

**Technische Fachhochschule Berlin**  
University of Applied Sciences

Fachbereich II Mathematik - Physik - Chemie

## **Diplomarbeit**

von

Eduard Fitz

zur Erlangung  
des Grades Diplom-Ingenieur (FH)

im Studiengang  
Medizinisch-Physikalische Technik

Thema: Dynamische Lichtstreuung zur Partikelgrößenbestimmung  
von CuZn-Hydroxykarbonaten

Betreuer: Prof. Dr. Jürgen Eichler  
Betreuer (extern): Dr. Malte Behrens  
Gutachterin: Prof. Dr. Ingeborg Beckers

Eingereicht: 11. September 2007

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen .....</b>	<b>4</b>
2.1 CuZn-Hydroxykarbonate .....	4
2.2 Streuung .....	7
2.2.1 <i>Abhängigkeit zwischen Teilchengröße und Streulichtintensität</i> .....	7
2.3 Brownsche Molekularbewegung .....	9
2.4 Stokes-Einstein-Beziehung .....	10
2.5 Hydrodynamischer Radius.....	11
2.6 Dynamische Lichtstreuung .....	12
2.6.1 <i>Theorie</i> .....	12
2.6.2 Auswertung der Feld-Zeit-Korrelationsfunktion .....	16
<b>3. Messungen von Partikelgrößenstandards .....</b>	<b>18</b>
3.1 Einfluss der Konzentration auf das Messergebnis.....	19
3.2 Auflösungsvermögen .....	21
3.3 Zusammenfassung .....	24
<b>4. Messung von CuZn-Hydroxykarbonaten.....</b>	<b>25</b>
4.1 Entwicklung einer Methode zur Probenaufbereitung von CuZn-Hydroxykarbonaten für die Dynamische Lichtstreuung .....	25
4.2 Einfluss verschiedener Präparationsschritte auf das Messergebnis.....	29
4.2.1 <i>Einfluss der Ultraschallleistung auf das Messergebnis</i> .....	29
4.2.2 <i>Einfluss der Ultraschalldauer auf das Messergebnis</i> .....	30
4.2.3 <i>Einfluss der Zentrifugierdauer auf das Messergebnis</i> .....	31
4.2.4 <i>Entnahme des Überstandes aus dem Zentrifugenglas</i> .....	32
4.3 Optimierte Präparationsmethode zur Probenaufbereitung von CuZn-Hydroxykarbonaten für die Dynamische Lichtstreuung .....	33
4.3.1 <i>Optimierte Präparationsmethode</i> .....	33
4.4 Prüfung der Probenstabilität .....	35
4.5 Rasterelektronenmikroskopaufnahme vor und nach der Probenaufbereitung.....	36
4.6 Partikelgrößenbestimmung von CuZn-Hydroxykarbonaten während der Alterung .....	40
<b>5. Messung von CuZnAl-Hydroxykarbonaten nach dem Sprühtrocknen .....</b>	<b>43</b>
5.1 Entwicklung einer Methode zur Probenaufbereitung von CuZnAl-Hydroxykarbonaten nach dem Sprühtrocknen für die Dynamische Lichtstreuung .....	43
5.2 Einfluss verschiedener Präparationsschritte auf das Messergebnis.....	43
5.2.1 <i>Einfluss der Ultraschallleistung auf das Messergebnis</i> .....	44
5.2.2 <i>Einfluss der Ultraschalldauer auf das Messergebnis</i> .....	45
5.2.3 <i>Einfluss der Zentrifugierdauer auf das Messergebnis</i> .....	46

5.3 Optimierte Präparationsmethode zur Probenaufbereitung von CuZn-Hydroxykarbonaten für die Dynamische Lichtstreuung .....	47
5.4 Prüfung der Probenstabilität .....	47
5.5 Rasterelektronenmikroskopaufnahme vor und nach der Probenaufbereitung .....	48
<b>6. Diskussion und Zusammenfassung .....</b>	<b>51</b>
<b>7. Anhang .....</b>	<b>53</b>
7.1 Abbildungsverzeichnis.....	53

# 1. Einleitung

Angesichts der wachsenden Weltbevölkerung und des damit steigenden Konsums von Rohstoffen wie Erdöl, deren Ressourcen begrenzt sind, ist die Suche nach neuen Energiequellen zwingend erforderlich. Es wird vermutet, dass die Erdölreserven nur noch wenige Jahrzehnte den Weltverbrauch decken können.<sup>1</sup> Der Erdölpreis wächst schon jetzt stetig.

Zu den knappen Ressourcen und den steigenden Preisen kommt noch das Problem des Klimawandels, hervorgerufen durch den hohen CO<sub>2</sub>-Ausstoß, der bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entsteht, hinzu.<sup>2</sup>

In den letzten Jahren wird die Bedeutung von Methanol als möglicher Energielieferant der Zukunft zunehmend diskutiert. Methanol ist der bedeutendste Alkohol, was die jährlich produzierte Menge und die Einsatzmöglichkeit betrifft. Weltweit wurden im Jahr 2004 32,1 Mio. Tonnen Methanol erzeugt,<sup>3</sup> davon wurden 4% als Treibstoff eingesetzt.

Einer der vielen Vorteile von Methanol besteht darin, dass es unter Normalbedingungen flüchtig ist: „Damit lässt sich in weiten Teilen die bestehende Infrastruktur zum Transport und Verkauf von Kraftstoffen nutzen. So kann Methanol über weite Strecken in Pipelines transportiert werden. Auch für die mobile Anwendung in Kraftfahrzeugen wäre Methanol gut geeignet, da es wie Benzin in Tanks mitgeführt und an Tankstellen ohne großen Aufwand verkauft werden kann.“<sup>4</sup> Methanol kann sowohl in klassischen Verbrennungsmotoren als auch in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Der niedrige Gefrierpunkt von -97,6°C ermöglicht seine Verwendung auch in kalten Regionen. Auch ökologisch gesehen wäre Methanol eine bessere Alternative zu den fossilen Brennstoffen. Bei der Methanolverbrennung wird zwar auch CO<sub>2</sub> freigesetzt; doch wurde dieses für seine Herstellung zuvor auch schon verbraucht. Außerdem „treten bei der Verbrennung von Methanol fast keine schädlichen Nebenprodukte wie SO<sub>x</sub> und NO<sub>x</sub> aus Verunreinigungen auf.“<sup>5</sup> Diese Vorteile machen Methanol überlegen gegenüber anderen alternativen Energien wie z.B. Wasserstoff.<sup>6</sup>

---

<sup>1</sup> vgl. hierzu die Informationen in <http://de.wikipedia.org/wiki/Erd%C3%B6l> (Stand: 4. Juli 2007)

<sup>2</sup> vgl. hierzu die Informationen in [http://de.wikipedia.org/wiki/Globale\\_Erw%C3%A4rmung](http://de.wikipedia.org/wiki/Globale_Erw%C3%A4rmung) (Stand: 4. Juli 2007)

<sup>3</sup> vgl. Kai-Olaf Hinrichsen und Jennifer Strunk: Basischemikalie Methanol, in: Nachrichten aus der Chemie. Band 54, November 2006, S.1080-1084 (im Folgenden: Hinrichsen/Strunk, Basischemikalie), S.1080

<sup>4</sup> ebd. S.1082

<sup>5</sup> ebd. S.1083

<sup>6</sup> vgl. hierzu George A. Olah in: Frauke Zbikowski: C1-Chemie: „Sehen Sie sich die Bäume an“, in: Nachrichten aus der Chemie. Band 54, November 2006, S.1078-1079

Es gibt eine Reihe von Synthesewegen zur Herstellung von Methanol, industriell wird Methanol jedoch überwiegend aus CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, dem Synthesegasgemisch, hergestellt.

„Die direkte Synthese von Methanol aus CO<sub>2</sub>, z.B. aus dem Abgas von Industrieanlagen oder möglicherweise direkt aus der Atmosphäre, könnte als „CO<sub>2</sub>-Recycling“ den Treibhauseffekt mindern.“<sup>7</sup>

Die industrielle Erzeugung von Methanol begann schon im Jahre 1923. Die BASF hatte damals ein Hochdruckverfahren entwickelt, bei dem ein ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator bei hohen Temperaturen von 300 bis 400°C zum Einsatz kam. Eine wesentliche Verbesserung des Prozesses brachten ab 1966 die bis heute eingesetzten kupferbasierten Katalysatoren mit sich. Diese sind bei niedrigen Temperaturen aktiver als das ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System.<sup>8</sup>

Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme sind immer noch die aktivsten bekannten Katalysatoren für die Niederdruck-Methanolsynthese bei Temperaturen von 250 bis 350°C und Drücken bis zu 100atm.<sup>9</sup>

Trotz der langjährigen Erfahrungen und Forschungen sind diese Systeme noch in mehrfacher Hinsicht optimierbar. So sind die Reaktionstemperatur und der benötigte Druck bei dieser Form der Methanolsynthese immer noch vergleichsweise hoch. Außerdem ist die Langzeitstabilität der verwendeten Katalysatoren noch nicht befriedigend. Das Problem der Langzeitstabilität konnte bisher nur auf Kosten der Aktivität der Katalysatoren gelöst werden. Um die genannten Probleme einer befriedigenden Lösung zuführen zu können, wäre es zunächst einmal notwendig, die Prozesse bei dieser Synthese überhaupt genauer verstehen zu können. Dies betrifft insbesondere „die Frage nach der Mikrokinetik der Methanolbildung inklusive der bevorzugten Kohlenstoffquelle und die Frage nach dem aktiven Zentrum auf der Katalysatoroberfläche“.<sup>10</sup> Die Lösung beider Fragen hätte unmittelbare Auswirkungen auf die Klärung der Frage nach der Verbesserung der Aktivität der Katalysatoren. Die bisherigen Forschungen hierzu haben bisher jedoch noch zu keinen eindeutigen Ergebnissen geführt.

Die Abteilung Anorganische Chemie des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft beschäftigt sich mit der Charakterisierung und Erforschung der kupferbasierten Katalysatoren. Insbesondere befasst sie sich dabei mit der Präparation der kupferbasierten Katalysatoren, um die Bedeutung der einzelnen Herstellungsparameter besser verstehen und somit die Eigen-

---

<sup>7</sup> Hinrichsen/Strunk, Basischemikalie S.1080

<sup>8</sup> vgl. a.a.O. S.1081

<sup>9</sup> vgl. ebd.

<sup>10</sup> ebd.

schaften dieser Katalysatoren bei ihrer Herstellung gezielt beeinflussen zu können. Hierzu standen bereits mehrere Charakterisierungsmethoden zur Verfügung. Diese waren jedoch recht aufwändig und zum Teil auch nur begrenzt aussagekräftig, was die Partikelgrößenbestimmung angeht.

In der vorliegenden Diplomarbeit soll die Dynamische Lichtstreuung als eine neue Messmethode zur Partikelgrößenbestimmung von CuZn-Hydroxykarbonaten den Vorläufersubstanzen der Kupfer/Zinkoxid-Katalysatoren vorgestellt werden. Das Ziel der Untersuchungen, die in dieser Diplomarbeit vorgestellt werden, war die Überprüfung der Eignung dieser neuen Untersuchungsmethode für diesen Zweck. Auf dieser Basis sollte dann zugleich eine schnelle Präparationsmethode zur Aufbereitung der CuZn-Hydroxykarbonate aus der Mutterlauge für die Dynamische Lichtstreuung entwickelt werden. Im Rahmen dieser Entwicklung konnte zugleich untersucht werden, inwiefern die sprühgetrockneten Proben mit der Dynamischen Lichtstreuung vermessen werden können. Dabei konnte gezeigt werden, dass die erwähnte Präparationsmethode auch auf die sprühgetrockneten Proben anwendbar ist.

## 2. Grundlagen

### 2.1 CuZn-Hydroxykarbonate

CuZn-Hydroxykarbonate  $((\text{Cu,Zn})_x(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_z)$  sind Vorläufersubstanzen der Kupfer/Zinkoxid-Katalysatoren. Sie werden aus wässrigen Lösungen von Cu- und Zn-Nitraten ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) durch Fällung mit Natrium-Karbonat-Lösungen ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) hergestellt. Die Fällung erfolgte in einem automatischen Laborreaktor (Abb. 1) unter bestimmten Fällungsparametern wie z.B. Zugabegeschwindigkeit der Lösungen, Konzentration der Lösungen, Temperatur, pH-Wert und Alterungsdauer. Die Fällungsparameter beeinflussen die Eigenschaften des Katalysators.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurden separat über zwei Pumpen in einen Reaktor befördert und mit einem Rührer vermischt.  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ -Kationen bilden dabei mit  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{OH}^-$ -Anionen ein schwerlösliches CuZn-Hydroxykarbonat, es entsteht ein Niederschlag. Der entstandene Niederschlag verblieb in der Mutterlauge und konnte dabei altern. Beim Altern kommt es zu zeitabhängigen Veränderungen der Eigenschaften des Niederschlags. Insbesondere wird ein Farbumschlag von blau auf grün und simultan ein Minimum im pH-Wert der Suspension beobachtet. Röntgenbeugungsuntersuchungen haben gezeigt, dass zu diesem Zeitpunkt der anfangs amorphe Niederschlag zu einem gemischten CuZn-Hydroxykarbonat kristallisiert. Es wurde festgestellt, dass dieser Alterungsschritt die Aktivität des endgültigen Katalysators stark beeinflusst.<sup>11</sup>

---

<sup>11</sup> vgl. B.L. Kniep, T.Ressler, A. Rabis, F. Girgsdies, M.Baenitz, F. Steglich, R. Schlögl: Angewandte Chemie 116(1), 2003, S. 114-117

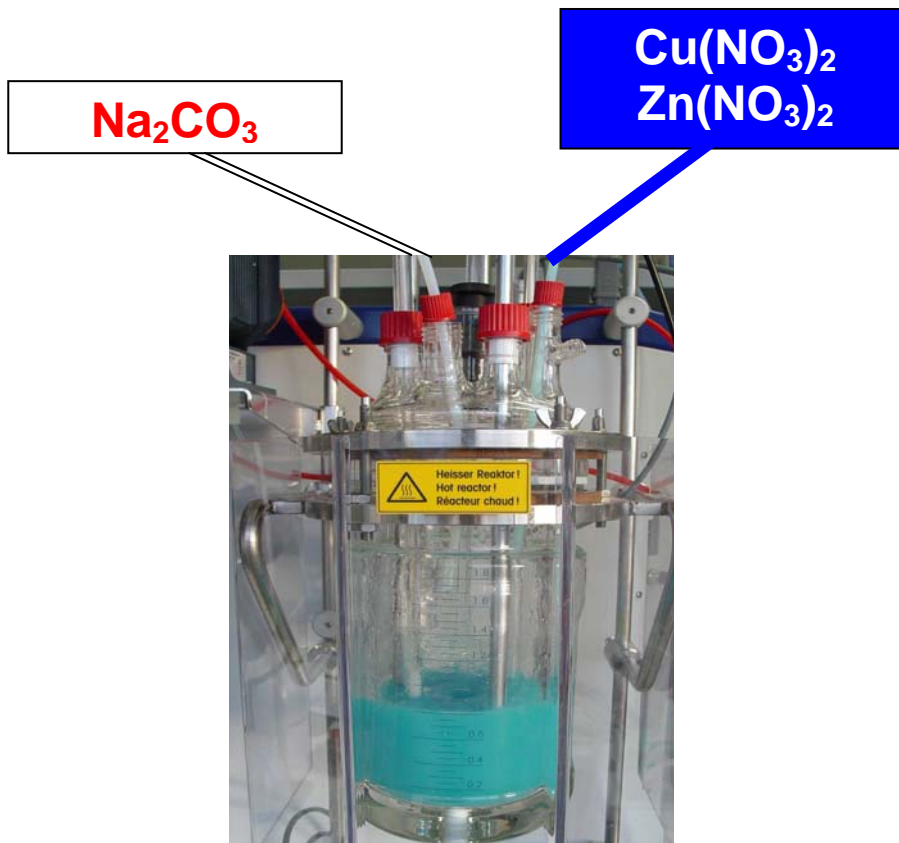


Abb. 1: Automatischer Laborreaktor für kontrollierte Fällungsreaktionen

Nach der Alterung wurde der Niederschlag abgesaugt und der vorhandene Filterkuchen mit bidestilliertem Wasser gewaschen, um das anhaftende Natrium-Nitrat ( $\text{Na}_2\text{NO}_3$ ) zu entfernen. Der Filterkuchen wurde dabei in der Flüssigkeit verrührt, die dann wieder abgesaugt wurde. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Nach dem letzten Absaugen, wurde der Filterkuchen in einem Ofen bei ungefähr  $100^\circ\text{C}$  bzw. in einem Sprüh-Trockner getrocknet. Die CuZn-Hydroxykarbonate werden dann in einem Ofen bei einer Temperatur von ca.  $350^\circ\text{C}$  kalziniert. Dabei werden die CuZn-Hydroxykarbonate unter Abgabe von Wasser und Kohlenstoffdioxid in ein CuO/ZnO-Gemisch überführt. Anschließend wird der Kupferoxid-Anteil durch eine Behandlung mit Wasserstoff zu elementarem Kupfer reduziert. Der endgültige Katalysator besteht aus Nanopartikeln des elementaren Kupfers, welche durch Zn-Oxid voneinander getrennt und so stabilisiert werden. Die Abbildung 2 zeigt ein Schema der Katalysatorpräparation mit ausgewählten Präparationsparametern entsprechend den unterschiedlichen Herstellstufen.<sup>12</sup>

<sup>12</sup> vgl. hierzu Bettina Bems: Untersuchungen zur Präparation von Cu-Zn-Hydroxykarbonaten als Vorläufersubstanzen von Kupferkatalysatoren, Dissertation, Technische Universität Berlin 2003 (<http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=969622228>) (im Folgenden: Bems, Untersuchungen) S. 57-58



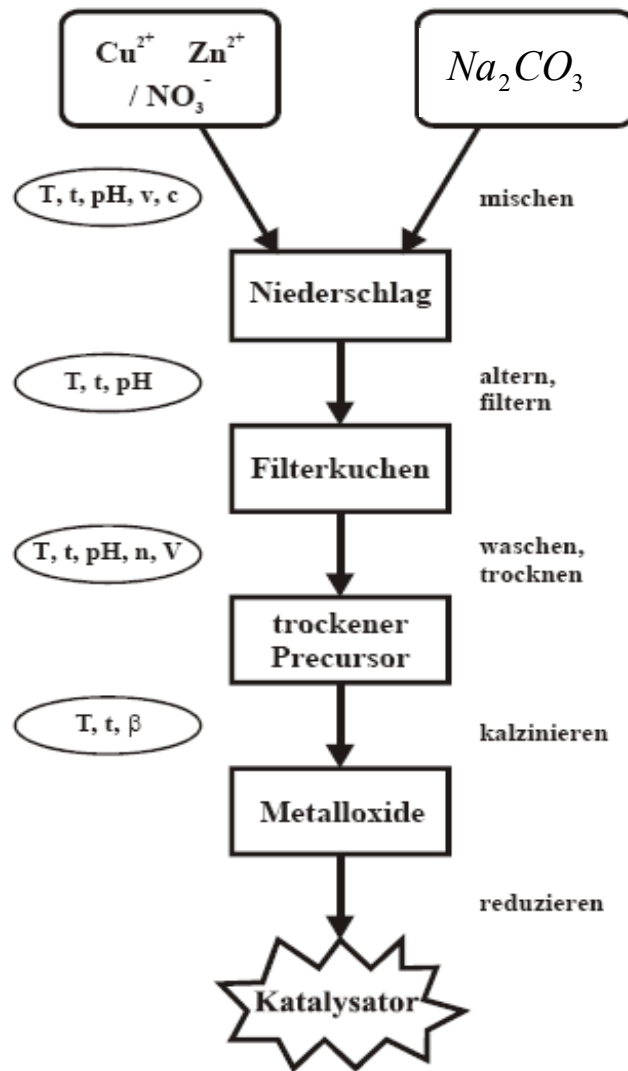


Abb. 2: Schema der Katalysatorpräparation mit ausgewählten Präparationsparametern entsprechend den unterschiedlichen Herstellstufen, dargestellt sind: T: Temperatur, t: Zeit, v: Zugabegeschwindigkeit, pH: pH-Wert der Lösung, c: Konzentration, n: Anzahl der Waschstufen, V: Volumen des Waschwassers,  $\beta$ : Heizrate.<sup>13</sup>

Trotz ihrer Relevanz für die Aktivität des endgültigen Katalysators („chemisches Gedächtnis“) sind die Vorgänge, die beim Altern des Niederschlags ablaufen, noch nicht umfassend verstanden. Die für die Katalyse wichtigen Oberflächeneigenschaften des Katalysators werden teilweise schon zu diesem frühen Zeitpunkt der Katalysatorpräparation festgelegt. Die Partikelgrößen der Vorläufersubstanzen könnten hier eine entscheidende Rolle spielen. Sie sollten im Rahmen dieser Arbeit mit Dynamischer Lichtstreuung sowohl als Funktion der Alterungszeit innerhalb eines Fällungsexperimentes als auch vergleichend für aus verschiedenen Experimenten stammenden, getrockneten Vorläufersubstanzen untersucht werden.

