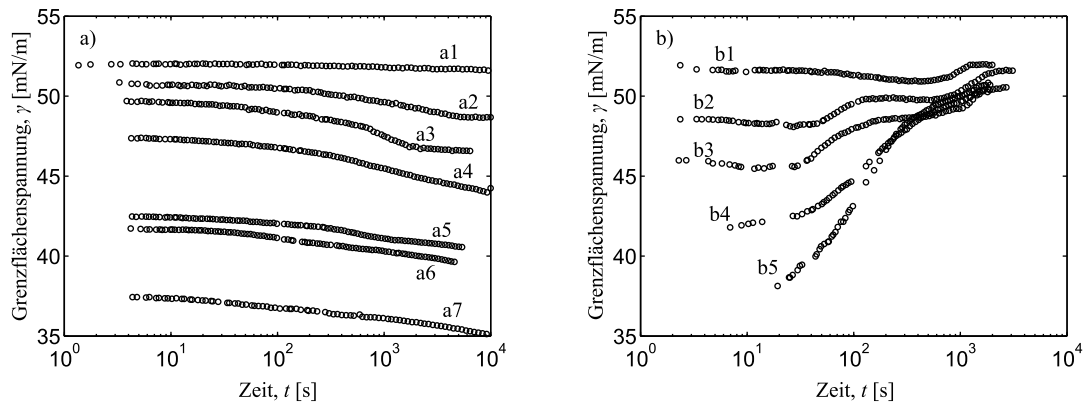


Abbildung 4.5: Dynamische Grenzflächenspannungen von dissoziiertem TEA an der Wasser-n-Decan-Grenzfläche für a) Konfiguration 1, bei der das TEA zu Beginn in der n-Decanphase vorliegt: (a1) $c_{B,o}^t = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L, (a2) $c_{B,o}^t = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/L, (a3) $c_{B,o}^t = 6 \cdot 10^{-3}$ mol/L, (a4) $c_{B,o}^t = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L, (a5) $c_{B,o}^t = 4 \cdot 10^{-2}$ mol/L, (a6) $c_{B,o}^t = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, (a7) $c_{B,o}^t = 1 \cdot 10^{-1}$ mol/L und für b) Konfiguration 2, bei der das TEA ursprünglich im wässrigen Tropfen gelöst ist: (b1) $c_{B,w}^t = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L, (b2) $c_{B,w}^t = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L, (b3) $c_{B,w}^t = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L, (b4) $c_{B,w}^t = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/L, (b5) $c_{B,w}^t = 1 \cdot 10^{-1}$ mol/L..

mus für den Stoffübergang über die Grenzfläche aufgeklärt werden. Gleichzeitig werden hierbei kinetische Parameter abgeschätzt. Die Messungen mit Startkonfiguration 2 sollen dann zur Bestätigung des identifizierten Transportmechanismus und der Kinetikparameter dienen.

Um das theoretische Modell an die gemessenen Datenpunkte anzufitten, ist die Lösung des Gleichungssystems notwendig. Hierfür wurde in dieser Arbeit nicht der etablierte Ansatz von Ward und Tordai [181] verwendet. Stattdessen wurden die enddimensionierten partiellen Differentialgleichungen des Modells mit der Finite-Volumen-Methode numerisch gelöst. Zu diesem Zweck wird die Diskretisierung der Transportgleichungen entlang der Radiuskoordinate vorgenommen. Das bedeutet, dass zwischen Tropfenmittelpunkt und Grenzfläche sowie zwischen Grenzfläche und äußerem Rand der Küvette der Radius in diskrete Gitterzellen, die finiten Volumen, unterteilt wird. Der repräsentative Wert einer jeden Zelle wird dann durch Integration über dem Radius berechnet, so dass die partielle Differentialgleichung durch einen Satz gewöhnlicher Differentialgleichungen approximiert wird. Die Genauigkeit dieses numerischen Verfahrens zur Ermittlung des diffusiven Stoffstroms wird im Wesentlichen durch die Anzahl der finiten Volumen sowie durch die Verfeinerung des Gitters nahe der Grenzfläche bestimmt. Für die Umsetzung des Diskretisierungsschemas wurde ein Wert von 2000 Gitterzellen für jede flüssige Phase verwendet. Durch die Implementierung der semidiskreten Modellgleichungen in MatLab 7.11 und durch die Verwendung des Differentialgleichungslösers ODE15s konnte die simulierte Absenkung der Grenzflächenspannung berechnet werden.

Für den Vergleich der modellierten mit den experimentellen Daten müssen die gemessenen Grenzflächenspannungen $\gamma(t)$ mit den theoretisch berechneten Konzentrationswerten der adsorbierten Moleküle an der Grenzfläche $\Gamma(t)$ in Relation gebracht werden. Ein in der Literatur anerkannter Ansatz beruht auf der Annahme, dass zwischen der Grenzflächenspannung und der Menge an adsorbierten Molekülen ein lokales Gleichgewicht vorliegt [147]. Demzufolge kann die Zustandsgleichung der Grenzfläche als Bindeglied zwischen Experiment und Modell herangezogen werden. Für die Berechnung der theoretischen Daten wurden außerdem die folgenden kinetischen Parameter verwendet. Der Diffusionskoeffizient von TEA kann für die Temperaturen von 17 °C, 19 °C und 20 °C der Literatur entnommen werden [172, 173]. Es wird zusätzlich angenommen, dass der Unterschied im Diffusionsverhalten zwischen dissoziiertem und nicht

dissoziiertem TEA vernachlässigbar klein ist. Aus diesem Grund wird für die Berechnung der Grenzflächenspannungsverläufe aus den Literaturdaten ein Wert von $D_{\text{BH,w}} = 6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ für $25 \text{ }^\circ\text{C}$ extrapoliert. Wie bereits für die Abschätzung der notwendigen Messzeit beschrieben wurde, kann der Diffusionskoeffizient von TEA in der Ölphase $D_{\text{BH,o}}$ aus der Einstein-Gleichung abgeleitet werden. Die Konstanten b und Γ_{max} der Langmuirisotherme wurden durch die Parameteranpassung der Gleichgewichtsgrenzflächenspannung ermittelt (siehe Tabelle 4.2).

4.4.3.1 Auswertung der Grenzflächenspannungsmessungen mit Konfiguration 1

Für die Analyse der dynamischen Grenzflächenspannungsexperimente wurde das in diesem Kapitel aufgestellte gemischte diffusions- und kinetikkontrollierte Modell genutzt, um durch Anpassung der theoretischen Verläufe an die experimentellen Daten den vorherrschenden Transportmechanismus zu identifizieren. Hierfür wurden pro untersuchter Startkonzentration mehrere Wiederholungsmessungen durchgeführt und in der Auswertung berücksichtigt. Zur Bestimmung der Adsorptionsratenkonstanten $k_{\text{ads,w}}$ und $k_{\text{ads,o}}$ wurde ebenfalls die Methode der kleinsten Quadrate herangezogen. Um aus dem diffusions- und kinetikkontrollierten Modellansatz den dominierenden Transportmechanismus herauszufiltern, ist ein Vergleich mit den theoretischen Verläufen der beiden Grenzfälle des betrachteten Modells vorgenommen worden. Folglich wurden die theoretischen Änderungen der Grenzflächenspannung für den rein diffusionskontrollierten und für den rein kinetikkontrollierten Modellansatz berechnet, wobei für das diffusionskontrollierte Modell die aus der Literatur abgeleiteten Diffusionskoeffizienten eingesetzt wurden. Für die Bestimmung des theoretischen Verlaufs des kinetikkontrollierten Modells wurden die Adsorptionskonstanten berücksichtigt, die im Rahmen der Anpassung des gemischten diffusions- und kinetikkontrollierten Modells ermittelt wurden.

Im Bereich der sehr kleinen Startkonzentrationen von TEA im n-Decan ($c_{\text{B,o}}^{\text{t}} < 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) wurden nur sehr geringe Änderungen der Grenzflächenspannung gemessen. Das bedeutet, dass in diesem Konzentrationsbereich die Messungenauigkeit bezogen auf die Grenzflächenspannungsänderungen größer ist als bei stärker konzentrierten Lösungen. Dennoch liefern die Ergebnisse in diesem Messbereich wertvolle Erkenntnisse über die Startphase des Adsorptions- und Desorptionsvorgangs an der Grenzfläche. In der Abbildung 4.6 sind die gefitteten Verläufe des diffusions- und kinetikkontrollierten Modellansatzes im Vergleich zu den Messwerten dargestellt. Darüber hinaus sind die simulierten Verläufe des diffusionskontrollierten Modells zu sehen. Wie in Abbildung 4.6 ersichtlich, konnte im Bereich der kleinen Startkonzentrationen eine gute Übereinstimmung zwischen dem diffusions- und kinetikkontrollierten Modell und den Messdaten durch Anpassung der Parameter erzielt werden. Es ist weiterhin festzustellen, dass das Absinken der gemessenen Grenzflächenspannung langsamer abläuft als die berechneten Verläufe des diffusionslimitierten Modells. Aufgrund dieser Erkenntnisse kann abgeleitet werden, dass der Adsorptionsvorgang aus der Ölphase an die Grenzfläche kinetisch gehemmt ist. Die hierbei ermittelten Kinetikkonstanten stimmen mit den Parametern, die bei deutlich größeren TEA-Konzentrationen im n-Decan bestimmt wurden, sehr gut überein. Interessanterweise offenbart die Analyse der Messergebnisse im Bereich der kleinen Konzentrationen keine kinetische Limitierung auf der Wasserseite. Aus diesem Grund war es auch nicht möglich, für diesen Konzentrationsbereich Simulationsergebnisse des kinetikkontrollierten Modells darzustellen. Mit steigender TEA-Startkonzentrationen weist die modellgestützte Auswertung der Messdaten ein sich änderndes Adsorptionsverhalten auf. Nach Überschreiten einer Konzentration von $c_{\text{B,o}}^{\text{t}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ werden die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge auf der Wasserseite ebenfalls kinetisch limitiert. Ein ähnliches Verhalten wurde von Lin et al. [150] für die Adsorption eines nichtionischen Tensids an der Wasser-Luft-Grenzfläche beschrieben. Wie bereits zu Beginn dieses Absatzes angedeutet, sind die Messungenauigkeiten in diesem Konzentrationsbereich am größten. Folglich können kleinste Mengen an grenzflächenaktiven Verunreinigungen das eigent-

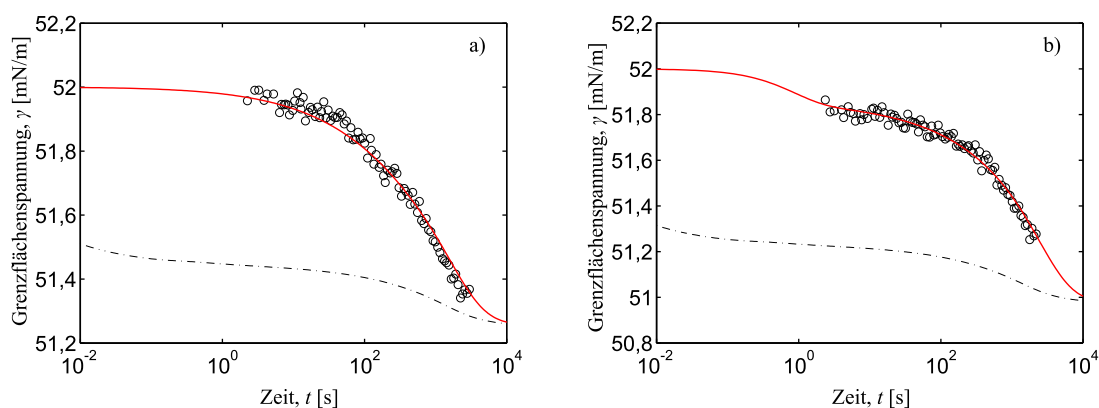


Abbildung 4.6: Vergleich der gemessenen dynamischen Grenzflächenspannungen mit dem angefitzten diffusions- und kinetikkontrollierten Modell (durchgezogene Linie) und den Simulationsergebnissen des diffusionskontrollierten Modellansatzes (Strich-Punkt-Linie) für ausgewählte TEA-Konzentrationen im n-Decan: a) $c_{B,0}^t = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ und b) $c_{B,0}^t = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

liche Messergebnis überlagern und damit zu Fehlinterpretationen der experimentellen Daten führen.

In der Abbildung 4.7 sind neben den gemessenen Grenzflächenspannungsverläufen auch die angepassten Kurven des diffusions- und kinetikkontrollierten Modells sowie die simulierten Daten des transport- sowie kinetiklimitierten Ansatzes für die höher konzentrierten TEA-Lösungen dargestellt. Auch in diesem Konzentrationsbereich kann das aufgestellte Modell die experimentellen Daten sehr gut wiedergeben. Im Vergleich dazu sagt der transportlimitierte Modellansatz eine deutlich schnellere Abnahme der Grenzflächenspannung vorher. Analog zu den Experimenten mit kleinen TEA-Konzentrationen kann auch hier geschlossen werden, dass eine kinetische Hemmung des Adsorptionsprozesses den Stofftransport über die Grenzfläche beeinflusst. Diese zusätzliche Barriere wird in Form einer Aktivierungsenergie in der Adsorptions- und Desorptionskinetik im diffusions- und kinetikkontrollierten Modell berücksichtigt. Die Mittelwerte aus mehreren Messungen pro untersuchter Konzentration der durch die Methode der Quadratsummenminimierung generierten Kinetikparameter des kompletten Konzentrationsbereichs sind in Abbildung 4.8 grafisch dargestellt. Zusätzlich sind die Zahlenwerte dieser Parameter in der Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die Variation der ermittelten Adsorptionskinetikkonstanten ist durch die Sensibilität des Messverfahrens sowie durch die mögliche Gefahr der Verunreinigung der Proben während der Präparation gegeben. Trotz der anspruchsvollen Rahmenbedingungen konnten Werte erzeugt werden, die im untersuchten Konzentrationsbereich um einen Mittelwert herum schwanken. Eine Abhängigkeit der Adsorptionskonstanten von der TEA-Konzentration im System ist nicht zu erkennen. Die über alle Daten gemittelten Werte sind in Tabelle 4.4 niedergeschrieben.

Zur weiteren Analyse des Stofftransportprozesses sind neben den Simulationsergebnissen des transportlimitierten Modells auch die simulierten Verläufe des kinetiklimitierten Modells in Abbildung 4.7 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass im Zeitbereich unter einer Sekunde sowohl das diffusions- und kinetikkontrollierte Modell als auch das kinetikkontrollierte Modell das gleiche Verhalten wiedergeben. Die eingesetzte Messtechnik ist jedoch für die Bestimmung des sehr schnellen Adsorptionsverhaltens ungeeignet. Im Sekundenbereich und darüber hinaus beschreibt das kinetikkontrollierte Modell ein langsames Abklingen der Grenzflächenspannung im Vergleich zu den Messwerten. Für die Bestimmung des dominierenden Transportmechanismus bedeutet dieser Befund, dass die Diffusion der ionisierten TEA-Moleküle zur Grenzfläche, aber auch die Kinetik des Einbaus in die Grenzfläche für den Stoffübergang von Bedeutung sind. Durch

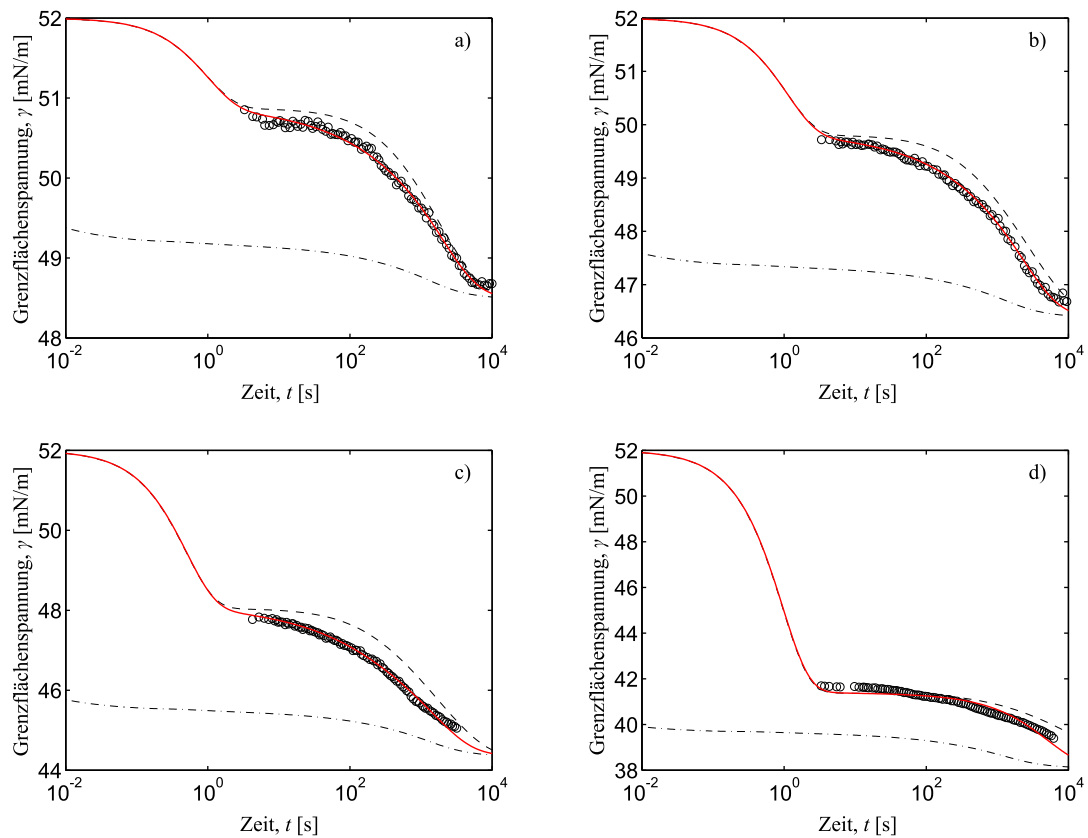


Abbildung 4.7: Vergleich der gemessenen dynamischen Grenzflächenspannungsmessungen mit dem angefitzten diffusions- und kinetikkontrollierten Modell (durchgezogene Linie) und den Simulationsergebnissen des diffusionskontrollierten Modellansatzes (Strich-Punkt-Linie) sowie des kinetikkontrollierten Modells (gestrichelte Linie) für ausgewählte TEA-Konzentrationen im n-Decan: a) $c_{B,0}^t = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/L, b) $c_{B,0}^t = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, c) $c_{B,0}^t = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L und d) $c_{B,0}^t = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

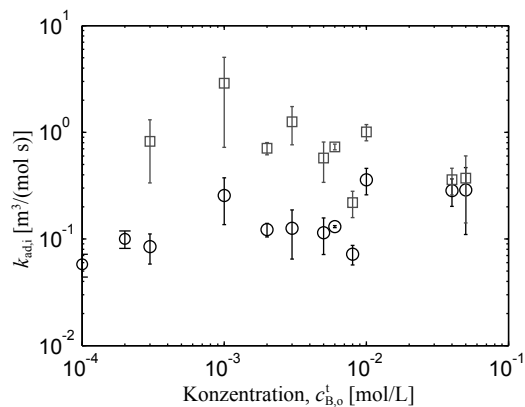


Abbildung 4.8: Mittelwerte der angepassten Adsorptionsratenkonstanten aus der n-Decanphase $k_{ads,o}$ (Kreise) sowie aus der wässrigen Phase $k_{ads,w}$ (Quadrate) als Funktion der TEA-Konzentration im System.

Tabelle 4.3: Mittelwerte der angepassten Adsorptionsratenkonstanten aus der n-Decanphase $k_{\text{ads,o}}$ sowie aus der wässrigen Phase $k_{\text{ads,w}}$.

$c_{\text{B,o}}^{\text{t}}$ mol/L	$k_{\text{ads,o}}$ $\text{m}^3/(\text{mols})$	$k_{\text{ads,w}}$ $\text{m}^3/(\text{mols})$
$1 \cdot 10^{-4}$	$0,06 \pm 0,01$	∞
$2 \cdot 10^{-4}$	$0,10 \pm 0,02$	∞
$3 \cdot 10^{-4}$	$0,08 \pm 0,03$	$0,82 \pm 0,5$
$1 \cdot 10^{-3}$	$0,26 \pm 0,1$	$2,89 \pm 2,2$
$2 \cdot 10^{-3}$	$0,12 \pm 0,02$	$0,71 \pm 0,09$
$3 \cdot 10^{-3}$	$0,13 \pm 0,06$	$1,25 \pm 0,5$
$5 \cdot 10^{-3}$	$0,11 \pm 0,04$	$0,57 \pm 0,2$
$6 \cdot 10^{-3}$	$0,13 \pm 0,003$	$0,73 \pm 0,04$
$8 \cdot 10^{-3}$	$0,07 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,06$
$1 \cdot 10^{-2}$	$0,36 \pm 0,1$	$1,01 \pm 0,2$
$4 \cdot 10^{-2}$	$0,28 \pm 0,08$	$0,36 \pm 0,1$
$5 \cdot 10^{-2}$	$0,29 \pm 0,2$	$0,37 \pm 0,2$

Tabelle 4.4: Adsorptionsratenkonstanten, die über den gemessenen Konzentrationsbereich gemittelt wurden.

Parameter	Wert	Einheit
$\bar{k}_{\text{ads,o}}$	0,16	$\text{m}^3/(\text{mols})$
$\bar{k}_{\text{ads,w}}$	0,88	$\text{m}^3/(\text{mols})$

die größere Nähe der Daten des angepassten diffusions- und kinetikkontrollierten Modells zum ausschließlich kinetikkontrollierten Modell kann jedoch abgeleitet werden, dass Adsorption und Desorption den Stofftransportschritt über die Grenzfläche stärker beeinflussen als der diffusive Transport in der Bulkphase. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Ungenauigkeiten bei der Abschätzung des Diffusionskoeffizienten von dissoziiertem TEA in Wasser und n-Decan für die Auswertung der Experimente lediglich eine untergeordnete Rolle spielen. Variationen des Diffusionskoeffizienten in einem sinnvollen Größenbereich haben gezeigt, dass bei der erneuten Bestimmung der Adsorptionskonstanten, die Veränderungen kleiner waren als die Streubreite der Wiederholungsmessungen.

