

Keramische Mikroreaktoren für die kontinuierliche hydrothermale Synthese (CHTS)

Ceramic Microreactors for Continuous Hydrothermal Synthesis (CHTS)

M. Zürn^{1,2}, A. J. Medesi^{1,2}, A. Klein¹, C. Schübler³, M. Türk³, S. Dietrich⁴ und T. Hanemann^{1,2}

¹ Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffkunde (IAM-WK), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, martin.zuern@kit.edu

² Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK), Georges-Köhler-Allee 102, 79110 Freiburg

³ Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK), Engler-Bunte-Ring 21, 76131 Karlsruhe

⁴ Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffkunde (IAM-WK), Engelbert-Arnold-Straße 4, 76131 Karlsruhe

Kurzfassung

Der Pulverspritzguss bietet als Massenfertigungsverfahren ein attraktives Herstellungsverfahren für die Serienfertigung von strukturierten Reaktorsystemen, die in der chemischen Industrie zunehmend an Bedeutung gewinnen, da diese eine hohe Produktqualität sowie Reaktionskontrolle durch eine integrierte in-situ-Sensorik bieten. Im vorliegenden Beitrag wird daher der Focus auf die Herstellung und besonders auf das Fügen von Aluminiumoxid-Reaktoren gelegt, welche mittels Spritzgießen hergestellt werden. Dabei hat sich gezeigt, dass eine hohe Produktqualität durch Optimierung der Nachbehandlungsschritte erzielt werden kann.

Abstract

Powder injection moulding, as a mass production process offers an attractive manufacturing method for the series production of structured reactor systems. The method is becoming increasingly important in the chemical industry, as they offer high product quality as well as reaction control through integrated in-situ sensor technology. In the present paper, the focus is therefore particularly on the production and especially on the joining of alumina reactors, which are manufactured by injection moulding. It has been shown that high product quality can be achieved by optimizing the post-treatment steps.

1 Einführung

Ein immer größeres Interesse in den letzten Jahren bekam überkritisches Wasser in der chemischen Industrie aufgrund der ökologischen, ökonomischen und sicherheitstechnischen Vorteile [1]. Adschiri *et al.* haben sich die Eigenschaften von überkritischem Wasser zu Nutze gemacht und entwickelten die kontinuierliche hydrothermale Synthese (engl. continuous hydrothermal synthesis, CHTS), die es ermöglicht, Metalloxide aus Metallsalzen herzustellen [2]. Darüber hinaus können die Größe und Oberflächeneigenschaften der metalloxidischen Nanopartikel durch Variation der Prozessparameter gezielt verändert werden [1]. Die hierfür benötigte Versuchsanlage muss hohe Anforderungen bezüglich mechanischer und chemischer Beständigkeit aufweisen, da ein kalter Metallsalzstrom mit nahe- oder überkritischem Wasser ($p_k = 22,1$ MPa, $T_k = 647,1$ K) gemischt wird. Dabei ist es wünschenswert, dass a) der Vermischungsvorgang, b) der Reaktionsverlauf in (mehrphasigen) Strömungen und c) die Partikelbildung und das –wachstum orts- und zeitaufgelöst

verfolgt werden können. Somit ist es beispielsweise möglich, kinetische Parameter zu bestimmen. Hierfür eignen sich keramische Mikroreaktoren, die mittels Pulverspritzgießen hergestellt werden, besonders, da diese sowohl die mechanische als auch die chemische Beständigkeit aufweisen und zudem eine Integration einer in-situ-Sensorik für die Reaktionskontrolle mittels Impedanzspektroskopie ermöglichen.

