

Von der Mutterlauge zum Katalysatorpellet: Entwicklung der Partikelgrößenverteilung von Nanopartikeln

YVONNE TRAA*, HEIKE FINGERLE UND
BARBARA GEHRING

1 Problemstellung

Die Nanotechnologie ist heute ein aktuelles und wichtiges Forschungsgebiet. Sie umfasst die Miniaturisierung von Materialien, Werkzeugen, Maschinen, Herstellungs- und Analysetechniken bis in die Größenordnungen einzelner Atome. Ein wichtiger Teilbereich der Nanotechnologie ist die Herstellung von Nanopartikeln (mit Partikeldurchmessern kleiner als 100 nm), ihre Charakterisierung und ihre Verwendung in der Katalyse. Eine moderne und funktionelle Methode zur Charakterisierung der Größe von Nanopartikeln ist die dynamische Streuung von Laserlicht (dynamic light scattering, DLS), weil hier die Partikelgrößenverteilung der sich aus den Primärpartikeln bildenden Aggregate bestimmt wird. Die Größe der Aggregate ist neben der Größe der Primärpartikeln wichtig, weil bisher nicht klar ist, ob die Aggregatgröße für die katalytischen Eigenschaften von Nanopartikeln relevant ist [1, 2].

Betrachtet man die Literatur zur Charakterisierung von Nanopartikeln mit DLS, so fällt auf, dass der Schwerpunkt der Veröffentlichungen meist bei der Synthese der Nanopartikeln oder bei der Herstellung von Filmen liegt. Daher wurde die Partikelgröße in der Regel nach der Synthese in der verdünnten Mutterlauge [3, 4] sowie in gereinigten wässrigen Solen [4, 5] oder in situ während der Synthese bestimmt [6]. Dagegen wurde die Partikelgrößenverteilung meist nicht nach dem Trocknen oder dem Calcinieren untersucht. Eine Ausnahme stellt die Arbeit von KRAGTEN et al. dar [7]. Die Autoren stellen fest, dass die Redispersion getrockneter Partikeln schwierig ist. Allerdings betrachten sie Vorläufer des Zeoliths Silicalit-1, die vermutlich kleiner als 10 nm und amorph sind [7]. SMAÏHI et al. [8] beobachteten, dass die Partikelgröße von Zeolith Beta von 143 nm nach der Synthese auf 275 nm nach der Calcinierung anstieg.

In Arbeiten zur Katalyse mit Nanopartikeln ist im Regelfall keine Charakterisierung mit DLS beschrieben. Nur CUNDY und FORREST [2] berichten, dass die Redispergierung von calcinierten Nanopartikeln für katalytische Experimente in der Flüssigphase Schwierigkeiten bereitet. Dies könnte nach Meinung der Autoren erklären, dass die katalytische Aktivität der Nanopartikeln geringer als erwartet ausfällt. Deshalb gibt es Bestrebungen, die Aggregation der Partikeln beim Calcinieren durch Oberflächenbehandlung zu vermeiden [8, 9].

Mit dieser Arbeit soll der Brückenschlag von der Synthese zur Katalyse ermöglicht werden. Dazu wurde mittels dynamischer Streuung von Laserlicht die Partikelgrößenverteilung von nanokristallinem Zeolith ZSM-5 auf seinem Weg von der Mutterlauge nach der Synthese über das Trocknen und Calcinieren bis zur Pelletisierung untersucht.

2 Messprinzip und Versuchsaufbau

Nanokristalliner Zeolith ZSM-5 wurde ausgehend von einer Methode von VAN GRIEKEN et al. [10] folgendermaßen hergestellt: 17,9 g Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (20 Gew.-% in Wasser, SIGMA-ALDRICH) wurden in 31,0 g Wasser gelöst. Dann wurden 0,35 g Aluminiumisopropoxid (98 %, MERCK-SCHUCHARDT) unter Rühren bei 0 °C zugegeben. Anschließend wurden 10,7 g Tetraethylorthosilicat (98 %, MERCK-SCHUCHARDT) ebenfalls bei 0 °C unter Rühren zugetropft. Die Mischung wurde 35 Tage bei Raumtemperatur unter Rühren gealtert. Dann wurde auf 80 °C erhitzt, um den Alkohol zu entfernen. Die Kristallisation erfolgte in einem Polypropylenbecher (125 cm³, NALGENE®) statisch in 12 Tagen bei 60 °C. Nach der Kristallisation wurden Proben von der Mutterlauge zur Charakterisierung abgenommen und teilweise etwa 1:10 mit Wasser verdünnt (im Folgenden verdünnte Mutterlauge genannt).