Im Folgenden werden am Beispiel einer Simulationsrechnung mit den mittleren Adsorptionsparametern aus Tabelle 4.4 für eine Startkonzentration von $c_{\text{B,o}}^{\text{t}} = 0,01 \text{ mol/L}$ in der n-Decanphase die Molenströme von der Subsurface an die Grenzfläche und zurück auf beiden Flüssigkeitsseiten betrachtet. Dadurch wird die Möglichkeit geschaffen, die zeitliche Abfolge der Mechanismen zur Absenkung der Grenzflächenspannung besser zu verstehen. Die zugehörige Darstellung der Stoffströme in Abhängigkeit von der Zeit wird in Abbildung 4.9 präsentiert. Zu Beginn eines Experiments wird durch die sehr schnelle Ausbildung des hängenden Tropfens eine saubere, von TEA-Molekülen unbesetzte, Wasser-n-Decan-Grenzfläche generiert. Das bedeutet, dass in den ersten Millisekunden die Triebkraft der Adsorption am größten ist. Dadurch reichern sich im Zeitbereich unter einer Sekunde bereits adsorbierte TEA-Moleküle an der Grenzfläche an. Dieses schnelle Adsorptionsverhalten führt zu der rapiden Absenkung der Grenzflächenspannung, die für Startkonzentrationen von $c_{\text{B,o}}^{\text{t}} > 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ durch das eingesetzte Messverfahren nicht erfasst werden konnten. Mit zunehmendem Bedeckungsgrad der Grenzfläche mit adsorbierten Molekülen steigt die Triebkraft der Desorption in die wässrige Phase, aber auch zurück in die Ölphase an. Im Zeitfenster von einer Sekunde bis zu zehn Sekunden ist die Summe aus

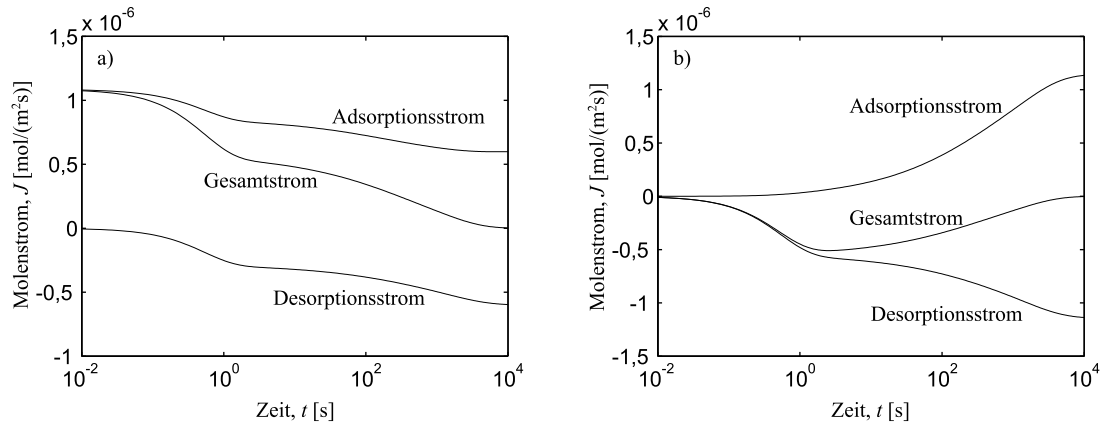


Abbildung 4.9: Berechnete Molenströme der Adsorption und Desorption des diffusions- und kinetik-kontrollierten Modells aus der organischen Phase a) und der wässrigen Phase b) für die Startkonzentration $c_{B,o}^t = 0,01 \text{ mol/L}$ und die gemittelten Adsorptionsratenkonstanten $\bar{k}_{ads,o} = 0,16 \text{ m}^3/(\text{mol s})$ und $\bar{k}_{ads,w} = 0,88 \text{ m}^3/(\text{mol s})$.

beiden Desorptionsströmen mit dem Adsorptionsstrom aus der n-Decanphase nahezu im Gleichgewicht. Folglich ist die Änderung der Stoffmenge an adsorbierten Molekülen in diesem Zeitbereich sehr gering, was eine Erklärung für das stagnierende Absinken zu Beginn der Grenzflächenspannungsmessungen sein kann (siehe auch Abbildung 4.7). Ein weiteres Absinken der Grenzflächenspannung wird im weiteren Verlauf des Experiments durch den Beginn der Adsorption von ionisierten TEA-Molekülen aus der wässrigen Phase verursacht.

Um den Zusammenhang zwischen den experimentellen Untersuchungen und der Analyse der Ein-Emulsionsmethode, bei der der Stofftransport von TEA über die Grenzfläche zur Auslösung der partikelbildenden Reaktion führt, darzustellen, ist eine Bewertung der Zeitkonstanten der Einzelschritte hilfreich. Auf diese Weise kann die Bestimmung der Zeitkonstante für den Transportschritt über die Grenzfläche in Kapitel 2 genauer abgeschätzt werden. Die Definitionsgleichungen der charakteristischen Zeiten für Adsorption und Desorption lauten wie folgt:

$$\tau_{ads,j} = \frac{1}{k_{ads,j} c_{BH,i}|_{r=r_d}}, \quad j = o, w, \quad (4.41)$$

$$\tau_{des,j} = \frac{1}{k_{des,j}}, \quad j = o, w. \quad (4.42)$$

Da im Falle der Adsorption die Konzentration an der Subsurface die Bezugsgröße für die Bestimmung der charakteristischen Zeit darstellt, sich diese Konzentration bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands zeitlich ändert, ist die Schwierigkeit gegeben, die Adsorption durch eine Zeitkonstante zu charakterisieren. Daher wird die Zeitabhängigkeit der charakteristischen Adsorptionszeit betrachtet. Die charakteristische Zeit der Desorption hängt dagegen ausschließlich von der Ratenkonstante ab und ist damit zeitunabhängig. Die Beziehung zwischen Adsorptions- und Desorptionskonstante ist für den hier betrachteten Langmuir-Hinshelwood-Ansatz durch die Gleichgewichtskonstanten $b = k_{ads,w}/k_{des,w}$ und $b/p = k_{ads,o}/k_{des,o}$ gegeben. Mit Hilfe des diffusions- und kinetik-kontrollierten Modellansatzes ist es möglich, die Konzentrationswerte in beiden flüssigen Phasen an der Subsurface zu berechnen. Am Beispiel der Startkonzentration von $c_{B,o}^t = 0,01 \text{ mol/L}$ ist in Abbildung 4.10 der Verlauf der charakteristischen Zeiten der einzelnen Transportschritte während eines Stofftransportexperiments aufgezeigt. Anhand dieses Vergleichs ist festzustellen, dass die Desorption in der wässrigen Phase schneller abläuft als in der n-

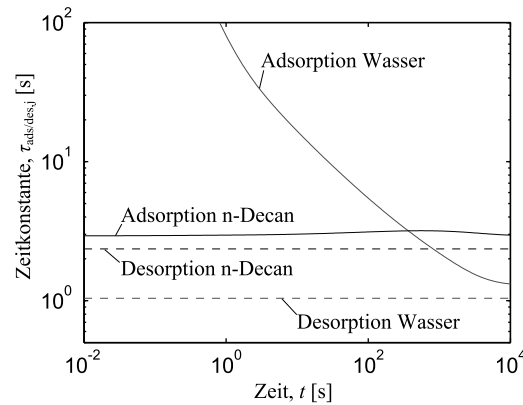


Abbildung 4.10: Dynamik der berechneten charakteristischen Zeiten von Adsorption und Desorption während eines Stofftransportexperiments am hängenden Tropfen für die TEA-Konzentration in der n-Decanphase $c_{B,o}^t = 0,01 \text{ mol/L}$ und die gemittelten Adsorptionsratenkonstanten $\bar{k}_{ads,o} = 0,16 \text{ m}^3/(\text{mol s})$ und $\bar{k}_{ads,w} = 0,88 \text{ m}^3/(\text{mol s})$.

Decanphase. Für das Adsorptionsverhalten, das auch von der Subsurfacekonzentration abhängt, gilt, dass aufgrund der Startkonfiguration das Konzentrationsniveau im Wassertropfen stetig ansteigt, während das Konzentrationslevel im n-Decan durch das Volumenverhältnis zwischen Öl und Wasser im Experiment von $Q \approx 700$ und durch den gemessenen Verteilungskoeffizienten von $K_p = 5,70$ nahezu konstant bleibt. Deshalb ist zu Beginn des Experiments die wasserseitige Adsorption sehr langsam, da praktisch keine TEA-Moleküle im Wasser vorliegen. Mit steigender TEA-Konzentration im Tropfen wird der Adsorptionsprozess im Wasser beschleunigt. Nach Erreichen eines gewissen Konzentrationslevels im Wassertropfen wird die wasserseitige Adsorption schneller als die Adsorption des TEAs von der n-Decanseite. Für die Ein-Emulsionsmethode spielt der Rücktransport vom Wasser in die Ölphase keine Rolle, da das TEA nach Erreichen der wässrigen Phase durch eine chemische Reaktion umgesetzt wird. Daher ist die Adsorption aus der n-Decanphase, wie in Abbildung 4.10 dargestellt, der zeitkritische Transportschritt.

4.4.3.2 Auswertung der Grenzflächenspannungsmessungen mit Konfiguration 2

Die Experimente mit Startkonfiguration 2 sollen dazu dienen, die ermittelten Transportmechanismen sowie die zugehörigen kinetischen Parameter zu bestätigen. In Abbildung 4.11 sind neben den gemessenen Grenzflächenspannungsverläufen auch die simulierten Daten für das diffusions- und kinetikkontrollierte Modell sowie für den diffusionslimitierten Grenzfall dargestellt, wobei die Mittelwerte der Adsorptionskoeffizienten eingesetzt wurden. Es ist offensichtlich, dass beide Modelle nicht in der Lage sind, den Verlauf der Messwerte in angemessener Weise zu beschreiben. Obschon die simulierten Grenzflächenspannungen ein Minimum in ihrem Verlauf vorhersagen, sind die realen Werte größer als die simulierten Werte im Minimum. Des Weiteren steigen die gemessenen Grenzflächenspannungswerte nach Durchlaufen des Minimums schneller an als die berechneten Daten beider Modelle.

Nach der sehr schnellen Tropfenbildung im n-Decan, wobei die TEA-Moleküle zum Startzeitpunkt ausschließlich in der wässrigen Tropfenphase vorlagen, wurde keine sofortige Stabilisierung des hängenden Tropfens beobachtet. Stattdessen fing der Tropfen an, schwankende Bewegungen zu vollführen, die in weiteren Experimenten mit steigender Startkonzentration im Wassertropfen an Intensität zulegten. Eine mögliche Erklärung für diese Instabilität ist durch das Phänomen der Marangonikonvektion gegeben, die durch die inhomogene Verteilung adsorbier-

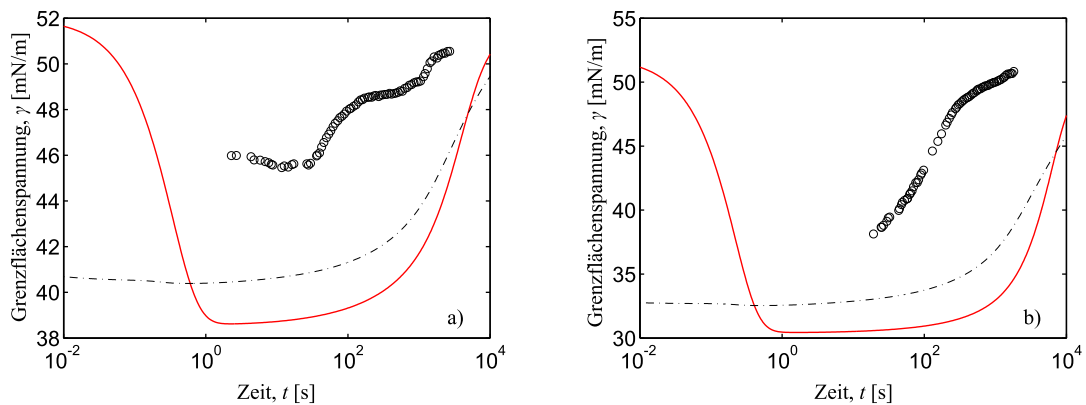


Abbildung 4.11: Vergleich der gemessenen dynamischen Grenzflächenspannungen der Startkonfiguration 2 mit den Simulationsergebnissen des diffusions- und kinetikkontrollierten Modells (durchgezogene Linie) und des diffusionskontrollierten Modellansatzes (Strich-Punkt-Linie) für ausgewählte TEA-Konzentrationen im Wasser: a) $c_{B,w}^t = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ und b) $c_{B,w}^t = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

ter Moleküle an der Wasser-n-Decan-Grenzfläche hervorgerufen wird [182–184]. Infolgedessen existieren Unterschiede in der Grenzflächenspannung entlang des Grenzflächenverlaufs des hängenden Tropfens. Die konvektive Bewegung der grenzflächenaktiven ionisierten TEA-Moleküle wird durch viskose Kräfte auf die Bulkphasen des Flüssig-Flüssig-Systems übertragen. Dadurch wird der Stofftransport über die Grenzfläche in Verbindung mit der Marangonikonvektion beschleunigt. Durch diesen Effekt ist das deutlich schnellere Ansteigen der Grenzflächenspannung nach Durchlaufen des Minimums im Vergleich zum gerechneten Modell mit rein diffusivem Stofftransport im Bulk erklärbar. Der verbesserte Abtransport desorbiertes TEA-Moleküle von der Subsurface im n-Decan sorgt dafür, dass weniger Moleküle ölseitig an der Grenzfläche erneut adsorbieren. In Summe ist damit der Abfluss von der Grenzfläche unter konvektiven Bedingungen im n-Decan im Vergleich zu diffusiven Transportbedingungen begünstigt. Es kann konstatiert werden, dass der Versuchsaufbau mit Startkonfiguration 2 durch das Auftreten der Marangoniinstabilitäten ungeeignet ist, die gewonnenen Transportmechanismen und Kinetikparameter aus Experimenten mit Startkonfiguration 1 zu bestätigen.

4.5 Schlussfolgerungen

Wie in der auf Literaturwerten beruhenden Zeitskalenanalyse in Kapitel 2 gezeigt wurde, ist der Transport über die Grenzfläche für die Partikelfällung unter Verwendung der Ein-Emulsionsmethode ein sehr wichtiger Prozessschritt. Folglich sind genauere Aussagen über den Stoffübergang der organischen Base Triethylamin über die n-Decan-Wasser-Grenzfläche für die Analyse der Bildung von Zinkoxid-Nanopartikeln im Emulsionstropfen von großer Bedeutung. Da eine direkte Messung des Stofftransports im partikelbildenden Prozess nahezu unmöglich ist, wurde eine Modellsituation konstruiert, bei der die Grenzflächenaktivität der ionisierten TEA-Moleküle ausgenutzt wurde. Durch die dynamische Messung der Grenzflächenspannung war es möglich, den Stoffübergang experimentell zu erfassen. Mit Hilfe einer modellgestützten Auswertung konnten wichtige Erkenntnisse über den Prozessablauf gewonnen werden.

Für die Analyse der Grenzflächenspannungsexperimente, aber auch für die Auslegung des Partikelbildungsprozesses ist die Kenntnis über die Verteilung der dissoziierten und nicht dissoziierten TEA-Moleküle im Wasser-n-Decan-System sehr bedeutsam. Daher wurde im Vorfeld

der Stofftransportuntersuchungen durch Messung des pH-Werts die Gleichgewichtsverteilung von TEA zwischen Wasser und n-Decan bestimmt. Hierbei zeigte sich eine bessere Löslichkeit von TEA im n-Decan. Eine weitere interessante Beobachtung dieser Untersuchung war, dass die TEA-Moleküle sowohl im Wasser als auch im n-Decan in dissoziierter Form vorlagen. Dieses Verhalten ist durch die Restlöslichkeit von Wasser im n-Decan erklärbar. Aufgrund dieser Tatsache wird für die modellhafte Beschreibung des Stofftransports vom n-Decan ins Wasser angenommen, dass der Übergang über die Grenzfläche im Wesentlichen durch Adsorption und Desorption von ionisierten TEA-Molekülen abläuft. Für die parallel ablaufende Dissoziationsreaktion wird die Annahme getroffen, dass die an der Reaktion teilnehmenden Hydroxidionen ohne kinetische Limitierung über die Grenzfläche treten können. Somit ist gewährleistet, dass in beiden fluiden Phasen das TEA stets im Dissoziationsgleichgewicht vorliegt. Wegen des amphiphilen Charakters von dissoziiertem TEA war die Möglichkeit gegeben, den Stofftransport durch dynamische Grenzflächenspannungsmessungen zu untersuchen. Hierbei konnte das Adsorptionsverhalten im Gleichgewicht durch die Langmuirisotheorie beschrieben werden. Dieses Verhalten ist ein weiteres Indiz dafür, dass die ionisierten TEA-Moleküle an der Grenzfläche adsorbieren, da in der Literatur ähnliche Beobachtungen für die Adsorption ionischer Tenside an Wasser-Öl-Grenzflächen beschrieben wurden. Der Stoffübergang von TEA aus der n-Decanphase in die wässrige Phase konnte hinreichend genau durch ein Modell beschrieben werden, das sowohl die Diffusion in beiden Bulkphasen als auch die Kinetik der Adsorption und Desorption berücksichtigt, wobei der kinetische Anteil dominiert. Der Stofftransport von TEA aus dem wässrigen Tropfen in die n-Decanphase zeigte jedoch ein komplett anderes Verhalten. Hierbei traten Marangoniinstabilitäten während des Transportschritts auf, die den Stoffübergang im Vergleich zu rein diffusivem Transport deutlich beschleunigt haben.

Da die Stofftransportuntersuchungen an einem stark vereinfachten Modellsystem durchgeführt wurden, können die Erkenntnisse nicht direkt auf die Ein-Emulsionsmethode übertragen werden. Der in den Experimenten verwendete hängende Tropfen hatte eine Größe von ca. $d_d \approx 3,7 \text{ mm}$, womit dieser drei bis vier Größenordnungen größer war als die im Prozess vorkommenden Emulsionstropfen mit $d_d < 1 \text{ }\mu\text{m}$. Wie in Kapitel 2 gezeigt wurde, sind im emulsionsgestützten Prozess die Diffusionswege deutlich kleiner als in den Grenzflächenspannungsmessungen. Folglich ist davon auszugehen, dass der diffusive Anteil am Stofftransport zu vernachlässigen ist. Da die Emulsionstropfen im Prozess aber noch deutlich größer sind als die Abmessungen der TEA-Moleküle und die Krümmung der Grenzfläche somit vergleichbar zum Grenzflächenspannungsexperiment ist, wird der Stofftransport im Prozess in ähnlicher Art und Weise durch Adsorptions- und Desorptionvorgänge ablaufen. Zwei wesentliche Aspekte, die den Stofftransport bei der Ein-Emulsionsmethode beeinflussen, wurden in den Grenzflächenspannungsuntersuchungen jedoch nicht berücksichtigt. Das ist zum einen die Tatsache, dass die Grenzfläche im Prozess durch Tensidmoleküle belegt ist. Dadurch liegen für das TEA keine freien Adsorptionsplätze vor. Das heißt, dass die Tensidmoleküle für den Stoffübergang aus der Grenzfläche verdrängt werden müssten. Zum anderen ändern sich die Konzentrationsverhältnisse durch die partikelbildende Reaktion. Außerdem ist eine Einwirkung durch die Feststoffbildung auf den Stofftransport nicht auszuschließen, wobei eine zusätzliche Erhöhung des Transportwiderstands die Folge wäre. Grundsätzlich haben die Stofftransportuntersuchungen gezeigt, dass die charakteristische Zeit des Stoffübergangs über die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche bereits im tensid- und reaktionsfreien System im Sekundenbereich abläuft. Durch das Vorhandensein von Tensidmolekülen an der Grenzfläche und durch die Feststoffbildung ist davon auszugehen, dass der Stofftransport zusätzlich verlangsamt wird. Für die Fällung von Zinkoxid mit der Ein-Emulsionsmethode wird aufgrund dieser Erkenntnis erwartet, dass, wie in Kapitel 2 vorhergesagt, homogene Reaktionsbedingungen in allen Tropfen vorliegen. Folglich sollten engverteilte Partikelpopulationen synthetisiert werden.

Kapitel 5

Synthese von Zinkoxidnanopartikeln mit der Ein-Emulsionsmethode

In diesem Kapitel wird die Ein-Emulsionsmethode experimentell am Beispiel der Synthese von Zinkoxidnanopartikeln analysiert. In zusammengefasster Form wurde diese Studie in [185] veröffentlicht. Wie bereits im Kapitel 2 angekündigt, wird Zinkacetat als Quelle für die Zinkionen in der wässrigen Phase der Emulsion vorgelegt. Als Reaktionspartner wird die organische Base Triethylamin (TEA) der Emulsion zugeführt. Für die Bereitstellung der Wasser-in-Öl-Emulsion wird auf die Erkenntnisse aus Kapitel 3 zurückgegriffen. Um Zinkoxidnanopartikel aus den aufgeführten Reaktanten im Emulsionstropfen bilden zu können, müssen der Stoffübergang von TEA über die Phasengrenze und insbesondere die Chemie der Zinkoxidsynthese in wässrigen Lösungen verstanden werden. Im vorangegangenen Kapitel wurden die Mechanismen des Stofftransports näher beleuchtet. Im Rahmen einer Literaturstudie, die Teil dieses Kapitels ist, wurden Reaktionsbedingungen identifiziert, unter denen es möglich ist, kristalline Zinkoxidnanopartikel direkt im Tropfen herzustellen. Abschließend werden die experimentellen Befunde mit den Ergebnissen der theoretischen Studie aus Kapitel 2 verglichen.

5.1 Synthese von Zinkoxidnanopartikeln – Stand des Wissens

5.1.1 Eigenschaften und Anwendungsbeispiele von Zinkoxid

Zinkoxid ist ein kristalliner Feststoff, der in der Wurtzit-, Zinkblende- und Natriumchloridstruktur kristallisieren kann [186]. Bei Raumtemperatur stellt die Wurtzit-Struktur die stabilste Phase dar [8], die durch Kristallisation im hexagonalen Kristallsystem mit Ausbildung der dichtesten Kugelpackung gekennzeichnet ist. Eine typische Kristallform von ZnO ist das hexagonale Prisma, das schematisch in Abbildung 5.1 gezeigt wird. Die räumliche Anordnung der Ionen im Kristallgitter wird durch einen Tetraeder beschrieben, bei dem ein zentrales Sauerstoffion mit vier Zinkionen eine Bindung eingeht bzw. ein zentrales Zinkion von vier Sauerstoffionen umgeben ist. Entlang der kristallographischen c-Achse ergeben sich somit Flächen, die im Wechsel aus Zink- und Sauerstoffionen bestehen. Daraus folgt, dass die hexagonalen Grundflächen (0001) aufgrund der unterschiedlichen Ladungen einen polaren Charakter aufweisen, während die Mantelflächen des hexagonalen Prismas mit der Kristallorientierung $\{01\bar{1}0\}$ und $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ unpolar sind [187].

In Abhängigkeit von der Synthesetechnik und den Prozessbedingungen können unterschiedlichste Strukturen wie beispielsweise Nadeln [188, 193], sternförmige Strukturen [188, 189], Ku-

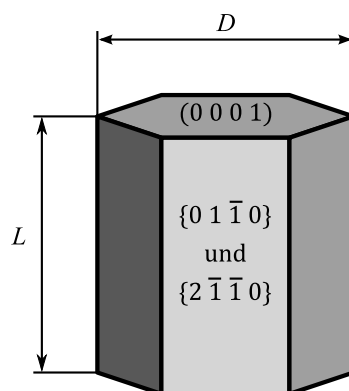


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung eines Zinkoxidkristalls in Form eines Prismas mit hexagonaler Grundfläche.

geln [190–192], Stäbchen [191–193], blumenartige Strukturen [191–193], Plättchen [192] oder auch dreieckige Strukturen [194] entstehen. Bei den beschriebenen Partikelformen kann zwischen facettierten Nanokristallen und Aggregaten, die aus mehreren Einzelkristallen zusammengesetzt sind, unterschieden werden.