1.1 Kontinuierliche hydrothermale Synthese (CHTS)

Der CHTS-Prozess basiert auf der Mischung einer kalten wässrigen Metallsalzlösung mit einem nahe- /überkritischem Wasserstrom. Durch diese Vermischung wird in einem ersten Reaktionsschritt durch Hydrolyse des Metallions das Metallhydroxid gebildet. Dessen Dehydrierung führt in einem zweiten Reaktionsschritt zur Bildung des Metalloxids und Wasser. Dabei werden die speziellen Eigenschaften von überkritischem Wasser ausgenutzt. Die geringe Viskosität und die hieraus resultierende hohe molekulare Beweglichkeit führt dazu, dass stoffübergangs-

oder diffusionskontrollierte chemische Reaktionen beschleunigt werden. Die niedrige Dielektrizitätskonstante führt zu einer geringen Salzlöslichkeit, zu einer hohen Übersättigung und somit zu einer sehr hohen Keimbildungsrate. Dies ermöglicht, in Verbindung mit der, im Vergleich zu unterkritischen Bedingungen, um mehrere Größenordnungen höheren Reaktionsgeschwindigkeit, die Bildung metalloxidischer Nanopartikel mit definierten Eigenschaften [1].

1.2 Mikroreaktoren aus Al_2O_3

Keramische Mikroreaktoren eignen sich für die CHTS Reaktion besonders, da diese sowohl die chemische Beständigkeit aufweisen als auch eine Integration einer in-situ-Sensorik für die Reaktionskontrolle mittels Impedanzspektroskopie ermöglichen. Al_2O_3 eignet sich als Reaktormaterial besonders gut, da es sich im Vergleich zu anderen Hochleistungskeramiken und Edelmetallen durch seine hervorragende Hydrothermalbeständigkeit auszeichnet [3]. Zudem bietet es einen ausreichend hohen elektrischen Widerstand für die Implementierung der Impedanzspektroskopie als kontaktlose inline-Messung. Dafür sind im Reaktor integrierte Sensoren erforderlich, die sowohl sensitiv für die chemische Reaktion sind, als auch ein stabiles, kontinuierliches Signal übertragen.

1.3 3D-gedruckte Formeinsätze im Spritzguss

3D-gedruckte Formeinsätze im keramischen Spritzguss finden bislang kaum Verwendung [4,5]. Diese bieten hohes Potenzial als „Rapid tooling“ – Verfahren, da dadurch schnell und kostengünstig Formeinsätze hergestellt werden können. Im Vergleich zu gängigen gefrästen Messing-einsätzen verfügen diese über eine nicht so gute Oberflächenbeschaffenheit, dennoch eignen sich diese für erste Geometrieversuche aufgrund der schnellen Verfügbarkeit und den geringen Kosten besonders.

2 Experimenteller Vorgehen

Es werden nun alle Prozessschritte vom Erarbeiten des Reaktordesigns bis hin zum fertigen Sintern des Mikroreaktors beschrieben.

2.1 Neues Reaktordesign

Aufgrund der Verwendung eines bereits bestehenden Spritzgießwerkzeugs sind die maximalen Längen des Reaktors mit einer Fläche von $32 \times 66 \text{ mm}^2$ begrenzt. In vorherigen Untersuchungen wurden Reaktoren hergestellt, bei denen mehrere Sensoren seitlich des Reaktionskanals angebracht wurden. Dies hat sich für die Impedanzspektroskopie nicht als zielführend erwiesen, da die Elektrodenfläche zu gering war. Deshalb wurden anschließend zwei Reaktoren entwickelt, die größere Elektrodenflächen ermöglichen. Zum Einem seitlich des Reaktionskanals und zum Anderem ober- und unterhalb des Reaktionskanals. Bild 1 zeigt für beide Designs die Position des Reaktionskanals und der Elektroden im Negativ des Formeinsatzes.

2.2 Spritzguss Feedstock

Die in dieser Untersuchung verwendete keramische Formmasse wurde in vorherigen Untersuchungen bereits verwendet [4,5]. Die Formmasse wird mittels eines Messkneters (Brabender Plastograph[®]) hergestellt. Vermengt werden hierbei das Al_2O_3 – Pulver MARTOXID[®] MR70 (Martinswerk GmbH), zwei Polymere als Binder und als Dispergator Stearinsäure (Sigma-Aldrich). Polyvinylbutyral (Mowital B30H, Kuraray Europe GmbH) dient als Gerüstpolymer und das zweite Polymer, Polyethylenglykol PEG 4000 (Sigma-Aldrich) dient als Hauptpolymer. Alle Komponenten werden in einer definierten Reihenfolge in die Knetkammer des Messkneters eingefüllt und für 60 min bei $125 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer homogenen Masse verarbeitet.