<sup>13</sup> Bems, Untersuchungen S. 58

## 2.2 Streuung

Unter dem Begriff Streuung versteht man in der Optik die Ablenkung bzw. die Richtungsänderung des Lichts durch Wechselwirkung mit einem Streuzentrum ohne Veränderung der Wellenlänge. Die Streuung fasst die Phänomene der Reflektion, der Brechung und der Beugung zusammen.<sup>14</sup>

### 2.2.1 Abhängigkeit zwischen Teilchengröße und Streulichtintensität

Das Streulichtverhalten kleiner sphärischer Teilchen wurde 1871 von Rayleigh beschrieben. Im Rayleigh-Bereich ( $d \ll \lambda$ ) ist die Streulichtintensität  $I$  proportional der 6. Potenz des Teilchendurchmessers  $d$  und umgekehrt proportional der 4. Potenz der Wellenlänge  $\lambda$  (Gl. 1). Der Phasenunterschied von zwei Lichtstrahlen, die an unterschiedlichen Positionen eines sphärischen Teilchens gestreut werden, beträgt maximal das Doppelte des Teilchendurchmessers. Da der Teilchendurchmesser im Vergleich zur Wellenlänge sehr klein ist, kann es nicht zur destruktiven Interferenz kommen. Bei Lichtstrahlen, die unter gleichem Winkel an einem Teilchen gestreut werden, addieren sich die Amplituden (konstruktive Interferenz). Im Bereich der Rayleigh-Streuung sind die Streulichtintensitäten in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung gleich groß (Abb. 3):

Rayleigh-Streuung ( $d \ll \lambda$ ):

$$I \sim \frac{d^6}{\lambda^4} . \quad (1)$$

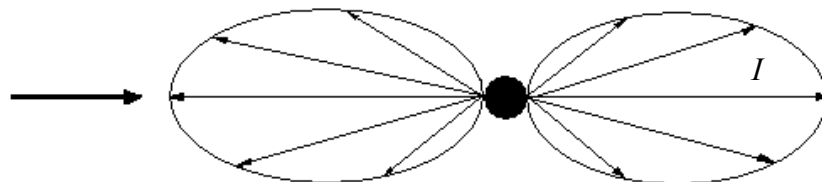


Abb. 3: Schematisiertes Streulichtbild: Lichtstreuung an einem sphärischen Teilchen ( $d \ll \lambda$ )

<sup>14</sup> vgl. Rainer Helmut Müller und Raimund Schuhmann: Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1996. (im Folgenden: Müller, Schuhmann, Teilchengrößenmessung) S. 17

Mit zunehmender Partikelgröße hingegen kommt es zur Abschwächung des Streulichtes durch die Interferenz. Bei einem Gangunterschied von  $\lambda/2$  kommt es zur Auslöschung (destruktive Interferenz). Diese Erscheinung führt dazu, dass die Intensitäten in Vorwärtsrichtung sehr viel höher sind als in Rückwärtsrichtung (Mie-Effekt).

Liegt der Teilchendurchmesser in dem Bereich der Wellenlänge, dann kommt es zu sogenannter Mie-Streuung. Die Mie-Streuung wurde nach dem deutschen Physiker Gustav Mie benannt, der 1908 eine für sphärische Teilchen allgemeingültige Streulichttheorie entwickelte. Bei der Mie-Streuung ist die Streulichtintensität proportional zur 2. Potenz des Teilchendurchmessers (Gl. 2):<sup>15 16</sup>

**Mie-Streuung ( $d \approx \lambda$ )**  $I \sim d^2.$  (2)

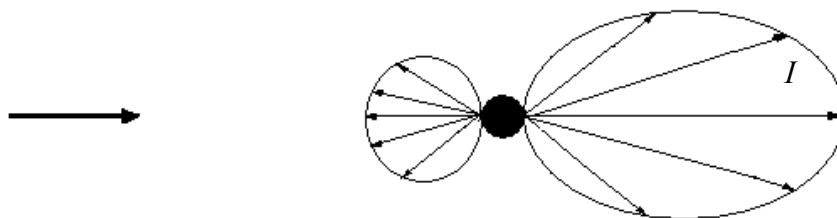


Abb. 4: Schematisiertes Streulichtbild (ohne Darstellung der Maxima und Minima):  
Lichtstreuung an einem sphärischen Teilchen ( $d \approx \lambda$ )

<sup>15</sup> vgl. Hans-Joachim Eichler: Interferenz und Brechung, in: Heinz Niedrig (Hrsg.): Optik (= Bergmann; Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik. Band 3); 9. Auflage, Berlin/New York 1993, S.301-453, S.420-421

<sup>16</sup> vgl. Müller, Schuhmann, Teilchengrößenmessung, S. 21-22

## 2.3 Brownsche Molekularbewegung

Thermisch bedingte Bewegung der Teilchen wird als Brownsche Molekularbewegung bezeichnet. Die Bewegung wurde nach ihrem Entdecker Robert Brown benannt. Robert Brown war ein schottischer Botaniker. Er untersuchte unter anderem Pollenkörner mit Hilfe eines Lichtmikroskops. Im Jahre 1827 beobachtete er eine unregelmäßige Zick-Zack-Bewegung der Pollenkörner in einem Wassertropfen. Robert Brown konnte diese Bewegung nicht deuten.

Die Erklärung dieses Phänomens wurde erst 1905 von den Physikern Albert Einstein und Marian von Smoluchowski vorgeschlagen.

Die Brownsche Bewegung resultiert aus unregelmäßigen Stößen der sich ständig bewegenden Atome und Moleküle. Die größeren Partikel werden ständig von den viel kleineren Molekülen der Flüssigkeit bzw. des Gases gestoßen (Abb. 5). Die Anzahl und Richtung der stoßenden Moleküle ändert sich ständig, so dass es zu einer Zick-Zack-Bewegung der größeren Partikel kommt.<sup>17 18 19</sup>

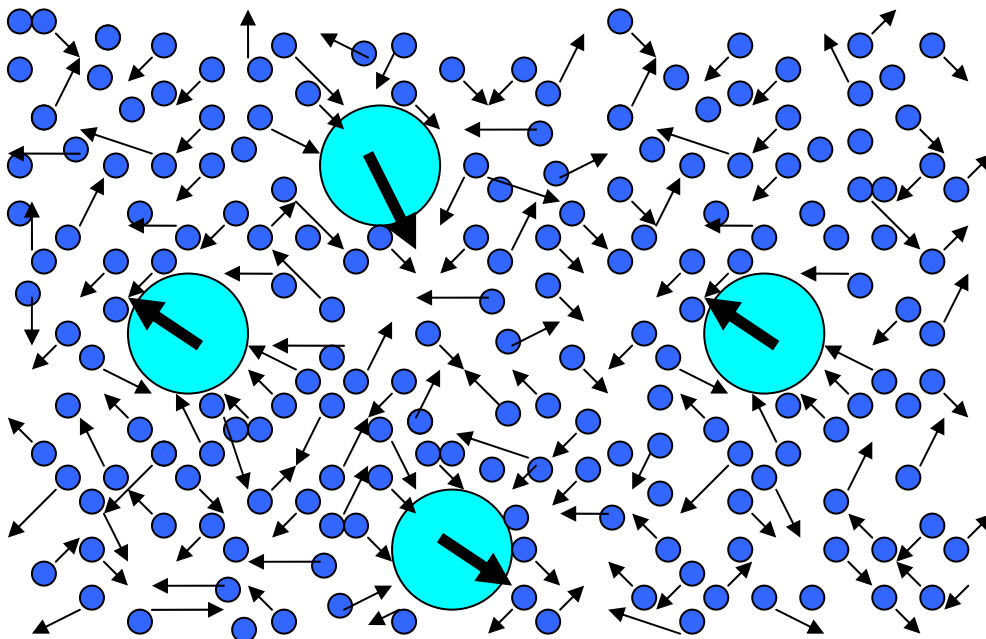


Abb. 5: Partikel in einer Flüssigkeit (Brownsche Molekularbewegung)

<sup>17</sup> vgl. Dieter Sprengel: Wärmelehre, in: Hans-Joachim Schulz, Jürgen Eichler, Manfred Rosenzweig, Dieter Sprengel, Herbert Wetzel (Autoren): Experimentalphysik für Ingenieure, Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden 1996, S. 150-241, S.164

<sup>18</sup> vgl. [http://schulen.eduhi.at/riedgym/Physik/10/waerme/temperatur/brownsche\\_bewegung.htm](http://schulen.eduhi.at/riedgym/Physik/10/waerme/temperatur/brownsche_bewegung.htm)

<sup>19</sup> vgl. [http://de.wikipedia.org/wiki/Brownsche\\_Bewegung](http://de.wikipedia.org/wiki/Brownsche_Bewegung) (Stand: 4. Juli 2007)

## 2.4 Stokes-Einstein-Beziehung<sup>20</sup>

Die Stokes-Einstein-Beziehung beschreibt den Diffusionskoeffizienten  $D$  eines Teilchens in einer Flüssigkeit. Der Diffusionskoeffizient gibt Auskunft über die Beweglichkeit der Teilchen in einer Lösung oder Suspension. Je größer der Diffusionskoeffizient, desto schneller diffundieren die Teilchen.

Im Jahr 1850 beschäftigte sich Sir George Gabriel Stokes mit dem Problem der Bestimmung von Reibungskoeffizienten. Er untersuchte eine Kugel mit dem Radius  $r$ , die sich in einer Flüssigkeit der Viskosität  $\eta$  mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegt, und berechnete die Friktionskraft  $F_f$  (Reibungskraft):

$$F_f = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v. \quad (3)$$

Aus dieser Beziehung kann der Friktionskoeffizient  $f$  berechnet werden (Stokessches Gesetz)

$$f = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r. \quad (4)$$

Albert Einstein leitete 1905 die Gleichung für den Diffusionskoeffizienten  $D$  her

$$D = \frac{k_B \cdot T}{f}. \quad (5)$$

Wenn die Stokes-Beziehung in die Einstein-Gleichung eingesetzt wird, folgt das Stokes-Einstein-Gesetz

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}. \quad (6)$$

$k_B$ : Boltzmannkonstante

$T$ : Temperatur

$\eta$ : Viskosität des Dispersionsmediums

$r$ : Radius

Das Stokes-Einstein-Gesetz sagt aus, dass der Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional zum Radius des Teilchens ist.

---

<sup>20</sup> vgl. [www.pci.unizh.ch/e/documents/Freie\\_Diffusion.pdf](http://www.pci.unizh.ch/e/documents/Freie_Diffusion.pdf) S. 1-6 (Stand: 5 Juli 2007)

## **2.5 Hydrodynamischer Radius**

Der mit Hilfe der Dynamischen Lichtstreuung bestimmte Radius  $r$  eines Teilchens wird als hydrodynamischer Radius bezeichnet. Der hydrodynamische Radius weicht in der Regel von dem tatsächlichen Teilchenradius ab, weil er zum einen bei nicht sphärischen Partikeln nur den Radius einer Kugel, die den gleichen Diffusionskoeffizienten  $D$  wie das zu charakterisierende Teilchen hat, wiedergibt und zum anderen die Diffusion in der Lösung durch die Bindung der Lösungsmittelmoleküle an das Teilchen erschwert wird. Außerdem spielt die Oberflächenbeschaffenheit eines Teilchens eine große Rolle bei der Diffusion. So kann die Diffusion von zwei gleich großen sphärischen Teilchen unterschiedlich sein, wenn z. B. das eine Teilchen eine poröse und das andere Teilchen eine glatte Oberfläche aufweist. Ein poröses Teilchen diffundiert viel langsamer als ein glattes, weil durch die größere Oberfläche sich mehr Lösungsmittelmoleküle an das Teilchen anhaften können.<sup>21 22</sup>

---

<sup>21</sup> vgl. [http://de.wikipedia.org/wiki/Hydrodynamischer\\_Radius](http://de.wikipedia.org/wiki/Hydrodynamischer_Radius) (Stand: 5. Juli 2007)

<sup>22</sup> vgl. <http://www.silver-colloids.com/Papers/hydrodynamic-radius.pdf> (Stand: 5 Juli 2007), S. 1-3

## 2.6 Dynamische Lichtstreuung

Bei der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) handelt es sich um eine optische Messmethode zur Bestimmung der Größenverteilung von Partikeln in Flüssigkeiten. Neben der Größenverteilung können auch der mittlere Teilchenradius sowie der Polydispersitätsindex (*PdI*) als Maß für die Breite der Verteilung bestimmt werden. Mit der Dynamischen Lichtstreuung lassen sich Teilchengrößen im Bereich von 0,6 nm bis 6 µm bestimmen. Die Dynamische Lichtstreuung wird auch als „Photonenkorrelations-Spektroskopie“ (PCS) oder „Quasielastische Lichtstreuung“ (QELS) bezeichnet.

### 2.6.1 Theorie

Bei dieser Messmethode wird das Phänomen der Lichtstreuung ausgenutzt. Die zu untersuchende Dispersion wird von einem monochromatischen Laserstrahl durchleuchtet. Der am häufigsten verwendete Laser ist der HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von  $\lambda=633$  nm. Das Laserlicht wird durch die dispergierten Teilchen gestreut und die Intensität der gestreuten Lichtstrahlen über einen bestimmten Zeitraum unter einem festen Winkel erfasst. Häufig wird die Streulichtintensität in einem Winkel von  $90^\circ$  gemessen, einige Geräte erlauben eine Messung unter mehreren Winkeln. Zur Detektion des Streulichts wird meistens ein Photomultiplier verwendet. Da die dispergierten Teilchen sich in der Lösung bewegen, kommt es zu zeitabhängigen Schwankungen in der gemessenen Streulichtintensität, weshalb man von der dynamischen Lichtstreuung spricht. Die Bewegung sollte dabei allein auf Grund der Brownschen Molekularbewegung erfolgen. Die dispergierten Teilchen dürfen weder sedimentieren, noch dürfen sie sich gegenseitig beeinflussen. Jegliche Wechselwirkung zwischen den Teilchen, wie z.B. Anziehung oder Abstoßung, beeinflusst das Messergebnis. Die Gründe für die zeitabhängigen Intensitätsschwankungen sind zum einen die Interferenzerscheinungen (konstruktive und destruktive Interferenz) und zum anderen die Änderungen der Teilchendichte im Messvolumen. Nach dem Stokes-Einstein-Gesetz diffundieren kleinere Partikel schneller als größere; somit sind die zeitlichen Änderungen der Intensität größenabhängig (Abb. 6). Aus den zeitlichen Schwankungen der Streulichtintensität wird eine Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktion

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t=0}^T I(t) \cdot I(t + \tau) dt \quad (7)$$

berechnet.<sup>23</sup>

---

<sup>23</sup> vgl. [http://129.69.100.201/~dilger/praktikum/pdf/v04\\_ls.pdf](http://129.69.100.201/~dilger/praktikum/pdf/v04_ls.pdf) (Stand: 15. August 2007)

Die Autokorrelationsfunktion gibt die Korrelation einer Folge gleichartiger Zufallsvariablen an. Vergleicht man beispielsweise die Streulichtintensitäten in einem System, aus mehreren Teilchen zu den Zeitpunkten  $t$  und  $t + \tau$ , so ähneln sich die Streulichtintensitäten sehr bei kleinen  $\tau$ , da die Teilchen nur wenig diffundiert sein können. Die beiden Signale korrelieren stark miteinander. Betrachtet man zwei Signale der Streulichtintensitäten, die zeitlich weit auseinander liegen, besteht keine Korrelation mehr, da die Positionen der Teilchen rein zufällig sind. Die Messzeit bzw. Messdauer wird durch die Variable  $T$  angegeben.

In Abbildung 6 ist ein typischer Verlauf der Korrelationsfunktionen für unterschiedliche Teilchengrößen gezeigt. Der Anfangswert der Korrelationsfunktion bei  $\tau = 0$  ist gleich  $\langle I(t)^2 \rangle$ , die Funktion fällt monoton auf  $\langle I(t) \rangle^2$  ab. Dabei ist  $\langle I(t) \rangle$  der Mittelwert der Lichtintensität.

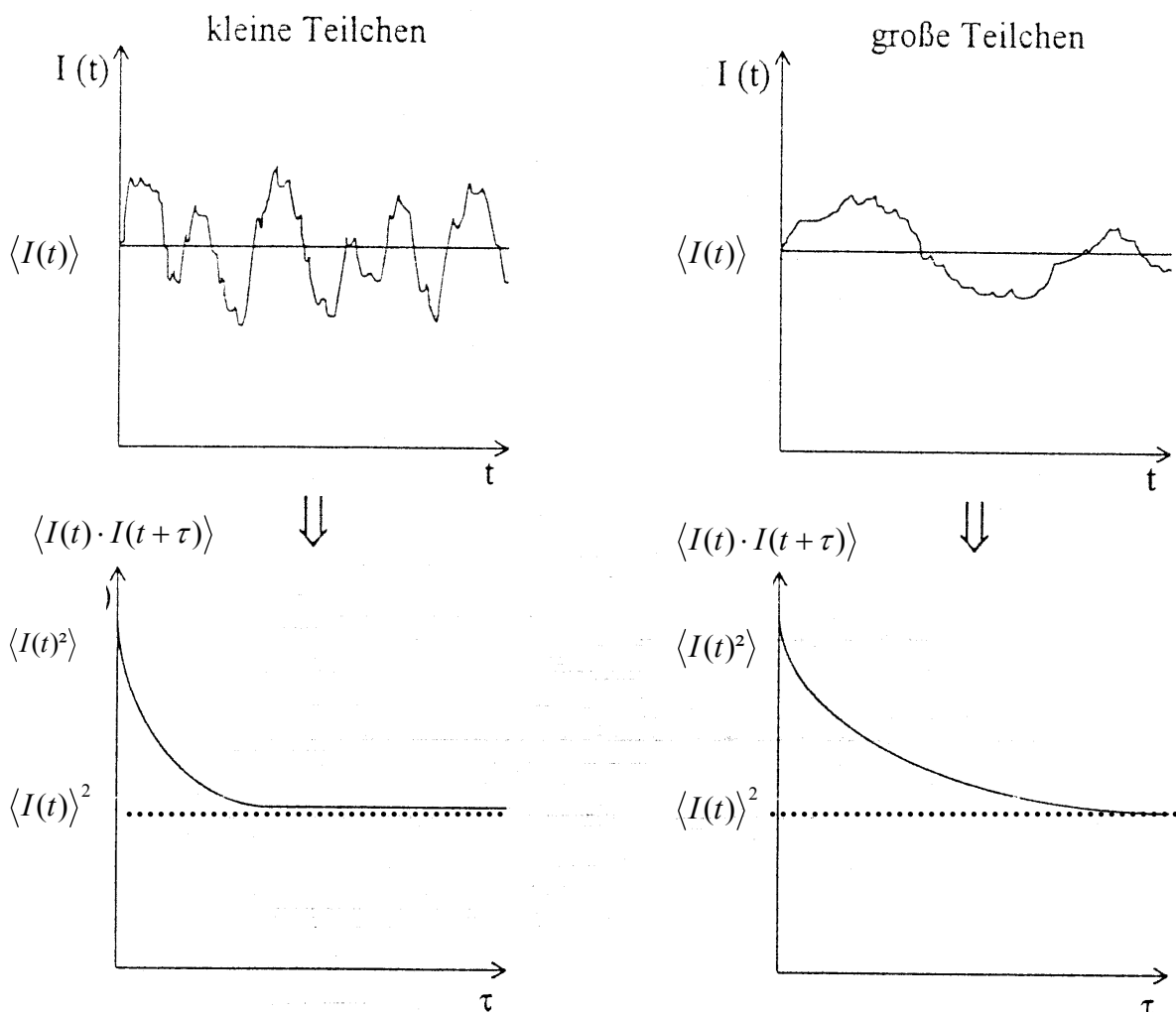


Abb. 6: Vergleich der zeitabhängigen Schwankungen der Streulichtintensität  $I(t)$  um den Mittelwert  $\langle I(t) \rangle$  und die daraus berechneten Korrelationsfunktionen  $\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle$  zwischen unterschiedlich großen Teilchen bei gleicher Verzögerungszeit  $\tau$  <sup>24</sup>

<sup>24</sup> Müller, Schuhmann, Teilchengrößenmessung, S. 24



Durch Division von Gleichung 7 durch das mittlere Intensitätsquadrat  $\langle I(t) \rangle^2$  erhält man die normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion  $g_2(\tau)$ <sup>25</sup>

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \geq 1. \quad (8)$$

Für die Auswertung der Dynamischen Lichtstreuung wird jedoch die normierte Feld-Zeit-Korrelationsfunktion  $g_1(\tau)$  benötigt die, unter Annahme einer Gauß'schen Zufallsverteilung der elektrischen Feldamplitude  $E$ , in folgendem Zusammenhang (SIEGERT-Relation) mit  $g_2(\tau)$  steht:<sup>26</sup>

$$g_2(\tau) = 1 + [g_1(\tau)]^2 \quad \text{bzw.} \quad (9)$$

$$g_1(\tau) = \sqrt{g_2(\tau) - 1}. \quad (10)$$

Die Feld-Zeit-Korrelationsfunktion ist allgemein gegeben durch<sup>27</sup>

$$g_1(\tau) = \frac{\langle E(0) \cdot E(q, \tau) \rangle}{\langle E(0)^2 \rangle}, \quad 0 \leq g_1(\tau) \leq 1, \quad (11)$$

mit der elektrischen Feldstärke  $E$  und dem Betrag des Streuvektors  $q$ . Für monodisperse Systeme entspricht die Feld-Zeit-Korrelationsfunktion einer einfachen Exponentialfunktion<sup>28</sup>

$$g_1(\tau) = e^{-\Gamma \tau}. \quad (12)$$

Die Abklingrate  $\Gamma$  ist wie folgt mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  von kugelförmigen Partikeln in Brownscher Bewegung verbunden:

$$\Gamma = D \cdot q^2, \quad (13)$$

wobei  $q$  der Betrag des Streulichtvektors ist:

$$q = \frac{4 \cdot \pi \cdot n}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (14)$$

$n$  : Brechungsindex des Dispersionsmediums

$\lambda$  : Wellenlänge des Laserlichtes

$\theta$  : Streulichtwinkel (Position des Detektors)

<sup>25</sup> vgl. [http://129.69.100.201/~dilger/praktikum/pdf/v04\\_ls.pdf](http://129.69.100.201/~dilger/praktikum/pdf/v04_ls.pdf) (Stand: 15. August 2007)

<sup>26</sup> vgl. ebd.

