Entwicklung und Erprobung neuer Instrumente zur Bildung von Verwertungs- und Transfernetzwerken innerhalb der Leibniz-Gemeinschaft

Entwicklung eines mikroverfahrenstechnischen Prozesses zur kontinuierlichen, reproduzierbaren und maßgeschneiderten Herstellung von Nanomaterialien katalytisch aktiver Edelmetalle

Förderkennzeichen:	**01 SF 0714**
Laufzeit:	**01.11.2007 - 31.12.2008**
Berichtszeitraum:	**01.11.2007 – 31.12.2008**

Abschlussbericht

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

Direktor: Prof. Dr. M. Beller

Projektleiter: Dr. N. Steinfeldt

Prof. Dr. M. Beller

26.06.2009 N. Steinfeldt

Dr. N. Steinfeldt

1 Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Die Aufgabe im Rahmen dieses Projektes war die Entwicklung und Erprobung von Instrumenten zur Bildung von Verwertungs- und Transfernetzwerken innerhalb der Leibnizgemeinschaft am Beispiel der Entwicklung eines mikroverfahrenstechnischen Prozesses zur kontinuierlichen, reproduzierbaren und gezielten Herstellung von Nanomaterialien katalytisch aktiver Edelmetalle.

1.2 Voraussetzungen

Das LIKAT verfügt über umfangreiche Erfahrungen in der bilateralen Zusammenarbeit mit Industrieunternehmen sowie in der Bearbeitung von öffentlich geförderten Projekten. Die Mitarbeiter der Themengruppe Mikroverfahrenstechnik waren dabei an 6 Verbundvorhaben auf dem Gebiet der chemischen Mikroreaktionstechnik beteiligt. Dabei stand in vielen Fällen der Transfer von Ergebnissen in die Praxis im Vordergrund.

Weiterhin verfügt das LIKAT über fundierte Kenntnisse und Erfahrungen auf dem Gebiet der Mikroreaktionstechnik. Ein Vorteil mikrostrukturierter Bauteile ist, dass in diesen die Reaktionsbedingungen wie z.B. Temperatur, Druck, Konzentration lokal exakt eingestellt werden können. Dadurch sollte es möglich sein, nanoskalige Aktivkomponenten mit definierten Eigenschaften (z.B. Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung) in einem kontinuierlichen Prozess herzustellen. Die Mikrostrukturen können außerdem dazu eingesetzt werden den Einfluss einzelner Reaktionsbedingungen auf diese Eigenschaften gezielt zu untersuchen. Solche Untersuchungen liegen bisher nur vereinzelt vor.

In den letzten Jahren erschienen in führenden wissenschaftlichen Zeitschriften immer mehr Arbeiten, die zeigten, dass mit maßgeschneiderten nanoskaligen Aktivkomponenten in katalytischen Reaktionen bessere Zielproduktselektivitäten erhalten bzw. neue Reaktionswege beschritten werden können. Es besteht ein dringendes Bedürfnis, die bisher bekannten Prozesse zur Herstellung nanoskaliger Materialien zur verbessern, kontinuierlich zu gestalten und in größerem Maßstab zu realisieren.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Es war geplant, mit Voruntersuchungen zur Herstellung von Pt-Nanopartikeln in Mikrostrukturen zu beginnen. Anschließend sollten systematische Untersuchungen zum Einfluss einzelner Reaktionsparameter auf die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung der in den Mikrostrukturen gebildeten Nanopartikel durchgeführt werden. Auf Grundlage der Ergebnisse dieser Untersuchungen sollte ein Prozess entwickelt werden, mit dem die Nanopartikel gezielt und kontinuierlich hergestellt werden können. Weiterhin war eine Methode zu etablieren, die es gestattet, die Nanopartikel bereits in Lösung hinsichtlich Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung zu charakterisieren. Die Arbeiten wurden entsprechend der Planung durchgeführt.

Daneben wurden die erzielten Ergebnisse genutzt, um potentielle Netzwerkpartner zu informieren und für weitere Zusammenarbeiten zu gewinnen.

1.4 Wissenschaftlich technischer Stand bei Vorhabensbeginn

Der wissenschaftlich technische Stand bei Vorhabensbeginn ist ausführlich im Projektantrag dargestellt. Der Vorteile der Mikroverfahrenstechnik bei der Herstellung von Nanopartikeln wurden in mehreren Arbeiten aufgezeigt. Ein kontinuierlicher Prozess zur gezielten Herstellung von Pt-Nanopartikeln wurde nicht beschrieben.

Die mit der Thematik in Verbindung stehende Literatur während des Projektzeitraumes wurde mittels der Software „Sci-Finder“ verfolgt.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projekt ist eingebettet in das Dachvorhaben „Entwicklung und Erprobung neuer Instrumente zur Bildung von Verwertungs- und Transfernetzwerken innerhalb der Leibnizgemeinschaft“. Die für die Zusammenstellung und Verarbeitung der einzelnen Ergebnisse zuständige Stelle wird bei der Erstellung eines entsprechenden Leitfadens unterstützt. Eine thematische Zusammenarbeit wurde mit dem Forschungszentrum Rossendorf (Dr. Pollmann, Dr. Raff) auf dem Gebiet der Herstellung von Nanomaterialien begonnen.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Erzielte Ergebnisse

2.1.1 Netzwerkbildung

Im Rahmen dieses BMBF-Projektes „Entwicklung und Erprobung...“ wurde mit dem Leibniz-Institut Forschungszentrum Rossendorf (Dr. Pollmann, Dr. Raff) eine Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Charakterisierung der in einer Proteinmatrix erzeugten Edelmetallnanopartikel sowie deren katalytischer Austestung begonnen. Dabei wurde gefunden, dass die katalytischen Ergebnisse der Pt/Protein-Nanopartikel bei einer assymetrischen Hydrierung sich von den katalytischen Ergebnissen, die mit einem Pt/Al_2O_3-Katalysator erhalten wurden, unterscheiden. Der Grund dafür ist bisher noch nicht geklärt. Diese Arbeiten werden auch nach Projektende weitergeführt und sollen in einer gemeinsamen Publikation beider Einrichtungen münden. Weiterhin ist geplant, die mit Hilfe von Biopolymeren erzeugten Edelmetall- bzw. Metallnanopartikel neben der untersuchten Hydrierung für weitere Reaktionen auszutesten. Aufbauend auf den erzielten Ergebnissen und den persönlichen Kontakten wurde in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Rossendorf sowie weiteren Partnern ein Projektantrag für ein Verbundprojekt bei der BMBF-Ausschreibung Nano-Future eingereicht, dass sich mit dem Abbau von Arzneimitteln unter Verwendung von Biokompositen beschäftigt. Dieser Antrag wurde in der Zwischenzeit vom BMBF als förderungswürdig eingestuft.