2.3 Spritzguss von optimierten keramischen Mikroreaktoren

Durch die Verwendung des Feedstocks bei vorherigen Untersuchungen wurden direkt die neuen Reaktordesigns mit dem oben beschriebenen Feedstock mit einem Pulverfüllgrad von 55 Vol.% Al_2O_3 abgeformt. Hierfür wurden die in Bild 1 verwendeten Formeinsätze verwendet.

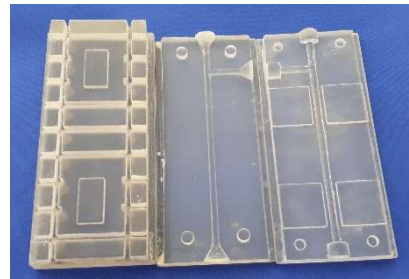


Bild 1 Formeinsätze aus ABS für das Pulverspritzgießen. Links Rückseite einer Reaktorart mit großen Elektrodentaschen. Mitte Formeinsatz mit Reaktionskanal ohne Elektrodentaschen. Rechts Formeinsatz mit Reaktionskanal und Elektrodentaschen.

2.4 Nachbearbeitung der Reaktorgrünlinge

Bild 2 zeigt zwei Reaktorgrünlingshälften mit den Auswerferstrukturen. Diese wurden zum Teil entfernt, um den Einfluss dieser auf die Bauteilgüte nach dem thermischen Entbindern und Sintern zu untersuchen.

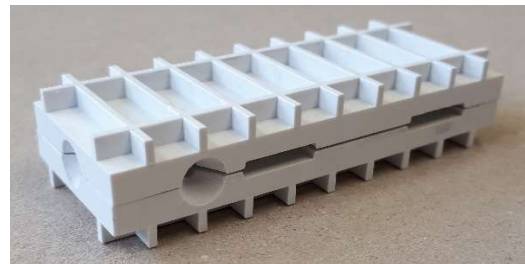


Bild 2 Zwei Reaktorhälften im Grünzustand mit Auswerferstruktur

2.5 Fügen der Reaktorhälften

Es wurden zwei Fügestrategien im Grünzustand und eine Fügestrategie nach dem Sintern untersucht. Das Fügen im Grünzustand wurde mit einem Schlicker aus dem Al_2O_3 Pulver MR70, aus diesem auch der Grünling selbst besteht und einem flüssigen PEG 300 (Sigma-Aldrich) hergestellt. Die Grünlinge und der Schlicker wurden auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, um die Flexibilität und Verformbarkeit der Reaktorhälften zu erhöhen, damit diese beim Fügen nicht beschädigt werden. Hierbei wurden zum Einen Grünlingshälften mit dem Schlicker gefügt und zum Anderen flüssig vorentbinderte Reaktorhälften mit dem Schlicker bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ gefügt. Nach dem Fügen wurden die Reaktoren mit ca. 200 g beschwert und wie nachfolgend beschrieben, thermisch entbindert und gesintert. Als dritte Fügevariante wurde ein Fügen mittels Glaslot im gesinterten Zustand untersucht. Auch hier wurde das Glaslot zu einem Schlicker mittels Isopropanol verarbeitet. Der Reaktor wurde ebenfalls mit 200g beschwert und anschließend bei $750\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h gefügt.

2.6 Entbindern und Sintern der keramischen Reaktoren

Das Entbindern und Sintern der keramischen Mikroreaktoren wurde variiert, um die Einflüsse der einzelnen Nachbehandlungsschritte zu untersuchen.

