



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

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

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

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

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

eingereicht am: 06.02.2007  
Promotionskolloquium am: 09.08.2007



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

Band 19

**Frank Rauscher**

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

Shaker Verlag  
Aachen 2007

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

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

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

Copyright Shaker Verlag 2007

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-6627-1

ISSN 1439-4804

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

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

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

## **Danksagung**

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

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

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

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

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

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

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

Köln, 01.02.2007

Frank Rauscher



## Kurzfassung

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

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

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

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

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

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

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

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



## Inhaltsverzeichnis

### Symbolverzeichnis

### Kurzfassung

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

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

## Symbolverzeichnis

### Lateinische Buchstaben

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

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

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

### Griechische Buchstaben

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

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

### Tiefgestellte Indizes

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

### Hochgestellte Indizes

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

**Abkürzungen**

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