Während der Projektlaufzeit wurden Kontakte mit dem Leibniz-Institut für Neue Materialien (INM, Saarbrücken) aufgenommen, die zu gegenseitigen Institutsbesuchen der entsprechenden Mitarbeiter führten. Beim Besuch der INM–Mitarbeiter in Berlin wurden seitens des LIKAT Projektergebnisse sowie die am LIKAT vorhandene mikroverfahrenstechnische Ausrüstung vorgestellt. Darauf aufbauend wurde Anfang des Jahres 2009 ein Kooperationsvertrag zwischen beiden Leibnizinstituten auf dem Gebiet der definier-

ten Herstellung von anorganischen Materialien unter Verwendung von Mikrostrukturen abgeschlossen.

Während der Jahrestreffens Reaktionstechnik (Würzburg, 2008) kam es zu einer fachlichen Diskussion mit einem Doktoranden vom Institut für elektrische Energiesysteme der TU Darmstadt, der sich mit der Herstellung und Untersuchung von Pt-Katalysatoren für Brennstoffzellen beschäftigt. Es wurde vereinbart, dass einige Proben der mittels Mikrostrukturen hergestellte Pt-Nanopartikel auf Kohlenstoffnanoröhren abgeschieden werden und hinsichtlich ihrer Eignung für die Brennstoffzelle in Darmstadt getestet werden. Erste Tests wurden bereits durchgeführt.

Mit der BAM wurde bereits im Rahmen dieses Projekts auf dem Gebiet der Auswertung der Röntgenkleinwinkelstreukurven zusammengearbeitet. Die BAM beschäftigt sich außerdem mit der Herstellung von Referenzmaterialien. In diesem Zusammenhang wird seitens der BAM auch der Einsatz von Mikrostrukturen zur Herstellung solcher Materialien diskutiert. Die BAM könnte sich vorstellen, die im LIKAT gesammelten Erfahrungen zur Herstellung von Nanomaterialien in Mikrostrukturen in Prozesse zur gezielten Herstellung von Referenzmaterialien im Rahmen einer Kooperation einfließen zu lassen.

Die gewonnenen Erkenntnisse sollen außerdem im Rahmen des Paktes für Forschung innerhalb der Leibniz-Gemeinschaft zur gezielten Herstellung von Rhodiumnanopartikel genutzt werden, die als Katalysatoren für die asymmetrische Hydrierung von aromatischen Verbindungen eingesetzt werden.

2.1.2 Kontinuierliche, reproduzierbare Herstellung von Pt-Nanopartikel unter Verwendung von Mikrostrukturen

Pt-Nanopartikel mit einer Größe zwischen 0,5 und 7 nm sind für eine Reihe von katalytischen Anwendungen interessant. So werden Pt-Nanopartikel z.B. in Brennstoffzellen und als katalytisch aktive Komponente zur Herstellung von Feinchemikalien insbesondere bei Hydrierungen eingesetzt. Ihre katalytischen Eigenschaften hängen dabei stark von der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung ab. Bisher existiert keine kommerziell verfügbare Methode, mit der Pt-Nanopartikel und ganz allgemein, edelmetallhaltige Nanopartikel kontinuierlich mit einstellbarer Partikelgröße und enger Partikelgröße reproduzierbar hergestellt werden können.

Im Rahmen dieses Projektes wurden Pt-Nanopartikel mittels eines Polyolprozesses unter Verwendung von mikrostrukturierten Bauteilen in kontinuierlicher Betriebsweise hergestellt. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sollten sich auf die Herstellung anderer Edelmetallnanopartikel übertragen lassen. Für die Herstellung der Pt-Nanopartikel wurden sowohl eine Mischer/Verweilerkombinationen als auch separate Mischer und Verweiler eingesetzt. Die eingesetzten Mikrostrukturen zeigt Abb. 1.

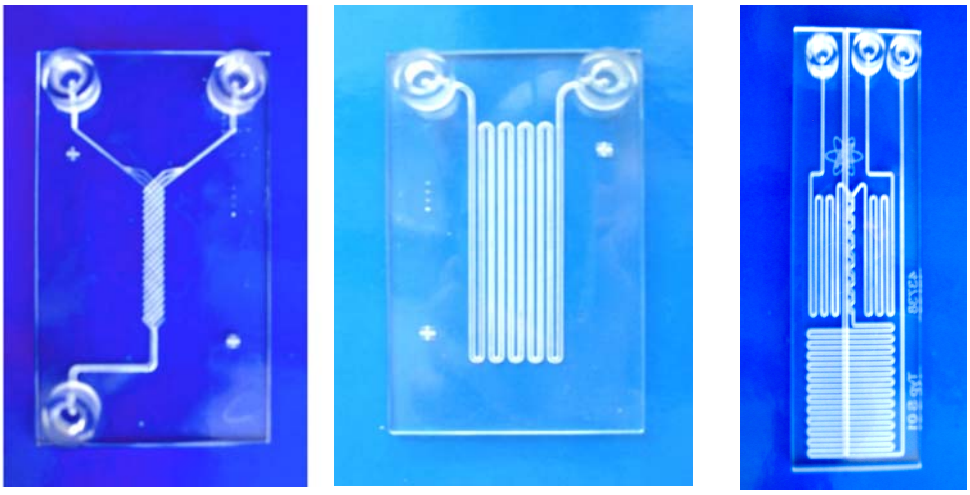

Abb. 1 Zur Herstellung von Pt-Nanopartikel eingesetzte mikrostrukturierte Bauteile; links – X-Mischer, mitte – Mikroverweiler, rechts – Mischer/Verweilerkombination (Hersteller: Little Things Factory GmbH, Ilmenau).

Da bisher nur vereinzelt Ergebnisse zum Einfluss einzelner Reaktionsbedingungen auf die Bildung von Pt-Nanopartikel mittels Ethylenglykol vorlagen, wurde als erstes der Einfluss der Temperatur und des NaOH/Pt-Verhältnisses auf die Nanopartikelbildung in einer Mikrostruktur untersucht. Abb. 2. zeigt ein Fließbild der verwendeten Anlage. Der gewählte Aufbau erlaubte es, den Einfluss einzelner Parameter [z.B. der Temperatur, der Zusammensetzung (Pt-Salz, NaOH, Ethylenglykol, Stabilisator)] auf die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung gezielt zu untersuchen.

