

Prozesstechnik und Modellierung der Synthese maßgeschneiderter ZrO₂-Nanopartikel

P. Stolzenburg^a, A. Freytag^{b*}, N. C. Bigall^{b*}, G. Garnweitner^{a*}

^aInstitut für Partikeltechnik, Volkmaroder Str. 5, 38104 Braunschweig, Germany; ^bInstitut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Callinstr. 3A, 0167 Hannover, Germany; *Laboratorium für Nano- und Quantenengineering, Schneiderberg 39, 30167 Hannover, Germany

Haupttext:

Nanostrukturiertes Zirconium(IV)-Oxid ist aufgrund seiner hohen chemischen und thermischen Stabilität, seiner geringen Toxizität und seiner vorteilhaften mechanischen Eigenschaften von großem Interesse für verschiedenste Anwendungen auf den Gebieten der technischen Keramik, für Katalysatoren oder Elektronikkomponenten. Jedoch ist seine Performance maßgeblich von den spezifischen Eigenschaften der zugrunde liegenden Nanopartikel abhängig. Insbesondere deren Partikelgröße und Kristallitgröße, Morphologie oder Phasenzusammensetzung sind von großer Bedeutung und müssen somit genau kontrolliert werden. Dies erlaubte bislang die Herstellung dieser Nanopartikel nur durch aufwendige Synthese im kleinen Maßstab. Um den stetig steigenden Bedarf dieses Hochleistungsmaterials zu decken, sind Prozesse wie die nicht-wässrige Sol-Gel-Synthese nötig, welche die Produktion von hochkristallinen Nanomaterialien mit definierten Eigenschaften im technischen Maßstab erlauben. Ein großer Vorteil der nichtwässrigen Sol-Gel-Methode gegenüber anderen Verfahren sind die relativ milden Reaktionsbedingungen [1,2], welche durch eine geeignete Prozessführung eine gute Kontrolle der finalen Partikeleigenschaften ermöglichen. Trotzdem ist für die Realisierung dieses Verfahrens ein tiefgründiges Verständnis über die Wechselwirkungen zwischen Prozessparametern und den zur Partikelbildung führenden Mechanismen unabdingbar. Diese Studie konzentriert sich auf die grundlegenden Mechanismen zur Bildung und zum Wachstum von ZrO₂-Nanopartikeln und zeigt, wie die chemischen Reaktionskinetiken finale Nanopartikeleigenschaften wie Größe, Morphologie oder Phasenzusammensetzung beeinflussen.

Dafür wurde die Synthese in mehreren speziell für dieses Projekt angefertigten gerührten Batch-Reaktorsystemen von 250 mL bis zu 1,5 L Volumen unter solvothormalen Bedingungen in einem Temperaturbereich von 200–270 °C durchgeführt (Abbildung 1). Die Reaktorsysteme erlaubten eine Probenentnahme während des Syntheseprozesses bzw. die direkte Nachverfolgung der Partikelbildung durch Lasertransmissionsmessung. Mittels Röntgenbeugung, Röntgenkleinwinkelstreuung, Elektronenmikroskopie und Thermogravimetrie wurden die Nukleation, das Wachstum sowie die Phasenzusammensetzung der Nanopartikel untersucht. Die chemischen Reaktionskinetiken wurden anhand der Zirconiumionenkonzentration [Zr]_i verfolgt, welche gravimetrisch bestimmt wurde.