<sup>27</sup> ebd.

<sup>28</sup> ebd.

An die experimentell ermittelte Feld-Zeit-Korrelationsfunktion  $g_1(\tau)$  wird eine theoretische Korrelationsfunktion  $g(\tau)_{theo}$  der Form

$$g(\tau)_{theo} = e^{-D \cdot q^2 \cdot \tau} \quad (15)$$

angepasst.

Daraus wird das Produkt  $D \cdot q^2$  bestimmt. Der Betrag des Streuvektors kann aus der Gl. 14 berechnet werden. Unter Annahme sphärischer Teilchen lässt sich aus dem Diffusionskoeffizienten  $D$  der hydrodynamische Radius  $r$  der Teilchen nach der Stokes-Einstein-Gleichung berechnen (Kap 2.4):

$$r = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad (16)$$

$k_B$  : Boltzmannkonstante

$T$  : Temperatur

$\eta$  : Viskosität des Dispersionsmediums

Für polydisperse Proben lässt sich die Feld-Zeit-Korrelationsfunktion nicht mehr nur durch eine Exponentialfunktion darstellen, sondern durch mehrere mit  $\gamma_i$  gewichteten Exponentialfunktionen, die sich überlagern<sup>29</sup>

$$g_1(\tau) = \sum_{i=0}^n \gamma_i \cdot e^{-\Gamma_i \tau} \quad (17)$$

Der am Anfang erwähnte Polydispersitätsindex (*PdI*) ist ein Maß für die Breite der Größenverteilung und ist mathematisch gesehen die Abweichung zwischen der experimentell ermittelten Feld-Zeit-Korrelationsfunktion  $g_1(\tau)$  und der angepassten theoretischen Korrelationsfunktion  $g(\tau)_{theo}$ . Die beiden Funktionen decken sich, wenn die Probe monodispers ist. Theoretisch würde ein Wert von Null für den *PdI* berechnet. Die Abweichungen zwischen der experimentell ermittelten Feld-Zeit-Korrelationsfunktion  $g_1(\tau)$  und der angepassten Korrelationsfunktion  $g(\tau)_{theo}$  vergrößern sich mit zunehmender Breite der Verteilung, der *PdI* steigt. Proben mit einem *PdI* von 0,03 bis 0,06 werden als monodispers bezeichnet. Bei *PdI*-Werten zwischen 0,10 und 0,20 liegt eine enge Verteilung und bei *PdI*-Werten zwischen 0,25 und 0,50 eine breite Verteilung vor. Bei höheren *PdI*-Werten ist das Messergebnis nicht auswertbar, da dies auf eine breite Verteilung unbestimmter Form hindeutet.

<sup>29</sup> vgl. [http://129.69.100.201/~dilger/praktikum/pdf/v04\\_ls.pdf](http://129.69.100.201/~dilger/praktikum/pdf/v04_ls.pdf) (Stand: 15. August 2007)

## 2.6.2 Auswertung der Feld-Zeit-Korrelationsfunktion

Die Auswertung der Feld-Zeit-Korrelationsfunktion erfolgt mit Hilfe der so genannten Kumulanten-Analyse. Bei dieser Auswertung wird die normierte und logarithmierte Feld-Zeit-Korrelationsfunktion  $g_1(\tau)$  gleich einem quadratischen Term gesetzt:<sup>30</sup>

$$\ln|g_1(\tau)| = a + b \cdot \tau + c \cdot \tau^2. \quad (18)$$

Der mittlere Teilchenradius und der Polydispersitätsindex (*Pdl*) können aus den Konstanten  $b$  und  $c$  bestimmt werden.<sup>31</sup>

Bei der Logarithmierung ergibt sich für die theoretische Korrelationsfunktion  $g(\tau)_{theo}$  eine Gerade. Dies gilt auch für die normierte Feld-Zeit-Korrelationsfunktion  $g_1(\tau)$  einer monodispersen Verteilung. Bei einer monodispersen Verteilung liegen die Messpunkte der Feld-Zeit-Korrelationsfunktion genau auf der theoretischen Korrelationsfunktion (Abb. 7 (links)). Die Konstante  $c$  ist in diesem Fall gleich Null. Die Konstante  $b$  beschreibt in dem Fall die Steigung der Geraden. Die Steigung der Geraden ist proportional zu der Diffusionskonstanten  $D$ . Aus Gleichung 16 ergibt sich eine umgekehrte Proportionalität zu dem Teilchenradius  $r$ . Aus der Konstanten  $b$  kann somit der durchschnittliche Teilchenradius  $r$  bestimmt werden.

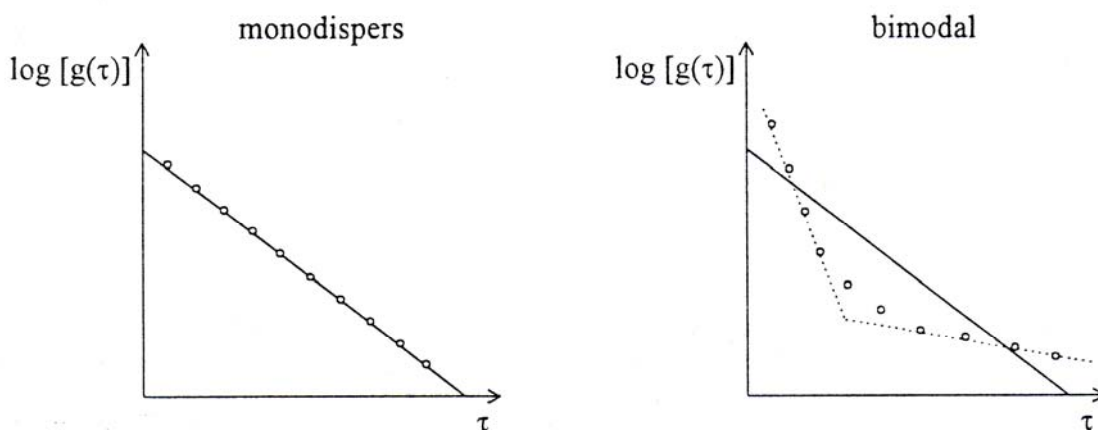


Abb. 7: Schematische halblogarithmische Darstellung der Korrelationsfunktion und der zugrunde liegenden Meßpunkte <sup>o</sup> der Autokorrelationsfunktion einer monodispersen und einer bimodalen Verteilung <sup>32</sup>

<sup>30</sup> vgl. [http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat\\_Fak\\_IV/Physikalische\\_Chemie/Schmeer/PDF\\_Files/Lichtstreuung\\_n.pdf](http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Physikalische_Chemie/Schmeer/PDF_Files/Lichtstreuung_n.pdf) (Stand: 15. August 2007)

<sup>31</sup> vgl. Müller, Schuhmann, Teilchengrößenmessung, S 23-40

<sup>32</sup> Müller, Schuhmann, Teilchengrößenmessung, S. 39

Bei einer breiten oder einer bimodalen Verteilung weist die normierte und logarithmierte Feld-Zeit-Korrelationsfunktion  $g_1(\tau)$  mehr oder weniger starke Abweichungen von einer Geraden auf (Abb. 7 (rechts)). Die Größe der Abweichung spiegelt sich in der Konstanten  $c$  wieder, und beschreibt die Breite der Verteilung. Der Polydispersitätsindex ( $PdI$ ) als Maß für die Breite der Verteilung kann aus den Konstanten  $b$  und  $c$  berechnet werden<sup>33</sup>

$$PdI = \frac{c}{b^2}. \quad (19)$$

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wird die ermittelte komplexe Feld-Zeit-Korrelationsfunktion mathematisch möglichst exakt beschrieben. Basierend auf dieser Anpassung wird aus der komplexen Exponentialfunktion die Verteilung der darin enthaltenen Abklingraten  $\Gamma$  und daraus die der Diffusionskoeffizienten  $D$  errechnet.

---

<sup>33</sup> vgl. [http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat\\_Fak\\_IV/Physikalische\\_Chemie/Schmeer/PDF\\_Files/Lichtstreuung\\_n.pdf](http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Physikalische_Chemie/Schmeer/PDF_Files/Lichtstreuung_n.pdf) (Stand: 15. August 2007)

### 3. Messungen von Partikelgrößenstandards

Für die Bestimmung der Partikelgröße von CuZn-Hydroxykarbonaten wurde das Messgerät Zetasizer ZS der Fa. Malvern verwendet. Das Gerät ist mit einem 4 mW HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von  $\lambda=633$  nm ausgestattet. Das Gerät ist in der Lage Partikel in der Größenordnung von 0,6  $\mu\text{m}$  bis 6  $\mu\text{m}$  zu bestimmen. Die Vermessung der Suspensionen kann bei verschiedenen Temperaturen von 2° C bis 90° C erfolgen. Der Zetasizer ZS nutzt die NIBS-Rückstreutechnik (**N**on **I**nvasive **B**ack **S**catter), bei der die Detektion von gestreutem Licht bei 173° (Abb. 8) anstatt bei 90° erfolgt. Bei einer zu hohen Konzentration von Feststoff in der Probe kann es zu Mehrfachstreuung des Laserlichtes an suspendierten Teilchen kommen, was zu einem falschen Messergebnis führt. Da das Mehrfachstreuminimum bei 180° liegt, wird der Messfehler durch die NIBS-Rückstreutechnik minimiert.

Nach der Inbetriebnahme des Zetasizers ZS wurde das Gerät zunächst hinsichtlich der Messgenauigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration der Messproben untersucht. Für die Überprüfung der Messgenauigkeit wurden zwei Partikelgrößenstandards (Suspension aus Polystyrenkugeln in Wasser) der Fa. Duke Scientific Corporation und der Fa. BS-Partikel mit einem hydrodynamischen Durchmesser von jeweils  $(62\pm 3)$  nm und  $(182\pm 4)$  nm und einer Konzentration von 1 % verwendet. Alle Messungen wurden in einem automatischen Mess-Modus dem General Purpose Mode bei einer Temperatureinstellung von 25°C durchgeführt.

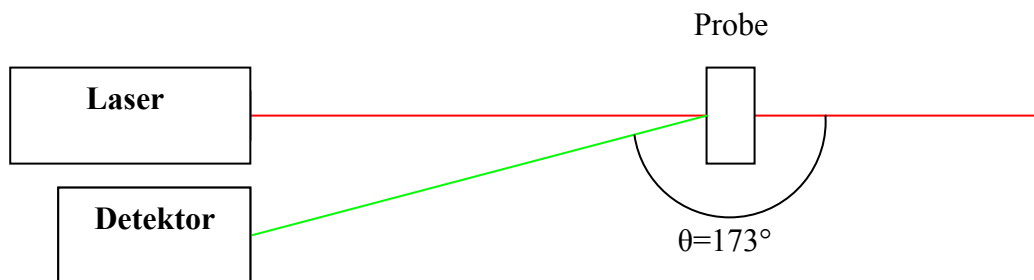


Abb. 8: Strahlengang des Zetasizer ZS

### 3.1 Einfluss der Konzentration auf das Messergebnis

Um den Einfluss der Konzentration der Proben auf das Messergebnis zu untersuchen, wurden die Partikelgrößenstandards von 1 % bis auf  $1 \cdot 10^{-5}$ % (Massenprozent) jeweils um den Faktor 10 mit bidestilliertem Wasser verdünnt und vermessen. Die gemessenen durchschnittlichen Partikeldurchmesser (Z-Average) sind in Abb. 9 und 10 dargestellt.

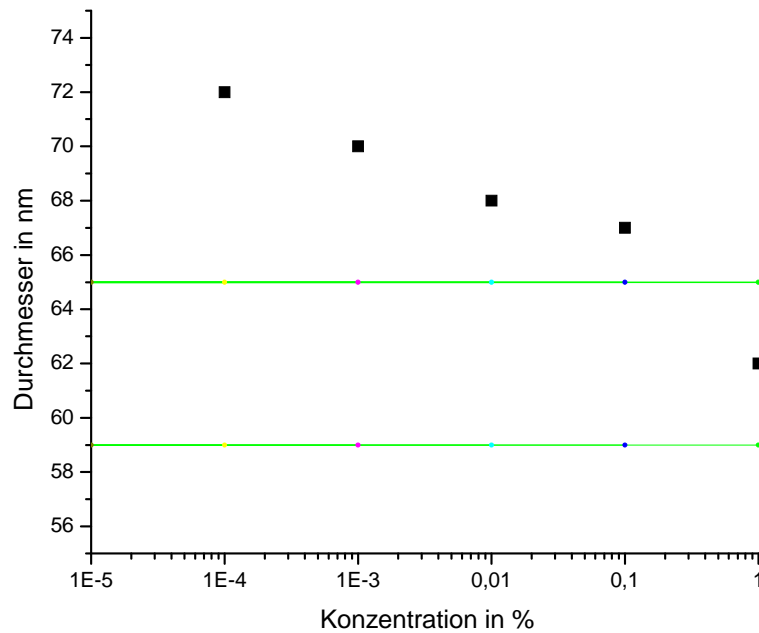


Abb. 9: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) von Partikelgrößenstandard ( $62 \pm 3$ ) nm bei verschiedenen Konzentrationen. Die grünen Linien zeigen die von Hersteller angegebene Partikelgrößenverteilung.

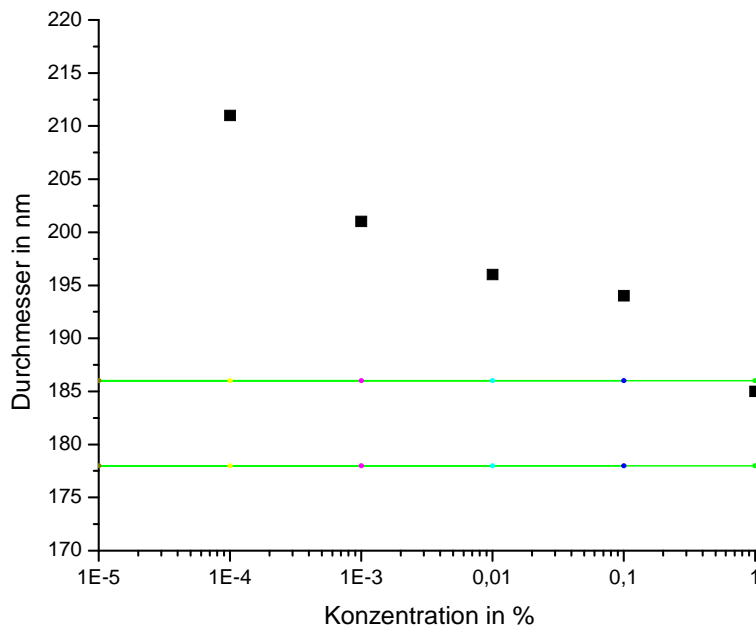


Abb. 10: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) von Partikelgrößenstandard ( $182 \pm 4$ ) nm bei verschiedenen Konzentrationen. Die grünen Linien zeigen die von Hersteller angegebene Partikelgrößenverteilung.

Anhand der Abbildungen ist deutlich zu erkennen, dass bei höherer Verdünnung ein größerer hydrodynamischer Durchmesser berechnet wird. Die größte Abweichung von dem tatsächlichen Wert beträgt 7 nm bei Partikelgrößenstandard mit einem hydrodynamischen Durchmesser von  $(62\pm 3)$  nm und 25 nm bei Partikelgrößenstandard mit einem hydrodynamischen Durchmesser von  $(182\pm 4)$  nm. Ab einer Konzentration von  $1\cdot 10^{-5}\%$  kann der Partikeldurchmesser für beide Partikelgrößenstandards nicht mehr bestimmt werden, da die Intensität des gestreuten Lichts nicht für eine verlässliche Messung ausreicht. Der Grund für den Anstieg des gemessenen Partikeldurchmessers mit sinkender Konzentration ist die reduzierte Anzahl der Partikel im Streuvolumen. Es kommt zu starken Fluktuationen der Streulichtintensität, wenn Partikel in das Streuvolumen eindringen oder es verlassen. Die Fluktuationen überlagern das Messergebnis und werden als große Partikel interpretiert. Dieser Effekt wirkt schon bei einer zehnfachen Verdünnung, so dass das Messergebnis außerhalb der vom Hersteller angegebenen Fehlergrenzen liegt. Die maximale Abweichung von 13 % wird für eine Verdünnung um den Faktor 10000 erhalten. Die Auftretenden Wiege- bzw. Messfehler bei der Präparation von Suspensionen liegen typischerweise um 1 %. Der Effekt einer zu starken Verdünnung ist also zwar deutlich messbar, sollte aber in der Praxis kaum Einfluss auf das Messergebnis haben.

Die maximale Konzentration für Messungen ist erreicht, wenn Mehrfachstreuung einsetzt. Das Gerät ist aufgrund neuen Aufbaus allerdings nur wenig anfällig für die Effekte durch Mehrfachstreuung (Kap. 3, S. 18), so dass allgemein eine hohe Partikelkonzentration empfohlen wird, weil dann der oben beschriebene Verdünnungseffekt und die Kontamination der Probe mit Staubpartikel nur untergeordnete Rolle spielen.

### 3.2 Auflösungsvermögen

Um das Auflösungsvermögen des Gerätes in Abhängigkeit von der Konzentration zu untersuchen, wurden die beiden Partikelgrößenstandards (62±3) nm und (182±4) nm bei einer Konzentration von 1 % (Massenprozent) miteinander in einem Verhältnis 1:1 vermischt. Die Suspension aus zwei Partikelgrößenstandards wurde mit dem Zetasizer ZS im Standardmodus, dem so genannten General Purpose Mode, vermessen. In Abbildung 11 ist das dazugehörige Messprotokoll von Zetasizer ZS dargestellt.