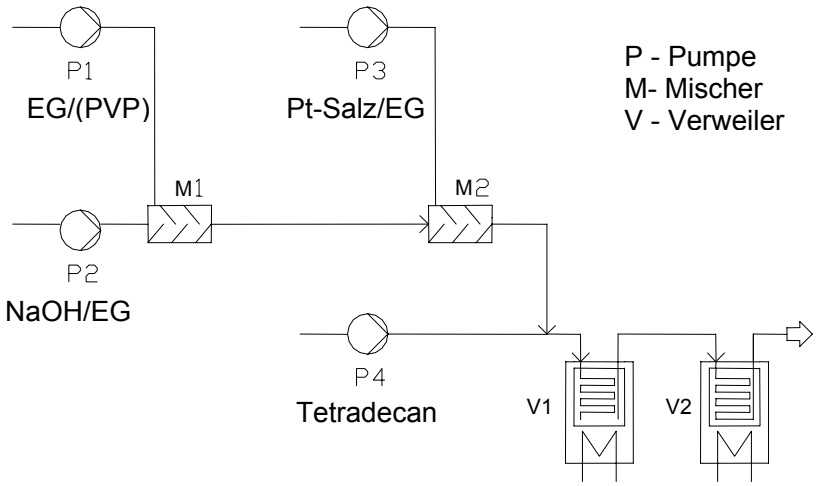

Abb. 2 Fließbild der Anlage zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionsbedingungen (NaOH/Pt-Verhältnis, Temperatur) auf die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung der Pt-Nanopartikel.

Dabei wird im ersten Mikromischer eine Ethylenglykollösung (EG) mit einer NaOH/Ethylenglykollösung gemischt. Mittels eines zweiten Mikromischers wird die aus dem ersten Mikromischer austretende Lösung mit dem in Ethylenglykol gelösten Pt-Salz ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) vermischt. Die drei Ausgangslösungen werden mit den Pumpen P1 bis P3 dahingehend gefördert, dass die aus dem Mikromischer M2 austretende Lösung das gewünschte NaOH zu Pt-Verhältnis besitzt. Außerdem wird die Flussrate der einzelnen Pumpen dahingehend abgestimmt, dass die Verweilzeit der Lösung im Mikroverweiler

V1 für unterschiedliche Experimente vergleichbar ist. Der Mikroverweiler V1 befindet sich in einem Ölbad. Die Temperatur des Ölbades lässt sich zwischen 90 und 180°C stufenlos einstellen. Die Versuche in den Mikrostrukturen wurden sowohl mit als auch ohne Zugabe eines Stabilisators durchgeführt. Als Stabilisator wurde Poly-N-Vinylpyrrolidon (PVP) verwendet. Die Pumpe P4 diente dazu, in ausgewählten Experimenten mit Hilfe von Tetradecan die aus dem Mikromischer M2 austretende Lösung vor Eintritt in den mikostrukturierten Verweiler V1 in kleine Flüssigkeitssegmente aufzuteilen. Im Mikroverweiler V2 wird die die Nanopartikel enthaltende Lösung schnell auf 25°C abgekühlt. Für die meisten Experimente wurde eine konstante Pt-Konzentration von $5{,}4 \cdot 10^{-3}$ mol/L verwendet und die mittlere Verweilzeit der Lösung im Mikroreaktionskanal des Mikroverweilers betrug 1,25 min.

Die Charakterisierung von Nanopartikeln hinsichtlich ihrer Größe und Partikelgrößenverteilung im Bereich zwischen 1 und 10 nm wird in der Literatur überwiegend mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nach deren Abscheidung auf ein Netz durchgeführt. Die Anwendung dieser Methode ist verhältnismäßig aufwendig und würde es nicht gestatten, die hier anfallende große Anzahl von Proben auszuwerten. Deshalb wurden die in den Mikrostrukturen gebildeten Pt-Nanopartikel direkt in der Lösung mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) charakterisiert. Das dazu notwendige Gerät wurde im Rahmen des vorliegenden Projektes angeschafft (SAXSess, Anton Paar, Graz, Österreich). Durch Anpassung der mit dem SAXSess gemessenen Streukurven an bestimmte Modelle mit Hilfe geeigneter Software[1] (z.B. PCG Software 2.02.05 (Universität Graz), dass die Indirekte Fourier Transformation (IFT) nutzt; Software package vom NIST[2] in Verbindung mit dem kommerziellen Programm IGOR) können mittels SAXS Aussagen über die Partikelgröße und die Partikelgröße der in Lösung gebildeten Pt-Nanopartikel erhalten werden. Diese Information kann jedoch sowohl durch interpartikulare Wechselwirkungen als auch durch Wechselwirkungen der Partikel mit der umgebenden Matrix überlagert werden. Deshalb wurden ausgewählte, mittels SAXS bestimmte Partikelgrößen bzw. Größenverteilungen mit Ergebnissen aus bildgebenden Verfahren (TEM, SEM) verglichen. Die Verwendung der Röntgenkleinwinkelstreuung erlaubt es außerdem, die in den Lösungen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ablaufenden Wachstumsprozesse zeitlich zu verfolgen.

Die für unterschiedliche NaOH/Pt-Verhältnisse in den Mikrostrukturen erhaltenen Streukurven der Pt-Nanopartikel sind in Abb.3 dargestellt. Abb. 4 zeigt die durch Anpassung an die experimentellen Streukurven mittels der IFT-Methode unter Annahme einer kugelförmigen Partiekform erhaltenen volumengewichteten Partikelradienverteilungen.

[1] Zur Berechnung der Partikelgrößenverteilung muss eine bestimmte Partikelform vorgegeben werden
[2] S. R. Kline, J. Appl. Crystallogr. 2006, 39, 895-900.

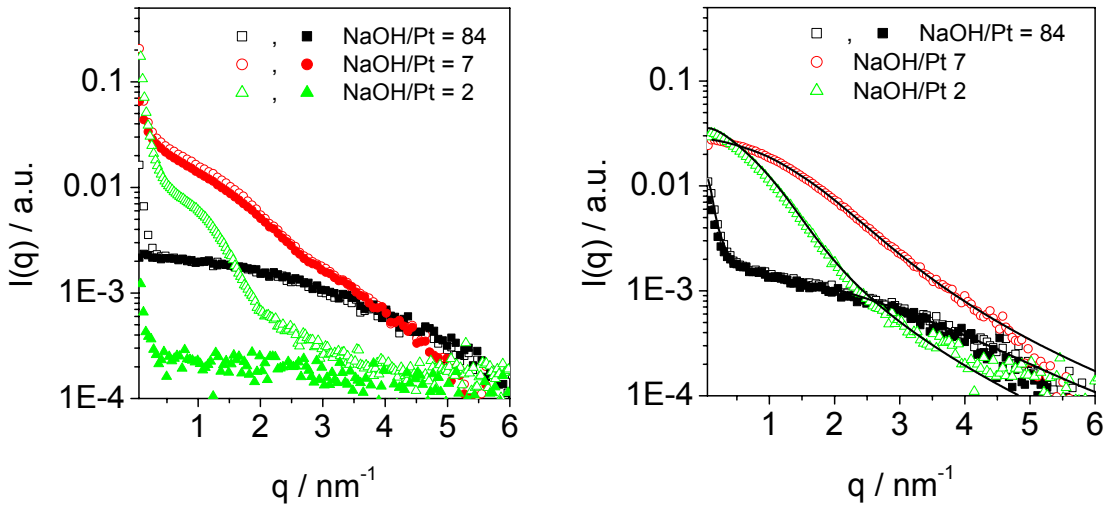

Abb. 3 Verschmierte Streukurven der in einer Mikrostruktur hergestellten Pt-Nanopartikel für unterschiedliche molare NaOH/Pt-Eingangsverhältnisse mit (links) und ohne PVP (rechts); offene Symbole – Lösung ungefiltert, geschlossene Symbole – Lösung gefiltert; durchgezogenene Linie – Anpassung mittels IFT (c[Pt] = $5{,}4 \cdot 10^{-3}$ mol/L, T = 140°C, Q = 0,4 mL/min).