Zur weiteren Probenaufbereitung wurde die Mutterlauge vom Produkt abzentrifugiert (KENDRO, biofuge stratos, 15 000 min⁻¹). Der Zeolith wurde anschließend mit ca. 600 cm³ Wasser gewaschen (das so erhaltene Produkt wird im Folgenden gereinigtes wässriges Sol genannt), bei 80 °C getrocknet und schließlich mit 1 K min⁻¹ in Luft auf 550 °C aufgeheizt und 8 Stunden bei dieser Temperatur calciniert. Das n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis der Proben wurde nach einem Aufschluss mit LiBO₂ durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma an dem AES/ICP-Spektrometerplasma 400 (PERKIN ELMER) zu 66 bestimmt. Das Pulver wurde mit einem Pressdruck von 120 MPa zu Tabletten gepresst und zermahlen. Die Kornfraktion mit Durchmessern zwischen 0,2 und 0,3 mm wurde ausgesiebt.

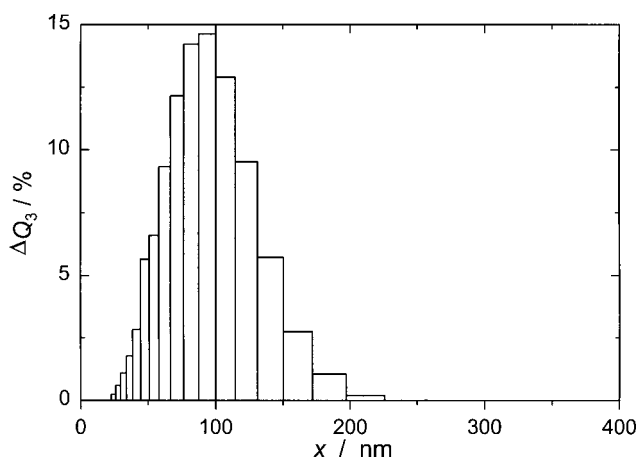
Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte bei 20 ± 0,5 °C mit dem Laser-Streulicht-Partikelgrößenanalysator HORIBA Modell LB-500 bei 180° Homodynstreuung mit einer Laserdiode (650 nm, 5 mW). Die Probenkonzentration lag bei ca. 4 Gew.-%. Es wurden jeweils drei Messungen mit einer Messzeit von 30 Sekunden durchgeführt. Zur Redispergierung der Proben in Wasser wurde ein Ultraschallprozessor UP 200s der DR. HIELSCHER GMBH (200 W, 24 kHz) mit einer Sonotrode aus Titan (Durchmesser 14 mm) verwendet. Die Beschallung erfolgte bei direktem Kontakt der Sonotrode mit den Proben unter indirekter Kühlung mit Eiswasser.

3 Ergebnisse

Charakterisiert man die verdünnte Mutterlauge nach der Synthese oder das gereinigte wässrige Sol mit dynamischer Streuung von Laserlicht, so erhält man eine Partikelgrößen-

* Dr. Y. TRAA (yvonne.traa@itc.uni-stuttgart.de), H. FINGERLE, B. GEHRING, Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Germany.

Abbildung 1.
Partikelgrößenverteilung von Zeolith ZSM-5 in der verdünnten Mutterlauge.

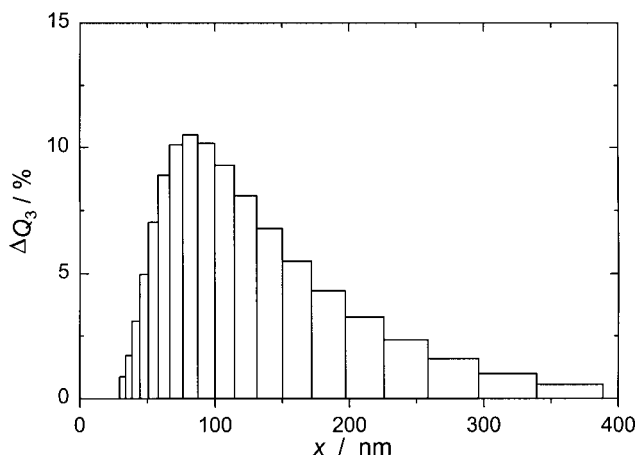


verteilung (s. Abb. 1) mit Medianwerten zwischen 85 und 94 nm. Allerdings muss das gereinigte wässrige Sol zur Redispergierung ca. 1 min mit Ultraschall behandelt werden (s. Tab. 1). Die Kolloide sind dann über Monate stabil, und damit sind auch die DLS-Messungen problemlos möglich. Dies zeigt also, dass es durchaus sinnvoll ist, die Partikelgrößenverteilung standardmäßig in der verdünnten Mutterlauge oder im gereinigten wässrigen Sol zu bestimmen. Dagegen beobachtet man in der unverdünnten Mutterlauge relativ große Partikel (s. Tab. 1). Dies kann durch Adsorption der in hohen Konzentrationen vorliegenden organischen Templatmoleküle bedingt sein [2].