Zinkoxid wird aufgrund seiner besonderen Eigenschaften in einer Vielzahl technischer Anwendungen eingesetzt. Traditionell wurde Zinkoxid als Pigment für weiße Farbstoffe verwendet [195]. Heutzutage ist das wesentliche Einsatzgebiet von ZnO in der großtechnischen Herstellung von Gummi zu finden, bei der etwa 50 bis 60 % der produzierten ZnO-Menge verwertet wird [196]. Neben der Nutzung als Bulkchemikalie bietet nanostrukturiertes ZnO zusätzlich das Potential, als Material für hochspezialisierte Anwendungen appliziert zu werden. Wegen der fehlenden Punktsymmetrie der Wurtzitkristallstruktur weist ZnO sowohl piezoelektrisches als auch pyroelektrisches Verhalten auf [8]. Hierdurch ergeben sich beispielsweise Anwendungen als Sensoren [197], als Energiewandler [198] sowie als Photokatalysatoren [199]. Darüber hinaus ist Zinkoxid ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 3,37 eV bei einer Temperatur von 300 K [186]. Aufgrund dieses Verhaltens kann Zinkoxid in Leuchtdioden [200], in Solarzellen [201], in Flüssigkristallbildschirmen [202] sowie als UV-Blocker in Textilien [203] eingesetzt werden. Um die speziellen Eigenschaften von Zinkoxid, die zum Teil stark von der Partikelgröße abhängen, nutzbar zu machen, ist die Kontrolle der Partikelgröße und der Größenverteilung im Herstellungsverfahren von großer Bedeutung. Weiterhin können die speziellen Eigenschaften von ZnO durch gezieltes Einstellen der Partikelform im Syntheseprozess verstärkt werden [204]. So begünstigt ein Längenverhältnis von $L/D > 1$ Anwendungen in piezoelektrischen Geräten und Solarzellen, während ein Längenverhältnis von $L/D < 1$ für die Anwendung in Leuchtdioden von Vorteil ist [205]. Wie im 2. Kapitel durch die modellbasierte Analyse gezeigt wurde, sind mit der Ein-Emulsionsmethode die theoretischen Voraussetzungen gegeben, um engverteilte nanoskalige Partikel zu synthetisieren. Einen Überblick über unterschiedliche Prozessrouten zur Herstellung von ZnO wird in den folgenden Unterkapiteln gegeben.

5.1.2 Prozessrouten zur Bildung von Zinkoxidnanopartikeln

Für die Herstellung nanostrukturierter Zinkoxidpartikel wird in der Fachliteratur ein Vielzahl von unterschiedlichen Herangehensweisen beschrieben. Insbesondere anwendungstechnisch interessante ein-dimensionale ZnO-Nanomaterialien können in energetisch aufwendigen Verfahren wie zum Beispiel durch das Verdampfen von ZnO-Pulvern bei sehr hohen Temperaturen [206], durch chemische Dampfphasenabscheidung [207] oder durch physikalische Dampfpha-

senabscheidung [208] synthetisiert werden. Im Gegensatz dazu stellen nasschemische Prozesse, die durch leicht kontrollierbare Reaktionsbedingungen und einen deutlich verringerten Energieeinsatz gekennzeichnet sind, eine vielversprechende Option für industrielle Anwendungen dar. Hierbei wird zwischen der Synthese in nicht-wässrigen und wässrigen Lösungsmitteln unterschieden. In nicht-wässrigen Lösungsmitteln, die in der Regel aus der Stoffgruppe der Alkohole stammen, können Nanopartikel im Größenbereich kleiner 10 nm erzeugt werden [209, 210]. Das für die Ein-Emulsionsmethode interessantere Lösungsmittel ist Wasser. Aus diesem Grund werden im Folgenden eine Literaturstudie über unterschiedliche Möglichkeiten der Herstellung von ZnO-Nanopartikeln in Wasser sowie eine genauere theoretische Betrachtung der Zinkoxidsynthese präsentiert.

5.1.2.1 Prozessrouten zur Synthese von Zinkoxidnanopartikeln in wässriger Lösung

Eine etablierte Technik zur Gewinnung von nanostrukturiertem Zinkoxid in wässriger Phase ist die Hydrothermalsynthese, bei der die feststoffbildende Reaktion in einem Autoklav bei Überdruck im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 350 °C abläuft [187]. Als Ausgangsmaterialien werden hierbei in der Regel Zinksalze eingesetzt, die in Verbindung mit basischen Komponenten zu ZnO-Strukturen umgesetzt werden. Aufgrund der geringen Übersättigung im Reaktionsverlauf der Hydrothermalsynthese weisen die ZnO-Kristalle eine regelmäßige Form sowie eine hohe Kristallinität auf [211]. Neben der Synthese von Nanopartikeln [212] werden mit der Hydrothermalsynthese hauptsächlich ein-dimensionale Nanostrukturen wie Stäbchen oder Nanodrähte synthetisiert, die häufig, von einem Nukleus ausgehend, stern- oder blumenförmige Mikropartikel ausbilden [213].

Eine weitere Möglichkeit, Zinkoxidnanopartikel in wässriger Phase zu generieren, ist die Fällung unter Umgebungsdruck im Temperaturbereich unterhalb des Siedepunktes von Wasser. Analog zur Hydrothermalsynthese stellen auch hier Zinksalze und Basen die Edukte für die ZnO-Synthese dar. Im Vergleich zu klassischen Fällungsreaktionen, bei denen das gewünschte Reaktionsprodukt direkt aus den in der wässrigen Phase gelösten Ionen der Ausgangsstoffe gebildet wird, fallen bei dieser Prozessroute als Zwischenprodukt Zinkhydroxidpartikel aus, die in weiteren Reaktionsschritten zu ZnO umgewandelt werden. Um die Transformation zum Zielprodukt zu ermöglichen, sind Reaktionszeiten im Stundenbereich notwendig. Auf die dabei dominierenden Mechanismen wird im nächsten Unterkapitel eingegangen. Durch einfaches Vermischen der Edukte im Rührkessel, wie es für Fällungsreaktionen typisch ist, können jedoch nur nanostrukturierte Mikropartikel erzeugt werden [189, 214, 215].

Um Einfluss auf die Größe von ZnO-Kristallen nehmen zu können, werden spezielle Additive der partikelbildenden Reaktion in der wässrigen Phase zugeführt, die das Partikelwachstum einschränken. Durch den Einsatz eines nichtionischen Tensids konnten beispielsweise bei der Fällung von ZnO aus Zinksulfat und Natronlauge nanoskalige Partikel im Größenbereich zwischen 10 und 40 nm generiert werden [216]. Hierbei lagern sich die grenzflächenaktiven Moleküle an der Oberfläche der ZnO-Partikel an. Dadurch wird zum einen das weitere Partikelwachstum verlangsamt, zum anderen werden Aggregationsvorgänge durch eine sterische Barriere verhindert. Ein weiteres Beispiel für die Fällung von Zinkoxidnanopartikeln in wässriger Phase wird von Li und Mitarbeitern präsentiert [217]. In diesem Fall werden Hydrazin und Natriumoleat als Additive verwendet. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Hydrazin und der Kristalloberfläche wird das Flächenwachstum begrenzt, während das Natriumoleat die Aggregation einzelner Kristalle verhindert. Für die ZnO-Nanopartikel in den beschriebenen Arbeiten gilt, dass sie von kugelförmiger Gestalt sind und zudem eine poröse Struktur aufweisen. Steht die gezielte Variation der Kristallform im Fokus, so ist die Zugabe von Additiven ein möglicher Weg, der ein selektives Wachstum von Kristallflächen bedingt. Durch den Einsatz von Citraten, die vor allem an den hexagonalen Grundflächen (0001) adsorbieren, wird das Wachstum in [0001]-Richtung behindert,

so dass sich molekulare Bausteine bevorzugt an den Mantelflächen des hexagonalen Prismas anlagern [204, 205]. Als Resultat entstehen plättchenartige Kristalle mit $L/D < 1$. Im Gegensatz dazu adsorbieren Ethylendiaminmoleküle präferiert an den Mantelflächen mit der Kristallorientierung $\{01\bar{1}0\}$. Hierdurch wird das Kristallwachstum in axialer Richtung begünstigt, so dass stäbchenförmige Kristalle entstehen [205]. Neben dem Einsatz von Additiven haben auch die Temperatur, die Zugabestrategie sowie der pH-Wert einen Einfluss auf die Morphologie der entstehenden Zinkoxidpartikel [188].

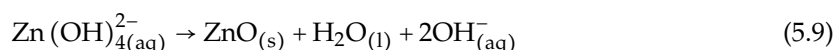
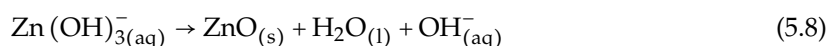
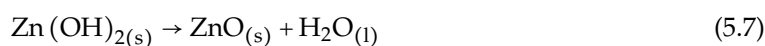
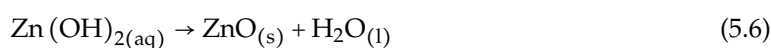
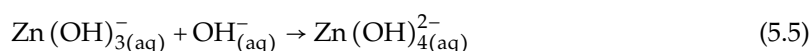
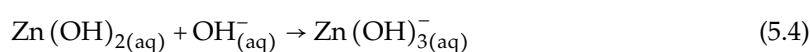
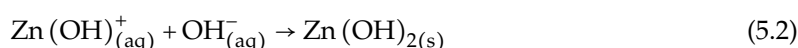
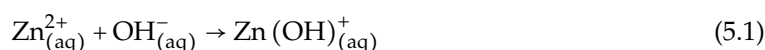
Emulsionsgestützte Fällungsprozesse stellen eine weitere Syntheseroute dar, mit der insbesondere sehr kleine und eng verteilte Nanopartikelpopulationen hergestellt werden können, aber auch die Morphologie der Zinkoxidpartikel kontrolliert werden kann. So besteht die Möglichkeit, durch den Einsatz von Mikroemulsionen Partikel im Größenbereich < 10 nm zu generieren [190, 218]. Sarkar und Mitarbeiter [190] haben die Zwei-Emulsionsmethode genutzt, um in den gequollenen Mizellen der Mikroemulsion Zinkoxid bei Raumtemperatur zu erzeugen. Als Quelle für die Zinkionen wurde Zinknitrat in der ersten Mikroemulsion vorgelegt. Die zweite Mikroemulsion, deren inverse Mizellen entweder aus einer wässrigen Lösung der schwachen Base Ammoniumhydroxid oder aus der starken Base Natriumhydroxid bestanden, wurde der ersten Mikroemulsion in einem gerührten Behältnis zugeführt. Die Reaktionsbedingungen wurden derart gewählt, dass die Base im Überschuss vorlag. In Abhängigkeit von der Base und der Konzentration der Reaktanten wurden entweder spherische Zinkoxidnanopartikel im Größenbereich zwischen 2,1 und 7,7 nm gefällt (Ammoniumhydroxid) bzw. Nanostäbchen mit einer Länge von 43 nm und einer Breite von 2 nm (Natriumhydroxid, kleine Eduktkonzentration) und Partikel > 100 nm mit rechteckiger Basisfläche (Natriumhydroxid, große Eduktkonzentration) synthetisiert. In einer Veröffentlichung präsentieren Inoguchi et al. [218] einen Ansatz, bei dem durch Zugabe eines Zinkalkoholats in eine basische W/O-Mikroemulsion ZnO-Nanopartikel < 5 nm bei Raumtemperatur gebildet werden konnten. Die Größe der Nanopartikel konnte bei dieser Methode durch Variation des Ethoxylierungsgrads des Tensids beeinflusst werden.

Wie bereits im Kapitel 2 dargelegt wurde, ist die Größe des Dispersphasenanteils bei emulsionsgestützten Methoden für die Produktivität des Verfahrens von Bedeutung. Eine Möglichkeit, den Dispersphasenanteil in thermodynamisch stabilen Mikroemulsionen für die Synthese von Zinkoxidnanopartikeln zu erhöhen, ist durch die Nutzung von bikontinuierlichen Phasen als Reaktionsmedium gegeben [219, 220]. In diesem Fall bilden sich bei sehr hohen Tensidgehalten (bis zu 40 Gew.%) und Wasserkonzentrationen von 30-35 Gew.% zusammenhängende Nanokanäle anstelle von Tropfenstrukturen aus. Romo und Mitarbeiter [219] nutzten eine bikontinuierliche Mikroemulsion, in der Zinknitrat in der wässrigen Phase vorlag, um durch Zugabe einer Natriumhydroxidlösung bei 70 °C Zinkoxidstäbchen mit einer Länge von 30 nm sowie einem Durchmesser von 8 nm zu generieren. Eine weitere Möglichkeit, einen hohen Dispersphasenanteil in Flüssig-Flüssig-Systemen zu verwenden, bietet die in dieser Arbeit thematisierte Fällung von ZnO in W/O-Miniemulsionen. In der Literatur sind jedoch nur sehr wenige Arbeiten zu finden, die ebenfalls W/O-Miniemulsionen für die Synthese von Zinkoxidnanopartikeln zum Gegenstand haben [221–223]. Dolcet et al. [221] beschreiben einen Ansatz, bei dem mit Hilfe der Zwei-Emulsionsmethode nanoskalige Zinkoxidpartikel hergestellt werden konnten, wobei in der Tropfenphase der ersten Miniemulsion Zinkchlorid vorlag, während in der zweiten Miniemulsion die basische Lösung dem System zugeführt wurde. Die Tropfenkoaleszenz, die für den Stoffaustausch bei der Zwei-Emulsionsmethode notwendig ist, wurde in diesem Fall durch Ultraschall herbeigeführt. Die Autoren konnten auf diese Weise plättchenförmige Nanopartikel mit einem Durchmesser von 72 nm und einer Dicke von 15-20 nm erzeugen. In zwei Arbeiten von Winkelmann und Mitarbeitern [222, 223] werden ebenfalls W/O-Miniemulsionen als Reaktionsmedium für die Fällung von ZnO-Nanopartikeln verwendet. In der ersten Arbeit wird von einem Verfahren berichtet, dass auf der Ein-Emulsionsmethode beruht [222]. Die Besonderheit des beschriebenen Verfahrens liegt in der Kombination von Emulgier- und Vermischeinheit in einer Hochdruckdüse. Die Autoren argumentieren, dass durch die verbesserte Mikrovermischung

im kontinuierlich betriebenen Emulgier- und Mischprozess im Vergleich zum Batchprozess im Rührkessel kleinere ZnO-Nanopartikel generiert werden können. Es wurde außerdem beobachtet, dass bei einer weiteren Erhöhung der Mikromischgüte keine weitere Reduktion der Partikelgröße resultierte. Das wird auf den Umstand zurückgeführt, dass der Stofftransportwiderstand über die Grenzfläche in diesem Fall die Reaktion limitiert. In der zweiten Arbeit wird ein Beispiel für die Fällung von ZnO mit Hilfe der Zwei-Emulsionsmethode präsentiert [223]. Hierbei wurden die wässrigen Emulsionstropfen mit den gelösten Edukten Zinksulfat und Natriumhydroxid der beiden Miniemulsionen in einem nachgeschalteten Homogenisierschritt zur Koaleszenz gebracht. In der Arbeit wurden insbesondere Einflussgrößen auf die Koaleszenzrate untersucht. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Verringerung der Eduktkonzentration eine Vergrößerung der Partikelgröße zur Folge hatte. Diese Beobachtung wird durch unterschiedliche Nukleationsmechanismen bei hoher und niedriger Übersättigung erklärt. Der Dispersphasenanteil in beiden Arbeiten lag mit 40 Gew.% deutlich über dem Niveau von klassischen Mikroemulsionsprozessen.

5.1.2.2 Chemie der Zinkoxidsynthese in wässriger Lösung

Die Synthese von Zinkoxid in der wässrigen Phase hängt im Wesentlichen vom Löslichkeitsverhalten der Zinkionen sowie der durch Hydrolyse gebildeten mono- bzw. polynuklearen Reaktionsprodukte ab. Unter neutralen Bedingungen stellen in Lösung befindliche Zinkionen die stabilste Form dar [224]. Mit steigender Hydroxidionenkonzentration im Wasser verschiebt sich der Gleichgewichtszustand in Richtung der Hydroxokomplexe, die durch Reaktionen mit H_2O und OH^- entstehen. In Folgereaktionen werden die Hydroxokomplexe zum gewünschten Zinkoxid umgesetzt, wobei neben dem Zielprodukt auch ungewünschte Feststoffe wie beispielsweise kristallines Zinkhydroxid gebildet werden können [225]. Um das Verfahren für die Fällung von ZnO-Nanopartikeln mit der Ein-Emulsionsmethode zu entwickeln, ist die Kenntnis über den Einfluss der Edukte auf den Ablauf der chemischen Reaktion von großer Bedeutung. Eine detaillierte Analyse über das Zusammenwirken der Reaktionspartner wurde von Moezzi und Mitarbeitern [188] gegeben, welche die Grundlage für die Ausführungen in diesem Unterkapitel bildet. Der folgende Satz an Reaktionsgleichungen gibt die wichtigsten Schritte der ZnO-Synthese in wässriger Lösung wieder.



Anhand der Reaktionsgleichungen ist zu erkennen, dass die Bildung von Zinkoxid in hohem Maße vom pH-Wert abhängt. Entspricht das Verhältnis von $\text{OH}^- : \text{Zn}^{2+} = 2 : 1$, so wird Zinkhydroxid als Reaktionsprodukt gebildet, das aufgrund der schlechten Löslichkeit in Wasser als Feststoff ausfällt. Die Umwandlung von kristallinem $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zu kristallinem ZnO läuft spon-

tan ab, ist aber wegen der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur zu vernachlässigen. Mit steigender Temperatur kann eine Beschleunigung des Umsatzes zu ZnO verzeichnet werden. Werden dem Reaktionssystem jedoch Hydroxidionen im Überschuss zugeführt, so dominiert die Komplexbildung gemäß den Reaktionsgleichungen (5.4) und (5.5). Die thermodynamische Instabilität der Hydroxokomplexe gegenüber Zinkoxid stellt die Triebkraft für die Feststoffbildung von Zinkoxid dar. Die Reaktionsgleichungen (5.8) und (5.9) geben die Dekomplexierung wieder. Das bedeutet, dass neben einer Temperatursteigerung auch eine Erhöhung des pH-Wertes die Umsetzung von Zinkhydroxid zu Zinkoxid beschleunigt. Es ist aber zu beachten, dass bei $\text{pH} > 12$ in Wasser gelöste $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ den stabilsten Zustand darstellen und kein ZnO im Gleichgewichtszustand vorliegt.

5.2 Fällung von Zinkoxid mit der Ein-Emulsionsmethode

Um mit der Ein-Emulsionsmethode Zinkoxidnanopartikel generieren zu können, sind bestimmte Reaktionsbedingungen notwendig. Auf Basis der Erkenntnisse aus der Literaturstudie wurden für die in dieser Arbeit durchgeführten Fällungsexperimente geeignete Reaktionsbedingungen identifiziert. In den folgenden Unterkapiteln werden die experimentellen Bedingungen erläutert, die für die Synthese von maßgeschneiderten ZnO-Nanopartikeln im Emulsionstropfen herangezogen wurden.

5.2.1 Materialien und Methoden der ZnO-Synthese

Als einer der Ausgangsstoffe der partikelbildenden chemischen Reaktion wurde Zinkacetatdihydrat von Alfa Aesar mit einer Reinheit von 98 bis 101 % als Quelle für die Zinkionen verwendet. Zur Herstellung der wässrigen Zinkacetatlösung wurde bidestilliertes Wasser eingesetzt. Um Hydroxidionen in der wässrigen Phase zu bilden, wurde die Base Triethylamin mit einer Reinheit von 99,7 % von Acros Organics genutzt. Weitere Aufreinigungsschritte der eingesetzten Chemikalien wurden für die Fällungsversuche nicht vorgesehen. Für die Herstellung der W/O-Miniemulsion, in der die Fällungsreaktion abläuft, wurde auf die Vorgehensweise aus dem Kapitel 3 zurückgegriffen. Neben dem dort beschriebenen Emulgiervorgang wurden ebenfalls *n*-Decan als kontinuierliche Phase und Span20 als Emulgator herangezogen. Als Dispersphase der Emulsion fand die wässrige Zinkacetatlösung Verwendung.

Zur Charakterisierung der ZnO-Nanopartikel wurden Bildaufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Tecnai F20 von FEI (200 kV) angefertigt. Durch die Aufbereitung und Auswertung der Bilder mit dem Bildverarbeitungssystem analySISpro konnten Aussagen über die Partikelgröße und Kristallform getroffen werden. Um die Elementarzusammensetzung der Partikel zu bestimmen, wurde die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) mit dem System DX-4 von EDAX eingesetzt. Des Weiteren wurde die Röntgendiffraktometrie (XRD) mit dem Gerät X'Pert PRO von PANalytical durchgeführt, um die Kristallstruktur der Nanopartikel zu untersuchen.

5.2.2 Versuchsdurchführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Zinkionenkonzentration in der wässrigen Tropfenphase als Parameter im Bereich zwischen 0,01 mol/L und 0,1 mol/L variiert, um die Ein-Emulsionsmethode experimentell zu untersuchen. Daraus folgt, dass für alle Versuche die gleichen Emulsionsparameter herangezogen werden konnten: $\gamma = 2$ Gew.% und $\alpha = 69,4$ Gew.%. Der zweite Wert

entspricht einem Dispersphasenmassenanteil von 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamtsystem. Die wässrigen Zinkacetatlösungen wurden in Abhängigkeit vom Konzentrationsmaß mit 20-100 μL Essigsäure angesäuert, um eine spontane Ausfällung von Zinkhydroxid durch Autoprotolyse zu verhindern. Die Wasser-Öl-Tensid-Systeme wurden, wie in Kapitel 3 beschrieben, mit dem Ultra Turrax für eine Minute bei einer Drehzahl von 17.500 Umdrehungen/min emulgiert. Die mit der dynamischen Lichtstreuung gemessenen Tropfengrößenverteilungen der resultierenden Miniemulsionen sind in Abbildung 5.2 für die untersuchten wässrigen Zinkacetatkonzentrationen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Konzentrationsmaß des Edukts keinen Einfluss auf die Tropfengröße hat. Im Mittel stellt sich für alle produzierten Miniemulsionen eine mittlere Tropfengröße mit dem Medianwert der Volumenverteilung von 0,19 μm ein.

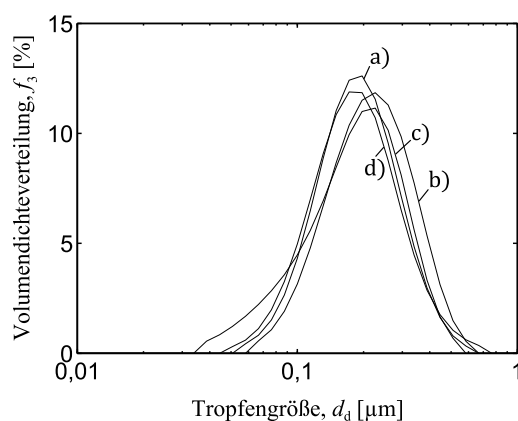


Abbildung 5.2: Gemessene Tropfengrößenverteilungen der Miniemulsionen vor der Reaktion mit folgenden Zinkacetatkonzentrationen in der Tropfenphase: a) 0,01 mol/L; b) 0,025 mol/L; c) 0,05 mol/L und d) 0,1 mol/L.