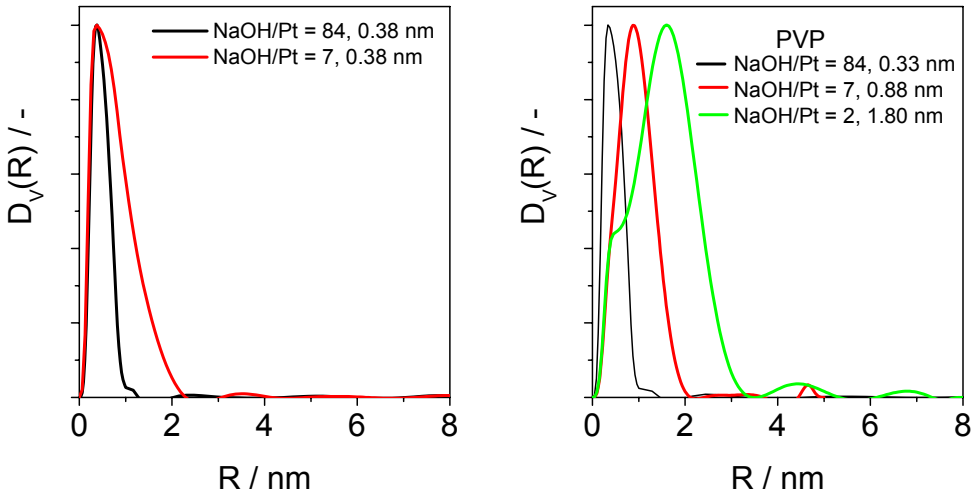

Abb. 4 Volumengewichte Verteilung der Partikelradien erhalten aus der Anpassung der Streukurven aus Abb. 3 mittels der IFT-Methode (Wert nach dem NaOH/Verhältnis zeigt Maximumwert der Partikelradienverteilung).

Für ein NaOH/Pt-Verhältnis von 84 wurden in Abhängigkeit von der Temperatur Pt-Nanopartikel, bei denen das Maximum der volumengewichteten Partikelradienverteilungsfunktion zwischen 0,3 und 0,7 nm lag, erhalten. Bei dem hohen Überschuss an NaOH im Vergleich zum Pt findet die Pt-Nanopartikelbildung im Mikroreaktionskanal vollständig unter alkalischen Bedingungen statt. Die Lage des Maximums der Partikelradienverteilung verschob sich bei diesem NaOH/Pt-Eingangsverhältnis mit steigender Temperatur nur geringfügig zu höheren Werten (0,4 nm bei 140°C, 0,8 nm bei 180°C). Mit steigender Temperatur nimmt jedoch die Tendenz zur Bildung von Aggregaten bzw. größeren Partikeln deutlich zu. Diese sollten hauptsächlich durch Zusammenlagerung der gebildeten Primärpartikel entstehen. Wird bei der Herstellung der Nanopartikel kein

Stabilisator (PVP) eingesetzt, so lassen sich die gebildeten Aggregate bzw. größeren Partikel durch Verwendung eines Filters mit einer Porengröße > 200 nm nahezu vollständig aus der Lösung entfernen (siehe Abb. 3). Bei Anwesenheit des Stabilisators ist dies nicht der Fall. Hier sind trotz Filterung der Lösung neben den kleinen Primärpartikeln noch größere Strukturen in der Lösung enthalten, wie sich aus dem starken Anstieg der Intensität bei kleinen q-Werten ($q<0{,}5\ nm^{-1}$) schlussfolgern lässt. Dies deutet darauf hin, dass durch die Wechselwirkung der Nanopartikeloberfläche mit den Stabilisatormolekülen die Bildung von Pt-Partikeln mit einem Durchmesser > 200 nm verhindert wird. Die Bildung größerer Partikel und/oder von Aggregaten in den Mikrostrukturen bei Abwesenheit eines Stabilisators kann auch durch eine Optimierung der Herstellungsbedingungen zurückgedrängt bzw. minimiert werden. Die in stark alkalischen Lösungen entstehenden Pt-Nanopartikel sind bei Raumtemperatur sehr stabil und verändern sich über einen Zeitraum von mehreren Wochen nicht mehr. Abb. 5 zeigt die TEM-Aufnahme von Pt-Nanopartikeln die bei 140°C in der Mikrostruktur hergestellt wurden und die mittels TEM bestimmte Partikelgrößenverteilung. Es ist zu erkennen, dass die mit beiden Methoden bestimmten Partikelgrößenverteilungen gut übereinstimmen.

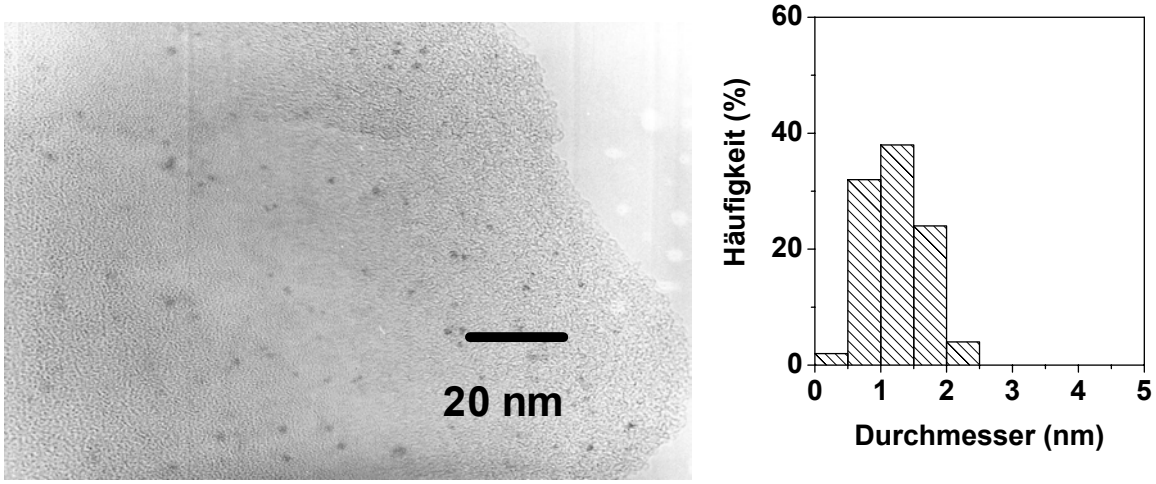

Abb. 5 TEM-Aufnahme der im Mikroverweiler hergestellten Pt-Nanopartikel (links) und die entsprechende Partikelgrößenverteilung (NaOH/Pt = 84, c[Pt] = $5{,}4\cdot10^{-3}$ mol/L, T = 140°C, Q = 0,4 mL/min).