2.6.1 Flüssiges Vorentbindern in Wasser

Einige Reaktorhälften wurden vor dem thermischen Entbindern in deionisiertem Wasser teilentbindert. PEG ist in Wasser löslich, PVB hingegen nicht. Dadurch wird nur ein Teil des Bindersystems aus dem Bauteil entfernt. Dies hat den Vorteil, dass beim thermischen Entbindern weniger Binder entfernt werden muss und dadurch der Restbinder (PVB) besser aus dem Bauteil entweichen kann. Um eine geeignete Entbinderungs-temperatur und -zeit des Wasserbads zu bestimmen wurde zuerst Testversuche mit 2 mm starken Testbauteilen durchgeführt.

2.6.2 Thermisches Entbindern

Die Reaktorhälften oder gefügten Reaktoren wurden anschließend mit nachfolgendem Entbinderungsprogramm behandelt.

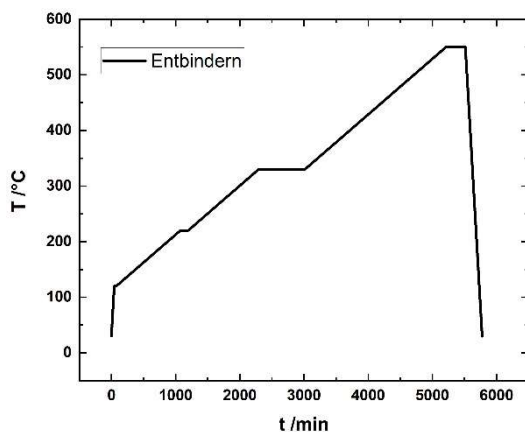


Bild 3 Temperaturführung des Entbinderungsprozesses

2.6.3 Sintern

Die Braunlinge, Reaktorhälften und gefügten Reaktoren, wurden nach dem thermischen Entbindern anschließend in den Sinterofen (Carboligte RH17) überführt und für 2h bei $1500\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert. Die genaue Temperaturführung bildet nachfolgende Grafik (Bild 4) ab.

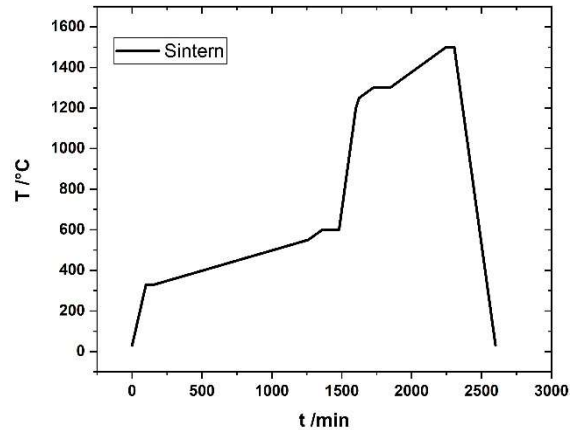


Bild 4 Temperaturführung des Sinterprozesses

2.7 Charakterisierung der Reaktoren

Die gefügten Reaktoren wurden nach einer optischen Überprüfung einer computertomographischen Untersuchung unterzogen, um die Bauteilqualität im Inneren und die Qualität der Fügezone zu untersuchen. Bei optisch defekten Bauteilen, wurde auf eine computertomographische Aufnahme verzichtet.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Formgebung

Die Reaktorhälften wurden mit den oben beschriebenen 3D-gedruckten Formeinsätzen abgeformt (Bild 1). Hierbei hat sich gezeigt, dass die Formmasse aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PEG}/\text{PVB}$ nur schwer von dem Formeinsatz zu entfernen war. Messing Formeinsätze zeigen diesen Nachteil nicht [5]. Die Oberflächenqualität der Grünlinge ist dennoch hoch genug. Durch die schnelle und kostengünstige Herstellung mittels 3D-Druck gegenüber Messing Formeinsätzen überwiegt dies den Nachteil der nicht automatisierten Abformung, bei kleinen Chargen in der Prototypenherstellung. Bei größeren Stückzahlen sind Messingformeinsätze zu bevorzugen.