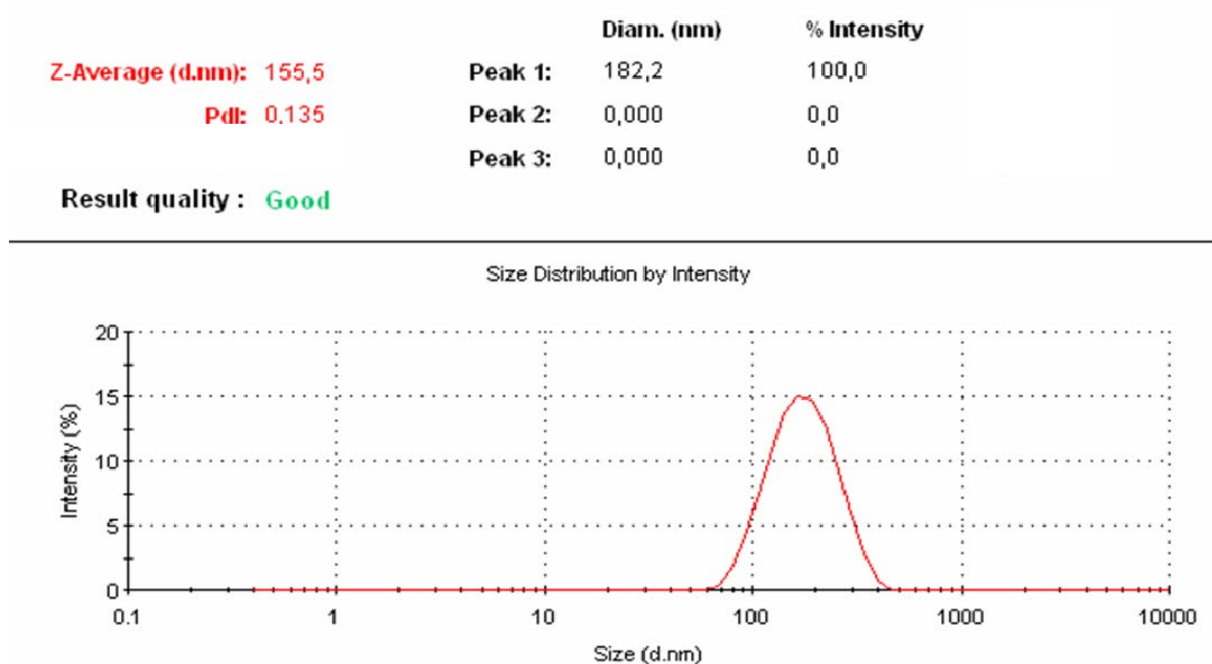


Abb. 11: Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung von der Suspension aus zwei Partikelgrößenstandards (62±3) nm und (182±4) nm bei einer Konzentration von 1 % (General Purpose Mode)

Der Zetasizer ZS berechnet eine monomodale Verteilung, obwohl eine bimodale Suspension vermessen wurde. Als Z-Average wird der gemessene durchschnittliche Teilchendurchmesser bezeichnet. Große Partikel haben ein sehr viel stärkeres Streuvermögen als kleinere, was die Detektion kleinerer Partikel neben größeren erschwert.

Die Software der Firma Malvern bietet mehrere Algorithmen zur Auswertung der Messergebnisse. Es besteht auch die Möglichkeit, nach der Messung die Daten nochmals auszuwerten. Die Messdaten wurden anschließend mit einem anderen Algorithmus ausgewertet, dazu wurde der so genannte Multiple Narrow Mode gewählt (Abb. 12).



	Diam. (nm)	% Intensity
<b>Z-Average (d.nm):</b> 155,5	<b>Peak 1:</b> 183,8	93,3
<b>Pdl:</b> 0,135	<b>Peak 2:</b> 53,80	6,7
	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0

**Result quality : Good**

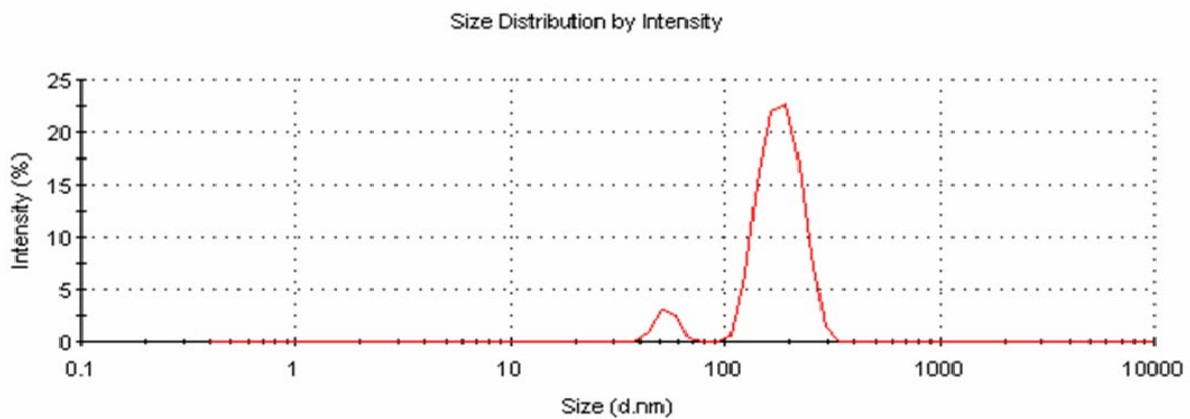


Abb. 12: Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung von der Suspension aus zwei Partikelgrößenstandards ( $62 \pm 3$ ) nm und ( $182 \pm 4$ ) nm bei einer Konzentration von 1% (Multiple Narrow Mode)

Im Multiple Narrow Modus werden die Daten auf eine Art ausgewertet, die das Auftreten mehrerer schmaler Signale in der Größenverteilung bevorzugt. Bei der Auswertung wurden zwei Intensitätsmaxima berechnet. Der erste Peak liegt bei 183,8 nm und der zweite bei 53,8 nm. Der Messwert für den kleineren Partikelgrößenstandard ist etwas niedriger als der tatsächliche Durchmesser. Der Z-Average bleibt unverändert, weil er den Durchschnittsdurchmesser aller Partikel in der Suspension darstellt.

Anschließend wurde die bimodale Probe von 1 % bis auf  $1 \cdot 10^{-5}$ % (Massenprozent) jeweils um den Faktor 10 mit bidestilliertem Wasser verdünnt und im Multiple Narrow Mode vermessen. Bereits ab einer Konzentration von 0,1 % wird eine monomodale Verteilung berechnet (Abb. 13), da die Streulichtintensität der kleinen Partikeln sehr gering ist und mit steigender Verdünnung überproportional abnimmt. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser (Z-Average) steigt mit zunehmender Verdünnung um wenige nm, was auf den Kapitel 3.1 beschriebenen Verdünnungseffekt zurückzuführen ist.

Die Messungen zeigen, dass aufgrund des geringen Streuvermögens kleinerer Teilchen, die neben größeren vorliegen, in der Größenverteilung „übersehen“ werden können auch wenn sie numerisch in der Überzahl sind. Dieser Effekt wird vom Verdünnungseffekt begünstigt und kann teilweise durch eine geeignete Auswertungsmethode kompensiert werden. Ein Indikator für das Vorliegen einer nicht detektierten, Partikelfraktion mit geringerem Durchmesser

ist ein Z-Average Wert, der deutlich unterhalb des Maximalwerts der Größenverteilung liegt (Abb. 11 und 13). In einem solchen Fall ist der durchschnittliche Teilchendurchmesser (Z-Average) die verlässlichere Größe, um die Partikelgröße der Probensuspension zu charakterisieren. Er wird in dieser Arbeit als Vergleichsgröße verschiedener Proben verwendet.

	Diam. (nm)	% Intensity
<b>Z-Average (d.nm):</b> 157,8	<b>Peak 1:</b> 182,2	100,0
<b>Pdl:</b> 0,126	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0
	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0

**Result quality : Good**

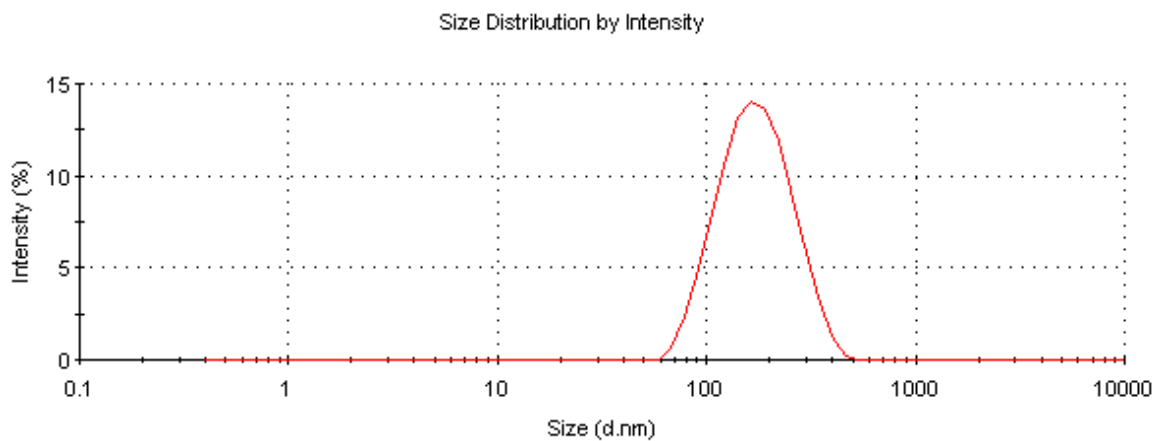


Abb. 13: Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung von der Suspension aus zwei Partikelgrößenstandards ( $62\pm 3$  nm und  $182\pm 4$  nm bei einer Konzentration von 0,1 % (Multiple Narrow Mode)

### **3.3 Zusammenfassung**

Die Messungen der Partikelgrößenstandards zeigten zwei Effekte, die die Messergebnisse beeinflussen. Der Verdünnungseffekt (Kap. 3.1) führt bei hoher Verdünnung zu einem größeren hydrodynamischen Durchmesser. Die maximale Abweichung von dem tatsächlichen Wert beträgt 14 % bei einer Konzentration von  $10^{-4}$  % (10000-fache Verdünnung). Die im Laboralltag auftretenden Schwankungen der Konzentration aufgrund von Mess- bzw. Wiegefehlern sind deutlich geringer, so dass dieser Effekt für reale Messungen keine Rolle spielt, wenn darauf geachtet wird, dass immer die gleichen Mengen des zu untersuchenden Materials für eine Suspension verwendet wird, um eine Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Proben zu gewährleisten.

Der Zweite Effekt ist auf das stärkere Streuvermögen von größeren Partikeln zurückzuführen und führt dazu, dass kleinere Partikel in der Größenverteilung „übersehen“ werden können. Sind Informationen über die Partikelgrößenverteilung der zu untersuchenden Probe bekannt, kann dieser Effekt durch die Auswahl eines geeigneten Auswertungsalgorithmus (Multiple Narrow Mode) zum Teil kompensiert werden. Für unbekannte Proben sollte in erster Linie der durchschnittliche Teilchendurchmesser (Z-Average) als Kriterium für die Charakterisierung einer Probe verwendet werden.

## 4. Messung von CuZn-Hydroxykarbonaten

### 4.1 Entwicklung einer Methode zur Probenaufbereitung von CuZn-Hydroxykarbonaten für die Dynamische Lichtstreuung

Eine aus dem Reaktor entnommene Probe aus Fällungsprodukt und Mutterlauge kann mit der Dynamischen Lichtstreuung nicht direkt vermessen werden, da die Probe nicht stabil ist. Es bilden sich Agglomerate, und die Teilchen sedimentieren. Die kolloidal dispergierten Primärteilchen koagulieren, wenn ihre Hydrathülle entfernt wird. Die Ursache dafür ist der hohe Anteil an gelöstem Natriumnitrats ( $\text{Na}_2\text{NO}_3$ ) in der Suspension. Das Salz bindet das am Kolloid befindliche Wasser zum Aufbau einer eigenen Hydrathülle. Das Kolloid wird dabei ausgesalzt.

In Abbildung 14 ist eine intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung von einer Suspension aus Partikelgrößenstandard mit einem hydrodynamischen Durchmesser von  $(62 \pm 3)$  nm und in Abbildung 15 die dazugehörige normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion ( $g_2(\tau) - 1$ ) dargestellt. Die Autokorrelationsfunktion stellt die Korrelationsdaten als Korrelationskoeffizienten dar. Der steil abfallende Teil der Autokorrelationsfunktion liefert Informationen zur mittleren Diffusionsgeschwindigkeit und somit auch zum mittleren intensitätsgewichteten Teilchendurchmesser. In Abbildung 15 ist eine „ideale“ normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion ( $g_2(\tau) - 1$ ) mit sauberem Abklingen und einer niedrigen Polydispersität dargestellt. In Abbildung 16 ist die Partikelgrößenverteilung einer aus dem Reaktor entnommenen Suspension und in Abbildung 17 die dazugehörige normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion ( $g_2(\tau) - 1$ ) dargestellt. Die normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion ( $g_2(\tau) - 1$ ) in Abbildung 17 ist nicht auswertbar, da die Funktion unstetig abklingt. Die aus ihr abgeleitete Partikelgrößenverteilung (Abb. 16) ist nicht verlässlich und darf nicht interpretiert werden. Das Gerät wertet die gemessenen Daten zwar aus, verweist aber in dem Messprotokoll darauf, dass die Messergebnisse nicht verlässlich sind.

Die erste Problemstellung in Rahmen dieser Arbeit betrifft die Herstellung von stabiler Suspension aus den gefällten CuZn-Hydroxykarbonaten, deren Messung normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktionen ( $g_2(\tau) - 1$ ) liefert, die mit Abbildung 15 vergleichbar sind.

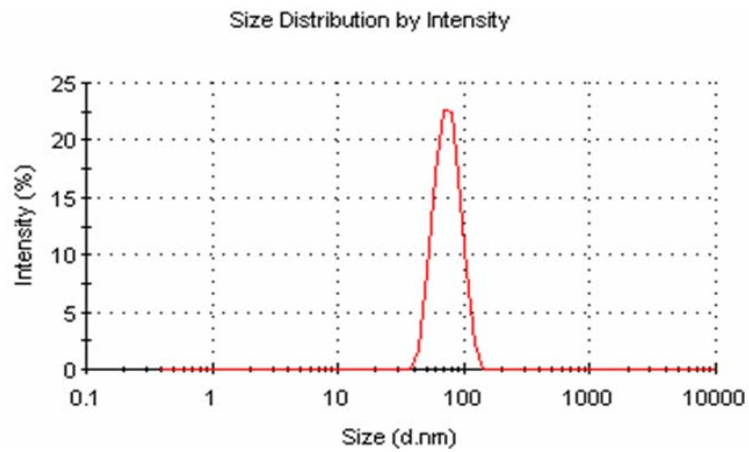


Abb. 14: Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung (Partikelgrößenstandard (62±3) nm)

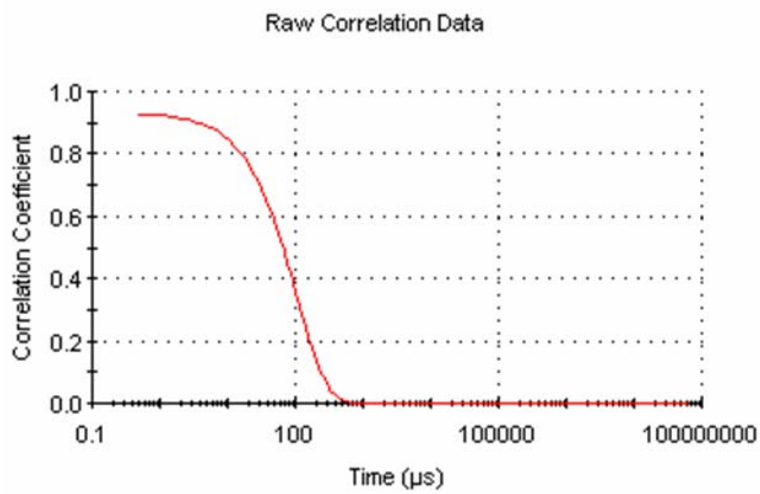


Abb. 15: normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion ( $g_2(\tau) - 1$ ) (Suspension aus Partikelgrößenstandard (62±3) nm)

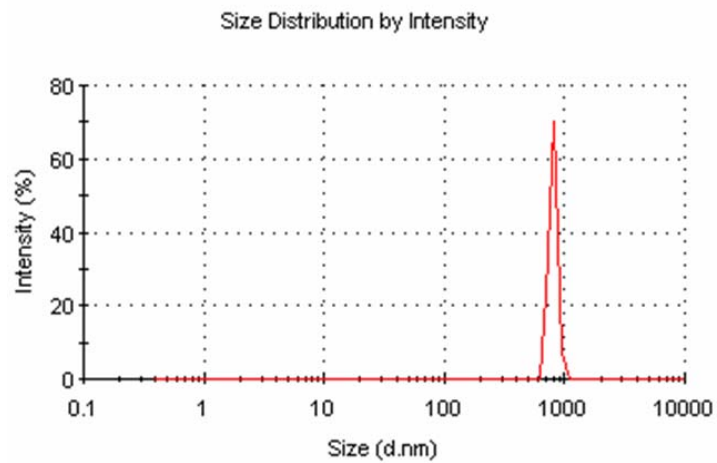


Abb. 16: Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung (CuZn-Hydroxykarbonate)

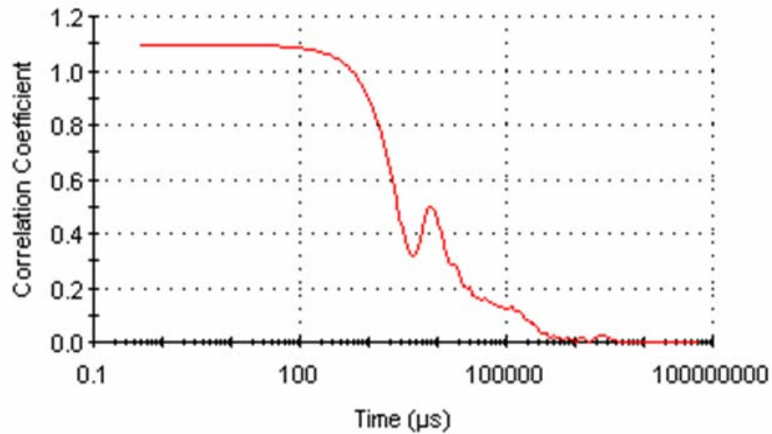


Abb. 17: normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion ( $g_2(\tau) - 1$ )  
(Suspension aus CuZn-Hydroxykarbonaten)

Zur Stabilisierung der Probe wird der ausgefällte Feststoff mehrmals in einem Büchnertrichter mit bidestilliertem Wasser gewaschen, um das Natrium-Nitrat ( $\text{Na}_2\text{NO}_3$ ) zu entfernen. Zur Beschleunigung des Vorgangs, wird der Büchnertrichter auf eine Saugflasche (Abb. 18) die mit einer Unterdruckpumpe verbunden ist, aufgesetzt. Das bidestillierte Wasser wird so lange nachgefüllt, bis die Leitfähigkeit des Filtrats  $< 0,1 \text{ mS/cm}$  beträgt.

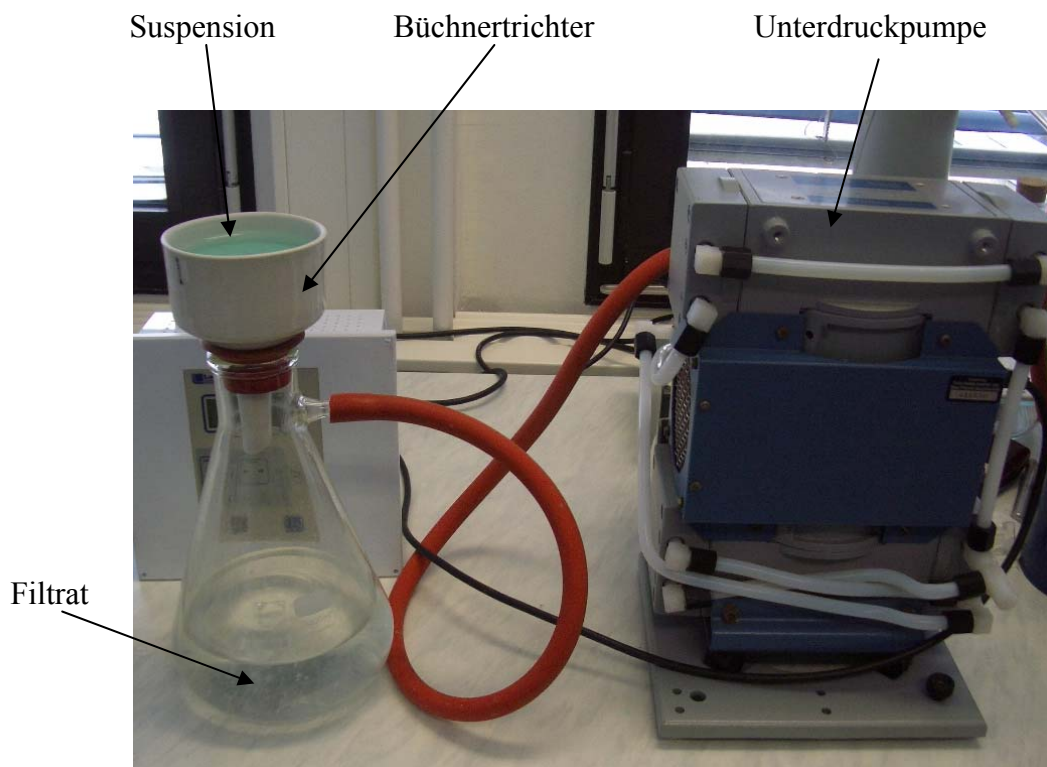


Abb. 18: Aufbau zum Waschen des Fällungsprodukts

Nach dem Waschen wird der Filterkuchen mit bidestilliertem Wasser in einem Becherglas suspendiert. Das bidestillierte Wasser eignet sich sehr gut als Dispersionsmittel, weil es mehrere Anforderungen erfüllt. Das bidestillierte Wasser ergibt selbst kein Streusignal, ist nicht absorbierend und löst die Partikel nicht auf. Um die Primärteilchen detektieren zu können, müssen die in der Suspension enthaltenen Agglomerate durch den Einsatz mechanischer Energie aufgetrennt (dispergiert) werden. Die Teilchen werden mit Hilfe von Ultraschall desagglomeriert. Dazu wird eine Ultraschallsonde in das Becherglas mit der Suspension eingetaucht und für eine kurze Zeit eingeschaltet. Durch die vom Ultraschall in die Suspension eingebrachte Energie wird ein Großteil der Agglomerate zerstört. Die Ultraschallleistung reicht jedoch nicht aus, um alle Agglomerate aufzutrennen. Die nach der Ultraschallbehandlung in der Suspension noch vorhandenen Agglomerate, müssen aus der Messprobe entfernt werden. Für die Entfernung der Agglomerate gibt es mehrere Lösungen. Die einfachste, aber auch die zeitaufwendigste Lösung besteht darin, die Suspension für mehrere Stunden stehen zu lassen und abzuwarten, bis alle Agglomerate sedimentieren. Für die Messung wird dann nur der stabile Überstand verwendet. Eine andere Methode für die Entfernung der Agglomerate aus der Messprobe ist das Filtern. Dazu wird die Suspension in eine Spritze aufgesaugt und anschließend durch einen Spritzenfilter mit einer geeigneten Porengröße gedrückt. Die schnellste Methode zur Entfernung der Agglomerate ist das Zentrifugieren. Die Suspension wird dazu in ein Zentrifugenglas eingefüllt und anschließend zentrifugiert. Durch schnelle Rotation entsteht eine nach außen gerichtete Kraft, die so genannte Zentrifugalkraft. Dabei werden die Teilchen mit der größeren Masse an den Boden des Zentrifugenglases geschleudert. Nach dem Zentrifugieren wird der Überstand mit einer Pipette entnommen und vermessen.