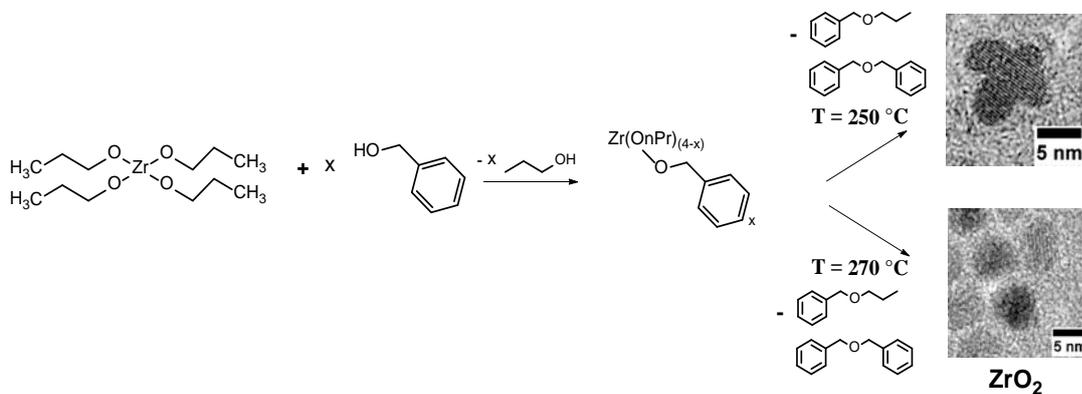


Abbildung 1 Reaktionsschema der nichtwässrigen Sol-Gel-Synthese von ZrO₂-Nanopartikeln. Die TEM-Aufnahmen zeigen synthetisierte Nanopartikel verschiedener Größe und Morphologie, welche durch die Wahl der Synthesebedingungen gezielt hergestellt werden können.

Die kinetischen Untersuchungen haben ergeben, dass die zur Partikelbildung führende chemische Reaktion am besten durch eine Kinetik pseudo-nullter Ordnung beschrieben werden kann und der Reaktionsverlauf einem linearen Trend bis zu einem vollständigen Umsatz folgt. Zudem gelten die Gesetzmäßigkeiten nach Arrhenius, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Die beobachteten Kinetiken können – trotz der wesentlich komplizierteren Bildungsmechanismen unter Beteiligung chemischer Reaktionen – mit der klassischen Nukleationstheorie beschrieben werden. Durch die Verfolgung des Partikelwachstums während der Synthese konnten wir feststellen, dass die Nanopartikel in einem Größenbereich von etwa 2 nm gebildet werden und fast ausschließlich tetragonal sind, danach jedoch auf 7 nm anwachsen und einen Phasenwechsel bis zu monoklinen Anteilen von 90 Gew.-% durchlaufen. Wir konnten beobachten, dass der Phasenwechsel von tetragonal zu monoklin durch einen charakteristischen Wechsel der Partikelmorphologie von kleinen runden zu stark dendritischen Strukturen (Abbildung 1) begleitet wird [2]. Zudem kann der Phasenanteil über die Synthesebedingungen

eingestellt werden (Abbildung 2a). Synthesen bei niedrigen Temperaturen und niedrigen Ausgangskonzentrationen führen durch die langsamen chemischen Reaktionskinetiken zu größeren und dendritischen Nanopartikeln mit hohen monoklinen Phasenanteilen; Synthesen mit schnellen Reaktionskinetiken, z.B. bei hohen Temperaturen, bewirken hingegen die Bildung kleinerer runder Partikel mit tetragonalen Phasenanteilen. Besonders stark ist dieser Einfluss bei der spezifischen Oberfläche der Nanopartikel erkennbar (Abbildung 2b), da diese bei niedrigen Prozesstemperaturen durch die dendritischen Strukturen stark zunimmt, was insbesondere für katalytische Anwendungen von großem Vorteil ist.