Wird der Zeolith nun bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet, so ist die Redispergierung tatsächlich schwierig. Bewährt hat sich hier eine Behandlung mit Ultraschall über eine Dauer von 10 Minuten bei einer Probenkonzentration von 4 Gew.-% in Wasser. Damit wird eine Partikelgrößenverteilung erreicht, die der in der verdünnten Mutterlauge ähnelt (s. Tab. 1).

Noch schwieriger ist die Redispergierung nach Calcinierung des Zeoliths zur Entfernung des Templats in Luft bis 550 °C. Hier wird die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung relativ ungenau und nur schwer reproduzierbar, und die Verteilung wird breiter (s. Abb. 2). Dasselbe gilt, wenn der Zeolith zur Verwendung in der Katalyse gepresst

Abbildung 2.
Partikelgrößenverteilung von Zeolith ZSM-5 nach Calcinierung und Redispergierung durch Behandlung mit Ultraschall über eine Dauer von 10 Minuten.



und wieder zermahlen wird. Auch hier hat sich eine Behandlung mit Ultraschall über eine Dauer von 10 Minuten bei einer Probenkonzentration von 4 Gew.-% in Wasser bewährt. Bei kürzerer Ultraschallbehandlung können die Aggregate nicht aufgebrochen werden. Eine längere Beschallungsdauer kann die Bildung neuer Aggregate begünstigen. Neben Nanopartikeln liegen dann teilweise Teilchen im Mikrometerbereich vor.

Manche Aggregate können wohl auch durch längere Ultraschallbehandlung nicht wieder aufgebrochen werden. Sorgfältige katalytische Experimente müssen nun zeigen, ob die Aggregatgröße oder die Primärpartikelgröße für die katalytischen Eigenschaften ausschlaggebend sind. Auf konventionelle Art und Weise calcinierte Nanokristalle sowie vor der Calcinierung oberflächenbehandelte Proben (zur Verringerung der Aggregationsneigung) sollten mit Mikrokristallen verglichen werden.

4 Bedeutung der Ergebnisse für die Praxis

In der Praxis ist es sinnvoll, die Partikelgrößenverteilung in der verdünnten Mutterlauge zu bestimmen, weil hier keine Aggregate gebildet werden. Außerdem sind die Kolloide über mehrere Monate stabil. Bei getrockneten, calcinierten und gepressten Proben kann die Partikelgrößenverteilung der Primärteilchen zwar auch gemessen werden, aber Aggregate müssen vorher durch Behandlung mit Ultraschall wieder aufgebrochen werden. Dabei ist vor allem die Konzentration bei der Redispergierung in Wasser entscheidend. Außerdem muss die Dauer der Ultraschallbehandlung optimiert werden. Die hier gezeigten Erfahrungswerte gelten für den in der Katalyse wichtigen Zeolith ZSM-5. Für andere Systeme müssen die Bedingungen modifiziert und angepasst werden.

Die Autoren danken Herrn Professor Dr.-Ing. JENS WEITKAMP für seine Unterstützung. YVONNE TRAA dankt dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft,

Tabelle 1.
Medianwerte x_{50} der Partikelgrößenverteilungen (Volumenverteilung) unterschiedlich behandelter Proben des Zeoliths ZSM-5.

Probe	x_{50} / nm
Mutterlauge	198
Verdünnte Mutterlauge	85
Verdünnte Mutterlauge (24 Tage nach der Synthese)	88
Gereinigtes wässriges Sol	130
Gereinigtes wässriges Sol (1 min mit Ultraschall behandelt)	94
Getrockneter, redispergierter Zeolith ^a	74
Calcinierter, redispergierter Zeolith ^a	91
Gepresster, redispergierter Zeolith ^a	137

a) 10 min mit Ultraschall behandelt

Forschung und Kunst Baden-Württemberg für die finanzielle Unterstützung. Besonderer Dank gilt der Landesstiftung Baden-Württemberg gGmbH für Mittel zur Beschaffung des hier verwendeten Partikelgrößenanalysators.