Eine Verringerung des NaOH/Pt-Verhältnisses am Verweilereingang V1 auf einen Wert von 7 führt dazu, dass der pH-Wert der Reaktionslösung nach Austritt aus dem Mikroreaktionskanal im sauren Bereich liegt. Dass bedeutet, dass unter diesen Bedingungen die zur Partikelbildung führenden Prozesse im Mikroreaktionskanal sowohl unter basischen als auch unter sauren Bedingungen ablaufen. Die aus den Streukurven ermittelten Partikelradienverteilungen zeigen eine deutliche Verbreiterung gegenüber dem NaOH/Pt-Eingangsverhältnis von 84 (siehe Abb. 4). Die Zugabe von PVP führt hier dazu, dass keine Aggregate bzw. größeren Partikel gebildet werden. Eine TEM-Aufnahme der unter diesen Bedingungen entstandenen Pt-Nanopartikel bzw. die daraus ermittelte Verteilung der Partikeldurchmesser zeigt Abb. 6. Es ist zu erkennen, dass hier kleinere Partikel, wie sie bereits für das NaOH/Pt-Verhältnis von 84 erhalten wurden, zusammen mit deutlich größeren Partikel vorliegen, was zu einer breiteren, unsymmetrischen Partikelgrößenverteilung führt. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Streukurven lassen sich auch unter Annahme einer logarithmischen Normalverteilung der Partikelradien beschreiben.

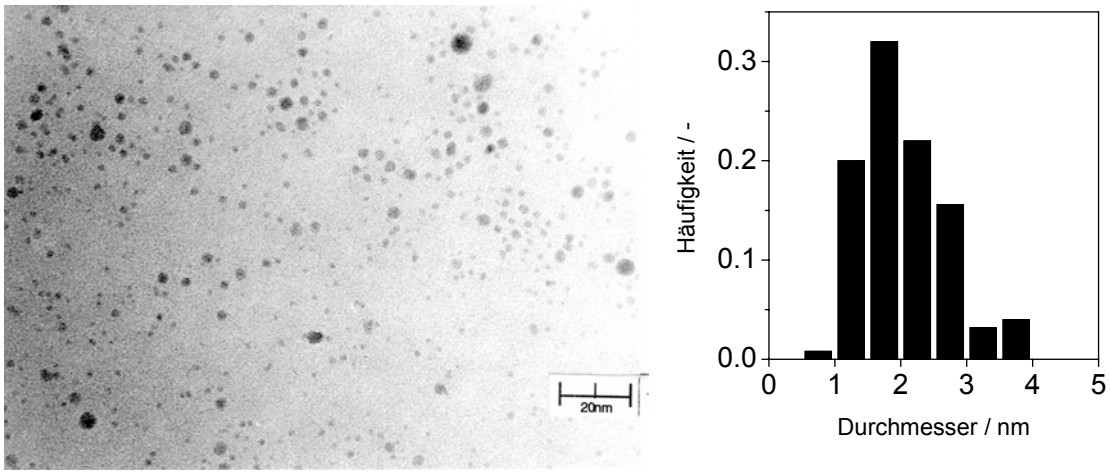

Abb. 6 TEM-Aufnahme der im Mikroverweiler hergestellten Pt-Nanopartikel (links) und die entsprechende Partikelgrößenverteilung (NaOH/Pt = 7, PVP/Pt= 4,8, c[Pt] = 5,4·10^{-3} mol/L, T = 170°C, Q = 0,4 mL/min).

Verläuft die Partikelbildung vollständig unter sauren Bedingungen (NaOH/Pt-Eingangsverhältnis = 2) ab, so erhöht sich das Maximum der Partikelradienverteilung deutlich (siehe Abb. 4). Die unter diesen Bedingungen bei Abwesenheit des Stabillsators erhaltenen Streukurven lassen sich mit den verwendeten Modellen nicht mehr beschreiben. Da die Lösung nach Filtration fast keine Streuung mehr zeigt, kann angenommen werden, dass hier überwiegend große Partikel gebildet werden. Ist jedoch PVP in der Eingangslösung vorhanden, werden wiederum keine größeren Partikel oder Aggregate gebildet. Das Maximum der volumengewichteten Partikelradienverteilung liegt bei 1,8 nm, was zeigt, dass unter sauren Bedingungen in der Mikrostruktur deutlich größere Pt-Nanopartikel als unter basischen Bedingungen erhalten werden. Mit Zunahme des Partikelradiusses erhöht sich jedoch auch die Weite der Partikelgrößenverteilung.

Weiterhin wurden in-situ Versuche durchgeführt, bei dem das Wachstum der Partikel für unterschiedliche NaOH/Pt-Verhältnisse zeitlich verfolgt wurde. Die Versuche wurden in der Probenzelle des SAXSess bei einer Temperatur von 90°C durchgeführt. Im Wesentlichen bestätigen diese in-situ Versuche die Ergebnisse, die in den Mikrostrukturen erhalten wurden. Bei hohen NaOH/Pt-Verhältnissen (unter alkalischen Bedingungen) werden überwiegend Pt-Nanopartikel mit einem Durchmesser zwischen 1 und 2 nm und unter sauren Bedingungen (NaOH/Pt = 2) Partikel mit einem Durchmesser zwischen 2 bis 6 nm erhalten. Jedoch werden in der sauren Lösung die von den Pt-Nanopartikel herrührenden Streukurven zu einem deutlich späteren Zeitpunkt (ca. 4 h nach Reaktionsbeginn) beobachtet, als unter basischen Bedingungen (ca. 30 min). Dies deutet darauf hin, dass insbesondere die Keimbildung im sauren Bereich stark von der Temperatur abhängt, da bei 140°C in der Mikrostruktur unter sauren Bedingungen die Pt-Nanopartikel innerhalb von 1,25 min gebildet werden. Sind die Partikel unter sauren Bedingungen jedoch erst einmal gebildet, so wachsen sie deutlich schneller als unter alkalischen Bedingungen.

Ausgehend von den beschriebenen Resultaten wurden weitere Versuche mit dem Ziel durchgeführt, die unter alkalischen Bedingungen entstehenden kleinen Pt-Nanopartikel, die eine enge Größenverteilung besitzen, als Seeds für die Herstellung größerer Pt-Partikel in einem kontinuierlichen Prozess zu nutzen. Für erste Untersuchungen wurden separat bei einem NaOH/Pt-Verhältnis von 84 hergestellten Seeds in einem Mikromischer mit einer HCl/Ethylenglykollösung gemischt und anschließend durch einen Verweiler bei 140°C geleitet. Die Streukurve der am Ausgang des Verweilers entstandenen Pt-Nanopartikel und die aus der Simulation erhaltene Verteilung der Partikelradien sind in Abb. 7 dargestellt.