## 4.2 Einfluss verschiedener Präparationsschritte auf das Messergebnis

Zur Optimierung der Präparationsmethode für die Probenaufbereitung von CuZn-Hydroxykarbonaten für die Dynamische Lichtstreuung wurden die nötigen Präparationsschritte einzeln anhand derselben Probe systematisch untersucht. Dazu wurde der jeweilige Präparationsschritt variiert; alle anderen Schritte wurden konstant gelassen.

### 4.2.1 Einfluss der Ultraschalleistung auf das Messergebnis

Als Erstes wurde der Einfluss der Ultraschalleistung auf das Messergebnis untersucht. Dabei wurde die Ultraschalleistung von 20 Watt auf 200 Watt in 20-Watt-Schritten erhöht. Die Dauer der Beschallung betrug jeweils 30 Sekunden. Anschließend wurden die Proben zentrifugiert und vermessen. In Abbildung 19 ist der gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Ultraschalleistung dargestellt.

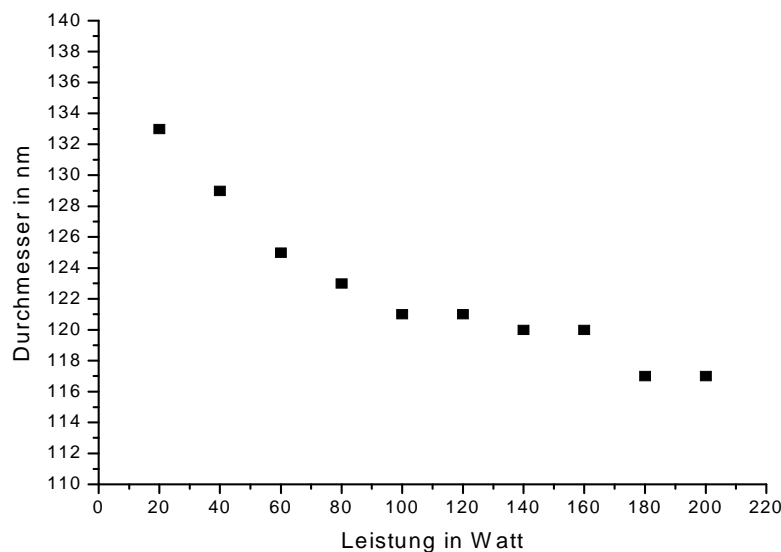


Abb. 19: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Ultraschalleistung

Der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) sinkt von 133 nm bis auf 117 nm mit steigender Leistung. Im Bereich oberhalb von 100 Watt ändert sich der durchschnittliche Partikeldurchmesser nur noch wenig. Offensichtlich reicht eine Ultraschalleistung unterhalb von 100 Watt für 30 Sekunden nicht aus, um die Agglomerate vollständig in einzelne Primärpartikel zu dispergieren. Die Form der Kurve spricht für eine schrittweise Desagglomeration bei steigender Ultraschalleistung. Die bei geringer Leistung hergestellten Proben enthalten möglicherweise Anteile an kleinen Agglomeraten, die stabile Suspension bilden können, aber noch aus mehreren Primärteilchen bestehen, und so zu einen höheren durchschnittlichen Partikeldurchmesser (Z-Average) führen.



#### 4.2.2 Einfluss der Ultraschalldauer auf das Messergebnis

Bei der Untersuchung des Einflusses der Ultraschalldauer auf das Messergebnis wurde eine Ultraschallleistung von 100 Watt gewählt, weil bei dieser Leistung die meisten Agglomerate in Primärteilchen aufgespalten sind (Abb. 19), aber das Risiko der Zerstörung der Primärteilchen noch gering. Es wurde lediglich die Ultraschalldauer variiert. In Abbildung 20 ist der gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser in Abhängigkeit von der Ultraschalldauer dargestellt. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) sinkt von 155 nm nach 1 Sekunde auf 117 nm nach 50 Sekunden, was wahrscheinlich auf die schrittweise Desagglomeration zurückzuführen ist. Dann bleibt er bis 90 Sekunden nahezu konstant. Zwischen 90 und 200 Sekunden sinkt der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) weiter bis auf 107 nm. Eventuell beginnt hier die Zerstörung der Primärteilchen durch die verlängerte Exposition mit Ultraschall. Anschließend steigt der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) auf 126 nm nach 600 Sekunden. Der Anstieg des durchschnittlichen Partikeldurchmessers (Z-Average) resultiert aus der Veränderung der Probe. Bei der Behandlung der Probe mit Ultraschall wird ein Großteil der eingebrachten Energie in Wärmeenergie umgewandelt. Es kommt zu einer Erhöhung der Temperatur in der Suspension. Bei einer Beschallungsdauer von 10 Minuten steigt die Temperatur von 25°C auf 90°C, was zu einer Veränderung der Probe führt.

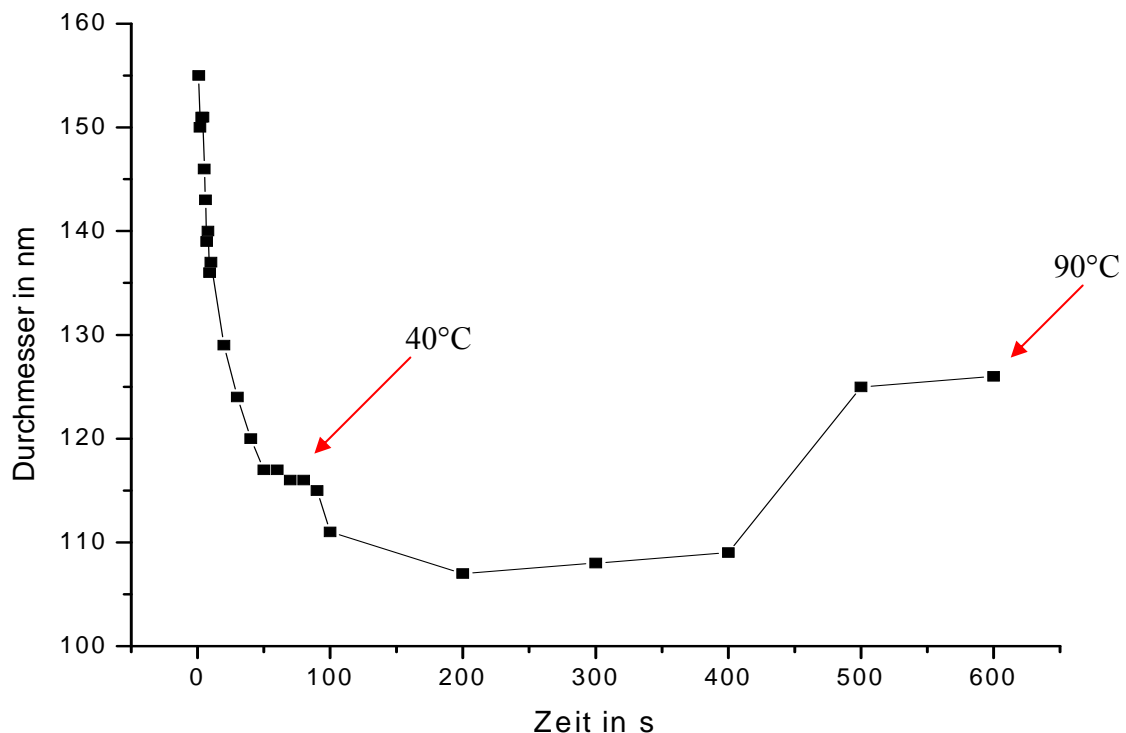


Abb. 20: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Ultraschalldauer

### 4.2.3 Einfluss der Zentrifugierdauer auf das Messergebnis

Für die Untersuchung des Einflusses der Zentrifugierdauer auf das Messergebnis wurde die Ultraschalleistung auf 100 Watt eingestellt. Die Ultraschalldauer betrug 60 Sekunden. Die Proben wurden unterschiedlich lange bei 5500 U/min (Durchmesser der Zentrifugentrommel:  $d_Z = 20$  cm) zentrifugiert und anschließend vermessen. Die Abbildung 21 stellt die Abhängigkeit des durchschnittlichen Partikeldurchmessers (Z-Average) von der Zentrifugierdauer dar.

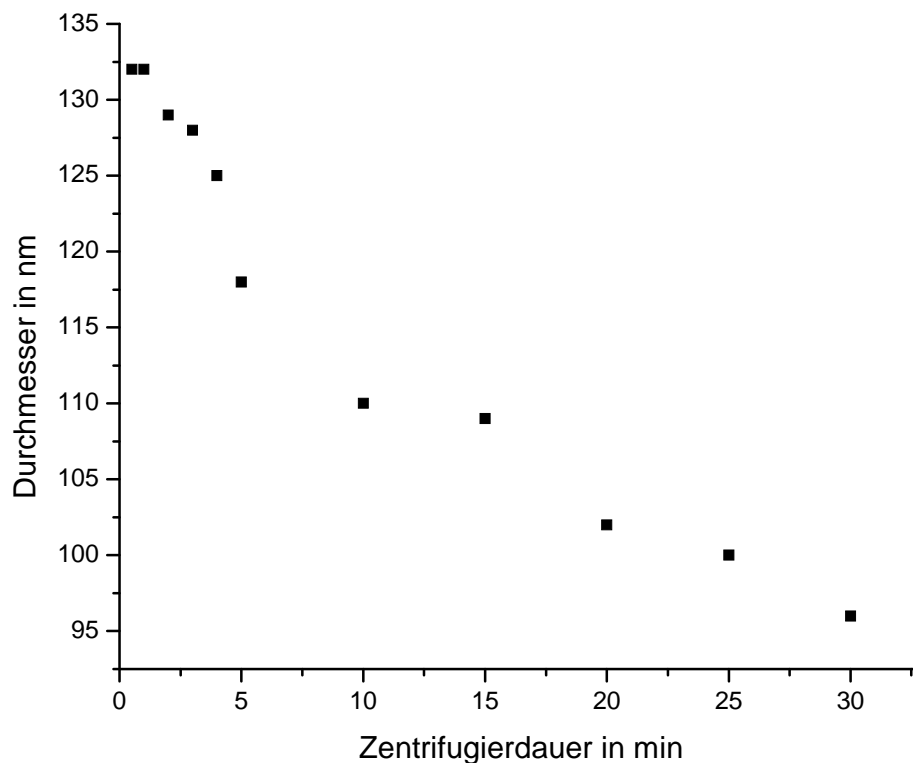


Abb. 21: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Zentrifugierdauer

Je länger die Probe zentrifugiert wird, desto mehr Partikel sedimentieren. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) sinkt. Der Z-Average liegt bei 132 nm nach einer Zentrifugierdauer von 30 Sekunden. Nach einer Zentrifugierdauer von 30 Minuten beträgt der Z-Average 96 nm. Mit zunehmender Zentrifugierdauer verarmt die Suspension an Partikeln, da diese sich absetzen. Je schwerer (größer) ein Partikel ist, desto früher setzt er sich ab. Durch Wegnahme der größeren Teilchen verschmälert sich die anfangs breite Größenverteilung auf der Seite großer Partikel. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung des durchschnittlichen Partikeldurchmessers (Z-Average), wie sie in Abbildung 21 beobachtet wurde.

#### 4.2.4 Entnahme des Überstandes aus dem Zentrifugenglas

Nach dem Zentrifugieren wurden aus dem Zentrifugenglas in drei unterschiedlichen Tiefen mit Hilfe einer Pipette Proben entnommen und vermessen. Die Abbildung 22 zeigt die unterschiedlichen Entnahmepunkte in dem Zentrifugenglas.

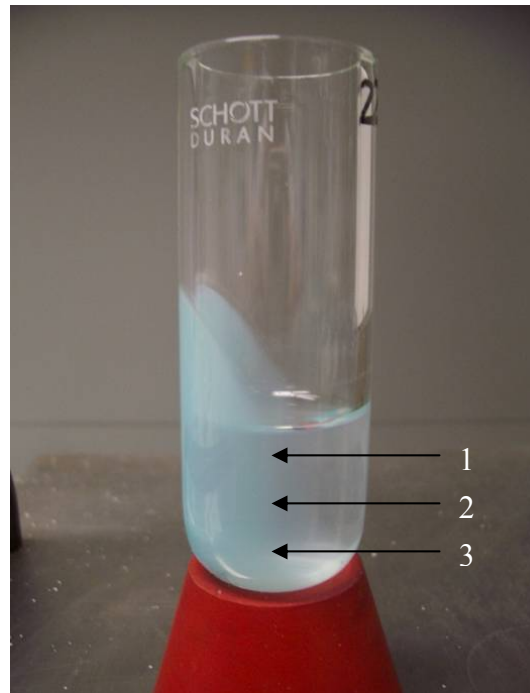


Abb. 22: Entnahmepunkte aus dem Zentrifugenglas

Bei den Proben 1 und 2 lag der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) bei 120 nm. Bei der Probe 3, die aus dem unteren Teil des Zentrifugenglases entnommen wurde, betrug der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) 168 nm. Dies zeigt, dass sich größere Partikel während des Zentrifugierens in unteren Teil der Suspension anreichern. Außerdem besteht bei der Entnahme einer Probe aus dem unteren Bereich des Zentrifugenglases die Gefahr, dass auch Agglomerate mit in die Pipette befördert werden. Dies führt zu einer Erhöhung des durchschnittlichen Partikeldurchmessers. Um die Vergleichbarkeit der Proben zu gewährleisten, sollte die zu vermessende Suspension immer an der gleichen Stelle im oberen Bereich des Zentrifugenglases entnommen werden.

### **4.3 Optimierte Präparationsmethode zur Probenaufbereitung von CuZn-Hydroxykarbonaten für die Dynamische Lichtstreuung**

Die in den Kapiteln 4.1-4.2 vorgestellten Untersuchungen verschiedener Präparationsparameter haben gezeigt, dass jeder Schritt bei der Probenaufbereitung den durchschnittlichen Partikeldurchmesser (Z-Average) stark beeinflussen kann. Um eine Vergleichbarkeit der Proben zu gewährleisten, muss deswegen eine verbindliche Präparationsmethode gewählt werden, die für alle Proben angewendet wird. Da jede Abweichung von der Präparationsmethode zu einem anderen Messergebnis führt, ist es von großer Bedeutung, dass jeder Präparationsschritt ganz genau eingehalten wird.

#### **4.3.1 Optimierte Präparationsmethode**

Die aus dem Reaktor entnommene Probe (20ml) wurde mit bidestilliertem Wasser gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Filtrats  $< 0,1$  mS/cm betrug. Bei einer höheren Leitfähigkeit ist die Suspension wegen des Aussalzeffektes bei hoher Ionenstärke mit der dynamischen Lichtstreuung nicht messbar (Kap. 4.1). Nach dem Waschen wurde ein Teil des Filterkuchens mit bidestilliertem Wasser in einem Becherglas suspendiert. Es ist darauf zu achten, dass stets das gleiche Verhältnis von Feststoff zu Wasser verwendet wird. Hier betrug das Verhältnis Feststoff zu Wasser 1:10. 40ml der vorbereiteten Suspension wurden dann mit Ultraschall behandelt. Es wurde eine Ultraschalleistung von 100 Watt gewählt, weil zum einen der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in dem Bereich von 100 Watt bis 160 Watt nahezu konstant bleibt (Kap. 4.2.1, Abb. 19) und zum anderen die Wahrscheinlichkeit der Zerstörung von Primärpartikeln bei einer höheren Ultraschalleistung größer ist. Es ist zu beachten, dass immer das gleiche Volumen beschallt wird, da die eingetragene Energie volumenabhängig ist. Die Behandlung mit Ultraschall dauerte 60 Sekunden. Der Grund für diese Beschallungsdauer ist, dass der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in der Zeitspanne zwischen 50 und 90 Sekunden fast gleich ist (Kap. 4.2.2, Abb. 20). Hinzu kommt noch der zu vermeidende Anstieg der Temperatur mit der Erhöhung der Beschallungsdauer. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es bei einem Anstieg der Temperatur zu einer Veränderung der Probe und somit zu einer Erhöhung des durchschnittlichen Partikeldurchmessers (Z-Average) kommt (Abb. 20). Für die Entfernung der Agglomerate aus der Suspension wurde das Zentrifugieren als die optimale Methode ausgewählt. Da die Probenaufbereitung möglichst schnell durchführbar sein sollte, entfällt die Methode, bei der die Suspension für mehrere Stunden stehen gelassen wird, um anschließend den Überstand für die Messung zu verwenden.

den. Außerdem ist bei dieser Methode eine Veränderung der CuZn-Hydroxykarbonate nicht auszuschließen. Auch das Filtrieren der Proben hat sich als weniger geeignet erwiesen. Zum einen ist es schwierig, einen geeigneten Filter auszuwählen, da man vorher nicht weiß, in welcher Größenordnung sich die Primärteilchen bewegen, und zum anderen verstopfen die Filter schon nach wenigen Millilitern.

Das Zentrifugieren der Probe erfolgte bei 5500 U/min (Durchmesser der Zentrifugentrommel:  $d_z = 20$  cm) und einer Dauer von 5 Minuten. Da beim Zentrifugieren der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) mit der steigenden Zentrifugierdauer immer weiter sinkt (Kap. 4.2.3, Abb. 21), wurde die Dauer des Zentrifugierens willkürlich auf einheitlich 5 Minuten gesetzt. Nach dem Zentrifugieren wurde der Überstand mit Hilfe einer Pipette aus dem Zentrifugenglas entnommen und in eine Küvette eingefüllt. Um eine Kontamination der Probe mit Staub zu vermeiden, muss die Küvette vorher mit partikelfreier Druckluft gereinigt werden. Bei einer Kontamination der Probe mit Staub bildet dieser unerwünschte Streupunkte; die Streulichtintensität der Probe wird dadurch stark beeinflusst, dies führt zu einer signifikanten Änderung des mittleren Partikeldurchmessers (Z-Average). Anschließend wurde die Suspension umgehend vermessen.

#### 4.4 Prüfung der Probenstabilität

Um sicherzustellen, dass die Teilchen in der Suspension nach der Aufbereitung nicht agglomerieren und die Partikel sich nicht verändern, wurde eine Langzeitmessung über sechseinhalb Stunden durchgeführt. Dabei erfolgten die ersten zehn Messungen in einem Abstand von fünf Minuten, die nächsten zehn Messungen in einem Abstand von zehn Minuten und die letzten zehn Messungen in einem Abstand von fünfundzwanzig Minuten.

In der Abbildung 23 ist der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser schwankt um 2 nm über die gesamte Messzeit. Eine Agglomeration, Sedimentation oder eine Veränderung der Probe nach der Aufbereitung ist damit ausgeschlossen.