Um unter moderaten Reaktionsbedingungen (Temperaturen $< 100\text{ }^\circ\text{C}$) Zinkoxid im Emulsionstropfen zu synthetisieren, sind pH-Werte im Bereich zwischen 10 und 12 in der wässrigen Phase vorteilhaft. Im Gegensatz zur Reaktionsführung in homogenen Flüssigkeiten, bei denen der pH-Wert durch die direkte Zugabe der Base eingestellt und gemessen werden kann, ist die Kontrolle des pH-Werts bei der Ein-Emulsionsmethode in den wässrigen Tropfen nicht möglich. Im vorangegangenen Kapitel wurde für das tensidfreie Zwei-Phasen-System gezeigt, wie sich die hier eingesetzte Base TEA im Gleichgewichtszustand zwischen Wasser und n-Decan verteilt. Zur Abschätzung der benötigten TEA-Menge für die ZnO-Synthese kann ein ähnlicher Versuchsablauf wie für die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten gewählt werden. In diesem Fall wurde jedoch anstelle der reinen Wasserphase eine 0,05 molare Zinkacetatlösung eingesetzt. Es wurden in verschiedenen Proben jeweils gleiche Volumina (100 mL) n-Decan und die wässrige 0,05 molare Zinkacetatlösung bereitgestellt, die mit definierten Mengen TEA versetzt wurden. Im Anschluss daran wurden die Proben für mindestens 24 h auf einem Schüttler bei Raumtemperatur äquilibriert. Danach wurde direkt in der wässrigen Phase der pH-Wert gemessen. Die zugehörigen Messergebnisse sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Zusätzlich sind in der gleichen Abbildung zu Vergleichszwecken die pH-Werte des reinen Wasser-n-Decan-Systems abgebildet.

Wie in den Gleichungen (5.1) und (5.2) beschrieben ist, muss ein Molmengenverhältnis von $\text{OH}^- : \text{Zn}^{2+} = 2 : 1$ mindestens vorliegen, um Zinkhydroxid als Zwischenprodukt bei der ZnO-Synthese zu erzeugen. Für den oben beschriebenen Versuchsablauf entsprach die TEA-Zugabe von 0,01 mol in Abbildung 5.3 genau dem stöchiometrischen Verhältnis für die Bildung von Zinkhydroxid. Es ist jedoch davon auszugehen, dass nicht die vollständige Stoffmenge an TEA in die wässrige Phase übergegangen ist. Somit wurden die in wässriger Lösung befindlichen Zin-

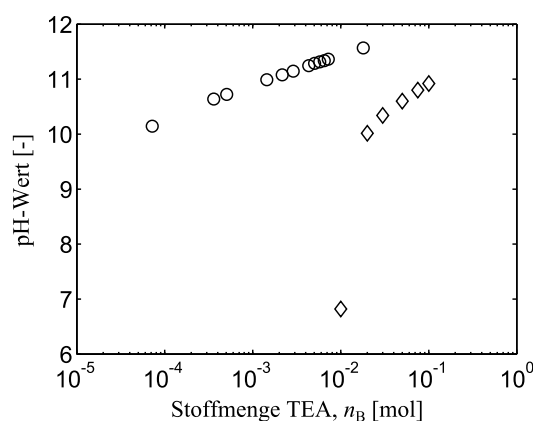


Abbildung 5.3: Gemessene pH-Werte in der wässrigen Phase des Systems n-Decan-Wasser nach Zugabe von unterschiedlichen TEA-Mengen im Gleichgewicht: (Kreise) reines Wasser; (Rauten) 0,05 molare wässrige Zinkacetatlösung.

kionen auch nicht komplett umgesetzt. Sämtliche Hydroxidionen in der wässrigen Phase, die durch das TEA im Wasser erzeugt wurden, wurden durch die chemische Reaktion mit Zinkionen verbraucht, so dass kein Anstieg des pH-Werts resultierte. Bei einer weiteren Erhöhung der TEA-Zugabemenge in das zweiphasige System war ein Anstieg des pH-Wertes in der wässrigen Phase zu beobachten. Jedoch wurden selbst bei einer Verzehnfachung der TEA-Menge pH-Werte < 11 gemessen. Es zeichnet sich ab, dass auch bei weiterer Steigerung der TEA-Zugabemenge der pH-Wert einem Grenzwert < 12 entgegenstrebt. Dieses Verhalten lässt sich zum einen dadurch erklären, dass sich TEA bevorzugt im n-Decan löst. Zum anderen weisen TEA und Wasser bei Raumtemperatur eine Mischungslücke auf. Für die Reaktionsführung bedeutet dieses Ergebnis, dass der Emulsion große Mengen TEA zugegeben werden müssen, um in den geforderten pH-Wertebereich vorzustoßen. Die Gefahr, zu hohe pH-Werte ($\text{pH} > 12$) im Reaktionsverlauf zu erzielen, ist jedoch gering.

Für die Versuchsdurchführung wurden jeweils 300 g der angefertigten Miniemulsionen in einen thermostatisierten, geschlossenen Glasreaktor gefüllt. Die Emulsion wurde mit einer Rührturbine bei einer Drehzahl von 500 Umdrehungen/min gerührt. Als Reaktionstemperatur wurde ein Wert von 75 °C eingestellt. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht war, wurden unabhängig von der Zinkionenkonzentration in der wässrigen Phase 12,475 mL (0,09 mol) TEA in einem Schuss der Miniemulsion zugeführt. Diese TEA-Menge entspricht im untersuchten Konzentrationsbereich an Zinkionen von 0,01 bis 0,1 mol/L in der Tropfenphase einem Stoffmengenverhältnis von TEA:Zink zwischen 100:1 und 10:1. Durch die deutliche TEA-Überdosierung ist anzunehmen, dass für alle untersuchten Eduktkonzentrationen ähnliche pH-Werte in der Tropfenphase vorherrschen. Zusätzlich besteht dadurch die Möglichkeit, einen Einfluss der Aminkonzentration auf die Partikelbildung zu untersuchen. Nach Reaktionszeiten von einer Stunde bzw. zwei Stunden bei 75 °C wurden Proben zur Partikelcharakterisierung aus der Miniemulsion genommen.

Die folgende Vorgehensweise wurde für die Präparation der TEM-Proben entwickelt, mit der Tensidreste sehr gut eliminiert werden konnten und außerdem wenig agglomerierte Partikelpopulationen vorlagen. Damit wurde sichergestellt, dass gut auswertbare Aufnahmen ohne störenden Hintergrundfilm für die Bildanalyse herangezogen werden konnten. Es wurden 100 μL der Miniemulsion nach Ablauf der Reaktionszeit auf ein Kupfernetz getropft. Anschließend wurde das Netz zuerst mit 100 μL n-Decan gespült. In einem zweiten Reinigungsschritt wurde die Probe mit 100 μL Ethanol gewaschen. Diese Methode erwies sich als sehr effektiv, da das eingesetzte

Tensid Span20 in beiden Waschflüssigkeiten ein gutes Lösungsverhalten aufweist. Zur Charakterisierung der ZnO-Nanopartikel wurden morphologische Daten durch die Auswertung von jeweils ca. 100 Partikeln pro Probe erzeugt. Als Durchmesser der Partikel wurde entweder die maximale Sehnenlänge bzw. die projiziert sichtbare Breitenabmessung definiert. Die Höhe bzw. Länge konnte jeweils direkt und eindeutig gemessen werden.

Für die XRD-Untersuchungen war es notwendig, die gefällten Nanopartikel aus der Emulsion zu extrahieren. Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis während der Messung zu erzeugen, muss eine große Anzahl an reinen Partikeln vorliegen. Folglich waren auch hier Reinigungsschritte notwendig, damit die Anforderungen an die gewünschte Qualität der Messwerte erfüllt werden konnten. Durch den Einsatz der Laborzentrifuge 3K30 von SIGMA wurde die Emulsion gebrochen. Hierfür wurden insgesamt 120 mL der Miniemulsion nach Beendigung der Reaktion entnommen, die auf drei Zentrifugenröhrchen gleichmäßig aufgeteilt wurden. Die Proben wurden bei 12.000 Umdrehungen/min für 5 Minuten zentrifugiert. Hierdurch setzten sich die wässrigen partikelbeladenen Emulsionstropfen, die eine gelartige Struktur aufwiesen, am Boden des Röhrchens ab. Die im Überstand befindliche tensidhaltige kontinuierliche Phase der Miniemulsion wurde dekantiert. Anschließend wurde die angereicherte Tropfenphase mit frischem n-Decan versetzt. Auf einem Vibromixer wurden beide Phasen homogenisiert, so dass eine neue Emulsion mit geringerem Tensidanteil vorlag. Der beschriebene Aufreinigungsschritt wurde so lange wiederholt, bis nach dem Zentrifugieren zwei getrennte flüssige Phasen vorlagen und sich der Feststoff als Film an der Wand des Zentrifugenröhrchens abgesetzt hatte. In diesem Fall wurden beide flüssigen Phasen abgegossen. Die im Röhrchen verbliebenen Partikel wurden erneut mit reinem n-Decan aufgenommen, um Tensidrückstände zu lösen. Durch den Einsatz von Ultraschall in Kombination mit dem Vibromixer konnten die an der Wand anhaftenden Partikel redispersiert werden. Nach erneutem Zentrifugieren bei 12.000 Umdrehungen/min für 5 Minuten wurde der flüssige Überstand, bestehend aus n-Decan sowie den gelösten Verunreinigungen, wiederum beseitigt. In einem zweiten Reinigungsschritt wurde die Prozedur mit Ethanol als Lösungsmittel wiederholt. Nach Beendigung des zweiten Reinigungsschritts wurden die Partikel erneut in 10 mL Ethanol pro Probenröhrchen dispergiert. Aus dieser konzentrierten ZnO-in-Ethanol-Dispersion wurden mit einer Pipette die Proben genommen, die auf die Träger für die XRD-Messungen aufgetropft wurden.

5.3 Ergebnisse und Diskussion der ZnO-Synthese

5.3.1 Einfluss der Reaktionszeit

Am Beispiel der Zinkacetatkonzentration von 0,05 mol/L in der wässrigen Tropfenphase wurde überprüft, welchen Einfluss die Verweilzeit im Reaktor auf die Partikelbildung hat. Es wurden hierbei Reaktionszeiten von einer und zwei Stunden untersucht. Wie in der Literaturstudie dargestellt, sind Zeiten im Größenbereich von Stunden notwendig, um insbesondere die Umwandlung von Zinkhydroxid zu Zinkoxid zu gewährleisten. Für beide Verweilzeiten sind repräsentative TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.4 dargestellt. Es ist in beiden Aufnahmen zu erkennen, dass jeweils homogene Partikelpopulationen mit stäbchenförmigen Kristallen, die überwiegend eine hexagonale Grundfläche aufweisen, und mit enger Partikelgrößenverteilung entstanden sind. Für die Probe, die nach einer Stunde aus dem Reaktor gezogen wurde, konnte ein mittlerer Stäbchendurchmesser von $D = 43 \pm 6$ nm sowie eine mittlere Stäbchenlänge von $L = 76 \pm 8$ nm ermittelt werden. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wurden Durchmesser von $D = 42 \pm 10$ nm und Längen von $L = 82 \pm 8$ nm gemessen. Aufgrund der sehr geringen Abweichungen der beiden Proben lässt sich schlussfolgern, dass bereits nach einer Stunde der Partikelbildungsprozess abgeschlossen ist. Durch EDX- und XRD-Untersuchungen konnten die erzeugten Kristalle zweifelsfrei

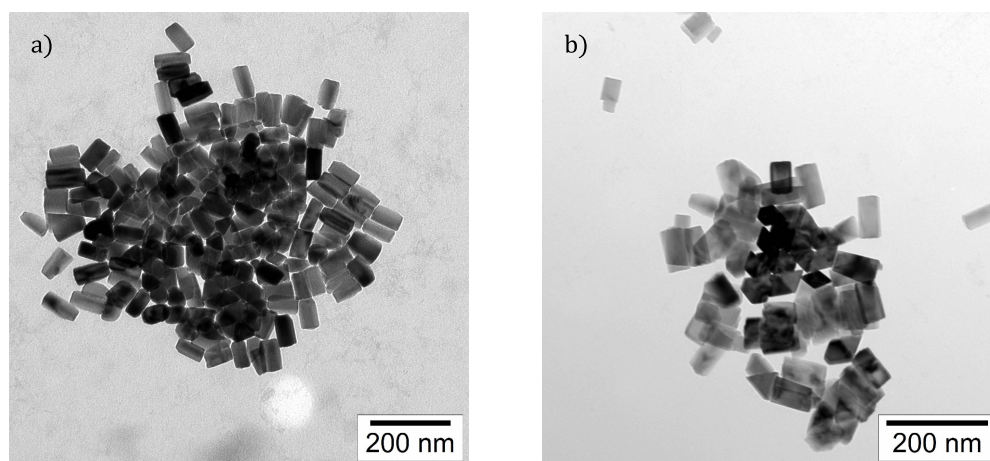


Abbildung 5.4: TEM-Aufnahmen von ZnO-Nanopartikeln aus 0,05 molarer Zinkacetatlösung in den wässrigen Tropfen: a) nach einer Reaktionszeit von 1 h und b) nach einer Reaktionszeit von 2 h.

in beiden Fällen als Zinkoxidpartikel identifiziert werden. Es lässt sich auch feststellen, dass die Partikel in der Zeitspanne zwischen einer Stunde und zwei Stunden nicht agglomerieren. Um die Dynamik der Partikelbildung im Emulsionstropfen aufzuklären, ist die Entnahme von Proben im Zeitbereich unter einer Stunde notwendig. Diese Untersuchungen sind nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Stattdessen wurden die finalen Ergebnisse der Partikelbildung der Zinkoxidsynthese unter Verwendung der Ein-Emulsionsmethode genauer analysiert. Aufgrund der Erkenntnisse in diesem Unterkapitel wurde für die Auswertung der weiteren experimentellen Studie eine Reaktionszeit von einer Stunde herangezogen.

5.3.2 Einfluss der Eduktkonzentration auf Kristallgröße und -form

Als Parameter der Ein-Emulsionsmethode wurde im Rahmen dieser experimentellen Studie die Eduktkonzentration in der Tropfenphase variiert, während die Stoffmenge der zugeführten Base Triethylamin konstant gehalten wurde. Hierdurch verändern sich die Konzentrationsverhältnisse der an den chemischen Reaktionen (siehe Gleichungen (5.1) bis (5.9)) beteiligten Spezies Zn^{2+} und OH^- , die sich wiederum auf Nukleations-, Wachstums- sowie Umkristallisationskinetiken auswirken können. Darüber hinaus verändert sich durch die unterschiedlich konzentrierten Zinkacetatlösungen in der wässrigen Phase das Verhältnis der nicht an der partikelbildenden Reaktion beteiligten Acetat- und Triethylammoniumionen, die aber das Kristallflächenwachstum beeinflussen können. Aussagekräftige TEM-Aufnahmen der untersuchten Zinkacetatkonzentrationen sind in den Abbildungen 5.5 und 5.6 zu sehen. Anhand der TEM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass für alle untersuchten Eduktkonzentrationen Nanokristalle mit sehr gut ausgebildeter Morphologie erzeugt werden konnten. Die analysierten Proben im Variationsbereich der eingesetzten Zinkacetatkonzentrationen wiesen prismatische Partikel mit überwiegend hexagonaler Grundfläche auf. Die den TEM-Aufnahmen entnommenen Partikelabmessungen sind in Abbildung 5.7 als Funktion der Zinkionenkonzentration dargestellt. In Tabelle 5.1 sind die Abmaße zusätzlich zusammengefasst.

Im Falle der kleinsten Zinkacetatkonzentration von 0,01 mol/L (siehe Abbildung 5.5 a) und b)) wurden vorwiegend sehr regelmäßig geformte hexagonale plättchenförmige Partikel gebildet, die im Mittel einen Durchmesser von $D = 113\text{ nm}$ und eine Länge von $L = 66\text{ nm}$ aufwiesen. Daraus ergibt sich ein mittleres Längenverhältnis von $L/D = 0,58$. Es ist weiterhin zu beobachten, dass sich die Partikel während der Probenaufbereitung in höchster Packungsdichte

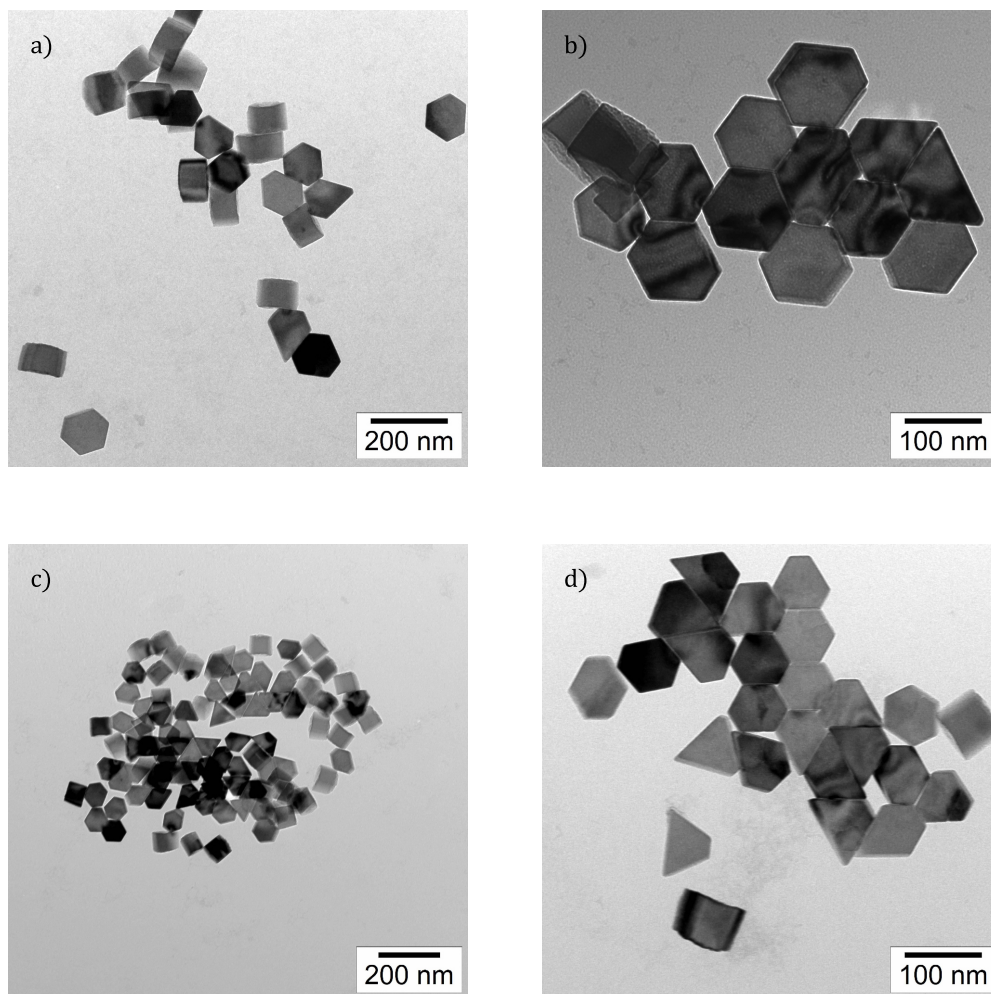


Abbildung 5.5: TEM-Aufnahmen von ZnO-Nanopartikeln erzeugt mit der Ein-Emulsionsmethode für eine Startkonzentration der Zinkacetatlösung a) und b) von 0,01 mol/L und c) und d) von 0,025 mol/L.

auf dem Trägerfilm zusammengefunden haben. Die halbkreisförmigen Kontraste an den Kristallgrenzen, die gut in Abbildung 5.5 b) sichtbar sind, weisen auf Druckspannungen hin, die durch kristallographische Fehlanpassungen erklärt werden können. Eine Erhöhung der Ausgangskonzentration an Zinkacetat in der Miniemulsion führte zu einer Verkleinerung des Partikeldurchmessers, während die Länge der Kristalle nahezu konstant geblieben ist. Für die Konzentration von 0,025 mol/L wurde ein mittlerer Durchmesser von $D = 66$ nm bestimmt, der damit fast auf die Hälfte des Wertes bei der Zinkacetatkonzentration von 0,01 mol/L gesunken ist. Folglich ergibt sich ein Längenverhältnis der Partikel in der Größenordnung von eins. Eine weitere Verdoppelung der Zinkacetatkonzentration auf 0,05 mol/L resultiert in einer Abnahme des Kristalldurchmessers auf einen mittleren Wert von $D = 41$ nm. Das Längenwachstum ist auch bei dieser Konzentration mit einem Mittelwert von $L = 77$ nm annähernd konstant geblieben. Aufgrund des geringeren Durchmessers nehmen die gefällten Partikel die Form eines Stäbchens an, wie in Abbildung 5.6 a) und b) zu erkennen ist. Für die drei beschriebenen Zinkacetatkonzentrationen gilt außerdem, dass die Wachstumsbedingungen der Kristallseitenflächen nicht homogen waren, so dass bezüglich der c -Achse asymmetrisch geformte Partikel entstanden sind. Sehr schnelles Wachstum einer oder mehrerer Kristallflächen hat zur Folge, dass die Flächen am Kristall verschwinden können. Hieraus resultieren Plättchen mit fünf- oder viereckiger Grundfläche. Dieser Effekt konnte bei den kleinen Zinkacetatkonzentrationen verstärkt beobachtet werden. Für

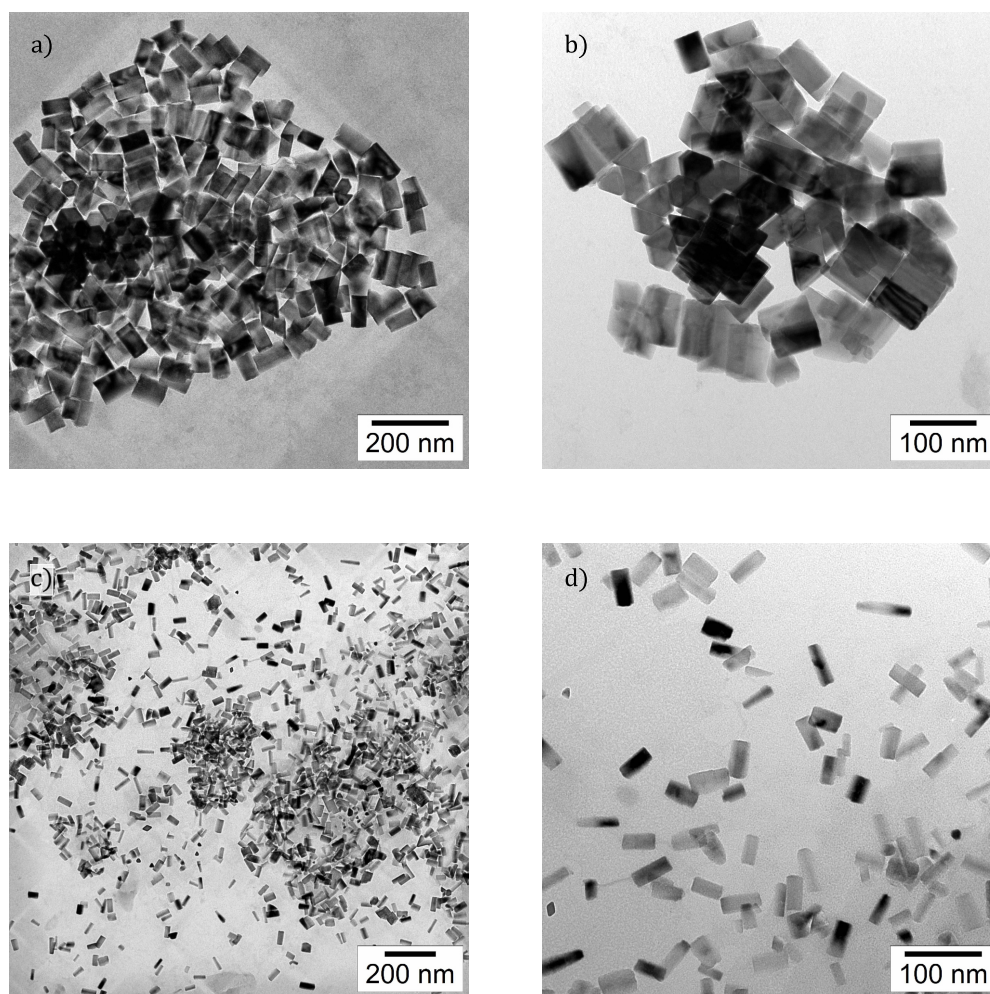


Abbildung 5.6: TEM-Aufnahmen von ZnO-Nanopartikeln erzeugt mit der Ein-Emulsionsmethode für eine Startkonzentration der Zinkacetatlösung a) und b) von 0,05 mol/L und c) und d) von 0,1 mol/L.