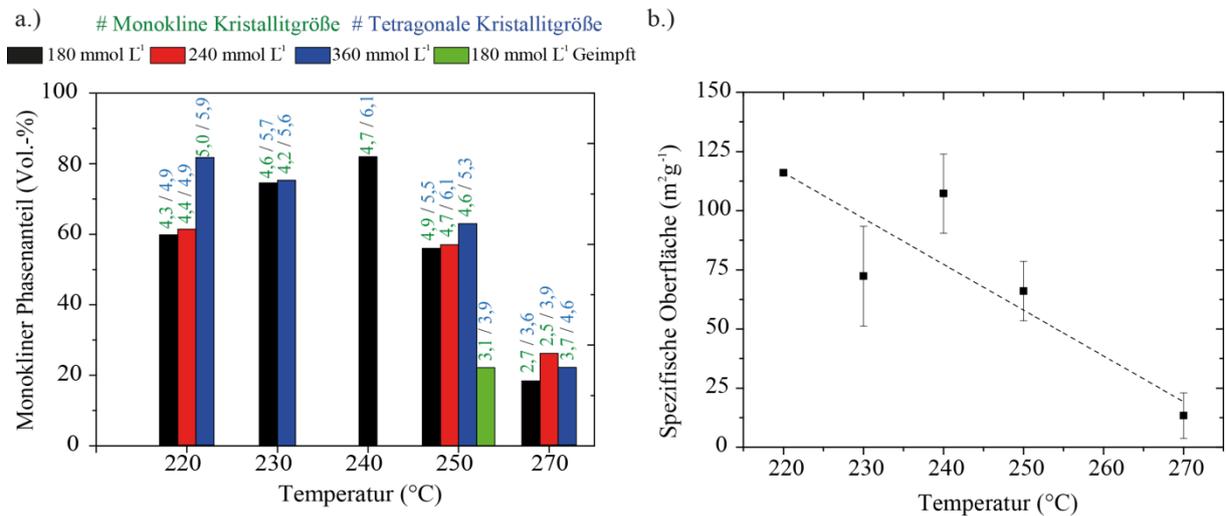


Abbildung 2 a: Kristallitgröße und monokliner Phasenanteil bei verschiedenen Prozessbedingungen; **b:** Einfluss der Synthesetemperatur auf die spezifische Oberfläche der Produkte

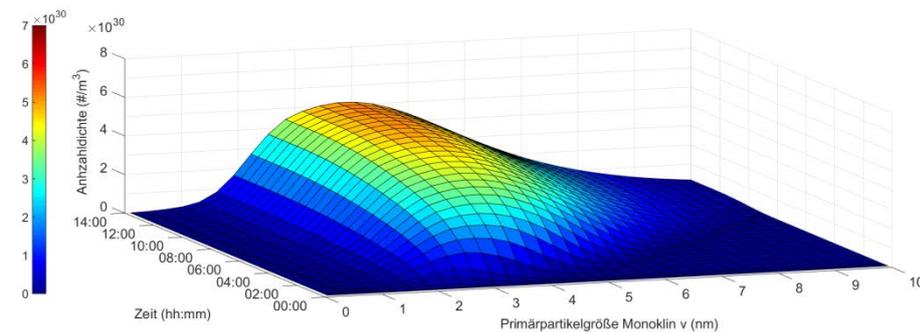


Abbildung 3: Darstellung der Anzahldichte der monoklinen Primärpartikel im Verlauf der Synthese

Die Entwicklung der Nanopartikel im Verlauf der Synthese wurde weiterhin auch theoretisch nachgebildet [3]. Hierfür wurde die sogenannte Methode der Populationsbilanzen herangezogen, welche die zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung wiedergibt (Abbildung 3). Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein und zeigen, dass die nichtwässrige Synthese durch Kopplung der Kinetiken der chemischen Bildungsreaktionen mit partikeltechnischen Simulationen erfolgreich nachgebildet werden kann. Die Anwendung der Modelle ermöglicht nunmehr eine gezielte Einstellung von Kristallitgröße, Morphologie und Phasenanteil durch die Prozessparameter, wodurch Nanopartikel anwendungsspezifisch maßgeschneidert werden können.

- [1] M. Zimmermann, B. Temel, G. Garnweitner, Parameter studies of the synthesis of titanium dioxide nanoparticles: Effect on particle formation and size, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 74 (2013) 83-89.
- [2] I.-C. Masthoff, M. Kraken, D. Menzel, F.J. Litterst, G. Garnweitner, Study of the growth of hydrophilic iron oxide nanoparticles obtained via the non-aqueous sol-gel method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 77 (2016) 553-564.
- [3] P. Stolzenburg, A. Freytag, N.C. Bigall, G. Garnweitner, Fractal growth of ZrO_2 nanoparticles induced by synthesis conditions, *CrystEngComm* 18 (2016) 8396-8405.
- [4] P. Stolzenburg, G. Garnweitner, Experimental and numerical insights into the formation of zirconia nanoparticles: A population balance model for the nonaqueous synthesis, *Reaction Chemistry and Engineering* 2 (2017) 337-348.