3.2 Fügen von Reaktoren

3.2.1 Grüngefügte Reaktoren

Die computertomographische (CT) Aufnahme (Bild 5) zeigt, dass das Bauteil im Inneren eine Vielzahl an Rissen aufweist und dadurch ein ausschließlich thermisches Entbindern nicht zielführend ist. Es wäre evtl. möglich, auch defektfreie Bauteile, die dicker sind als 3 mm durch rein thermisches Entbindern zu erhalten. Dabei müssten die Heizraten noch weiter gesenkt werden, um ein Entgasen des Binders schonend durchzuführen. Hierbei wäre die Frage, wie lange ein solcher Entbinderungsprozess dauern würde und ob es zeitlich und energetisch nicht sinnvoller

ist ein kostengünstiges und umweltschonendes Teilentbindern mit Wasser dem rein thermischen Entbindern voranzustellen.

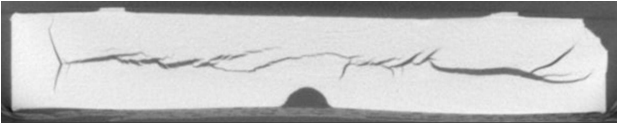


Bild 5 Thermisch entbinderte Reaktorhälfte

3.2.2 Wässrig vorentbinderte gefügte Reaktoren

Im Gegensatz zu dem rein thermischen Fügen der Reaktorhälfen weisen die in Wasser flüssig vorentbinderten gefügten Reaktoren äußerlich keine Defekte auf. Daher wurden diese im CT vermessen, dargestellt in Bild 6 und 7. Diese beiden Bilder zeigen zwei verschiedene Chargen. Bild 6 zeigt Charge eins und Bild 7 veranschaulicht Charge zwei. Bei der ersten Reaktorcharge ist zu erkennen, dass im Bereich des Kanals keine Fügezone vorhanden ist. Beim manuellen Aufbringen des Al_2O_3 – Schlicker wurde darauf geachtet, dass nicht zu viel und zu nahe an dem Kanal der Schlicker aufgebracht wird um ein Volllaufen des Kanals zu vermeiden. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Füge-naht eine geringere Dichte als die zwei Reaktorhälfen aufweist.

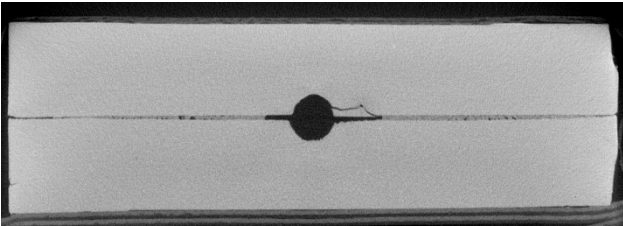


Bild 6 Flüssig vorentbindeter grüngefügter Reaktor der ersten Charge

Dies war zu vermuten, da der Schlicker keine 55 Vol.-% an Aluminiumoxid beinhaltet. Um eine ausreichende Fließfähigkeit des Schlickers gewährleisten zu können, war dies nicht möglich. Bild 7 zeigt eine computertomographische Aufnahme der zweiten Charge. Hierbei wurde der Schlicker gezielt auf der kompletten Fügefläche aufgebracht und zusammengedrückt. Das Volllaufen des Kanals wurde verhindert, indem ein 1,75 mm 3D-Druckfilament in den Kanal gelegt und vor dem thermischen Entbindern wieder entfernt wurde. Hier ist zu erkennen, dass um den Kanal direkt eine vollständige Füge-naht vorhanden ist und diese über das gesamte Bauteil fortgeführt ist. Beide Bauteile zeigen im Vergleich zu den rein thermisch entbinderten Reaktoren keine Defekte im Inneren des Bauteils. Dies zeigt die Notwendigkeit des flüssigen Vorentbinderns für solch dicke, strukturierte Spritzgussbauteile.