Eingegangen am 25. November 2004 [CIT 7075]

Formelzeichen

ΔQ_3	[-]	relativer Mengenanteil der Mengenart Volumen
x	[m]	Partikelgröße als Äquivalentdurchmesser
x_{50}	[m]	Medianwert der Partikelgrößenverteilung

Literatur

- [1] E. G. Derouane, I. Schmidt, H. Lachas, C. J. H. Christensen, *Catal. Lett.* **2004**, 95, 13.
- [2] C. S. Cundy, J. O. Forrest, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 72, 67.
- [3] A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *Zeolites* **1994**, 14, 557.
- [4] B. J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *Zeolites* **1994**, 14, 110.
- [5] S. Mintova, T. Bein, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1880.
- [6] T. A. M. Twomey, M. Mackay, H. P. C. E. Kuipers, R. W. Thompson, *Zeolites* **1994**, 14, 162.
- [7] D. D. Kragten, J. M. Fedeyko, K. R. Sawant, J. D. Rimer, D. G. Vlachos, R. F. Lobo, M. Tsapatsis, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 10006.
- [8] M. Smaïhi, E. Gavilan, J.-O. Durand, V. P. Valtchev, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1347.
- [9] H. Wang, Z. Wang, Y. Yan, *Chem. Commun.* **2000**, 2333.
- [10] R. Van Grieken, J. L. Sotelo, J. M. Menéndez, J. A. Melero, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 39, 135.

Keramische Mikrobauteile mit mikro- und nanoporösen Strukturen aus biogenen Partikeln*

STEPHANIE DESENISS*, ULRICH FÖRTER-BARTH, CLEMENS POSTEN UND ULRICH TEIPEL

1 Problemstellung

Keramische Mikropartikel werden seit Jahrzehnten für technische Applikationen eingesetzt – vorwiegend unter Nutzung ihrer porösen Struktur – beispielsweise im Bereich der Katalyse und für chromatographische Verfahren. Seit einigen Jahren liegt der Forschungsschwerpunkt in der Entwicklung neuer Verfahren zur Erzeugung komplexer keramischer Oberflächenstrukturen. Zur Herstellung dienen vorwiegend Ätztechniken und lithographische Verfahren.

Die verbesserten Herstellungsverfahren ermöglichen, strukturierte Keramikpartikel für anspruchsvolle Anwendungen einzusetzen. Das Anwendungsspektrum für Mikrobauteile reicht vom Einsatz in der Medizin (z. B. als Kapsel für pharmazeutische Produkte) bis zum Einsatz als Miniaturbauteile für mikroelektromechanische Systeme (MEMS). Die Verfahren sind allerdings kostenintensiv und nur bedingt Scale-up-fähig. Zur Erzeugung komplexer, nichtplanarer Geometrien sind sie nur eingeschränkt geeignet. Die kostengünstige Massenfertigung von dreidimensionalen Mikrokomponenten ist nicht möglich.

Die Natur bietet eine vielversprechende Alternative zur Herstellung komplexer Oberflächenstrukturen. Diverse Algenarten besitzen die Fähigkeit zur Produktion von Partikeln im Mikrometermassstab mit komplexen, selbstorganisierenden meso- und nanoporösen Oberflächenstrukturen.

Durch Einsatz des sog. BaSIC-Prozesses soll die Materialzusammensetzung und damit die Partikeleigenschaften gezielt modifiziert und an die technischen Anforderungen angepasst werden. Ziel dieses Projektes ist die Charakterisierung und Modifizierung der Partikeleigenschaften zur Herstellung keramischer Mikrobauteile.

* Vortrag anlässlich des 2. Symposiums Partikeltechnologie, 17./18. Juni 2004 in Pfinztal.

** Dipl.-Ing. (FH) S. DESENISS (stephanie.deseniss@mvm.uka.de), Prof. Dr.-Ing. C. POSTEN, Universität Karlsruhe, MVM-Institut, Bioverfahrenstechnik, D-76128 Karlsruhe, Germany; Dipl.-Ing. U. FÖRTER-BARTH, Fraunhofer Institut, ICT, Postfach 1240, D-76318 Pfinztal, Germany; Prof. Dr.-Ing. U. TEIPEL, Mechanische Verfahrenstechnik und Fluidmechanik, Fachhochschule Nürnberg, Wassertorstraße 10, D-90489 Nürnberg, Germany.