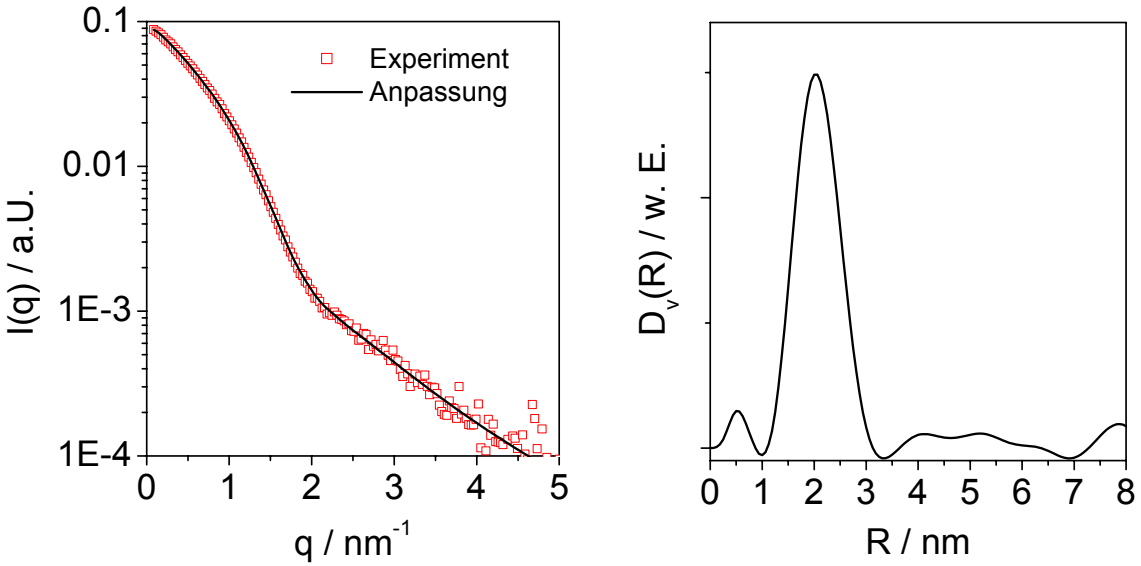

Abb. 7 Verschmierte Streukurve der Pt-Nanopartikel und deren Anpassung - links sowie die aus der Anpassung der Streukurve erhaltene Partikelradieneverteilung – rechts {Pt-Seeds wurden separat hergestellt (NaOH/Pt = 84, T = 140°C, c[Pt]=5,4·10^{-3} mol/L); Seedlösung wurde in Mikromischer mit einer HCl/Ethylenglykollösung gemischt und anschließend durch einen Verweiler (V = 15 mL, T= 140°C, Flussrate = 0,18 mL/min) geleitet}.

Bei den unter diesen Bedingungen gebildeten Pt-Nanopartikel liegt das Maximum der Partikelradienverteilung bei 2 nm. Die Mithilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmte Partikelradienverteilung der Pt-Nanopartikel ist jedoch deutlich enger, als die Partikelradienverteilung der Pt-Nanopartikel, die vollständig unter sauren Bedingungen hergestellt wurden. Abb. 8 zeigt die TEM-Aufnahme der aus der Lösung auf einem Kohlenstoffnetz abgeschiedenen Pt-Nanopartikel und die daraus bestimmte Verteilung der Nanopartikel. Die mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung abgeleiteten Partikelgrößen bzw. deren Verteilung stimmt gut mit den aus der TEM-Aufnahme erhaltenen Partikelgrößenverteilung überein.

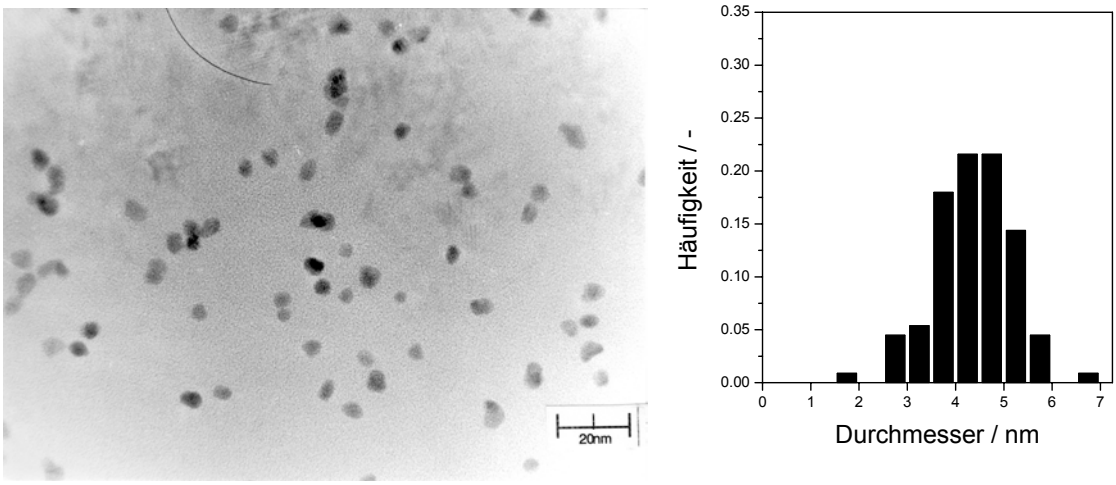

Abb. 8 TEM-Aufnahme – links und daraus bestimmte Verteilung der Partikeldurchmesser – rechts (Probe entspricht Abb. 7).

Der beschriebene Prozess wurde im Folgenden dahingehend modifiziert, dass die Herstellung der Seeds unter alkalischen Bedingungen und deren anschließendes Wachstum unter sauren Bedingungen in einem Prozess, d.h. ohne Bildung von Seeds in einem separaten Experiment, durchgeführt wurde. Weiterhin wurden in diesen Zusammenhang Experimente durchgeführt, in der neben der Partikelgröße und deren Größenverteilung der Umsatz an Pt-Salz in Abhängigkeit von der Temperatur und der Verweilzeit in der Mikrostruktur bestimmt wurde. Das Ziel dieser Untersuchen bestand darin, Bedingungen zu finden, bei denen nur ein geringer Teil des eingesetzten Pt-Salzes für die Bildung der Seeds verwendet wird, so dass der restliche Pt-Anteil in der Lösung für Wachstumsprozesse zur Verfügung steht. Ausgehend von den Ergebnissen der bisher durchgeführten Untersuchungen wurde der in Abb. 9 gezeigte Aufbau realisiert und zur kontinuierlichen Herstellung von Pt-Nanopartikel eingesetzt.