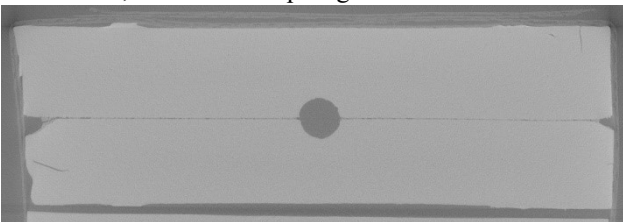


Bild 7 Flüssig vorentbindeter grüngefügter Reaktor der zweiten Charge

3.2.3 Sintergefügte Reaktoren

Bild 8 zeigt eine Aufnahme eines nach dem Sintern mit Glaslot gefügten Reaktors. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass die Füge-naht nicht vollständig und durchgängig geschlossen ist. Als Problem stellen sich der Verzug während des Sinters oder nicht plane Grünlingsbauteile dar. Wenn die gesinterten Reaktorhälfen nicht exakt planparallel sind, dann ist es kaum möglich, mit einer Glaslotpaste die zwei Hälfen zu fügen, ohne die Strukturierung ihrer erdachten Funktion zu berauben.



Bild 8 Gesinterte Reaktorhälfen mit Glaslot gefügt

4 Zusammenfassung

Es wurden erfolgreich strukturierte keramische Mikroreaktoren mittels Spritzguss hergestellt und anschließend defektfrei im Grünzustand gefügt. Hierbei hat sich das flüssige Vorentbindern in deionisiertem Wasser als elementar wichtiger Prozessschritt herausgestellt. Darüber hinaus konnten durchgängig dichte Füge-nahten erzielt werden.

5 Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die Finanzierung bei der DFG (Tu 93/23-1, -2; HA/1924-1,-2) innerhalb der Forschungsgruppe FOR 2383 „ProMiSe“.

6 Literatur

- [1] M. Türk; *Design metalloxidischer Nanopartikel mittels kontinuierlicher hydrothormaler Synthese*; Chemie Ingenieur Technik 4; pp. 436-442, 2018;
- [2] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai; *Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water*; Journal of the American Ceramic Society 4; pp. 1019-1022, 1992;
- [3] G. Wötting, W. Martin, H. Albert; *Manche mögen heißen Dampf – Hydrothermalbeständige Keramiken für hochbeanspruchte Apparaturen und Armaturen*; PROCESS 3-2011: pp. 28-30
- [4] A. Medesi, D. Nötzel, K. Pursche, T. Hanemann, S. Schlehahn, M. Türk; *Herstellung keramischer Mikroreaktoren im Spritzgussverfahren*; in MEMs, Mikroelektronik, Systeme, VDE Verlag GmbH Berlin; pp. 700-703, 2017;
- [5] A. Medesi, D. Nötzel, J. Wohlgemuth, M. Franzreb, T. Hanemann; *Ceramic Injection Moulding using 3D-Printed Mould Inserts*; CMT – Ceramics in Modern Technologies Vol. 1; pp. 104-110, 2019;

Repository KITopen

Dies ist ein Postprint/begutachtetes Manuskript.

Empfohlene Zitierung:

Zürn, M.; Medesi, A. J.; Klein, A.; Schüßler, C.; Türk, M.; Dietrich, S.; Hanemann, T.
[Keramische Mikroreaktoren für die kontinuierliche hydrothermale Synthese \(CHTS\).](#)
2021. MikroSystemTechnik Kongress 2021
[doi:10.5445/IR/1000139958](https://doi.org/10.5445/IR/1000139958)

Zitierung der Originalveröffentlichung:

Zürn, M.; Medesi, A. J.; Klein, A.; Schüßler, C.; Türk, M.; Dietrich, S.; Hanemann, T.
[Keramische Mikroreaktoren für die kontinuierliche hydrothermale Synthese \(CHTS\).](#)
2021. MikroSystemTechnik Kongress 2021, 586–589, VDE Verlag

Lizenzinformationen: [KITopen-Lizenz](#)