die größte untersuchte Ausgangskonzentration von 0,1 mol/L konnten insgesamt die kleinsten Partikel erzeugt werden. Deuteten die Ergebnisse bei den kleineren Ausgangskonzentrationen auf die Synthese sehr eng verteilter Partikelpopulationen hin, so weisen die TEM-Aufnahmen im Falle der größten untersuchten Zinkacetatkonzentration in Bezug auf Partikelgröße und -form eine größere Schwankungsbreite auf. Der Hauptteil der Partikel ist ebenfalls stäbchenförmig mit einem mittleren Durchmesser von $D = 20$ nm und einer mittleren Länge von $L = 42$ nm. Im Gegensatz zu den anderen Proben wurden hierbei deutlich kürzere Kristalle gebildet. Neben den stäbchenförmigen Kristallen konnten in den TEM-Aufnahmen auch verkettete Kristalle detektiert werden, die in Abbildung 5.8 dargestellt sind. Zusammenfassend ist diese Prozessführung geeignet, durch Variation der Zinkacetatkonzentration den Durchmesser der hexagonalen ZnO-Prismen zu beeinflussen, während die Kristalllänge nahezu konstant bleibt. Somit wurden bei kleinen Zinkacetatkonzentrationen plättchenförmige Partikel mit einem Längenverhältnis $L/D < 1$ gebildet. Mit steigender Eduktkonzentration in der Tropfenphase kam es zu einer Abnahme des Kristalldurchmessers, so dass die Partikel in eine Stäbchenform mit $L/D > 1$ übergingen. Bei weiter steigender Konzentration ist zu beobachten, dass sich nicht nur der Kristalldurchmesser, sondern auch die Kristalllänge verringert. Bei Betrachtung des Längenverhältnisses (siehe Abbildung 5.7) ist auffällig, dass durch eine Konzentrationssteigerung des Edukts in der

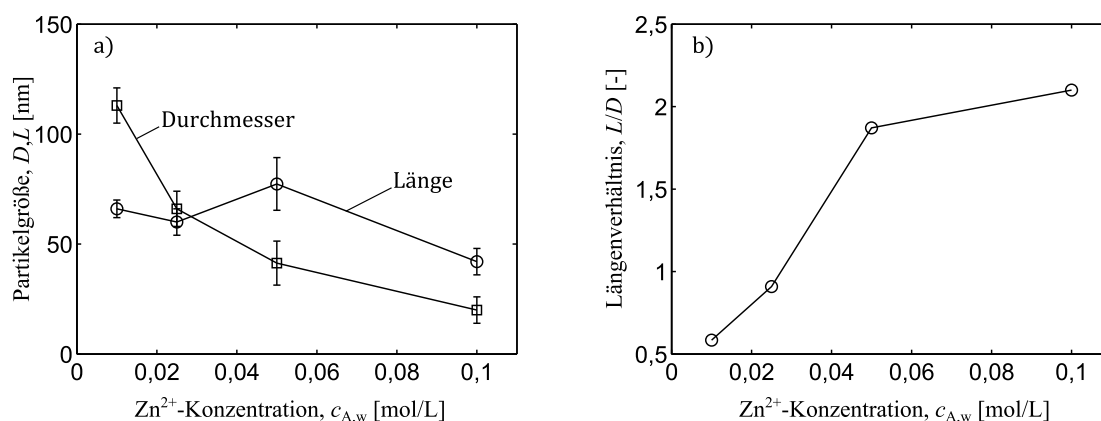


Abbildung 5.7: Darstellung a) der gemessenen Kristalllängen L und -durchmesser D und b) des resultierenden Längenverhältnisses L/D in Abhängigkeit von der Zinkionenkonzentration.

Tabelle 5.1: Gemessene Längen und Durchmesser sowie die zugehörigen Längenverhältnisse der Zinkoxidnanopartikel der untersuchten Zinkionenkonzentrationen.

Zn ²⁺ -Konzentration [mol/L]	Länge [nm]	Durchmesser [nm]	Längenverhältnis L/D [-]
0,01	66 ± 4	113 ± 8	0,58
0,025	60 ± 6	66 ± 8	0,91
0,05	77 ± 12	41 ± 10	1,87
0,1	42 ± 6	20 ± 6	2,10

Tropfenphase keine Nanodrähte mit $L/D \gg 1$ erzeugt werden können. Stattdessen scheint das Längenverhältnis einen konstanten Wert mit $L/D \approx 2$ anzustreben.

Die zugehörigen XRD-Spektren der untersuchten Zinkacetatkonzentrationen werden in Abbildung 5.9 präsentiert. Anhand der Spektren ist zu erkennen, dass zum einen durch die Probenaufbereitung ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden konnte. Zum anderen sind die dargestellten Peaks eindeutig kristallinem Zinkoxid in Wurtzitstruktur zuzuordnen (JCPDS 36-1451). Kristalline Verunreinigungen konnten in den Spektren nicht nachgewiesen werden. Bei der Betrachtung der Peakbreiten der unterschiedlichen Spektren in Abbildung 5.9 ist festzustellen, dass mit zunehmender Konzentration des Zinkacetats eine Verbreiterung der Peaks detektiert wurde. Diese Beobachtung deckt sich mit den Erkenntnissen aus den TEM-Aufnahmen, da eine Verkleinerung der untersuchten Nanokristalle eine Verbreiterung der Röntgenreflexe zur Folge hat, die sich in breiteren Peaks im XRD-Spektrum widerspiegelt. Im Gegensatz zu den TEM-Aufnahmen, bei denen pro untersuchter Probe nur ein minimaler Ausschnitt der Partikelpopulation untersucht wurde, wurde bei den XRD-Messungen eine deutlich größere Anzahl an Partikeln analysiert. Da durch die Röntgendiffraktometrie die Trends der stichprobenartigen Elektronenmikroskopuntersuchungen bestätigt wurden, können die Ergebnisse der TEM-Auswertung als repräsentativ eingeschätzt werden.

Wie bereits in der Literaturstudie aufgezeigt wurde, gibt es sehr viele Parameter, die Einfluss auf Form und Größe während der ZnO-Nanopartikelsynthese nehmen können. Eine Möglichkeit, ein flächenspezifisches Kristallwachstum hervorzurufen, erfolgt durch den Einsatz von Additiven, die als Liganden auf bestimmten Kristallflächen bevorzugt adsorbieren und somit das Wachstum dieser Flächen beeinflussen [205]. Im Falle der hier durchgeführten Experimente lagen

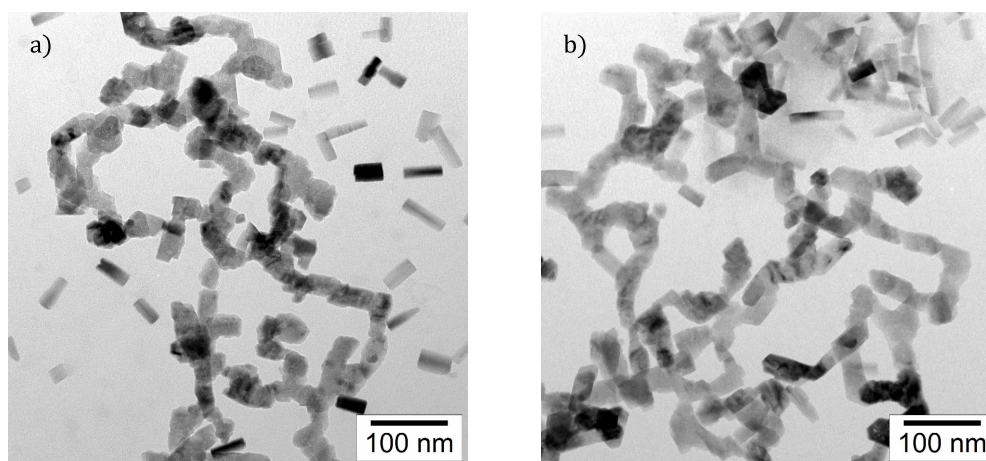


Abbildung 5.8: TEM-Aufnahmen von verketteten ZnO-Nanopartikeln aus 0,1 molarer Zinkacetatlösung in den wässrigen Tropfen.

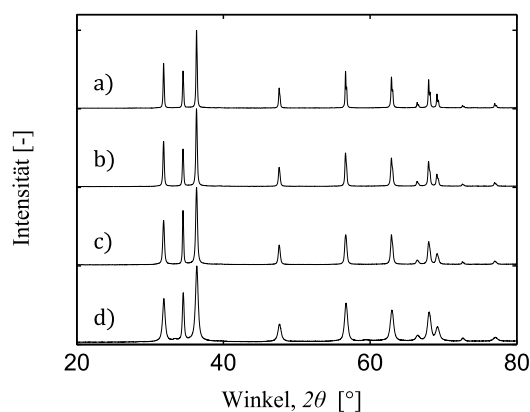


Abbildung 5.9: XRD-Spektren der synthetisierten ZnO-Nanopartikel für die Zinkacetatstartkonzentrationen: a) 0,01 mol/L, b) 0,025 mol/L, c) 0,05 mol/L und d) 0,1 mol/L.

durch den Einsatz der Ausgangsstoffe Zinkacetat und Triethylamin Acetationen und Triethylammoniumionen während der Synthese in der wässrigen Phase vor, die als Liganden fungieren können. Der Literatur ist zu entnehmen, dass Liganden mit Carboxylatgruppen zur Formsteuerung von ZnO-Kristallen eingesetzt werden [204]. Durch Zugabe der Säurerestionen der Citronensäure, die drei Carboxylatgruppen besitzen, kann das Wachstum in Richtung der hexagonalen Flächen behindert werden, so dass plättchenförmige Kristalle entstehen. In der Arbeit von Meagley und Garcia [204] wurde zusätzlich gezeigt, dass sich der Effekt der Einflussnahme auf die Partikelform mit abnehmender Zahl an Carboxylatgruppen verringert. Für Moleküle mit nur einer Carboxylatgruppe wurde überhaupt keine Wirkung in Hinblick auf die Formsteuerung beobachtet. Folglich sind durch die Acetationen in den Emulsionstropfen keine Effekte der Formsteuerung zu erwarten.

Eine weitere Alternative, das Wachstum spezifischer Flächen am ZnO-Kristall zu beeinflussen, stellt die Zugabe von Aminen während der Synthese dar [205, 226]. Wie bereits in der Literaturstudie berichtet, haben Nicholas et al. [205] in ihrer Arbeit gezeigt, dass Ethylendiamin bevorzugt an der (01 $\bar{1}$ 0)-Kristallfläche adsorbiert. Aufgrund dieser Beobachtung schlussfolgern die Autoren, dass das Wachstum senkrecht zu den adsorbierten Flächen stark gehemmt wird. Dar-

aus folgt, dass die Wachstumsrichtung senkrecht zu den hexagonalen Flächen bevorzugt wird und stäbchenförmige Kristalle mit großem Längenverhältnis entstehen. Der Einsatz von Hexamethylentetramin führt ebenfalls dazu, dass ZnO-Nanodrähte mit sehr großem Längenverhältnis ($L/D = 150$) entstehen können [226]. Durch die Zugabe von Triethylamin konnte in Experimenten ein entgegengesetzter Effekt beobachtet werden. Da die TEA-Zugabe für alle untersuchten Zinkacetatkonzentrationen gleich groß war, änderte sich lediglich das Konzentrationsverhältnis von TEA zu Zinkionen. Im Falle der kleinsten Zinkionenkonzentration in den Emulsionstropfen war das TEA-zu-Zinkionen-Verhältnis am größten. Im Gegensatz zu den Beobachtungen in der Literatur, bei denen durch Amine als Additive stäbchenförmige Kristalle mit sehr großem Längenverhältnis gebildet wurden, konnten in diesem Fall plättchenförmige Kristalle mit einem Längenverhältnis $L/D < 1$ erzeugt werden. Mit sinkendem TEA-zu-Zink-Verhältnis nahm das Längenverhältnis zu. Es ist jedoch anzumerken, dass die Amine, die als Liganden zur Formsteuerung in der Literatur beschrieben wurden, in der Regel Di- bzw. Triamine waren. TEA dagegen ist ein tertiäres Amin, bei dem drei Ethylgruppen an einem Stickstoffatom angelagert sind. Arbeiten, in denen TEA-Moleküle zur Formsteuerung von ZnO eingesetzt wurden, sind nicht bekannt.

Eine weitere mögliche Erklärung für die Morphologiesteuerung ist durch Unterschiede in der Übersättigung gegeben. Aus der Variation der Zinkionenkonzentration folgen bei gleicher Dosierstrategie und -menge des TEAs unterschiedliche Übersättigungsprofile, die das Nukleationsverhalten und damit die Anzahl der wachsenden Kristalle verändern können. Es ist aber auch möglich, dass das Flächenwachstum vom Übersättigungslevel abhängt. Für den hier vorliegenden Fall würde es bedeuten, dass bei kleinen Eduktkonzentrationen und somit auch kleinen Übersättigungen das Wachstum in Richtung der Prismenflächen bevorzugt abläuft. Mit steigender Eduktkonzentration und Übersättigung würde das radiale Wachstum an Bedeutung verlieren, so dass die Kristallmorphologie zu Stäbchen übergeht. Bei diesem Erklärungsversuch muss allerdings berücksichtigt werden, dass sich als Zwischenprodukt amorphes oder kristallines Zinkhydroxid als Feststoff bildet. Die Mechanismen, die zur Kristallisation des Zinkoxids aus Zinkhydroxid führen, sind nach wie vor nicht vollständig aufgeklärt [188].

5.3.3 Mechanismen der emulsionsgestützten Methode

Neben der aufgezeigten Möglichkeit zur Steuerung der Partikelform stand insbesondere die Fähigkeit der Größensteuerung durch die Ein-Emulsionsmethode im Fokus dieser Arbeit. Um die gefällten ZnO-Nanopartikel durch ein einziges Maß auszudrücken, wurde aus den ermittelten Längen L und Durchmessern D der hexagonalen Prismen der Durchmesser x der volumengleichen Kugel berechnet. In der Abbildung 5.10 ist die Abhängigkeit dieses Durchmessers von der Zinkionenkonzentration in der Tropfenphase dargestellt. Es ist deutlich ersichtlich, dass für die kleinste Eduktkonzentration die größten Partikel gebildet wurden. Mit steigender Konzentration wurde eine Reduktion des Partikeldurchmessers erzielt. Diese Beobachtung ist konträr zu den Ergebnissen der theoretischen Studie (siehe Abbildung 2.14). In der Simulation wurde mit steigender Konzentration eine Partikelvergrößerung vorhergesagt. Die Simulationsergebnisse beruhen jedoch auf der Annahme, dass der Stofftransport über die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche den Partikelbildungsprozess limitiert, wodurch das Konzentrationsniveau im Tropfen keinen Einfluss auf die Keimbildungsrate hatte. In den experimentellen Untersuchungen ist aufgrund der deutlichen Überdosierung der Base TEA in die Emulsion davon auszugehen, dass der Stofftransport in die Tropfenphase hinein im Vergleich zu den Annahmen der Simulationsrechnungen deutlich schneller abläuft. Daraus folgt für die Partikelbildungsexperimente mit konstanter TEA-Dosierung bei Variation der Zinkacetatkonzentration, dass sich bei kleiner Eduktkonzentration im Tropfen ein geringeres Übersättigungslevel einstellt als bei größeren Zinkionenkonzentrationen. Für die Keimbildung bedeutet dieser Umstand, dass bei kleinen Startkonzentrationen des Zinkacetats deutlich weniger Keime gebildet werden als bei großen Konzentrationen. Das heißt,

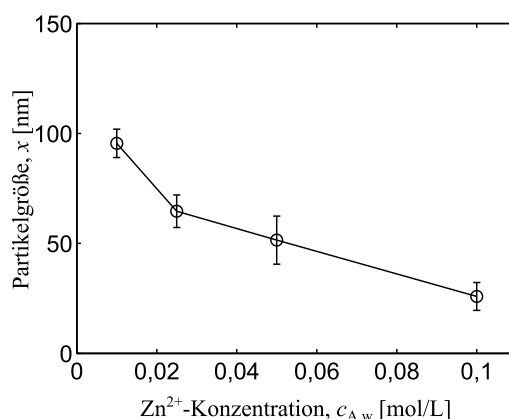


Abbildung 5.10: Darstellung des Durchmessers der volumengleichen Kugel der gefällten hexagonalen ZnO-Prismen in Abhängigkeit von der Zinkacetatkonzentration in der wässrigen Phase.

dass bei kleinen Konzentrationen der Fällungsprozess durch das Partikelwachstum dominiert wird, wohingegen bei großen Konzentrationen Nukleationsvorgänge die Feststoffsynthese bestimmen. Trotz der Beobachtung, dass der Stofftransport über die Grenzfläche durch die Überdosierung an TEA deutlich schneller abläuft als in der theoretischen Studie angenommen, können in einem normalen Rührkessel eng verteilte Partikelpopulationen erzeugt werden. Aufgrund dieses experimentellen Befunds ist zu schlussfolgern, dass, solange die Mischvorgänge auf den unterschiedlichen Größenskalen ausreichend schnell ablaufen, der Mischungszustand nicht den Partikelbildungsprozess limitiert. Stattdessen sind die für die ZnO-Bildung wichtigen Mechanismen im Ablauf des Reaktionsnetzwerks zu finden, die die Umkristallisierungsschritte mit einschließen.

Anhand der Partikelgröße lassen sich weiterhin Aussagen über den Mechanismus der emulsionsgestützten Fällung treffen. In Abbildung 5.11 a) ist erneut die mittlere Partikelgröße in Abhängigkeit von der Zinkacetatkonzentration im Tropfen dargestellt. Zum Vergleich werden die bei unterschiedlichen Tropfendurchmessern maximal möglichen Partikelgrößen aufgezeigt. Dieses berechnete Maß beschreibt den Fall, bei dem sich das komplette Material im Tropfen in einem Partikel konzentriert. In Abbildung 5.11 b) wird gezeigt, wie viele Tropfen mit $d_d = 0,2 \mu\text{m}$ notwendig sind, um ausreichend Zinkionen für die in den Experimenten generierten ZnO-Partikel zur Verfügung zu haben. Wie in Abbildung 5.2 präsentiert wurde, lag die mittlere Tropfengröße der Miniemulsion vor der Reaktion bei $d_d \approx 0,2 \mu\text{m}$. In Abbildung 5.11 ist zu erkennen, dass deutlich mehr Moleküle für die Synthese der im Experiment gebildeten Partikel notwendig waren als zu Beginn der Reaktion in einem Emulsionstropfen vorlagen. Um ein ca. 100 nm großes Partikel bei einer Ausgangskonzentration von 0,01 mol/L Zinkacetatlösung zu erzeugen, müsste entweder der Emulsionstropfen im Ausgangszustand eine Größe von $d_d \approx 2 \mu\text{m}$ aufweisen oder es ist der Inhalt von 750 Tropfen mit der gemessenen mittleren Tropfengröße von $d_d \approx 0,2 \mu\text{m}$ erforderlich. Mit steigender Stoffmenge an Zinkacetat im Tropfen sinkt die theoretische Tropfengröße. Es sind folglich weniger Tropfen der Emulsion der Ausgangsemulsion ($d_d \approx 0,2 \mu\text{m}$) für die Bildung der synthetisierten Partikel notwendig.

Aufgrund dieser Erkenntnisse ist davon auszugehen, dass die ZnO-Synthese durch die Zugabe von TEA in die Ölphase der Miniemulsion nicht als reine Ein-Emulsionsmethode abläuft. Damit sich die erzeugten Partikel in den Experimenten bilden konnten, musste während der Synthese das Zusammenfließen von Tropfen stattfinden. Der Start der partikelbildenden Reaktion wird durch die Zugabe von TEA in die Ölphase der Miniemulsion und den Übertritt in die wässrige Phase ausgelöst. Somit lässt sich diese Prozessphase durch den Mechanismus der Ein-

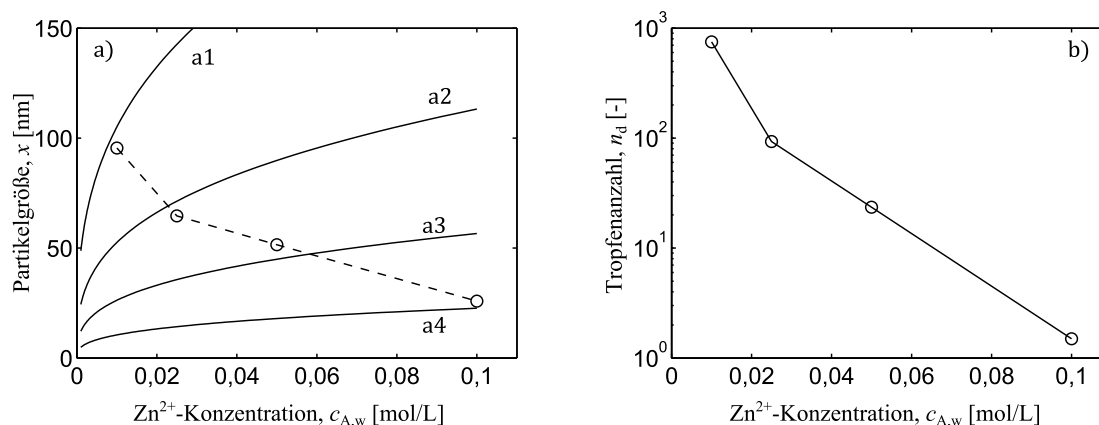


Abbildung 5.11: Darstellung a) der mittleren Partikelgröße im Vergleich zu der maximal möglichen Partikelgröße für Tropfen mit einem Durchmesser von: (a1) $d_d = 2 \mu\text{m}$, (a2) $d_d = 1 \mu\text{m}$, (a3) $d_d = 0,5 \mu\text{m}$, (a4) $d_d = 0,2 \mu\text{m}$ als Funktion der Zinkacetatkonzentration sowie b) notwendige Tropfenanzahl mit $d_d = 0,2 \mu\text{m}$ für die Bildung der gefällten Partikel.