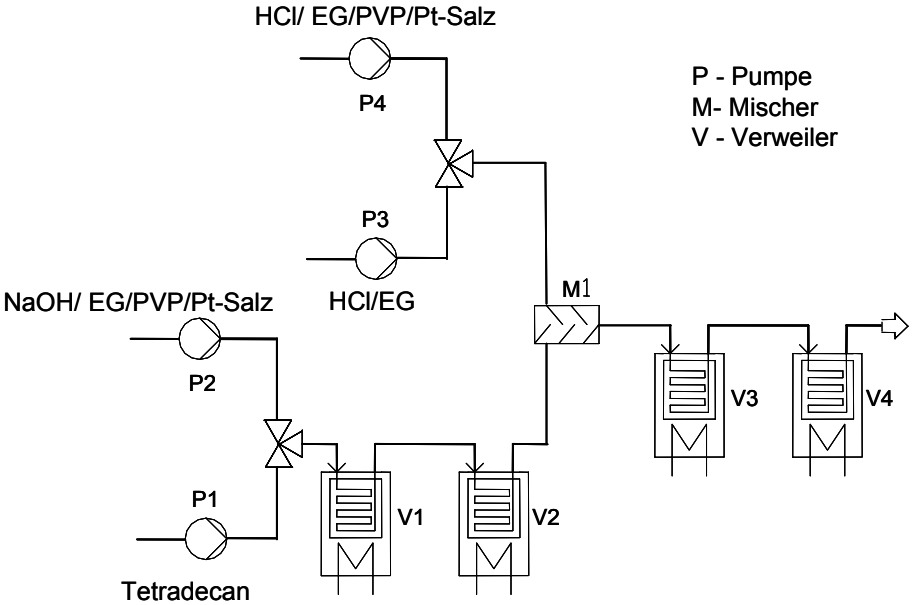

Abb. 9 Schematischer Aufbau der Anlage zur kontinuierlichen Herstellung von Pt-Nanopartikel mittels Mikrostrukturen.

Bei diesen Versuchen wurde eine alkalische platinsalzhaltige Ethylenglykollösung durch einen Mikroverweiler V1 geleitet. Im Mikroreaktionskanal des Verweilers werden unter alkalischen Bedingungen kleine Pt-Nanopartikel mit einer Partikelgröße zwischen 1 und 2 nm gebildet. Mittels Temperatur und Verweilzeit kann die Menge an Pt-Ionen, die an der Nanopartikelbildung teilnehmen, eingestellt werden. Die Zugabe von PVP ist notwendig, damit nicht bereits im Mikromischer M1 nach HCl-Zugabe die Bildung von größeren Partikeln stattfindet. Die den Mikromischer M1 verlassende saure Lösung wurde anschließend durch den Verweiler V3 geleitet, in dem das Wachstum der im Verweiler V1 gebildeten Nanopartikel stattfand. Die Temperatur der mikrostrukturierten Verweiler V1 und V3 kann individuell eingestellt werden. Die mikrostrukturierten Verweiler V2 und V4 wurden zur schnellen Abkühlung des aus den Verweilern V1 und V3 austretenden Reaktionsgemisches auf 25°C benutzt. Mit Hilfe der Pumpe P1 kann die Anlage zwischen zwei unterschiedlichen Einstellungen gespült werden. Durch umschalten von P3 auf P4 konnte untersucht werden, inwieweit eine Zugabe von Pt-Salz die Partikelbildung beeinflusst.

Streukurven von Pt-Nanopartikel, die mit dem oben beschriebenen Versuchsaufbau (Abb. 9) hergestellt wurden, sowie die mittels der Streukurven bestimmten Partikelgrößen bzw. deren Verteilung für eine Verweilertemperatur (V3, V= 15 ml) von 120°C zeigt Abb. 10. Das Maximum der Partikelradienverteilung liegt unter den angewandten Bedingungen bei ca. 1,7 nm, wobei eine enge Verteilung der Partikelradien erhalten wird. Die Zugabe von Pt-Salz führt hier zu keiner deutlichen Zunahme der Partikelgröße. Die Resultate bestätigen, dass es möglich ist, Pt-Nanopartikel mittels Mikrostrukturen in einen kontinuierlichen Prozess gezielt mit enger Partikelgrößenverteilung direkt aus einer Lösung herzustellen.

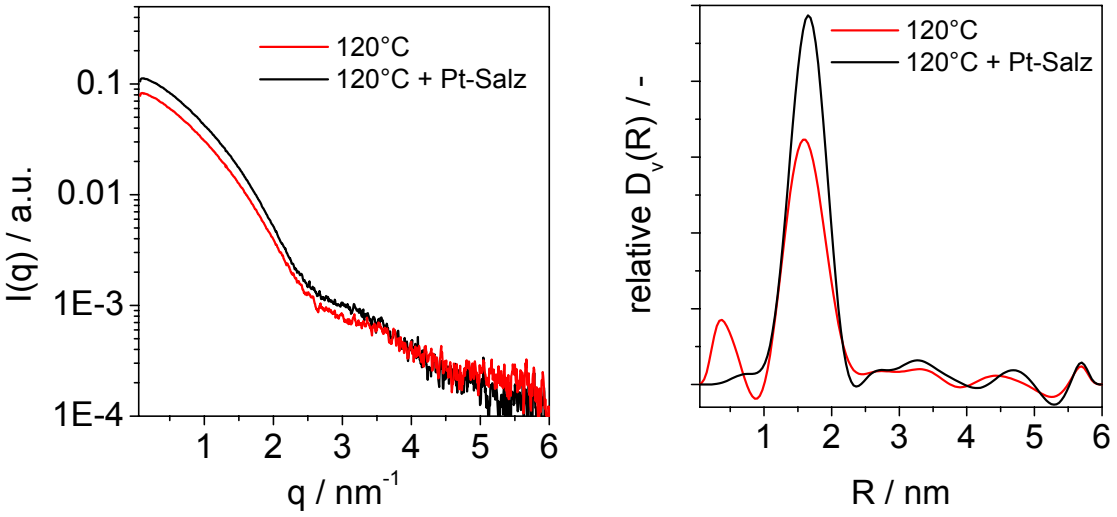

Abb. 10 Verschmierte Streukurven der Pt-Nanopartikel und die aus den Streukurven bestimmte Verteilung der Partikelradien (Seedbildung in V1: c[Pt]=5,4·10^{-3} mol/L, NaOH/Pt=13, PVP/Pt=4.8, Flussrate= 1mL/min, V= 0,5 mL, T=110°C; Flussrate: HCl (1M)/EG-Lösung=0,08 mL/min, c(Pt)=2,6 mmol/mL).