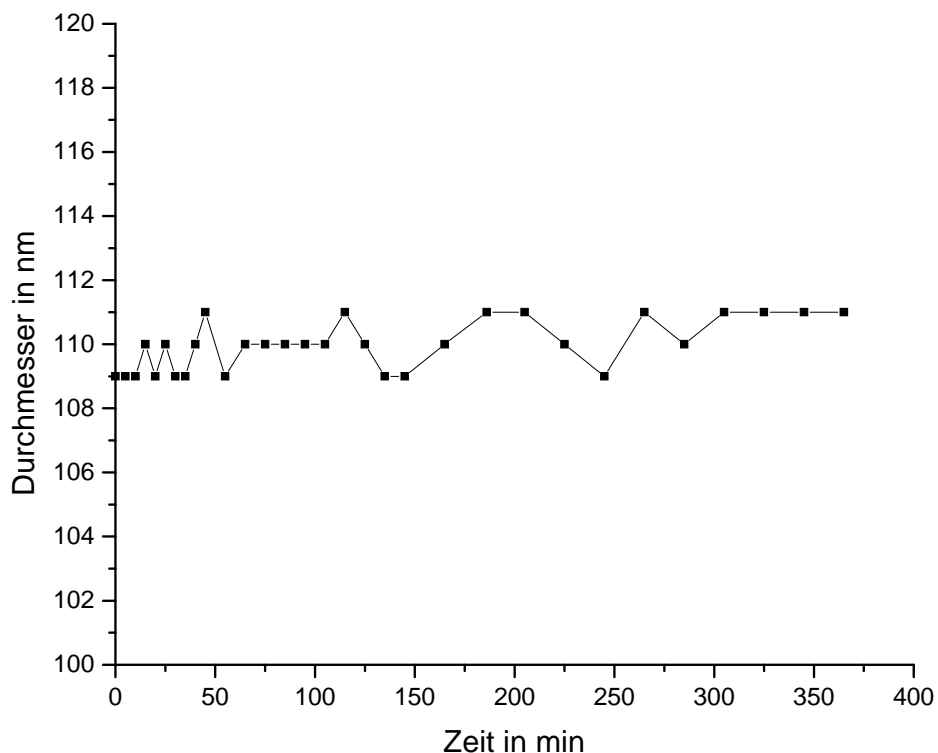


Abb. 23: Stabilitätsmessung: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Zeit

## **4.5 Rasterelektronenmikroskopaufnahme vor und nach der Probenaufbereitung**

Mit Hilfe der Dynamischen Lichtstreuung können lediglich der Partikeldurchmesser und deren Verteilung bestimmt werden. Eine Aussage über die Partikelform ist nicht möglich. Aus diesem Grund wurden die Proben mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Neben der Größenbestimmung mit einer komplementären Methode, sollte auch die Partikelform bestimmt werden. Darüber hinaus sollte überprüft werden, ob die Behandlungsschritte zur Partikelauflösung die Primärpartikel selbst beeinflussen, sie z.B. durch Ultraschall zerstören oder teilweise abzentrifugiert werden.

Für die Untersuchung der Partikel mit einem Rasterelektronenmikroskop wurde eine Probe aus dem Reaktor entnommen und gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Filtrats  $< 0,1$  mS/cm betrug. Anschließend wurde ein Teil der Probe getrocknet und ein anderer Teil der Probe nach der optimierten Präparationsmethode (Kap. 4.3.1) für die Dynamische Lichtstreuung vorbereitet. Nach der Vermessung der präparierten Probe mit der Dynamischen Lichtstreuung wurde ein Tropfen aus der Küvette entnommen und auf einem geschliffenen Siliziumwafer eingetrocknet. Der geschliffene Siliziumwafer wurde dann als Probenhalter im Mikroskop verwendet.

In Abbildung 24 sind die Partikelgrößenverteilung und der durchschnittliche Partikeldurchmesser ( $Z$ -Average) der vermessenen Probe dargestellt. Die Abbildung 25 zeigt die dazugehörige normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion ( $g_2(\tau) - 1$ ). Der durchschnittliche Partikeldurchmesser liegt bei 135,3 nm.

Als erstes wurden Bilder von einer aus dem Reaktor entnommenen, gewaschenen und anschließend getrockneten Probe aufgenommen. Eine typische Aufnahme ist in Abbildung 26 gezeigt. In dieser Aufnahme sieht man ein Agglomerat mit Ausmaßen im niedrigen  $\mu\text{m}$ -Bereich. Die plättchenförmigen Primärpartikel weisen eine Länge von 100 nm – 200 nm, eine Breite von 50 nm – 100 nm, und eine Dicke von 10 nm – 20 nm auf. In der Abbildung 27 ist eine Aufnahme der präparierten Probe dargestellt. Man erkennt sowohl vereinzelte als auch locker zusammengelagerte Primärpartikel. Die weitaus größte Anzahl der Partikel liegt direkt auf dem Siliziumwafer. Eine Stapelung der Partikel in der Richtung senkrecht zum Wafer wie sie für feste, nicht aufgetrennte Agglomerate zu erwarten wäre, ist selten. Daraus kann

gefolgert werden, dass die beobachtete lockere Zusammenlagerung beim Eintrocknen der Suspension abgelaufen ist.

Anhand der Aufnahme ist anzunehmen, dass die Primärpartikel in der präparierten Suspension frei diffundieren und alle Agglomerate aufgetrennt bzw. aus der Suspension entfernt wurden. Die Partikelgrößen in der ersten und zweiten Aufnahme sind gleich, diese Tatsache gibt keinen Anhaltspunkt für die Zerstörung von Primärpartikeln durch die Behandlung mit Ultraschall oder für das Entfernen größerer aus der Suspension durch das Zentrifugieren.

Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zeigen, dass es sich bei den CuZn-Hydroxykarbonaten nicht um sphärische Partikel handelt. Der ermittelte hydrodynamische Durchmesser eines nichtsphärischen Teilchens entspricht dem Durchmesser einer Kugel, die die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit wie das Teilchen aufweist. Die mit Dynamischer Lichtstreuung ermittelte Größenordnung für Partikeldurchmesser und -größenverteilung wurde zwar mit Rasterelektronenmikroskopaufnahmen bestätigt, trotzdem sollten der gemessene durchschnittliche Durchmesser (Z-Average) und die Größenverteilung nur als relative Information verwendet werden. Bei der Partikelgrößenbestimmung von CuZn-Hydroxykarbonaten mit der Dynamischen Lichtstreuung wurde hier lediglich der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) als Vergleichswert zwischen den Proben ausgewertet.

Es bleibt festzuhalten, dass die Rasterelektronenmikroskopie nur eine lokale Methode ist und angenommen werden muss, dass die Aufnahmen für die Gesamtprobe repräsentativ sind.



<p><b>Z-Average (d.nm):</b> 135,3</p> <p><b>Pdl:</b> 0,132</p> <p><b>Result quality:</b> <span style="color: green;">Good</span></p>	<table border="0"> <thead> <tr> <th></th> <th style="text-align: left;">Diam. (nm)</th> <th style="text-align: left;">% Intensity</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>Peak 1:</b></td> <td>157,4</td> <td>100,0</td> </tr> <tr> <td><b>Peak 2:</b></td> <td>0,000</td> <td>0,0</td> </tr> <tr> <td><b>Peak 3:</b></td> <td>0,000</td> <td>0,0</td> </tr> </tbody> </table>		Diam. (nm)	% Intensity	<b>Peak 1:</b>	157,4	100,0	<b>Peak 2:</b>	0,000	0,0	<b>Peak 3:</b>	0,000	0,0
	Diam. (nm)	% Intensity											
<b>Peak 1:</b>	157,4	100,0											
<b>Peak 2:</b>	0,000	0,0											
<b>Peak 3:</b>	0,000	0,0											

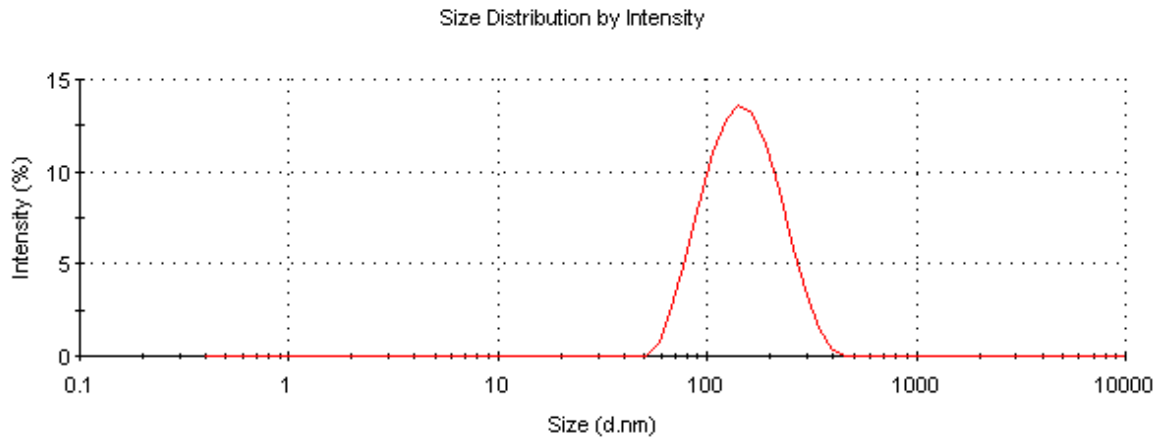


Abb. 24: Partikelgrößenverteilung von CuZn-Hydroxykarbonaten

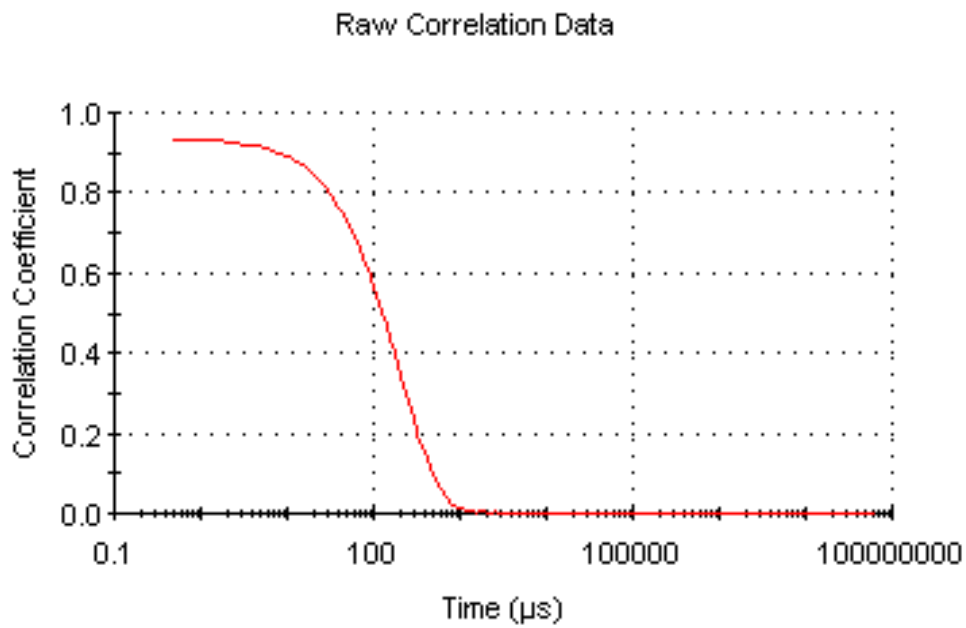


Abb. 25: normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion ( $g_2(\tau) - 1$ )  
(CuZn-Hydroxykarbonate)

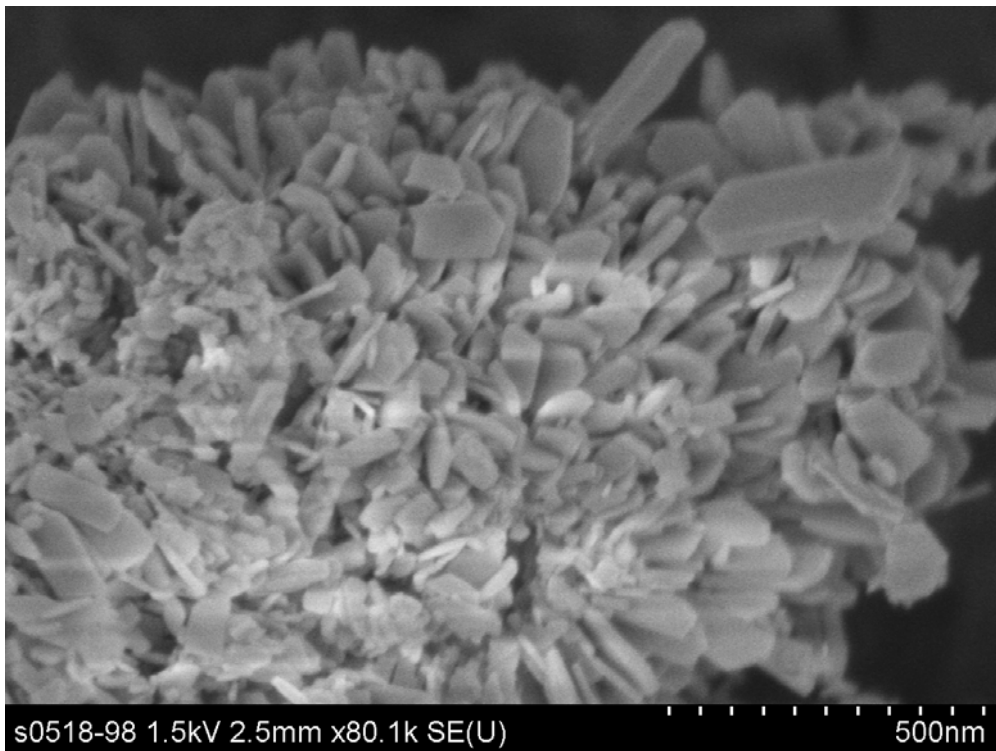


Abb. 26: CuZn-Hydroxykarbonate gewaschen und getrocknet

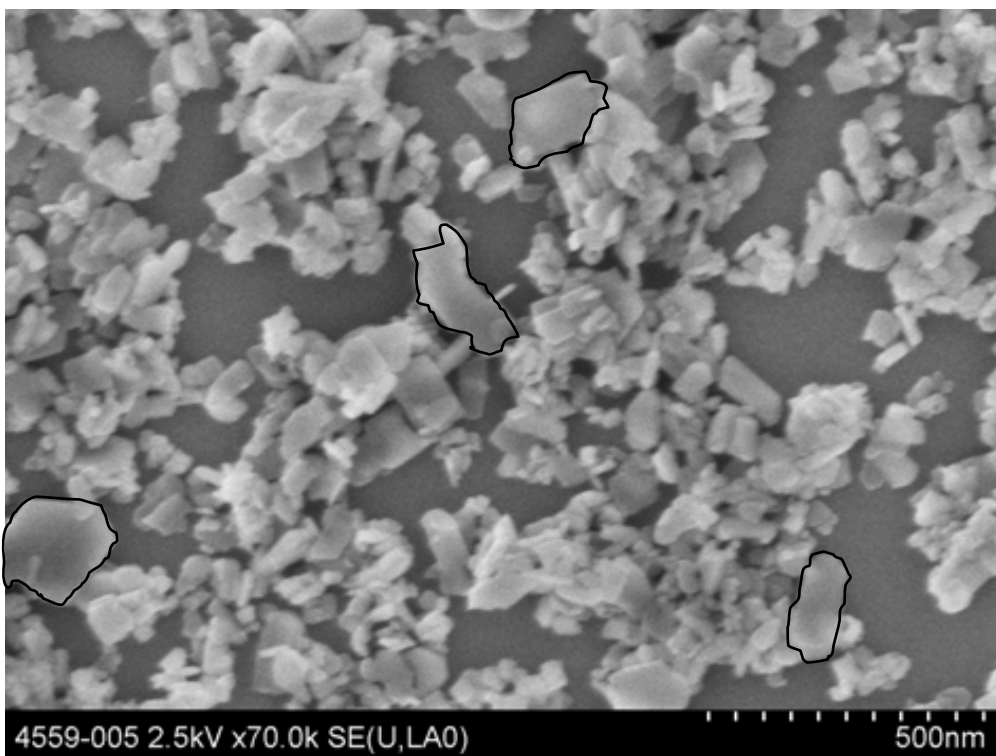


Abb. 27: CuZn-Hydroxykarbonate nach der Präparation

## 4.6 Partikelgrößenbestimmung von CuZn-Hydroxykarbonaten während der Alterung

Wie bereits im Kapitel 2.1 erläutert, kommt es beim Altern von CuZn-Hydroxykarbonaten in der Mutterlauge zu zeitabhängigen Veränderungen der Eigenschaften des Niederschlags. Insbesondere wird ein Farbumschlag von blau auf grün und simultan ein Minimum im pH-Wert der Suspension beobachtet. Um den Einfluss der Alterungsdauer auf die Partikelgröße zu untersuchen, wurde eine Messreihe mit der Dynamischen Lichtstreuung während der Alterung aufgenommen. Dabei wurde die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und in Kapitel 4.3.1 beschriebene Präparationsmethode angewendet. Außerdem wurden der pH-Wert, die Temperatur im Reaktor und das Trübungssignal während der Alterung des Niederschlags kontinuierlich aufgezeichnet (Abb. 29).

Die Grundzüge der Fällungsparameter wurden in Kapitel 2.1 beschrieben. Für diesen Versuch wurde eine 1 M Cu, Zn-Nitratlösung (Cu:Zn=70:30) und eine 1,2 M Natriumkarbonatlösung verwendet. Die CuZn-Lösung wurde mit einer Geschwindigkeit von 25 ml/min zu einer Vorlage aus 400ml Wasser gegeben. Durch simultane Zugabe der Base wurde der pH-Wert während der Fällung nahe des Neutralpunkts konstant gehalten. Nach anfänglichen stärkeren Oszillationen blieb der pH-Wert im Bereich zwischen 6,8 und 7,2 pH-Einheiten. Nach einem Verbrauch von 500ml CuZn-Lösung wurde die Fällung abgebrochen. Der entstandene Niederschlag wurde dann in der Mutterlauge unter Rühren gealtert. Die Temperatur im Reaktor wurde während des gesamten Experiments auf 65°C gehalten. Der Farbumschlag von blau auf grün und ein Minimum im pH-Wert der Suspension wurden nach 65 Minuten beobachtet. Außerdem kommt es zu einem sprunghaften Anstieg des Trübungssignals. In Abbildung 28 ist eine Aufnahme von zwei Filterkuchen vor und nach dem Farbumschlag dargestellt.



Abb. 28: Filterkuchen vor und nach dem Farbumschlag

Während der Alterung des Niederschlags in der Mutterlauge wurden in einem Abstand von zehn Minuten Proben aus dem Reaktor entnommen und für die Messung mit der dynamischen Lichtstreuung aufbereitet. Die ermittelten durchschnittlichen Partikeldurchmesser (Z-Average) sind in Abhängigkeit der Alterungsdauer in Abbildung 29 dargestellt.

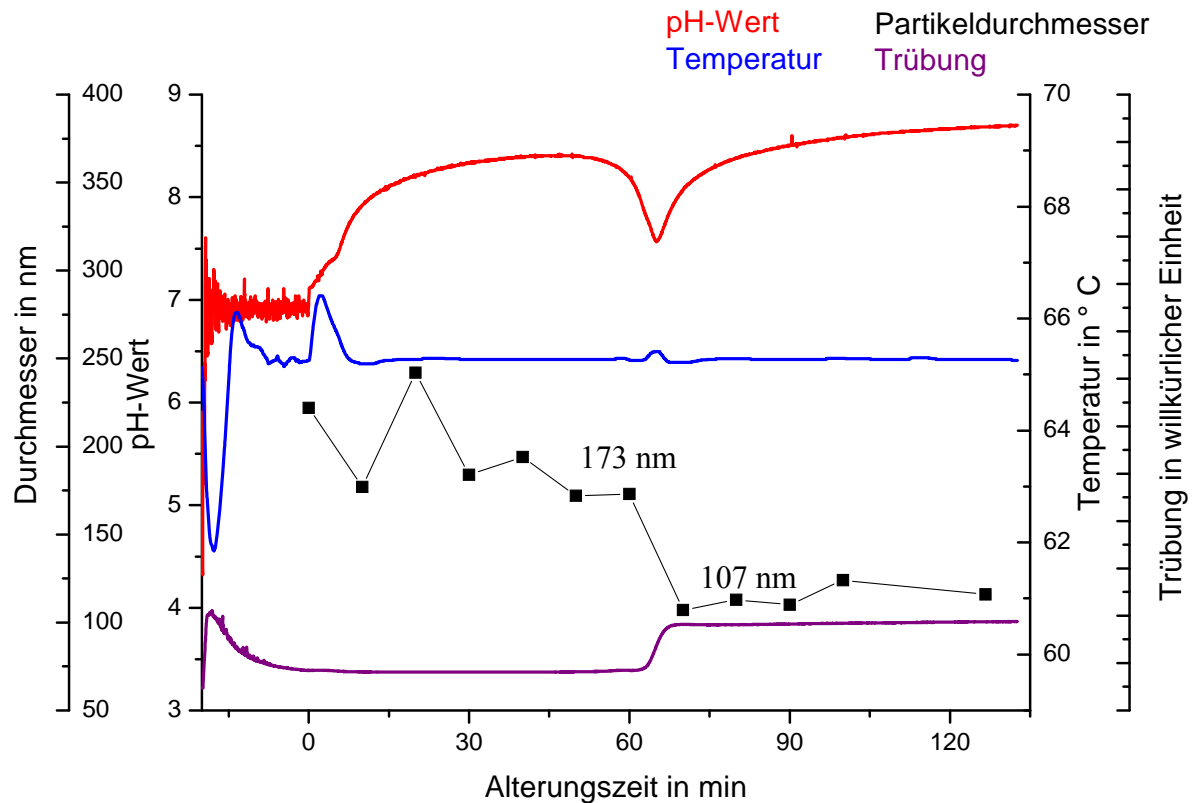


Abb. 29: Verlauf der ausgewählten Parameter während Fällung und Alterung

Am Anfang der Alterung liegt der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) bei 222 nm. Während der nächsten 40 Minuten schwankt der durchschnittliche Durchmesser zwischen einem maximalen Wert bei 242 nm nach 20 Minuten und einem minimalen Wert bei 177 nm nach 10 Minuten. Nach dem Farbumschlag kommt es zu einer schlagartigen Verkleinerung des durchschnittlichen Partikeldurchmessers (Z-Average). Nach dem Farbumschlag ändert sich der durchschnittliche Partikeldurchmesser kaum.