Emulsionsmethode beschreiben. Es ist jedoch zu vermuten, dass die Emulsion durch die Zugabe von TEA ihre Stabilität verliert und dadurch eine verstärkte Tropfenkoaleszenz hervorruft. Ein Absetzen der Tropfenphase in der Emulsion wurde während des Prozesses jedoch nicht beobachtet, so dass ein vollständiger Stabilitätsverlust der Emulsion nicht vorlag. Es kann abschließend konstatiert werden, dass trotz der Tropfenkoaleszenz eng verteilte Nanopartikel mit dieser emulsionsgestützten Methode erzeugt werden konnten.

5.4 Schlussfolgerungen

Die hier vorgestellte emulsionsgestützte Prozessroute hat sich als geeignete Methode erwiesen, um die Größe, aber auch um die Morphologie von nanoskaligen Zinkoxidkristallen zu beeinflussen. Grundsätzlich konnten durch die Zugabe der organischen Base TEA in den Tropfen der W/O-Miniemulsion bei einer Temperatur von $75 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Verweilzeit von einer Stunde Zinkionen zu Zinkoxid direkt umgesetzt werden. Zusätzliche Prozessschritte wie eine Kalzinierung waren nicht notwendig. Durch die Vergrößerung der Zinkionenkonzentration konnte die Partikelform von plättchen- zu stäbchenförmigen hexagonalen Prismen verändert werden. Eine eindeutige Erklärung für dieses Verhalten konnte auf Basis der Experimente jedoch nicht gefunden werden.

Im Vergleich zur Simulationsstudie, in der mit steigender Eduktkonzentration im Tropfen ein Anstieg der mittleren Partikelgröße berechnet wurde, zeigten die Experimente ein gegenteiliges Verhalten. Die Unterschiede sind im Wesentlichen durch die Überdosierung an TEA zu erklären. Diese verursacht eine deutliche Beschleunigung des Stofftransports über die Grenzfläche, wodurch Unterschiede im Nukleationsverhalten resultieren. Diese Argumentation stützt das Auftreten der gegensätzlichen Entwicklung der Partikelgrößen. Durch den schnelleren Stoffübertritt in den Experimenten sollten Mischvorgänge während der TEA-Zugabe die Partikelbildung nachteilig beeinflussen. Es wurden jedoch eng verteilte Partikel in den experimentellen Untersuchungen synthetisiert. In einem Vergleich der Größe der gebildeten Partikel mit dem Durchmesser der Miniemulsionstropfen zu Beginn der Reaktion konnte festgestellt werden, dass neben den Mechanismen der Ein-Emulsionsmethode auch Stoffaustauschvorgänge zwischen den Tropfen für die Partikelbildung entscheidend sind. Aus diesen Erkenntnissen kann die Hypothese abgeleitet

werden, dass die Mischvorgänge allein nicht die bestimmenden Faktoren der Zinkoxidsynthese sind. Stattdessen scheinen jedoch die Keimbildung des Zinkhydroxids sowie Umkristallisierungsschritte in Überlagerung mit Tropfenaustauschprozessen zu homogenen Partikelbildungsbedingungen zu führen. Darüber hinaus sind die Hydroxidionen- und Zinkionenkonzentration für die ZnO-Synthese von großer Bedeutung. Um die Mechanismen, die zur Partikelbildung mit unterschiedlichen Morphologien im Emulsionstropfen führen, weiter aufzuklären, wird für nachfolgende Arbeiten empfohlen, den Zeitbereich unter einer Stunde durch zeitlich gestaffelte Probenahmen näher zu beleuchten. Darüber hinaus können durch Variation weiterer Parameter wie die Dosierrate, die Tropfengröße oder die Zugabemenge der Base TEA fundiertere Aussagen über die limitierenden Faktoren der emulsionsgestützten ZnO-Synthese gefunden werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Die Synthese von Nanopartikeln mit definierten Eigenschaften ist eine anspruchsvolle Aufgabe. Die Verwendung von W/O-Mikroemulsionen als Reaktionsmedium ist für die Generierung von nanoskaligen Materialien im Labormaßstab eine etablierte Technik. Im Gegensatz dazu stellt der Einsatz von kinetisch stabilisierten Miniemulsionen einen vielversprechenden Ansatz dar. In dieser Arbeit ist der Fokus auf die Nutzung der Ein-Emulsionsmethode zur Bildung von Nanopartikeln gelegt worden, da diese Technik auch für großtechnische Anwendungen interessant ist. Die hierbei gewählte Herangehensweise geht von einer modelltheoretisch getriebenen Betrachtung des Verfahrens aus. Basierend auf den Erkenntnissen der theoretischen Studie wurden die maßgebenden Mechanismen und Teilschritte der Syntheseroute aufgedeckt und durch gezielte experimentelle Untersuchungen genauer beleuchtet. Eine detaillierte Zusammenfassung der einzelnen Kapitel wird im Folgenden präsentiert.

Im zweiten Kapitel wird die Ein-Emulsionsmethode im Rührkessel für eine beliebige Fällungsreaktion anhand von typischen Stoff- und Kinetikparametern mit einer Zeitskalenanalyse untersucht. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf das Mischungsverhalten während des emulsionsgestützten Partikelbildungsprozesses gelegt. Für die Bewertung des Mischungszustands wurde auf das Engulfment-Modell von Bourne und Baldyga zurückgegriffen. Es konnte gezeigt werden, dass der Stofftransportschritt über die Grenzfläche bei der Ein-Emulsionsmethode eine zusätzliche Barriere darstellt, wodurch die sehr schnelle Fällungsreaktion verlangsamt wird. Durch eine Erhöhung der Energiedissipationsrate, die im Wesentlichen durch die Art des Rührorgans sowie durch die Rührerdrehzahl beeinflusst werden kann, sowie durch eine Vergrößerung der Emulsionstropfen können Mischungszustände erreicht werden, bei denen die Mischvorgänge auf unterschiedlichen Größenskalen in der Ölphase schneller ablaufen als das Eindringen des Reaktanten in die Tropfenphase. Für die Mischgüte hat dieses Verhalten zur Folge, dass sich die sowohl öl- als auch wasserlösliche Komponente gleichmäßig in der kontinuierlichen Phase der Emulsion verteilen kann, bevor der Stoff in die Wassertropfen übertritt. Dadurch sind homogene Reaktionsbedingungen in allen Tropfen gegeben. Im Vergleich zu der langsamen Penetration des Reaktionspartners in die disperse Phase hinein verlaufen die Stofftransportvorgänge im submikronen Tropfen ausreichend schnell, so dass auch homogene Bedingungen im Tropfen gewährleistet sind. Dadurch sind die Grundvoraussetzungen für die Bildung engverteilter Partikelpopulationen gegeben. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wurde ein einfaches populationsdynamisches Modell entwickelt, welches die Partikelgröße als Eigenschaft der Nanokristalle beschreibt. In den durchgeführten Parameterstudien stellte sich heraus, dass der Einfluss der Tropfengröße auf die Größe der entstehenden Partikel gering ist. Eine bessere Möglichkeit der Einflussnahme auf die

Größe der zu synthetisierenden Partikel kann durch Variation der Startkonzentration im Tropfen sowie durch die Anpassung der Dosierate des Reaktionspartners in die Emulsion genommen werden. So sind kleine Konzentrationen und eine schnelle Zudosierung für die Bildung sehr kleiner primärer Partikel von Vorteil. Steht die Verteilungsbreite des Produkts im Vordergrund, kann durch die Reduzierung der Tropfengröße, aber auch durch eine langsame Zugabe des zweiten Reaktanten die Breite der Größenverteilung verringert werden. Für die Verifizierung der Erkenntnisse, die der theoretischen Analyse der Ein-Emulsionsmethode entstammen, wurde die Synthese von Zinkoxid-Nanopartikeln als Modellsystem ausgewählt. Basierend auf den Ergebnissen der theoretischen Studie wurden experimentelle Untersuchungsschwerpunkte für das Modellstoffsystem abgeleitet, die in den weiteren Kapiteln abgehandelt wurden.

Das dritte Kapitel behandelt die für das hier präsentierte Verfahren zur Synthese von Nanopartikeln eingesetzten Emulsionen. Auf Basis einer breit angelegten Literaturstudie wurden Erkenntnisse zusammengetragen, die in Verbindung mit eigenen experimentellen Untersuchungen eine geeignete Miniemulsion hervorgebracht haben. Hierbei wurden nicht nur Emulgierwerkzeuge betrachtet, die im Wesentlichen durch mechanischen Energieeintrag den notwendigen Tropfenaufbruch erzeugen, es wurden außerdem Ansätze verfolgt, die die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Wasser-Öl-Tensid-Systems gezielt ausnutzen. Als Ergebnis der Studie wurde für die kontinuierliche Phase der W/O-Miniemulsion das Alkan n-Decan ausgewählt sowie das nichtionische Tensid Span20 herangezogen. Die Kombination aus n-Decan und Span20 verspricht bereits eine hohe Solubilisierung der wässrigen Phase, die für die Bildung feinverteilter Emulsionen vorteilhaft ist. Da durch die Nutzung der chemisch-physikalischen Eigenschaften des Stoffsystems keine ausreichende kinetische Stabilisierung erzielt werden konnte, war der Einsatz von Emulgiermaschinen notwendig. In weiteren Untersuchungen zeigte sich, dass für das ausgewählte Stoffsystem durch die Anwendung eines Rotor-Stator-Systems feinverteilte Miniemulsionen mit hohem Dispersphasenanteil, kleinem Tensidgehalt und einer für den Partikelbildungsprozess ausreichenden Stabilität hergestellt werden konnten.

Untersuchungen des Stofftransports über die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche sind Gegenstand des vierten Kapitels. Wie bereits in der Zeitskalenanalyse gezeigt wurde, bestimmt der Stoffübergang über die Grenzfläche bei der Ein-Emulsionsmethode die Reaktionsbedingungen im Tropfen. Da eine direkte Messung des Stofftransports im partikelbildenden Prozess nahezu unmöglich ist, wurde eine Modellsituation konstruiert, bei der die Grenzflächenaktivität des Triethylamins, das als öl- und wasserlösliche Substanz der Zinkoxidsynthese in der Emulsion dient, ausgenutzt wurde. Durch eine modellbasierte Auswertung von dynamischen Grenzflächenspannungsmessungen am hängenden Tropfen war die Möglichkeit gegeben, die dominierenden Mechanismen an der sauberen, emulgatorfreien Grenzfläche zu identifizieren und Kinetikparameter zu quantifizieren. Hierbei zeigte sich, dass der Stoffübergang von TEA aus der organischen in die wässrige Phase hinreichend genau durch ein Modell, das sowohl die Diffusion in beiden Bulkphasen als auch die Kinetik der Adsorption und Desorption berücksichtigt, beschrieben werden konnte, wobei die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge dominierten. Experimente, bei denen der Stofftransport des TEAs aus dem wässrigen Tropfen in die organische Phase ablief, wiesen ein deutlich anderes Verhalten auf. In diesem Fall spielten Effekte der Marangonikonvektion die entscheidende Rolle bei der Beschreibung des Stofftransports.

Im fünften Kapitel wird eine experimentelle Studie der Partikelbildung mit der Ein-Emulsionsmethode beschrieben. Als Modellreaktion diente die im zweiten Kapitel definierte Synthese von Zinkoxidnanopartikeln aus Zinkacetat unter basischen Bedingungen. Basierend auf Erkenntnissen aus der Literatur wurden Prozessbedingungen identifiziert, unter denen facettierte ZnO-Nanokristalle bei Temperaturen kleiner 100 °C drucklos hergestellt werden können. Hierbei erwies es sich als notwendig, dass die Base TEA dem System deutlich im Überschuss zugeführt werden musste, damit eine entsprechende Hydroxidionenkonzentration im Tropfen vorlag, die für die Umsetzung zu ZnO notwendig war. Um die Fällungsexperimente bewerten zu

können, wurden Probenpräparationsmethoden für TEM-Aufnahmen und XRD-Untersuchungen entwickelt. Grundsätzlich konnten mit der Ein-Emulsionsmethode, wie im zweiten Kapitel vorhergesagt, engverteilte ZnO-Nanopartikelpopulationen erzeugt werden. In einer Parameterstudie wurde im Rahmen dieser experimentellen Arbeit die Zinksalzkonzentration in der wässrigen Tropfenphase variiert. Als Ergebnis ist festzuhalten, dass durch die Variation des Edukts sich nicht nur die Partikelgröße sondern auch die Partikelform verändert. Durch die Vergrößerung der Zinkionenkonzentration konnte die Partikelform von plättchen- zu stäbchenförmigen hexagonalen Prismen übergehen. Eine genauere Betrachtung der mittleren Partikelgröße, die in den Experimenten im Bereich zwischen 30 und 100 nm vorlag, offenbarte, dass sich neben den Mechanismen der Ein-Emulsionsmethode zusätzlich Stoffaustauschprozesse zwischen den Tropfen für die Partikelbildung verantwortlich zeigten. Das hier untersuchte Verfahren ist sehr gut geeignet, um die Form und die Größe von ZnO-Nanopartikel zu steuern.

6.2 Erkenntnisse der Arbeit

Die Ein-Emulsionsmethode, wie sie in dieser Arbeit definiert wurde, ist nur für eine begrenzte Anzahl von partikelbildenden Reaktionen anwendbar. Dieser Umstand wird bereits in der geringen Anzahl der Publikationen deutlich, die die Ein-Emulsionsmethode zum Thema haben. Anwendungslimitierend für dieses Verfahren ist die Verfügbarkeit an Reaktanten, die ein Löslichkeitsvermögen in beiden Phasen der W/O-Emulsion aufweisen. Für die Synthese von Metalloxiden unter basischen Bedingungen ist dieses Verfahren jedoch eine sehr interessante Prozessroute. Die wichtigsten Erkenntnisse der Untersuchungen sind nachfolgend zusammengefasst:

- Eine wichtige Erkenntnis der theoretischen Analyse der Ein-Emulsionsmethode lautet, dass der Stoffübergang über die Grenzfläche als der dominierender Transportschritt identifiziert wurde, um homogene Reaktionsbedingungen im Tropfen für die Partikelsynthese zu gewährleisten. Die experimentellen Untersuchungen des Stofftransports von Triethylamin über die Grenzfläche bestätigen die Annahmen, dass das Eindringen der TEA-Moleküle in die wässrigen Tropfen kinetisch gehemmt abläuft. Wenn im Partikelbildungsprozess die Grenzfläche mit Tensidmolekülen vollständig bedeckt vorliegt und zusätzlich die Grenzfläche durch Feststoffkeime belegt wird, ist eine weitere Verlangsamung des Stofftransports zu erwarten. In den Partikelfällungsexperimenten zeigte sich jedoch, dass während des Partikelbildungsprozesses Stoffaustausch zwischen unterschiedlichen Emulsionstropfen stattgefunden haben muss. Somit ist in realen Prozessen davon auszugehen, dass eine Überlagerung von Mechanismen der Ein- und Zwei-Emulsionsmethode ablaufen wird. Das aufgestellte Berechnungsmodell beschreibt folglich den Grenzfall des ausschließlich stofftransportgetriebenen Ansatzes.
- Für die Herstellung feinverteilter Miniemulsionen mit hohem Dispersphasenanteil und niedrigem Tensidgehalt ist die Auswahl des Stoffsystems entscheidend. Durch den Einsatz von Span20 als nichtionisches Tensid und n-Decan als organisches Lösungsmittel konnte eine Miniemulsion mit ausreichender Stabilität mit geringem Energieeintrag generiert werden.
- Die Nutzung der grenzflächenaktiven Eigenschaft des Triethylamins für die Untersuchungen des Stofftransports über die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche hat sich als geeignete Methode erwiesen, um chemisch-physikalische Grundlagen des Stofftransportschritts aufzudecken. Auch wenn die Untersuchungen in einer stark vereinfachten Modellumgebung durchgeführt wurden, konnten die vorherrschenden Effekte mit dem aufgestellten Stofftransportmodell identifiziert werden. Der hierbei angewendete Modellansatz ist in dieser Form und Komplexität in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

- In den experimentellen Untersuchungen der Zinkoxidbildung mit der Ein-Emulsionsmethode konnten engverteilte facettierte Nanokristallpopulationen erzeugt werden. Besonders hervorzuheben ist hierbei die Methodik der Probenpräparation, mit der Analyseergebnisse mit sehr gutem Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden konnten. Das Verfahren stellte sich als geeignet dar, durch Variation der Eduktkonzentrationen neben der Partikelgröße auch die Morphologie der ZnO-Kristalle zu steuern. Eine eindeutige Erklärung für die Mechanismen der Formsteuerung konnte jedoch nicht gefunden werden. Anhand der Zinkoxidfällungsexperimente kann weiterhin abgeleitet werden, dass Misch- und Stofftransportvorgänge die Eigenschaften der gebildeten Partikel nicht entscheidend beeinflussen. Der Stofftransport über die Grenzfläche lief deutlich schneller ab als erwartet. Das führte dazu, dass die Partikelbildung von der sehr schnellen Nukleation bestimmt wurde. Im Gegensatz zu der modelltheoretischen Analyse ist zum einen die Chemie der Zinkoxidbildung deutlich komplexer als der einfache modellierte Ansatz. Zum anderen können Stoffaustauschprozesse zwischen Emulsionstropfen in der Realität nicht ausgeschlossen werden, die ebenfalls nicht im Modell abgebildet wurden. Aufgrund dieser Tatsachen beschreibt das im Rahmen dieser Arbeit aufgestellte Partikelbildungsmodell die Abläufe der Zinkoxidfällung nur unzureichend.

6.3 Ausblick

Um die Zinkoxidsynthese mit der Ein-Emulsionsmethode besser modellhaft beschreiben zu können, muss ein Ansatz erarbeitet werden, der neben den bereits enthaltenen Mechanismen zusätzlich Vorgänge des Tropfenaustauschs sowie das erweiterte Reaktionsnetzwerk mit Umkristallisierungsschritten beinhaltet. Tropfenkoaleszenzvorgänge können beispielsweise mit Hilfe einer Populationsbilanz dargestellt werden, wobei die Emulsionstropfen als Population aufgefasst werden. Hierdurch ist jedoch eine Verschachtelung der Populationsbilanz des Tropfensystems mit der Partikelbildung in jedem Tropfen gegeben, wodurch die Komplexität des Modells deutlich erhöht wird. Darüber hinaus sind Ansätze denkbar, die zusätzlich die Partikelform im Rahmen der Populationsbilanz beschreiben.

Zur weiteren Aufklärung der Zinkoxidbildung im Emulsionstropfen sind engmaschige zeit-aufgelöste Probenahmen während des Fällungsprozesses zu empfehlen. Anhand dieser Daten können Erkenntnisse über Nukleations-, Wachstums- und auch Umkristallisierungsvorgänge gewonnen werden. Weiterhin können am Partikelbildungsprozess durch Variation zusätzlicher Parameter Stellschrauben identifiziert werden, mit denen Einfluss auf die Partikelform und -größe genommen werden kann. Das Herstellungsverfahren kann auf andere Stoffsysteme übertragen werden, die einen ähnlichen Reaktionsweg wie die Zinkoxidsynthese aufweisen.

Literaturverzeichnis

- [1] Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Vander Elst, L.; Muller, R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064-2110.
- [2] Salata, O. V. Applications of nanoparticles in biology and medicine. *J. Nanobiotechnol.* **2004**, *2*, 3.
- [3] Petros, R. A.; DeSimone, J. M. Strategies in the design of nanoparticles for therapeutic applications. *Nat. Rev. Drug Discovery* **2010**, *9*, 615-627
- [4] Cho, K. ; Wang, X.; Nie, S.; Chen, Z.; Shin, D. M. Therapeutic nanoparticles for drug delivery in cancer. *Clin. Cancer Res.* **2008**, *14*, 1310-1316.
- [5] Luo, X.; Morrin, A.; Killard, A. J.; Smyth, M. R. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors. *Electroanalysis* **2006**, *18*(4), 319-326.
- [6] Bell, A. T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science* **2003**, *299*, 1688-1691.
- [7] Klabunde, K. J. (ed.) *Nanoscale Materials in Chemistry*, Chapter 1, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2009.
- [8] Weintraub, B.; Zhou, Z.; Li, Y.; Deng, Y. Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their applications. *Nanoscale* **2010**, *2*, 1573-1587.
- [9] Tao, A. R.; Habas, S.; Yang, P. Shape control of colloidal metal nanocrystals. *Small* **2008**, *4*(3), 310-325.
- [10] Peukert, W.; Schwarzer, H. C.; Stenger, F. Control of aggregation in production and handling of nanoparticles. *Chem. Eng. Process.* **2005**, *44*(2), 245-252.
- [11] Knieke, C.; Steinborn, C.; Romeis, S.; Peukert, W.; Breitung-Faes, S.; Kwade, A. Nanoparticle production with stirred-media mills: Opportunities and limits. *Chem. Eng. Technol.* **2010**, *33*(9), 1401-1411.
- [12] Xun Wang, X.; Zhuang, J.; Peng, P.; Li, Y. A general strategy for nanocrystal synthesis. *Nature* **2005**, *437*, 121-124.
- [13] Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.* **2004**, *104*(9), 3893-3946.
- [14] López-Quintela, M. A. Synthesis of nanomaterials in microemulsions: Formation mechanisms and growth control. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 137-144.
- [15] Capek, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *110*, 49-74.

- [16] Destrée, c.; Nagy, J. B. Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 123-126, 353-367.
- [17] Eastoe, J.; Hollamby, M. J.; Hudson, L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 128-130, 5-25.
- [18] Fricke, M.; Sundmacher K. Emulsion-assisted nanoparticle precipitation: time scale analysis and dynamic simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 1579-1591.
- [19] Myerson A. S. (ed.) *Handbook of Industrial Crystallization*, Chapter 6, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Boston, 2002.
- [20] Bałdyga, J.; Podgórska, W.; Pohorecki, R. Mixing-precipitation model with application to double feed semibatch precipitation. *Chem. Eng. Sci.* **1995**, 50(8), 1281-1300.
- [21] Schwarzer, H. C.; Peukert, W. Combined experimental/numerical study on the precipitation of nanoparticles. *AIChE J.* **2004**, 50(12), 3234-3246.
- [22] Gradl, J.; Schwarzer, H. C.; Schwertfirm, F.; Manhart, M.; Peukert, W. Precipitation of nanoparticles in a t-mixer: Coupling the particle population dynamics with hydrodynamics through direct numerical simulation. *Chem. Eng. Process.* **2006**, 45, 908-916.
- [23] Rauscher, F. *Verfahrenstechnische Analyse der Fällung von Calciumcarbonat-Nanopartikeln in Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen*, Dissertation, Universität Magdeburg, Forschungsberichte aus dem Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Shaker Verlag, 2007.
- [24] Adityawarman, D. *Precipitation of barium sulphate nanoparticles in microemulsion: Experiments and modelling*, Dissertation, Universität Magdeburg, 2007.
- [25] Niemann, B. *Population dynamics of nanoparticle precipitation in microemulsions*, Dissertation, Universität Magdeburg, Docupoint Wissenschaft, 2009.
- [26] Sager, W.; Eicke, H. F.; Sun, W. Precipitation of nanometre-sized uniform ceramic particles in emulsions. *Colloids Surf., A* **1993**, 79, 199-216.
- [27] Lee, M. H.; Tai, C. Y.; Lu, C. H. Synthesis of spherical zirconia by precipitation between two water/oil emulsions. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, 19, 2593-2603.
- [28] Woudenberg, F. C. M.; Sager, W. F. C.; Sibelt, N. G. M.; Verweij, H. Dense nanostructured t-ZrO₂ coatings at low temperatures via modified emulsion precipitation. *Adv. Mater.* **2001**, 13(7), 514-516.
- [29] Shi, J.; Verweij, H. Synthesis and purification of oxide nanoparticle dispersions by modified emulsion precipitation. *Langmuir* **2005**, 21, 5570-5575.
- [30] Khrenov, V; Klapper, M.; Koch, M.; Müllen, K. Surface functionalized ZnO particles designed for the use in transparent nanocomposites. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 95-101.
- [31] Woudenberg, F. C. M.; Sager, W. F. C.; ten Elshof, J. E.; Verweij, H. Nanostructured barium titanate thin films from nanoparticles obtained by an emulsion precipitation method. *Thin Solid Films* **2005**, 471, 134-139.
- [32] Su, Y. F.; Kim, H.; Kovenklioglu, S.; Lee, W. Y. Continuous nanoparticle production by microfluidic-based emulsion, mixing and crystallization. *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 2625-2629.
- [33] Gedrat, M.; Mages-Sauter, C.; Schuchman, H. P. Precipitation of nanoparticles in submicron emulsions induced by droplet coalescence. *Chem. Eng. Process.* **2011**, 50, 220-225.
- [34] Cheng, J.; Chen, J. F. Wen, L. X. Visual study for producing zirconia precursors with two reverse-emulsion precipitation method. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 6259-6263.