Zusammenfassend kann eingeschätzt werden, dass es unter Einsatz von Mikrostrukturen möglich ist, Pt-Nanopartikel kontinuierlich und gezielt herzustellen. Weiterhin wurden im Rahmen dieser Arbeit systematische Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur und der Zusammensetzung der Lösung auf die Größe der Pt-Nanopartikel und deren

Verteilung durchgeführt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse zur Keimbildung und zum Partikelwachstum sind wichtig, um den Prozesses zur kontinuierlichen Synthese von Nanopartikel mittels Mikrostrukturen weiter zu optimieren.

Durch Aufbringung separat hergestellter Pt-Nanopartikel (im Batchverfahren als auch in Mikrostrukturen) auf ein Trägermaterial (Al_2O_3) ließen sich aktive Hydrierkatalysatoren herstellen. So zeigte ein Katalysator, der mit im Batchverfahren hergestellten Pt-Nanopartikel beladen wurde, bei der asymmetrischen Hydrierung von Ethylpyruvat vergleichbare Umsätze und Selektivitäten wie ein kommerziell verfügbarer Katalysator.

Zukünftige Ziele bestehen in der Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf die gezielte Herstellung von Nanopartikeln der Elemente Rh und Pd sowie zur Herstellung binärer Systeme insbesondere mit Kern/Schale-Struktur. Die erhaltenen Ergebnisse sollen außerdem in die Entwicklung von Methoden zur schnellen Optimierung bestimmter Partikeleigenschaften (z.B. Partikelgröße) durch Variation der Reaktionsparameter und Zusammensetzung unter Ausnutzung der Vorteile der Mikroverfahrenstechnik und unter Verwendung evolutionärer Optimierungsstrategien einfließen.

2.2 Zahlenmäßiger Nachweis

Der zahlenmäßige Nachweis ist in einer separaten Schlussabrechnung beigefügt.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Arbeiten haben die Kompetenz des LIKAT auf dem Gebiet der gezielten Herstellung von katalytisch aktiven Edelmetallnanostrukturen gestärkt und bilden die Grundlage für weitergehende Arbeiten. Desweiteren wurde mit dem im Rahmen des Projekts angeschafften Gerätes zur Messung der Röntgenkleinwinkelstreuung eine bisher nicht zur Verfügung stehende Methode am LIKAT etabliert.

Ein sehr wichtiges Ergebnis dieses Projektes ist der Aufbau einer Zusammenarbeit mit dem dem Leibniz-Institut „Forschungszentrum Rossendorf“, die dazu führte, dass gemeinsam mit weiteren Partnern ein Projektsantrag in der BMBF-Ausschreibung „Nano-Future“ eingereicht wurde. Das eingereichte Projekt wurde in der Zwischenzeit vom BMBF zur Förderung empfohlen.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die erzielten Ergebnisse wurden kleinen und mittleren Unternehmen (KMU) vorgestellt, z.B. der microparticles GmbH (Berlin) sowie der Capsulution Nanoscience AG (Berlin). Mit diesen Unternehmen wurden Gespräche über die Entwicklung gemeinsamer Projekte auf dem Gebiet der gezielten Herstellung von Nanopartikeln geführt, die im Moment noch andauern. Für die microparticles GmbH wurden außerdem Goldnanopartikel mittels der Röntgenkleinwinkelstreuung hinsichtlich der Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung charakterisiert.

2.5 Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

In der Arbeitsgruppe von Prof Somorjai (M. M. Koebel et al., J. Nanoparticle Res. 2008, 10, 1063-1069) wurde durch wiederholte Versuche eine semi-kontinuierliche Methode entwickelt, die es erlaubt, Pt-Nanopartikel mittels Ethylenglykol mit Partikelgrößen zwi-

schen 3 und 8 nm gezielt herzustellen. Die Zugabe des in Ethylenglykol gelösten Pt-Salzes zu einer heißen Ethylenglykollösung (120°C) erfolgt hier über einen sehr langen Zeitraum mittels einer Pumpe. Vor der Zugabe des Pt-Salzes (H_2PtCl_6) wurde hier die sich im Reaktionsgefäß befindende Ethylenglykollösung mit 50 µL 1 M NaOH-Lösung alkalisch gestellt. In Abhängigkeit der Dauer der Pt-Zugabe werden unterschiedlich große Pt-Nanopartikel erhalten. Aus den in diesem Projekt erhaltenen Ergebnissen lässt sich dieser Prozess verstehen.

Die Zugabe von NaOH zum Ethylenglykol vor Einleitung des Pt-Salzes sorgt dafür, dass das am Anfang zugeführte Pt-Salz überwiegend zur Partikelbildung eingesetzt wird. Durch weitere Zugabe von Pt-Salz nimmt der pH-Wert der Lösung ab, und das zugesetzte Pt-Salz wird zum Wachstum der unter alkalischen Bedingungen gebildeten Pt-Partikel eingesetzt. Aufgrund der gewählten Temperatur und der langsamen Zugabe der Pt-Salzlösung bleibt die Pt-Salzkonzentration in der Ethylenglykollösung so niedrig, dass nahezu keine weitere Keimbildung stattfindet. Das über einen langen Zeitraum zugeführte Pt-Salz wird daher überwiegend für das Wachstum der bereits vorhandenen Partikel genutzt.

2.6 Veröffentlichung der Ergebnisse

Die fachlichen Arbeiten wurden auf unterschiedliche Art der Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Dazu gehören sowohl Poster- als auch und Vortragsbeiträge auf verschiedenen Tagungen bzw. Kongressen. Weiterhin ist geplant, die erste Publikation in Kürze einzureichen. Folgende Beiträge wurden im Zusammenhang mit diesem Projekt erbracht.

N. Steinfeldt, M. Sebek, M.-M. Pohl, F. Emmerling, K. Jähnisch
„Generation of Pt-nanoparticles in continuous flow operation using microstructured devices"
Vortrag auf dem 4. Internationalen Workshop „Chemische und biologische Mikrolabortechnik", Ilmenau, März, 2008.

N. Steinfeldt, M. Sebek, M. Schneider, M.-M. Pohl, K. Jähnisch
„Mesoporöse Oxidschichten als Wandmaterial für Mehrphasenreaktionen im Mikrofallfilmreaktor"
Posterbeitrag auf dem 41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, März, 2008.

N. Steinfeldt, A.-M. Vogt, M. Sebek, M.-M. Pohl, K. Jähnisch
„Preparation of Pt-nanoparticles using Microstructured Devices"
Posterbeitrag auf dem Kongress „Material Science and Engineering", Nürnberg, September, 2008.

N. Steinfeldt, A. M. Vogt, M. Sebek, K. Jähnisch
„Anwendung der Mikroverfahrenstechnik zur Herstellung von Pt-Nanopartikeln"
Vortrag auf der Arbeitsausschusssitzung Mikroreaktionstechnik, DECHEMA, Frankfurt, Januar, 2009.

"Application of Microstructures for the Synthesis of Platinum-Nanoparticles"

Vortrag auf dem South African Chemical Engineering Congress, Stellenbosch, September, 2009 (angenommen).