Mit diesem Experiment konnte gezeigt werden, dass das Altern in der Mutterlauge neben den strukturellen und optischen Eigenschaften auch die Primärteilchengröße der Katalysatorvorstufen stark beeinflusst.

Das Altern der CuZn-Hydroxykarbonate ist ein komplexer Prozess, der auf mikroskopischer Ebene bisher nur unzureichend untersucht und verstanden ist. Eine entscheidende Rolle könnten z.B. Änderungen in der Homogenität der Verteilung der Cu und Zn-Kationen spielen. Solche Prozesse sind experimentell schwer zu untersuchen. Durch die Untersuchung mit Dynamischer Lichtstreuung konnte die abnehmende Partikelgröße als ein weiterer möglicher Parameter identifiziert werden, der zu einer höheren katalytischen Aktivität von Proben führt, die aus gealterten Vorstufen entstanden sind. Legt man für eine stark vereinfachende Modellrechnung sphärische Partikel zugrunde, entspricht die Abnahme des Partikeldurchmessers von durchschnittlich 195 nm auf durchschnittlich 114 nm nach dem Farbumschlag einer Erhöhung der Oberfläche um den Faktor 3. Dieser Effekt könnte durch Porenbildung während der thermischen Zersetzung der Vorstufenverbindung während des Kalzinierens noch verstärkt werden.

Eine Verlässliche Interpretation der Vorgänge beim Altern und ihrer Auswirkungen auf den endgültigen Katalysator kann auf Basis der im Rahmen dieser Arbeit gesammelten Daten nicht geleistet werden. Weitere Untersuchungen mit komplementären Methoden, die nicht Gegenstand dieser Arbeit sind, sind dazu nötig.

Mit dem hier vorgestellten Alterungsexperiment konnte gezeigt werden, dass die im ersten Teil dieser Arbeit erarbeitete Methode zur Probenaufbereitung für die Untersuchung von CuZn-Hydroxykarbonaten geeignet ist und in relativ kurzen Zeitintervallen angewendet werden kann.

## **5. Messung von CuZnAl-Hydroxykarbonaten nach dem Sprühtrocknen**

Industriell hergestellte Methanolsynthese-Katalysatoren enthalten neben Kupfer und Zink auch eine Aluminiumkomponente, die die Langzeitstabilität der Katalysatoren entscheidend verbessert. Im industriellen Herstellungsprozess wird die CuZnAl-Hydroxykarbonatsuspension nach Fällung und Waschen üblicherweise in einem Sprühtrockner getrocknet. Das Sprühtrocknen ist eine schnelle Methode zur Herstellung von feinem Pulver mit Partikeln in einer Größenordnung von 10 µm bis 50 µm. Bei diesem Verfahren wird die Suspension aus CuZnAl-Hydroxykarbonaten in einen Heißluftstrom von ca. 200°C mit Pressluft durch eine Sprühdüse eingesprüht. Durch das Sprühen bilden sich Mikrotropfen aus denen das Wasser verdunstet, so dass sich ein feines Pulver bildet. Das entstandene Pulver wird mit dem Luftstrom aus der heißen Zone transportiert und in einem Behälter aufgefangen.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollte überprüft werden, ob eine Aufbereitung des Sprühtrocknungsgranulats für eine Messung von Primärteilchen mit der Dynamischen Lichtstreuung möglich ist.

### ***5.1 Entwicklung einer Methode zur Probenaufbereitung von CuZnAl-Hydroxykarbonaten nach dem Sprühtrocknen für die Dynamische Lichtstreuung***

Eine in bidestilliertem Wasser suspendierte Probe kann mit der Dynamischen Lichtstreuung nicht vermessen werden, da die Probe ausschließlich aus den beim Sprühtrocknen entstandenen Agglomeraten besteht, die aufgrund ihrer Größe keine stabile Suspension bilden, sondern sedimentieren. Für die Präparation der Probe zur Messung mit der Dynamischen Lichtstreuung wurde die in Kapitel 4.3.1 beschriebene Methode aus Desagglomeration mit Ultraschall und anschließendem Zentrifugieren angewendet. Da die Probe vor dem Sprühtrocknen bereits gewaschen wurde, entfällt dieser Schritt bei der Probenaufbereitung.

### ***5.2 Einfluss verschiedener Präparationsschritte auf das Messergebnis***

Um eine optimale Präparationsmethode für die Probenaufbereitung von CuZnAl-Hydroxykarbonaten nach dem Sprühtrocknen für die Dynamische Lichtstreuung zu entwickeln, wurden auch hier verschiedene Präparationsschritte anhand einer Beispielprobe einzeln untersucht.

Dazu wurde der jeweilige Präparationsschritt variiert; alle anderen Schritte wurden konstant gelassen.

### 5.2.1 Einfluss der Ultraschalleistung auf das Messergebnis

Zuerst wurde der Einfluss der Ultraschalleistung auf das Messergebnis untersucht. Dabei wurde die Ultraschalleistung von 20 Watt auf 200 Watt in 20-Watt-Schritten erhöht. Die Dauer der Beschallung betrug jeweils 30 Sekunden. Anschließend wurden die Proben zentrifugiert und vermessen. In Abbildung 30 ist der gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von Ultraschalleistung dargestellt.

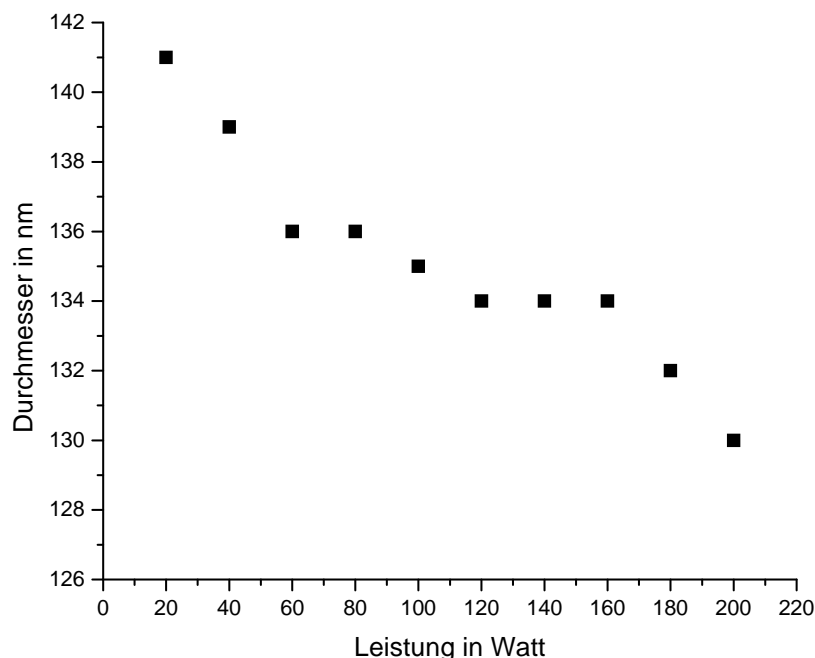


Abb. 30: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Ultraschalleistung

Der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) sinkt von 141 nm bis auf 130 nm mit steigender Leistung. Wie bei den binären Proben ist die Veränderung anfangs durch schrittweise Desagglomeration am stärksten. Im Leistungsbereich zwischen 60 und 160 Watt ist die Änderung nur gering. Dies scheint der Bereich zu sein, in dem stabile Primärteilchensuspensionen vorliegen. Ab 160 Watt sinkt der durchschnittliche Partikeldurchmesser wieder stark. Hier könnte es zur teilweisen Zerstörung der Primärteilchen kommen.

### 5.2.2 Einfluss der Ultraschalldauer auf das Messergebnis

Bei diesem Experiment wurde die Ultraschalleistung auf 100 Watt eingestellt. In Abbildung 31 ist der gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Ultraschalldauer dargestellt. Der Energieeintrag nach einer Sekunde reicht nicht für eine Desagglomeration der Teilchen aus. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) sinkt von 165 nm nach 2 Sekunden auf 120 nm nach 600 Sekunden. Im Gegensatz zu CuZn-Hydroxykarbonaten ist die sprühgetrocknete CuZnAl-Hydroxykarbonat-Probe resistent gegen die extreme Temperaturerhöhung. Ein Grund könnte die thermische „Geschichte“ der Partikel sein, die in Sprühtrockner schon erhöhten Temperaturen ausgesetzt waren.

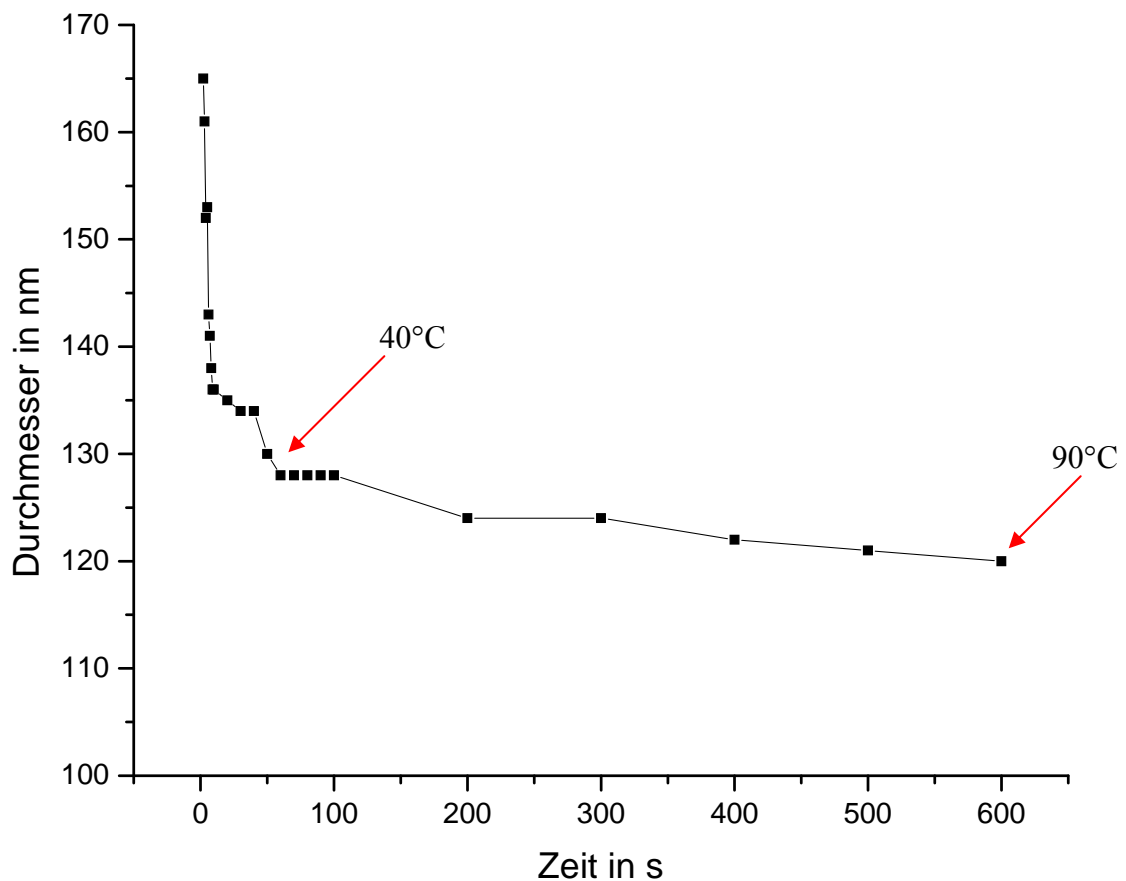


Abb. 31: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Ultraschalldauer

Die schrittweise Desagglomeration führt zu einer starken Abnahme des durchschnittlichen Partikeldurchmessers (ZAverage) innerhalb der ersten Sekunden. Nach ca. 50 Sekunden bleibt der Wert annähernd konstant. Eine stabile Suspension aus Primärpartikeln scheint sich gebildet zu haben.



### 5.2.3 Einfluss der Zentrifugierdauer auf das Messergebnis

Bei der Untersuchung des Einflusses der Zentrifugierdauer auf das Messergebnis wurde die Ultraschalleistung auf 100 Watt eingestellt. Die Ultraschalldauer betrug 60 Sekunden. Die Proben wurden unterschiedlich lange bei 5500 U/min (Durchmesser der Zentrifugentrommel:  $d_z = 20$  cm) zentrifugiert und anschließend vermessen. Die Abbildung 32 stellt die Abhängigkeit des gemessenen durchschnittlichen Partikeldurchmessers (Z-Average) von der Zentrifugierdauer dar.

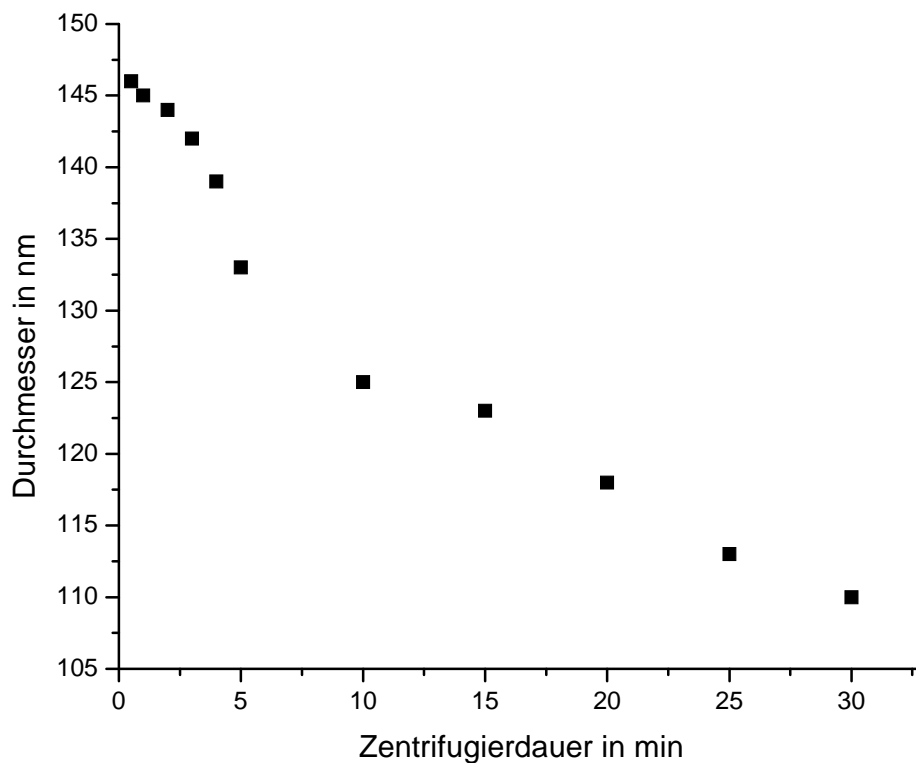


Abb. 32: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Zentrifugierdauer

Das Experiment zeigt, dass die Erhöhung der Zentrifugierdauer eine Verkleinerung des durchschnittlichen Partikeldurchmessers (Z-Average) zur Folge hat. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) liegt bei 147 nm nach einer Zentrifugierdauer von 30 Sekunden. Nach einer Zentrifugierdauer von 30 Minuten beträgt der Z-Average nur noch 110 nm. Der annähernd lineare Verlauf der Messwerte spricht für eine kontinuierliche Verarmung der Suspension an großen Partikeln.

### 5.3 Optimierte Präparationsmethode zur Probenaufbereitung von CuZn-Hydroxykarbonaten für die Dynamische Lichtstreuung

Mit den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen Präparationsparameter den durchschnittlichen Partikeldurchmesser (Z-Average) der sprühgetrockneten CuZnAl-Hydroxykarbonaten ähnlich wie bei den aus der Mutterlauge aufgearbeiteten CuZn-Hydroxykarbonaten beeinflussen. Aus diesem Grund wird eine Probenaufbereitung nach der im Kapitel 4.3.1 beschriebenen Methode empfohlen.

### 5.4 Prüfung der Probenstabilität

Für die Untersuchung der Probenstabilität wurde eine Langzeitmessung über sechseinhalb Stunden durchgeführt. Dabei erfolgten die ersten zehn Messungen in einem Abstand von fünf Minuten, die nächsten zehn Messungen in einem Abstand von zehn Minuten und die letzten zehn Messungen in einem Abstand von fünfundzwanzig Minuten.

Für dieses Experiment wurde die Beispiel-Probe nach der in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Präparationsmethode aufbereitet.

In der Abbildung 33 ist der gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) schwankt um 5 nm über die gesamte Messzeit. Die Untersuchung zeigt, dass die hergestellte Probe auch über eine längere Zeit hinreichend stabil ist.

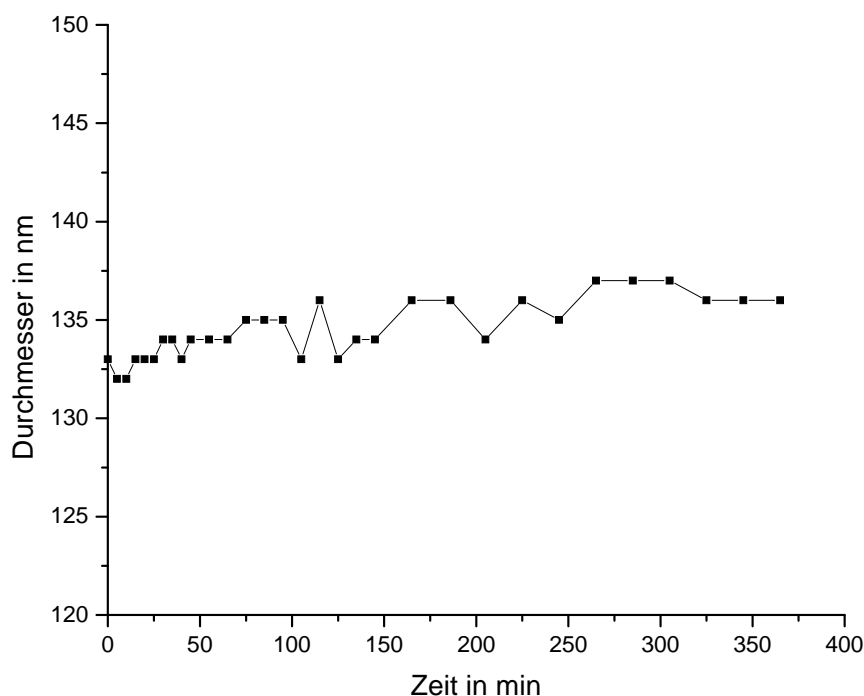


Abb. 33: Stabilitätsmessung: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Zeit

## **5.5 Rasterelektronenmikroskopaufnahme vor und nach der Proben- aufbereitung**

Für die Bestimmung der Partikelform von CuZnAl-Hydroxykarbonaten und die Überprüfung der Primärteilchen nach der Behandlung wurden die sprühgetrockneten Proben analog zu den binären Proben Kapitel 4.5 mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Die Abbildung 34 zeigt die mit dynamischer Lichtstreuung ermittelte Partikelgrößenverteilung der nach der vorgestellten Methode behandelten CuZnAl-Beispielprobe und die Abbildung 35 die dazugehörige normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion ( $g_2(\tau) - 1$ ). Der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) liegt bei 134,5 nm.