- [35] Vidal-Vidal, J.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A. Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method. *Colloids Surf., A* **2006**, *288*, 44-51.
- [36] Husein, M. M.; Nassar, N. N. Nanoparticle preparation using the single microemulsion scheme. *Langmuir* **2008**, *4*, 370-380.
- [37] Nassar, N. N.; Husein, M. M. Study and modeling of iron hydroxide uptake by AOT (w/o) microemulsions. *Curr. Nanosci.* **2007**, *23*, 13093-13103.
- [38] Bauer, W.; Tomandl, G. Preparation of spherical TiO₂ particles by an emulsion method using TiCl₄. *Ceram. Int.* **1994**, *20*, 189-193.
- [39] Porras, M.; Martínez, A.; Solans, C.; González, C.; Gutiérrez, J. M. Ceramic particles obtained using w/o nano-emulsions as reaction media. *Colloids Surf., A* **2005**, *270-271*, 189-194.
- [40] Winkelmann, M.; Schuchmann, H. P. Precipitation of metal oxide nanoparticles using a mini-emulsion technique. *Particuology* **2011**, *9*, 502-505.
- [41] Lu, C. H.; Yeh, C. H. Emulsion precipitation of submicron zinc oxide powder. *Mater. Lett.* **1997**, *33*, 129-132.
- [42] Lu, C. H.; Saha, S. K. Colloid emulsion of nanosized strontium bismuth tantalate powder. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*(5), 1320-1322.
- [43] Rao, C. N. R.; Kalyanikutty, K. P. The liquid-liquid interface as a medium to generate nanocrystalline films of inorganic materials. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*(4), 489-499.
- [44] Rao, C. N. R.; Kulkarni, G. U.; Thomas, P. J.; Agrawal, V. V.; Saravanan, P. Films of metal nanocrystals formed at aqueous-organic interfaces. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7391-7395.
- [45] Rao, C. N. R.; Kulkarni, G. U.; Agrawal, V. V.; Gautam, U. K.; Ghosh, M.; Tumkurkar, U. Use of the liquid-liquid interface for generating ultrathin nanocrystalline films of metals, chalcogenides, and oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *289*, 305-318.
- [46] Bourne, J. R. Mixing and the selectivity of chemical reactions. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 471-508.
- [47] Zlokarnik, M. *Rührtechnik: Theorie und Praxis*, 1. Auflage.; Springer-Verlag: Berlin, 1999.
- [48] Bałdyga, J.; Bourne, J. R. *Turbulent mixing and chemical reactions*, 1st ed.; Wiley: Chichester, 1999.
- [49] Bałdyga, J.; Bourne, J.R. A fluid mechanical approach to turbulent mixing and chemical reaction. *Chem. Eng. Commun.* **1984**, *28*, 231-281.
- [50] Phillips, R.; Rohani, S.; Bałdyga, J. Micromixing in a single-feed semi-batch precipitation process. *AIChE J.* **1999**, *45*(1), 82-92.
- [51] Vicum, L.; Mazotti, M.; Bałdyga, J. Applying a thermodynamic model to the non-stoichiometric precipitation of Barium Sulfate. *Chem. Eng. Technol.* **2003**, *26*, 325-333.
- [52] Bałdyga, J.; Bourne, J. R. Interactions between mixing on various scales in stirred tank reactors. *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *47*(8), 1839-1848.
- [53] Bałdyga, J.; Bourne, J. R.; Hearn, S. J. Interaction between chemical reactions and mixing on various scales. *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*(4), 457-466.
- [54] Batchelor, G. K. Mass transfer from small particles suspended in turbulent fluid. *J. Fluid. Mech.* **1980**, *98*(3), 609-623.
- [55] Kumar, A.; Hartland, S. Correlations for prediction of mass transfer coefficient in single drop systems and liquid-liquid extraction columns. *Chem. Eng. Res. Des.* **1999**, *77*(5), 372-384.

- [56] Mudge, L. K.; Heideger, W. J. The effect of surface active agents on liquid-liquid mass transfer rates. *AIChE J.* **1970**, *16*(4), 602-608.
- [57] Chen, L. H.; Lee, Y. L. Adsorption behavior of surfactants and mass transfer in single-drop extraction. *AIChE J.* **2000**, *46*(1), 160-168.
- [58] He, Y.; Wu, Z.; Mao, Z. S. The resistance of interphase mass transfer in colloidal liquid aphron systems. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 2803-2812.
- [59] He, Y.; Wu, Z.; Mao, Z. S. A general diffusion model for mass transfer in colloidal liquid aphron systems. *Colloids Surf., A* **2009**, *338*, 25-32.
- [60] Niemann, B.; Rauscher, F.; Adityawarman, D.; Voigt, A.; Sundmacher, K. Microemulsion-assisted precipitation of particles: Experimental and model-based process analysis. *Chem. Eng. Process.* **2006**, *45*, 917-935.
- [61] Weiss, C.; Henning, T.; Kümmel, R.; Tschernjaew, J. Modeling mass transfer and crystallization in disperse systems. *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*(6), 485-488.
- [62] Feltham, D. L.; Garside, J. A mathematical model of crystallization in an emulsion. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 1-13.
- [63] Mersmann, A. (ed.) *Crystallization technology handbook*, 2nd ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2001.
- [64] Söhnel, O.; Garside, J. *Precipitation - basic principles and industrial applications*, 1st ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1992.
- [65] Kind, M.; Mersmann, A. Methode zur Berechnung der homogenen Keimbildung aus wässrigen Lösungen. *Chem. Ing. Tech.* **1983**, *55*(9), 720-721.
- [66] Wei, H.; Garside, J. Application of CFD modelling to precipitation systems. *Chem. Eng. Res. Des.* **1997**, *75*, 219-227.
- [67] Gerstlauer, A. *Herleitung und Reduktion populationsdynamischer Modelle am Beispiel der Flüssig/Flüssig-Extraktion*, Dissertation, Universität Magdeburg, VDI-Fortschritt-Bericht, VDI-Verlag, 1999.
- [68] Ramkrishna, D. *Population balances: Theory and applications to particulate systems in engineering*, 1st ed.; Academic Press: San Diego, 2000.
- [69] Rawlings, J. B.; Miller, S. M.; Witkowski, W. R. Model identification and control of solution crystallization processes: A review. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 2725-2744.
- [70] Campos, F. B.; Lage, P. L. C. A numerical method for solving the transient multidimensional population balance equation using euler-lagrange formulation. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 2725-2744.
- [71] Pinto, M. A.; Immanuel, C. D.; Doyle III, F. J. A feasible solution technique for higher-dimensional population balance models. *Comput. Chem. Eng.* **2007**, *31*, 1242-1256.
- [72] Koren, B. *A robust upwind discretization method for advection, diffusion and source terms*, Numerical methods for advection-diffusion problems (C.B. Vreugdenhill and B. Koren, eds.), vol. 45 of notes on numerical fluid mechanics, chapter 5, Vieweg: Braunschweig, 1993.
- [73] Motz, S.; Mitrović, A.; Gilles, E. D. Comparison of numerical methods for the simulation of dispersed phase systems. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 4659-4679.
- [74] Qamar, S.; Elsner, M. P.; Angelov, I. A.; Warnecke, G.; Seidel-Morgenstern, A. A comparative study of high resolution schemes for solving population balances in crystallization. *Comput. Chem. Eng.* **2006**, *30*, 1119-1131.

- [75] Aoun, M.; Plasari, E.; David, R.; Villermaux, J. A simultaneous determination of nucleation and growth rates from batch spontaneous precipitation. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 1161-1180.
- [76] Verdoes, D.; Kashchiev, D.; van Rosmalen, G. M. Determination of nucleation and growth rates from induction times in seeded and unseeded precipitation of calcium carbonate. *J. Cryst. Growth* **1992**, *118*, 401-413.
- [77] Dörfler, H. D. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*; 1. Auflage, Springer-Verlag: Berlin, 2002.
- [78] Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R. *Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*; 1. Auflage, Steinkopff: Darmstadt, 1997.
- [79] Leal-Calderon, F.; Schmitt, V.; Bibette, J. *Emulsion Science: Basic Principles*; 2nd ed., Springer: New York, 2007.
- [80] Kosswig, K. Surfactants. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Electronic Release, Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- [81] Griffin, W. C. Classification of surface-active agents by HLB. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, *1*, 311-326.
- [82] Kahlweit, M.; Strey, R. Phase behavior of ternary systems of the type H₂O-oil-nonionic amphiphile (microemulsions). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 654-668.
- [83] Schwuger, M. J. *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*; 1. Auflage, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1996.
- [84] Lucassen-Reynders, E. H. A surface equation of state for mixed surfactant monolayers. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *41*(1), 156-167.
- [85] Fainerman, V. B.; Miller, R.; Wüstneck, R.; Makievski, A. V. Adsorption isotherm and surface tension equation for a surfactant with changing partial molar area. 1. Ideal surface layer. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7669-7675.
- [86] Fainerman, V. B.; Miller, R.; Wüstneck, R. Adsorption isotherm and surface tension equation for a surfactant with changing partial molar area. 2. Nonideal surface layer. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6479-6483.
- [87] Noskov, B. A.; Grigoriev, D. O. Adsorption from micellar solutions. *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*, Studies in Interface Science, Volume 13, Fainerman, V. B.; Möbius, D.; Miller, R. (Eds.) Elsevier: Amsterdam, 2001.
- [88] Moroi, Y.; Nishikido, N.; Uehara, H.; Matuura, R. An interrelationship between heat of micelle formation and critical micelle concentration. *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *50*(2), 254-264.
- [89] Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. Theory of surfactant self-assembly: A predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir* **1991**, *7*, 2934-2969.
- [90] Kahlweit, M.; Strey, R.; Firman, P.; Haase, D.; Jen, J.; Schomäker, R. General patterns of the behavior of mixtures of H₂O, nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes. 1. *Langmuir* **1988**, *4*, 499-511.
- [91] Schulman, J. H.; Stoeckenius, W.; Prince, L. M. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*(10), 1677-1680.
- [92] Winsor, P. A. Hydrotrophy, solubilisation and related emulsification processes. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 376-398.
- [93] Kahlweit, M.; Lessner, E.; Strey, R. Influence of the properties of the oil and the surfactant on the phase behavior of systems of the type H₂O-Oil-nonionic surfactant. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5032-5040.

- [94] Kahlweit, M.; Strey, R.; Firman, P.; Haase, D. Phase behavior of ternary systems: H₂O-oil-nonionic surfactant as a near-tricritical phenomenon. *Langmuir* **1985**, *1*, 281-288.
- [95] Kumar, P.; Mittal, K. L. (eds.) *Handbook of microemulsion science and technology*, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1999.
- [96] Strey, R. Microemulsion microstructure and interfacial curvature. *Colloid Polym. Sci.* **1994**, *272*, 1005-1019.
- [97] Miñana-Perez, M.; Gutron, C.; Zundel, C.; Anderez, J. M.; Salager, J. L. Miniemulsion formation by transitional inversion. *J. Dispersion Sci. Technol.* **1999**, *203*, 893-905.
- [98] Antonietti, M.; Landfester, K. Polyreactions in miniemulsions. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 689-757.
- [99] El-Aasser, M. S.; Sudol, E. D. Miniemulsions: Overview of research and applications. *J. Coat. Technol. Res.* **2004**, *1*(1), 21-31.
- [100] Forgiarini, A. Esquena, J.; González, C.; Solans, C. Formation of nano-emulsions by low-energy emulsification methods at constant temperature. *Langmuir* **2001**, *17*, 2076-2083.
- [101] Solans, C.; Izquierdo, P.; Nolla, J.; Azemar, N.; Garcia-Celma, M. J. Nano-emulsions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, *10*, 102-110.
- [102] Mason, T. G.; Wilking, J. N.; Meleson, K.; Chang, C.B.; Graves, S. M. Nanoemulsions: Formation, structure, and physical properties. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, R635-R666.
- [103] Bancroft, W. D. Theory of emulsification. *J. Phys. Chem.* **1913**, *17*, 501-519.
- [104] Binks, B. P. Relationship between microemulsion phase behavior and macroemulsion type in systems containing nonionic surfactant. *Langmuir* **1993**, *9*, 25-28.
- [105] Ruckenstein, E. Microemulsions, macroemulsions, and the Bancroft rule. *Langmuir* **1996**, *12*, 6351-6353.
- [106] Smith, D. H.; Lim, K. H. Morphology and inversion of dispersions of two fluids in systems of three and four thermodynamic dimensions. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3746-3752.
- [107] Smith, D. H.; Lim, K. H. Phase and emulsion morphology diagrams of nonionic amphiphile/oil/water systems and their interrelationships. *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*(5), 977-982.
- [108] Dickinson, E. Interpretation of emulsion phase inversion as a cusp catastrophe. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *84*(1), 284-287.
- [109] Zerfa, M.; Sajjadi, S.; Brooks, B. W. Phase behaviour of non-ionic surfactant-p-xylene-water systems during the phase inversion process. *Colloids Surf., A* **1999**, *155*, 323-337.
- [110] Nardello, V.; Chailloux, N.; Poprawski, J.; Salager, J. L.; Aubry, J. M. HLD concept as a tool for the characterization of cosmetic hydrocarbon oils. *Polym. Int.* **2003**, *52*, 602609.
- [111] Salager, J. L.; Marquez, N.; Graciaa, A.; Lachaise, J. Partitioning of ethoxylated octylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems: Influence of temperature and relation between partitioning coefficient and physicochemical formulation. *Langmuir* **2000**, *16*, 5534-5539.
- [112] Rondón-González, M.; Sadtler, V.; Choplin, L.; Salager, J. L. Emulsion inversion from abnormal to normal morphology by continuous stirring without internal phase addition: Effect of surfactant mixture fractionation at extreme water-oil ratio. *Colloids Surf., A* **2006**, *288*, 151-157.
- [113] Salager, J. L.; Miñana-Pérez, M.; Pérez-Sánchez, M. Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion – part III: The two kinds of emulsion inversion. *J. Dispersion Sci. Technol.* **1983**, *4*(3), 313-329.

- [114] Schuchmann, H. P.; Danner, T. Emulgieren: Mehr als nur Zerkleinern. *Chem. Ing. Tech.* **2004**, 76(4), 364-375.
- [115] Danner, T. *Tropfenkoaleszenz in Emulsionen*, Dissertation, Universität Karlsruhe, GCA-Verlag, 2001.
- [116] Iqbal, J.; Petersen, S.; Ulrich, J. Emulsion solidification: Influence of the droplet size of the water-in-oil emulsion on the generated particle size. *Chem. Eng. Technol.* **2011**, 34(4), 530-534.
- [117] Tesch, S.; Freudig, B.; Schubert, H. Production of emulsions in high-pressure homogenizers – part I: Disruption and stabilization of droplets. *Chem. Eng. Technol.* **2003**, 26(5), 569-573.
- [118] Behrend, O.; Schubert, H. Influence of hydrostatic pressure and gas content on continuous ultrasound emulsification. *Ultrason. Sonochem.* **2001**, 8, 271-276.
- [119] Behrend, O.; Ax, K.; Schubert, H. Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* **2000**, 7, 77-85.
- [120] Salager, J. L.; Forgiarini, A.; Márquez, L.; Peña, A.; Pizzino, A.; Rodriguez, M. P.; Rondón-González, M. Using emulsion inversion in industrial processes. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, 108-109, 259-272.
- [121] Allouche, J.; Tyrode, E.; Sadtler, V.; Choplin, L.; Salager, J. L. Simultaneous conductivity and viscosity measurements as a technique to track emulsion inversion by the phase-inversion-temperature method. *Langmuir* **2004**, 20, 2134-2140.
- [122] Izquierdo, P.; Esquena, J.; Tadros, Th. F.; Dederen, C.; Garcia, M. J.; Azemar, N.; Solans, C. Formation and stability of nano-emulsions prepared using the phase inversion temperature method. *Langmuir* **2002**, 18, 26-30.
- [123] Izquierdo, P.; Esquena, J.; Tadros, Th. F.; Dederen, J. C.; Feng, J.; Garcia-Celma, M. J.; Azemar, N.; Solans, C. Phase behavior and nano-emulsion formation by the phase inversion temperature method. *Langmuir* **2004**, 20, 6594-6598.
- [124] Sajjadi, S. Effect of mixing protocol on formation of fine emulsions. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 3009-3017.
- [125] Jahanzad, F.; Josephides, D.; Mansourian, A.; Sajjadi, S. Dynamics of transitional phase inversion emulsification: Effect of addition time on the type of inversion and drop size. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 7631-7637.
- [126] Miller, D. J.; Henning, T.; Grünbein, W. Phase inversion of w/o emulsions by adding hydrophilic surfactant – a technique for making cosmetics products. *Colloids Surf., A* **2001**, 183-185, 681-688.
- [127] Wadle, A.; Förster, Th.; von Rybinski, W. Influence of the microemulsion phase structure on the phase inversion temperature emulsification of polar oils. *Colloids Surf., A* **1993**, 76, 51-57.
- [128] Morales, D.; Gutiérrez, J. M.; Garcia-Celma, M. J.; Solans, Y. C. A study of the relation between bicontinuous microemulsions and oil/water nano-emulsions formation. *Langmuir* **2003**, 19, 7196-7200.
- [129] Esquena, J.; Ravi Sankar, G.S.R.; Solans, C. Highly concentrated w/o emulsions prepared by the PIT method as templates for solid foams. *Langmuir* **2003**, 19, 2983-2988.
- [130] Porrás, M.; Solans, C.; González, C.; Martínez, A.; Guinart, A.; Guitérrez, J. M. Studies of formation of w/o nano-emulsions. *Colloids Surf., A* **2004**, 249, 115-118.
- [131] Porrás, M.; Solans, C.; González, C.; Guitérrez, J. M. Properties of water-in-oil (W/O) nano-emulsions prepared by a low-energy emulsification method. *Colloids Surf., A* **2008**, 324, 181-188.

- [132] Lovick, J.; Mouza, A. A.; Paras, S. V.; Lye, G. J.; Angeli, P. Drop size distribution in highly concentrated liquid-liquid dispersions using a light back scattering method. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, *80*, 545-552.
- [133] Maaß, S.; Wollny, S.; Voigt, A.; Kraume, M. Experimental comparison of measurement techniques for drop size distributions in liquid/liquid dispersions. *Experiments in Fluids* **2011**, *80*, 545-552.
- [134] Fernandez, P.; Andre, V.; Rieger, J.; Kühnle, A. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. *Colloids Surf., A* **2004**, *251*, 53-58.
- [135] Schubert, H. (Hrsg.) *Emulgiertechnik – Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*; 1. Auflage, B. Behr's Verlag: Hamburg, 2005.
- [136] Fernandez Vicente, S. *Preparation and characterization of water-in-oil (w/o) miniemulsions*; Diplomarbeit, Universität Magdeburg, 2008.
- [137] Fricke, M.; Sundmacher K. Mass transfer model of triethylamine across the n-decane/water interface derived from dynamic interfacial tension experiments. *Langmuir* **2012**, *28*(17), 6803-6815.
- [138] Skelland, A. H. P.; Lee, J. M. Drop size and continuous-phase mass transfer in agitated vessels. *AIChE J.* **1981**, *27*(1), 99-111.
- [139] Mary, P.; Studer, V.; Tabeling P. Microfluidic droplet-based liquid-liquid extraction. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 2680-2687.
- [140] Borwankar, R. P.; Wasan, D. T. Dynamic interfacial tensions in acidic crude oil/caustic systems. *AIChE J.* **1986**, *32*(3), 455-466.
- [141] Chatterjee, J.; Wasan, D. T. A kinetic model for dynamic interfacial tension variation in an acidic oil/alkali/surfactant system. *Chem. Eng. Sci.* **1988**, *43*(6), 1323-1337.
- [142] Zhang, L.; Luo, L.; Zhao, S.; Xu, Z. C.; An, J. Y.; Yu, J. Y. Effect of different acidic fractions in crude oil on dynamic interfacial tensions in surfactant/alkali/model oil systems. *J. Petrol. Sci. Eng.* **2004**, *41*, 189-198.
- [143] Schröder, V.; Behrend, O.; Schubert, H. Effect of dynamic interfacial tension on the emulsification process using microporous, ceramic membranes. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *202*, 334-340.
- [144] Bleys, G.; Joos, P. Adsorption kinetics of bolaform surfactants at the air/water interface. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1027-1032.
- [145] Lin, S. Y.; McKeigue, K.; Maldarelli, C. Diffusion-limited interpretation of induction period in the relaxation in surface tension due to the adsorption of straight chain, small polar group surfactants: theory and experiment. *Langmuir* **1991**, *7*, 1055-1066.
- [146] MacLeod, C. A.; Radke, C. J. Surfactant exchange kinetics at the air/water interface from dynamic tension of growing liquid drops. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *166*, 73-88.
- [147] Chang, C. H.; Franses, E. I. Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms. *Colloids Surf., A* **1995**, *100*, 1-45.
- [148] Fainerman, V. B.; Miller, R. Dynamic surface tensions of surfactant mixtures at the water-air interface. *Colloids Surf., A* **1995**, *97*, 65-82.
- [149] Lin, S. Y.; Lu, T. L.; Hwang W. B. Adsorption kinetics of decanol at the air-water interface. *Langmuir* **1995**, *11*, 555-562.