In der Abbildung 36 sieht man eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der sprühgetrockneten Ausgangsprobe. Die Partikelform unterscheidet sich von der Form der binären CuZn-Hydroxykarbonate. Die Primärteilchen sind eher nadelförmig und haben eine Länge von 100 nm – 500 nm, eine Breite von 10 nm – 50 nm und eine Dicke von ~10 nm.

In der Abbildung 37 ist eine Aufnahme der präparierten Probe dargestellt. Ein Tropfen Suspension wurde aus der Küvette entnommen, auf einem geschliffenen Siliziumwafer eingetrocknet und mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. In der Aufnahme sind zumeist einzeln vorliegende Primärteilchen erkennbar. Die Abbildung 37 bestätigt die Annahme, dass sich die Primärpartikel in der präparierten Suspension frei bewegen und alle Agglomerate aufgetrennt bzw. aus der Suspension entfernt wurden. Die Partikelgrößenverteilung in der ersten und zweiten Aufnahme ist ähnlich. Dies gibt keinen Hinweis auf eine Zerstörung der Primärpartikel durch die Behandlung mit Ultraschall. Das Zentrifugieren hat ausschließlich die Agglomerate und nicht die größeren Primärpartikel aus der Suspension entfernt, was durch die Präsenz der großen Primärpartikel um 500 nm bestätigt wird.

Da die Teilchen nicht sphärisch sind, werden gemessene durchschnittliche Durchmesser (Z-Average) und die Größenverteilung als relative Information verwendet.

	Diam. (nm)	% Intensity
<b>Z-Average (d.nm):</b> 134,5	<b>Peak 1:</b> 157,7	100,0
<b>Pdl:</b> 0,144	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0
	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0

**Result quality : Good**

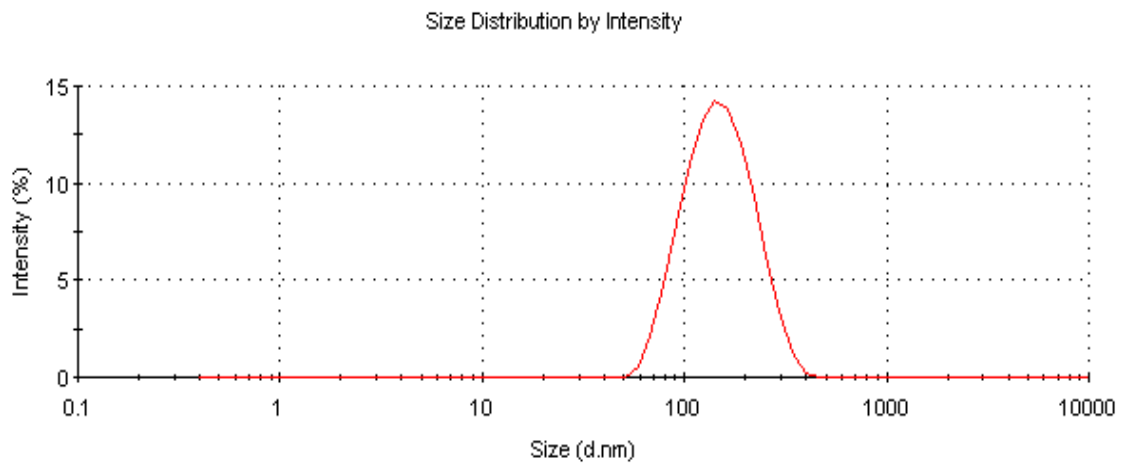


Abb. 34: Partikelgrößenverteilung von CuZnAl-Hydroxykarbonaten

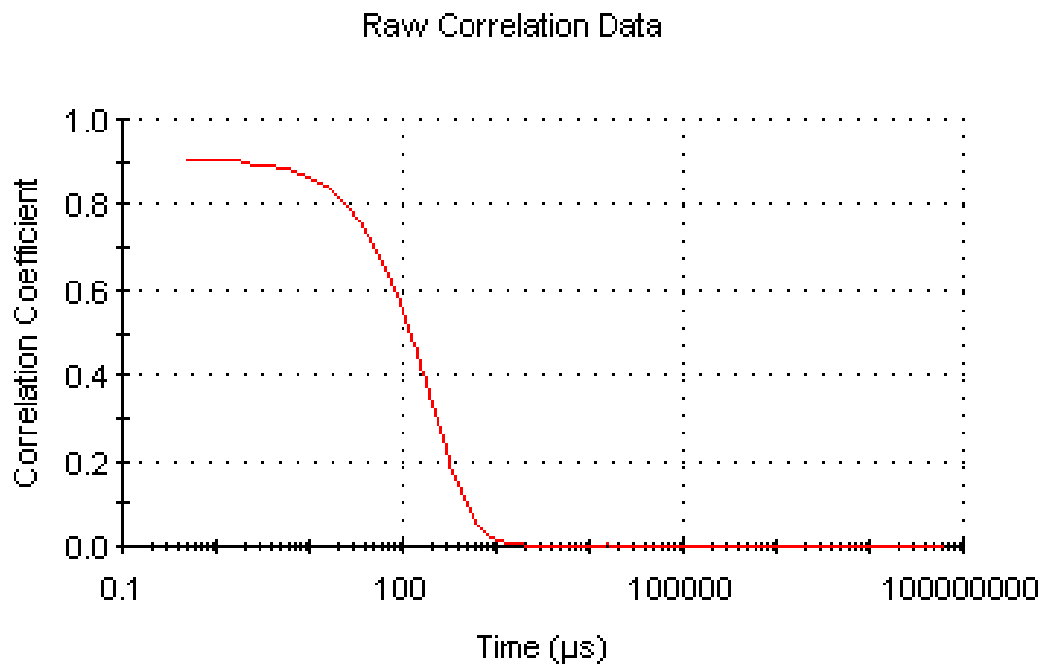


Abb. 35: normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion ( $g_2(\tau) - 1$ )  
(CuZnAl-Hydroxykarbonate)

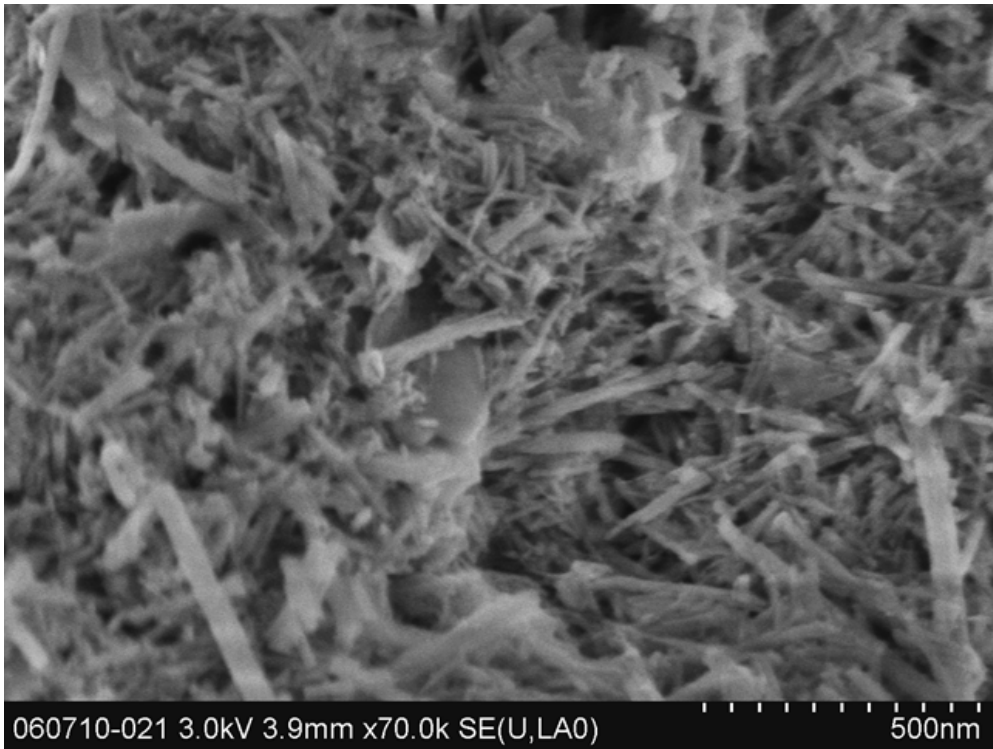


Abb. 36: CuZnAl-Hydroxykarbonate gewaschen und Sprühgetrocknet

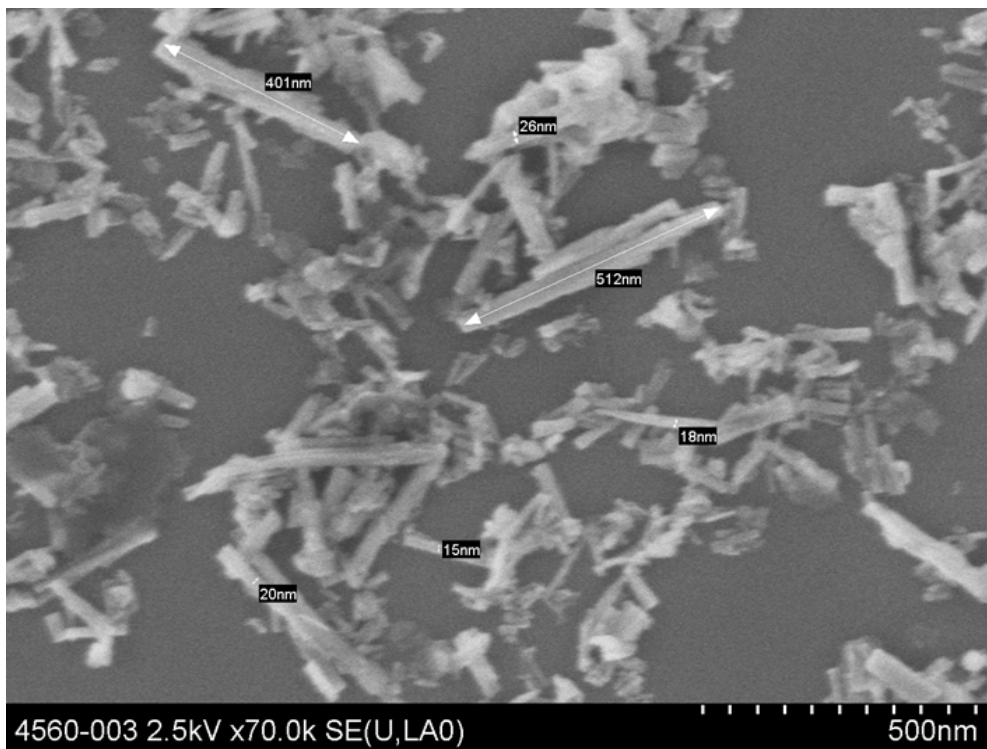


Abb. 37: CuZnAl-Hydroxykarbonate nach der Präparation

## 6. Diskussion und Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, zu untersuchen, ob die Dynamische Lichtstreuung als eine Charakterisierungsmethode zur Bestimmung des durchschnittlichen Partikeldurchmessers und der Partikelgrößenverteilung auf CuZn-Hydroxykarbonate anwendbar ist. Außerdem sollte eine schnelle Präparationsmethode zur Aufbereitung der aus der Mutterlauge entnommenen CuZn-Hydroxykarbonate für die Dynamische Lichtstreuung entwickelt werden. Eine weitere Aufgabenstellung dieser Arbeit bestand in der Untersuchung der sprühgetrockneten Proben mit der Dynamischen Lichtstreuung. Folgendes lässt sich als Ergebnis dieser Untersuchung festhalten:

Für die Vermessung des durchschnittlichen Radius und der Partikelgrößenverteilung bei sphärischen Teilchen eignet sich die Dynamische Lichtstreuung sehr gut. Die Photonenkorrelationsspektroskopie ist anderen Messmethoden zur Bestimmung der Partikelgröße bezüglich der Schnelligkeit der Messung und Einfachheit der Durchführung überlegen. Ein weiterer Vorteil der Messmethode besteht darin, dass man nasse Proben im „Originalzustand“ untersuchen kann. Bei allen anderen Messmethoden zur Partikelgrößenbestimmung, wie z.B. der Rasterelektronenmikroskopie, müssen die Proben für die Untersuchung getrocknet werden.

Die hier untersuchte Methode hat jedoch auch zwei Nachteile: Zum einen ist das Ergebnis stark abhängig von der richtigen Aufbereitung der Probe für die Messung, und zum anderen liefert die Photonenkorrelationsspektroskopie keine Aussagen über die Partikelform. Die Probenaufbereitung hat einen so großen Einfluss auf das Messergebnis, dass eine Vergleichbarkeit von zwei unterschiedlich präparierten Suspensionen nicht möglich ist. Um diese Unsicherheit zu minimieren wurde im Rahmen dieser Arbeit eine optimierte Präparationsvorschrift für CuZn-Hydroxykarbonate erarbeitet. Wird sie konsequent beachtet, stellt dies die Reproduzierbarkeit und maximale Vergleichbarkeit der erhaltenen Primärpartikelsuspensionen sicher. Außerdem ist die Kenntnis der Morphologie der Teilchen für eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Proben unabdingbar, da die Form der Partikel die Beweglichkeit stark beeinflusst. Vergleicht man z.B. die in dieser Arbeit vorgestellten Beispielproben für die binären CuZn-Hydroxykarbonate (Kap. 4.5, Abb. 26) mit den ternären CuZnAl-Hydroxykarbonaten (Kap. 5.5, Abb. 36), so stellt man anhand der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen fest, dass die Partikel einmal plättchenförmig (100 nm - 200 nm lang, 50 nm - 100 nm breit, und 10 nm - 20 nm dick) und einmal nadelförmig (100 nm - 500 nm lang, 10 nm - 50 nm breit, ~10 nm dick) sind. Für die CuZn-Hydroxykarbonate wurde ein durchschnittliche Partikel-

durchmesser (Z-Average) von 135,3 nm und für die CuZnAl-Hydroxykarbonate ein Z-Average von 134,5 nm bestimmt. Obwohl die Teilchen sich sowohl in der Form als auch in der Größe stark voneinander unterscheiden, wird ein ähnlicher Z-Average berechnet. Dieses Beispiel zeigt, dass eine Vergleichbarkeit des durchschnittlichen Partikeldurchmessers (Z-Average) zwischen Teilchen unterschiedlicher Form, trotz einheitlicher Präparationsmethode problematisch ist. Sollen zwei unterschiedliche Proben miteinander verglichen werden, so wird dringend empfohlen, zuvor die Proben mit einem Rasterelektronenmikroskop zu untersuchen, um eine Fehlinterpretation der Messwerte der Dynamischen Lichtstreuung zu vermeiden. Bei den nicht sphärischen Teilchen muss außerdem beachtet werden, dass der durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) und die Partikelgrößenverteilung nur eine relative Information liefern.

Trotz der genannten Nachteile ist die in dieser Arbeit vorgestellte Photonenkorrelationsspektroskopie eine geeignete sowie einfache und schnelle Methode zur Charakterisierung von CuZn-Hydroxykarbonaten. Verlässliche Tendenzen in der Änderung der Partikelgröße lassen sich unter den Voraussetzungen ermitteln, dass sich die Partikelmorphologie während des Experimentes nicht entscheidend ändert und die Probenaufbereitung bei allen Proben einheitlich erfolgt. So konnte die erarbeitete Methode zur Probenaufbereitung im Rahmen eines Alterungsexperimentes erfolgreich angewendet werden (Kap. 4.6). Es wurde festgestellt, dass es bei der Alterung der CuZn-Hydroxykarbonate zu einer sprunghaften Abnahme des durchschnittlichen Partikeldurchmessers (Z-Average) kommt. Man darf vermuten, dass die Partikelgröße der Vorläufersubstanzen, die mithilfe der Dynamischen Lichtstreuung bestimmt werden kann, einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat. Die Anwendung dieses Verfahrens kann dazu beitragen die Präparation von Cu/ZnOKatalysatoren zur Herstellung von Methanol besser zu verstehen und in Zukunft weiter zu optimieren.

## 7. Anhang

### 7.1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Automatischer Laborreaktor für kontrollierte Fällungsreaktionen	5
Abb. 2:	Schema der Katalysatorpräparation mit ausgewählten Präparationsparametern entsprechend den unterschiedlichen Herstellstufen, dargestellt sind: T: Temperatur, t: Zeit, v: Zugabegeschwindigkeit, pH: pH-Wert der Lösung, c: Konzentration, n: Anzahl der Waschschrirte, V: Volumen des Waschwassers, $\beta$ : Heizrate.	6
Abb. 3:	Schematisiertes Streulichtbild (ohne Darstellung der Maxima und Minima): Lichtstreuung an einem sphärischen Teilchen ( $d \ll \lambda$ )	7
Abb. 4:	Schematisiertes Streulichtbild: Lichtstreuung an einem sphärischen Teilchen ( $d \approx \lambda$ )	8
Abb. 5:	Partikel in einer Flüssigkeit (Brownsche Molekularbewegung)	9
Abb. 6:	Vergleich der zeitabhängigen Schwankungen der Streulichtintensität $I(t)$ um den Mittelwert $\bar{I}$ und die daraus berechneten Korrelationsfunktionen $g(\tau)$ zwischen unterschiedlich großen Teilchen bei gleicher Verzögerungszeit $\tau$	13
Abb. 7:	Schematische halblogarithmische Darstellung der Korrelationsfunktion $g(\tau)$ und der zugrunde liegenden Meßpunkte $^{\circ}$ der Autokorrelationsfunktion einer monodispersen und einer bimodalen Verteilung	16
Abb. 8:	Strahlengang des Zetasizer ZS	18
Abb. 9:	Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) von Partikelgrößenstandard ( $62 \pm 3$ ) nm bei verschiedenen Konzentrationen. Die grünen Linien zeigen die von Hersteller angegebene Partikelgrößenverteilung	19
Abb. 10:	Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) von Partikelgrößenstandard ( $182 \pm 4$ ) nm bei verschiedenen Konzentrationen. Die grünen Linien zeigen die von Hersteller angegebene Partikelgrößenverteilung.	19
Abb. 11:	Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung von der Suspension aus zwei Partikelgrößenstandards ( $62 \pm 3$ ) nm und ( $182 \pm 4$ ) nm bei einer Konzentration von 1 % (General Purpose Mode)	21
Abb. 12:	Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung von der Suspension aus zwei Partikelgrößenstandards ( $62 \pm 3$ ) nm und ( $182 \pm 4$ ) nm bei einer Konzentration von 1% (Multiple Narrow Mode)	22
Abb. 13:	Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung von der Suspension aus zwei Partikelgrößenstandards ( $62 \pm 3$ ) nm und ( $182 \pm 4$ ) nm bei einer Konzentration von 0,1 % (Multiple Narrow Mode)	23
Abb. 14:	Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung (Partikelgrößenstandard ( $62 \pm 3$ ) nm)	26
Abb. 15:	normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion ( $g_2(\tau) - 1$ ) (Suspension aus Partikelgrößenstandard ( $62 \pm 3$ ) nm)	26
Abb. 16:	Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung (CuZn-Hydroxykarbonate)	26



Abb. 17: normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion ( $g_2(\tau) - 1$ ) (Suspension aus CuZn-Hydroxykarbonaten)	27
Abb. 18: Aufbau zum Waschen des Fällungsprodukts	27
Abb. 19: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Ultraschalleistung	29
Abb. 20: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit der Ultraschalldauer	30
Abb. 21: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Zentrifugierdauer	31
Abb. 22: Entnahmepunkte aus dem Zentrifugenglas	32
Abb. 23: Stabilitätsmessung: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Zeit	35
Abb. 24: Partikelgrößenverteilung von CuZn-Hydroxykarbonaten	38
Abb. 25: normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion ( $g_2(\tau) - 1$ ) (CuZn-Hydroxykarbonate)	38
Abb. 26: CuZn-Hydroxykarbonate gewaschen und getrocknet	39
Abb. 27: CuZn-Hydroxykarbonate nach der Präparation	39
Abb. 28: Filterkuchen vor und nach dem Farbumschlag	40
Abb. 29: Verlauf der ausgewählten Parameter während Fällung und Alterung	41
Abb. 30: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Ultraschalleistung	44
Abb. 31: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Ultraschalldauer	45
Abb. 32: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Zentrifugierdauer	46
Abb. 33: Stabilitätsmessung: Gemessene durchschnittliche Partikeldurchmesser (Z-Average) in Abhängigkeit von der Zeit	47
Abb. 34: Partikelgrößenverteilung von CuZn-Hydroxykarbonaten	49
Abb. 35: normierte Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion ( $g_2(\tau) - 1$ ) (CuZnAl-Hydroxykarbonate)	49
Abb. 36: CuZnAl-Hydroxykarbonate gewaschen und Sprühgetrocknet	50
Abb. 37: CuZnAl-Hydroxykarbonate nach der Präparation	50