- [150] Lin, S. Y.; Tsay, R. Y.; Lin, L. W.; Chen, S. I. Adsorption kinetics of C₁₂E₈ at the air-water interface: adsorption onto a clean interface. *Langmuir* **1996**, *12*, 6530-6536.
- [151] Eastoe, J.; Dalton, J. S. Dynamic surface tension and adsorption mechanism of surfactants at the air-water interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *85*, 103-144.
- [152] Lee, Y. C.; Liu, H. S.; Lin, S. Y. Adsorption kinetics of C₁₀E₄ at the air-water interface: consider molecular interaction or reorientation. *Colloids Surf., A* **2003**, *212*, 123-134.
- [153] Biswas, M. E.; Prpich, A. M.; Chatzis, I.; Chen, P. Studies of dynamic surface tension of polyoxyethylene alkylphenols at the air-water interface. *Colloids Surf., A* **2008**, *330*, 213-218.
- [154] England, D. C.; Berg, J. C. Transfer of surface-active agents across a liquid-liquid interface. *AIChE J.* **1971**, *17*(2), 313-322.
- [155] Fainerman, V. B.; Zholob, S. A.; Miller, R. Adsorption kinetics of oxyethylated polyglycol ethers at the water-nonane interface. *Langmuir* **1997**, *13*, 283-289.
- [156] Ferrari, M.; Liggieri, L.; Ravera, F.; Amodio, C.; Miller, R. Adsorption kinetics of alkylphosphine oxides at water/hexane interface 1. pendant drop experiments. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *186*, 40-45.
- [157] Liggieri, L.; Ravera, F.; Ferrari, M.; Passerone, A.; Miller, R. Adsorption kinetics of alkylphosphine oxides at water/hexane interface 2. theory of the adsorption with transport across the interface in finite systems. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *186*, 46-52.
- [158] Prpich, A. M.; Biswas, M. E.; Chen, P. Adsorption kinetics of aqueous n-alcohols: a new kinetic equation for surfactant transfer. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2522-2528.
- [159] Leo, A.; Hansch, C.; Elkins, D. Partition coefficients and their uses. *Chem. Rev.* **1971**, *71*(6), 525-616.
- [160] Pradaines, V.; Despoux, S.; Claoarols, C.; Martins, N.; Micheau, J. C.; Lavabre, D.; Pimienta, V. Partition of dissociable compounds in two-phase liquid systems: a theoretical and experimental study. *J. Phys. Org. Chem.* **2006**, *19*, 350-358.
- [161] Tsonopoulos, C. Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of normal alkanes and water. *Fluid Phase Equilibria* **1999**, *156*, 21-33.
- [162] Lucassen-Reynders, E. H. Surface equation of state for ionized surfactants. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*(6), 1777-1785.
- [163] Borwankar, R. P.; Wasan, D. T. Equilibrium and dynamics of adsorption of surfactants at fluid-fluid interfaces. *Chem. Eng. Sci.* **1988**, *43*(6), 1323-1337.
- [164] Fainerman, V. B.; Lucassen-Reynders, E. H. Adsorption of single and mixed ionic surfactants at fluid interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *96*, 295-323.
- [165] Tadmouri, R.; Zedde, C.; Routaboul, C.; Micheau, J. C.; Pimienta, V. Partition and water/oil adsorption of some surfactants. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12318-12325.
- [166] Miller, R.; Kretzschmar, G. Adsorption kinetics of surfactants at fluid interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1991**, *37*, 97-121.
- [167] Ravera, F.; Ferrari, M.; Liggieri, L. Adsorption and partitioning of surfactants in liquid-liquid systems. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *88*, 129-177.
- [168] Goebel, A.; Lunkenheimer, K. Interfacial tension of the water/n-alkane interface. *Langmuir* **1997**, *13*, 369-372.
- [169] Zeppieri, S.; Rodríguez, J.; López de Ramos, A. L. Interfacial tension of alkane + water systems. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 1086-1088.

- [170] Rotenberg, Y.; Boruvka, L.; Neumann, A. W. Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *93*(1), 169-183.
- [171] Cheng, P.; Li, D.; Boruvka, L.; Rotenberg, Y.; Neumann, A. W. Automation of axisymmetric drop shape analysis for measurements of interfacial tensions and contact angles. *Colloids Surf* **1990**, *43*(2), 151-167.
- [172] Campbell, A. N.; Lam, S. Y. The densities, viscosities and diffusion coefficients of solutions of mono-, di-, and triethylamine in water. *Can. J. Chem.* **1973**, *51*(24), 4005-4008.
- [173] Vitagliano, V.; Satorio, R.; Chiaravalle, E.; Ortona, O. Diffusion and viscosity in water-triethylamine mixtures at 19 and 20 °C. *J. Chem. Eng. Data* **1980**, *25*, 121-124.
- [174] Einstein, A. The motion of elements suspended in static liquids as claimed in the molecular kinetic theory of heat. *Ann. Phys.* **1905**, *17*(8), 549-560.
- [175] Haynes, W. M. (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92nd ed.; CRC Press: Boca Raton, 2011-2012.
- [176] Bandura, A. V.; Lvov, S. N. The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*(1), 15-30.
- [177] Makievski, A. V.; Fainerman, V. B.; Miller, R.; Bree, M.; Liggieri, L.; Ravera, F. Determination of equilibrium surface tension values by extrapolation via long time approximations. *Colloids Surf., A* **1997**, *122*, 269-273.
- [178] Cabrerizo-Vílchez, M. A.; Policova, Z.; Kwok, D. Y.; Chen, P.; Neumann, A. W. The temperature dependence of the interfacial tension of aqueous human albumin solution/decane. *Colloids Surf., B* **1995**, *5*, 1-9.
- [179] Bonfillon, A.; Sicoli, F.; Langevin, D. Dynamic surface tension of ionic surfactant solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *168*, 497-504.
- [180] Rubin, E.; Radke, C. J. Dynamic interfacial tension minima in finite systems. *Chem. Eng. Sci.* **1980**, *35*, 1129-1138.
- [181] Ward, A. F. H.; Tordai, L. Time-dependence of boundary tensions of solutions I. the role of diffusion in time-effects. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*(7), 453-461.
- [182] Slavtchev, S.; Kalitzova-Kurteva, P.; Mendes, M. A. Marangoni instability of liquid-liquid systems with a surface-active solute. *Colloids Surf., A* **2006**, *282-283*, 37-49.
- [183] Kovalchuk, N. M.; Vollhardt, D. Marangoni instability and spontaneous non-linear oscillations produced at liquid interfaces by surfactant transfer. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *120*, 1-31.
- [184] Javadi, A.; Bastani, D.; Krägel, J.; Miller, R. Interfacial instability of growing drop: experimental study and conceptual analysis. *Colloids Surf., A* **2009**, *347*, 167-174.
- [185] Fricke, M.; Voigt, A.; Sundmacher, K. Miniemulsion-based process for controlling the size and shape of zinc oxide nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, submitted.
- [186] Özgür, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoç, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 041301.
- [187] Baruah, S.; Dutta, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 013001.
- [188] Moezzi, A.; Cortie, M. B.; McDonagh, A.M. Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4871-4878.

- [189] Oliveira, A. P. A.; Hochepped, J. F.; Grillon, F.; Berger, M. H. Controlled precipitation of zinc oxide particles at room temperature. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3202-3207.
- [190] Sarkar, D.; Tikku, S.; Thapar, V.; Srinivasa, R. S.; Khilar, K. C. Formation of zinc oxide nanoparticles of different shapes in water-in-oil microemulsions. *Colloids Surf., A* **2011**, *381*, 123-129.
- [191] Long, T.; Dong, X.; Liu, X.; Liu, J.; Yin, S.; Sato, T. Synthesis of ZnO Crystals with Unique Morphologies by a low Temperature Solvothermal Process and their Photocatalytic deNO_x Properties. *Res. Chem. Intermed.* **2010**, *36*, 61-67.
- [192] Jung, S. H.; Oh, E.; Lee, K. H.; Yang, Y.; Park, C. G.; Park, W.; Jeong, S. H. Sonochemical Preparation of Shape-Selective ZnO Nanostructures. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*(1), 265-269.
- [193] Xie, J.; Li, P.; Li, Y.; Wang, Y.; Wei, Y. Morphology control of ZnO particles via aqueous solution route at low temperatures. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114*, 943-947.
- [194] Yao, C. W.; Wu, H. P.; Ge, M. Y.; Yang, L.; Zeng, Y. W.; Wang, Y. W.; Jiang, J. Z. Triangle-shape ZnO prepared by thermal decomposition. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 3416-3420.
- [195] Buxbaum, G.; Pfaff, G. (eds.) *Industrial Inorganic Pigments*, 3rd ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2005.
- [196] Moezzi, A.; McDonagh, A.M.; Cortie, M. B. Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications. *Chem. Eng. J.* **2012**, *185-186*, 1-22.
- [197] Dorfman, A.; Kumar, N.; Hahm, J. I. Highly sensitive biomolecular fluorescence detection using nanoscale ZnO platforms. *Langmuir* **2006**, *22*(11), 4890-4895.
- [198] Song, J. H.; Wang, X. D.; Liu, J.; Liu, H. B.; Li, Y. L.; Wang, Z. L. Piezoelectric potential output from ZnO nanowire functionalized with p-type oligomer. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 203-207.
- [199] Curri, M. L.; Comparelli, R.; Cozzoli, P. D.; Mascolo, G.; Agostiano, A. Colloidal oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic dye. *Mater. Sci. Eng., C* **2003**, *23*(1-2), 285-289.
- [200] Choi, Y. S.; Kang, J. W.; Hwang, D. K.; Park, S. J. Recent advances in ZnO-based light-emitting diodes. *IEEE Trans. Electron Devices* **2010**, *57*(1), 26-41.
- [201] Beek, W. J. E.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1009-1013.
- [202] Oh, B. Y.; Jeong, M. C.; Moon, T. H.; Lee, W.; Myoung, J. M.; Hwang, J. Y.; Seo, D. S. Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 124505.
- [203] Vigneshwaran, N.; Kumar, S.; Kathe, A. A.; Varadarajan, P. V.; Prasad, V. Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide-soluble starch nanocomposites. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5087-5095.
- [204] Meagley, K. L.; Garcia, S. P. Chemical control of crystal growth with multidentate carboxylate ligands: effect of ligand denticity on zinc oxide crystal shape. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*(2), 707-713.
- [205] Nicholas, N. J.; Franks, G. V.; Ducker, W. A. Selective adsorption to particular crystal faces of ZnO. *Langmuir* **2012**, *28*(18), 7189-7196.
- [206] Pan, Z. W.; Dai, Z. R.; Wang, Z. L. Nanobelts of semiconducting oxides. *Science* **2001**, *291*, 1947-1949.
- [207] Lyu, S. C.; Zhang, Y.; Ruh, H.; Lee, H. J.; Shim, H. W.; Suh, E. K.; Lee, C. J. Low temperature growth and photoluminescence of well-aligned zinc oxide nanowires. *Chem. Phys. Lett.*

- 2002, 363(1-2), 134-138.
- [208] Chiou, W. T.; Wu, W. Y.; Ting, J. M. Growth of single crystal ZnO nanowires using sputter deposition. *Diamond Relat. Mater.* **2003**, 12(10-11), 1841-1844.
- [209] Hu, H.; Escamilla Ramirez, D. J.; Heredia Cervera, B. E.; Oskam, G.; Searson, P. C. Synthesis of ZnO nanoparticles in 2-propanol by reaction with water. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 11209-11214.
- [210] Vega-Poot, A. G.; Rodriguez-Gattorno, G.; Soberanis-Dominguez, O. E.; Patiño-Díaz, R. T.; Espinosa-Pesqueira, M.; Oskam, G. The nucleation kinetics of ZnO nanoparticles from ZnCl₂ in ethanol solutions. *Nanoscale* **2010**, 2, 2710-2717.
- [211] Li, W. J.; Shi, E. W.; Zhong, W. Z.; Yin, Z. W. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *J. Cryst. Growth* **1999**, 203, 186-196.
- [212] Babita Baruwati, D. Kishore Kumar, Sunkara V. Manorama Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: A competitive sensor for LPG and EtOH. *Sens. Actuators, B* **2006**, 119(2), 676-682.
- [213] Zhang, H.; Yang, D.; Ma, X.; Ji, Y.; Xu, J.; Que, D. Synthesis of flower-like ZnO nanostructures by an organic-free hydrothermal process. *Nanotechnology* **2004**, 15, 622-626.
- [214] McBride, R. A.; Kelly, J. M.; McCormack, D. E. Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1196-1201.
- [215] Sepulveda-Guzman, S.; Reeja-Jayan, B.; de la Rosa, E.; Torres-Castro, A.; Gonzalez-Gonzalez, V.; Jose-Yacaman, M. Synthesis of assembled ZnO structures by precipitation method in aqueous media. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 115(1), 172-178.
- [216] Chen, X.; Li, M.; Zhu, Y.; Zhou, B.; Zhao, X.; Gao, X.; Ma, Y.; Wang, L.; Wang, Z. Surface and interface study of ZnO nanoparticles modified by octadecanol phosphate. *Surf. Interface Anal.* **2010**, 42, 123-128.
- [217] Li, M.; Hari-Bala; Lv, X.; Ma, X.; Sun, F.; Tang, L.; Wang, Z. Direct synthesis of monodispersed ZnO nanoparticles in an aqueous solution. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 690-693.
- [218] Inoguchi, M.; Suzuki, K.; Kageyama, K.; Takagi, H.; Sakabe, Y. Monodispersed and well-crystallized zinc oxide nanoparticles fabricated by microemulsion method. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, 91, 3850-3855.
- [219] Romo, L. E.; Saade, H.; Puente, B.; Lopez, M. L.; Betancourt, R.; Lopez, R. G. Precipitation of zinc oxide nanoparticles in bicontinuous microemulsions. *Journal of Nanomaterials* **2011**, 2011, Article ID 145963.
- [220] Lim, B. P.; Wang, J.; Ng, S.C.; Chew, C.H.; Gan, L.M. A bicontinuous microemulsion route to zinc oxide powder. *Ceram. Int.* **1998**, 24(3), 205-209.
- [221] Dolcet, P.; Casarin, M.; Maccato, C.; Bovo, L.; Ischia, G.; Gialanella, S.; Mancin, F.; Tondello, E.; Gross, S. Miniemulsions as chemical nanoreactors for the room temperature synthesis of inorganic crystalline nanostructures: ZnO colloids. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 1620-1626.
- [222] Winkelmann, M.; Schuler, T.; Uzunogullari, P.; Winkler, C. A.; Gerlinger, W.; Sachweh, B.; Schuchmann, H. P. Influence of mixing on the precipitation of zinc oxide nanoparticles with the miniemulsion technique. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, 81, 209-219.
- [223] Winkelmann, M.; Grimm, E. M.; Comunian, T.; Freudig, B.; Zhou, Y.; Gerlinger, W.; Sachweh, B.; Schuchmann, H. P. Controlled droplet coalescence in miniemulsions to synthesize zinc oxide nanoparticles by precipitation. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, 92, 126-133.
- [224] Zhang, Y.; Muhammed, M. Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions: VI. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Zn²⁺ at 298.15

- K. *Hydrometallurgy* **2001**, *60*, 215-236.
- [225] Richardson, J. J.; Lange, F. F. Controlling low temperature aqueous synthesis of ZnO. 1. Thermodynamic analysis. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *6*, 2570-2575.
- [226] Sugunan, A.; Warad, H.; Boman, M.; Dutta, J. Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *39*, 49-56.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Ein- und Zwei-Emulsionsmethode.	6
2.2	Ein-Emulsionsmethode als halbkontinuierlicher gerührter Prozess.	11
2.3	Mischvorgänge auf unterschiedlichen Größenskalen der Ein-Emulsionsmethode. . .	12
2.4	Energiedissipationsrate als Funktion der Rührerdrehzahl.	13
2.5	Zeitkonstanten der Misch- und Stofftransportvorgänge.	17
2.6	Zeitkonstanten der Zudosierung und der Makrovermischung.	18
2.7	Konzentrationsprofile der Reaktanten in der Nähe der Grenzfläche.	19
2.8	Zeitkonstanten der chemischen Reaktion und des Stofftransports im Tropfen. . . .	20
2.9	Konzentrationsprofil während des Wachstumprozesses.	24
2.10	Darstellung der Stoffströme der Komponente B.	27
2.11	Abschätzung der maximalen Partikelgröße und Partikelanzahl.	32
2.12	Ergebnisse der dynamischen Simulation.	34
2.13	Partikeleigenschaften in Abhängigkeit von der Tropfengröße.	35
2.14	Partikeleigenschaften in Abhängigkeit von der Konzentration.	36
2.15	Partikeleigenschaften in Abhängigkeit von der Dosierrate.	36
3.1	Schematische Darstellung der Grenzflächenspannung.	42
3.2	Phasenverhalten eines Wasser-Öl-Tensid-Systems im Dreiecksdiagramm	47
3.3	Gleichgewichtszustände nach Winsor.	48
3.4	Aufgeklapptes Phasenprisma eines Wasser-Öl-Tensid-Systems.	49
3.5	Phasenverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Phasenvolumen. .	50
3.6	Emulsionsmorphologie im Dreiecksdiagramm.	52
3.7	Emulsionsmorphologie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und des HLD-Werts.	53
3.8	Mittelwerte der Tropfengrößenverteilungen in Abhängigkeit von der Zusammen- setzung.	59
3.9	Gemessene Tropfengrößenverteilungen.	60
4.1	Schematische Darstellung des Stofftransportmodells.	68
4.2	pH-Werte im Zweiphasensystem in Abhängigkeit von der TEA-Konzentration. . . .	73
4.3	Vergleich Messwerte mit unterschiedlichen Verteilungsmodellen.	74
4.4	Gleichgewichtsgrenzflächenspannungen an der Wasser-n-Decan-Grenzfläche. . . .	76
4.5	Dynamische Grenzflächenspannungen von dissoziiertem TEA an der Wasser-n- Decan-Grenzfläche.	77
4.6	Vergleich der dynamische Grenzflächenspannungsmessung mit Modellwerten bei kleinen Konzentrationen.	79
4.7	Vergleich der dynamische Grenzflächenspannungsmessung mit Modellwerten bei großen Konzentrationen.	80
4.8	Angepasste Adsorptionsratenkonstanten als Funktion der TEA-Konzentration. . . .	80

4.9	Berechnete Molenströme der Adsorption und Desorption.	82
4.10	Dynamik der berechneten charakteristischen Zeiten von Adsorption und Desorption.	83
4.11	Vergleich der dynamische Grenzflächenspannungsmessung mit Modellwerten der Startkonfiguration 2.	84
5.1	Schematische Darstellung eines Zinkoxidkristalls.	88
5.2	Tropfengrößenverteilungen der Miniemulsionen vor der Reaktion.	93
5.3	Gemessene pH-Werte mit Reaktion im Zweiphasensystem in Abhängigkeit von der TEA-Konzentration.	94
5.4	TEM-Aufnahmen von ZnO-Nanopartikeln bei unterschiedlichen Reaktionszeiten.	96
5.5	TEM-Aufnahmen von ZnO-Nanopartikeln bei Zinkacetat von 0,01 mol/L und 0,025 mol/L.	97
5.6	TEM-Aufnahmen von ZnO-Nanopartikeln bei Zinkacetat von 0,05 mol/L und 0,1 mol/L.	98
5.7	Kristalllängen und -durchmesser in Abhängigkeit von der Zinkionenkonzentration.	99
5.8	TEM-Aufnahmen von verketteten ZnO-Nanopartikeln.	100
5.9	XRD-Spektren der synthetisierten ZnO-Nanopartikel.	100
5.10	Durchmessers der volumengleichen Kugel der gefällten hexagonalen ZnO-Prismen.	102

Tabellenverzeichnis

2.1	Anwendungsbeispiele für die Zwei-Emulsionsmethode in Miniemulsionen.	8
2.2	Anwendungsbeispiele für die Ein-Emulsionsmethode in Miniemulsionen.	9
2.3	Parametersatz zur Berechnung der Mischungs- und Stofftransportzeitkonstanten. .	16
2.4	Parametersatz für die Berechnung Zeitkonstanten.	20
2.5	Prozessparameter und Stoffwerte.	31
2.6	Kinetische Parameter.	32
4.1	Dissoziationskonstanten und Verteilungskoeffizienten von TEA.	75
4.2	Adsorptionsparameter der Langmuirisotherme.	76
4.3	Angepasste Adsorptionsratenkonstanten als Funktion der TEA-Konzentration. . . .	81
4.4	Mittelwerte der angepassten Adsorptionsratenkonstanten.	81
5.1	Zusammenfassung der Kristalllängen und -durchmesser.	99

Deklaration

Diese Dissertation enthält Material, das bereits in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht bzw. eingereicht wurde. In der folgenden Liste wird ein detaillierter Überblick über die Arbeiten gegeben

- [18] Fricke, M; Sundmacher K. Emulsion-assisted nanoparticle precipitation: time scale analysis and dynamic simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 1579–1591.
- [137] Fricke, M; Sundmacher K. Mass transfer model of triethylamine across the n-decane/water interface derived from dynamic interfacial tension experiments. *Langmuir* **2012**, *28*(17), 6803-6815.
- [185] Fricke, M.; Voigt, A.; Sundmacher, K. Miniemulsion-based process for controlling the size and shape of zinc oxide nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, submitted.

Erklärungen zur Autorenschaft

- [18] Der Autor hat die Zeitskalenanalyse ausgeführt, das Berechnungsmodell aufgestellt, die Simulationen durchgeführt und die Ergebnisse bewertet. Der Autor hat das Manuskript geschrieben.
- [137] Der Autor hat das Modell aufgestellt, die Experimente durchgeführt, die Parameter angepasst und die Ergebnisse bewertet. Der Autor hat das Manuskript geschrieben.
- [185] Der Autor hat die Prozessführung festgelegt, die Probenpräparation entwickelt, die Experimente durchgeführt und die Ergebnisse bewertet. Der Autor hat das Manuskript geschrieben.

Studentische Arbeiten

Die folgenden studentischen Arbeiten wurden in der Fachgruppe Prozesstechnik am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme Magdeburg unter der Betreuung des Autos angefertigt:

- | | |
|----------------------|---|
| S. Fernandez Vicente | <i>Preparation and characterization of water-in-oil (w/o) miniemulsions; Diplomarbeit, Universität Magdeburg, 2008.</i> |
| M. Stefanovska | <i>Bestimmung der Adsorptionsisotherme von Span20 an der Wasser/n-Decan-Grenzfläche; Bachelorarbeit, Universität Magdeburg, 2008.</i> |
| F. Futh | <i>Modellgestützte Untersuchung des Stofftransports von Triethylamin (TEA) durch die Wasser/n-Decan Grenzfläche; Diplomarbeit, Universität Magdeburg, 2009.</i> |

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Michael Fricke
Geburtsdaten 29.12.1978 in Salzwedel

Ausbildung

09/1991-07/1997 **Friedrich-Ludwig-Jahn-Gymnasium**, Salzwedel
Abitur
10/1998-07/2005 **Otto-von-Guericke-Universität**, Magdeburg
Studium der Verfahrenstechnik
11/2004-07/2005 **Otto-von-Guericke-Universität**, Magdeburg
Diplomarbeit *Infrarotthermografische Untersuchungen der Verdampfung im
Minikanal*
07/2005 **Otto-von-Guericke-Universität**, Magdeburg
Diplom-Ingenieur für Verfahrenstechnik

Berufserfahrung

11/2002-02/2003 **Degussa AG**, Hanau
Praktikant in der Abteilung Partikeltechnologie
09/2005-10/2005 **Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme**,
Magdeburg
Gastwissenschaftler
11/2005-06/2011 **Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme**,
Magdeburg
wissenschaftlicher Mitarbeiter
07/2011-04/2012 **Otto-von-Guericke-Universität**, Magdeburg
wissenschaftlicher Mitarbeiter
seit 05/2012 **Wacker Chemie AG**, Burghausen
Prozessentwickler im Geschäftsbereich Polysilicon

Michael Fricke Burghausen, den 1. Juli 2014