

Überwachung der kontinuierlichen hydrothermalen Synthese mittels Impedanzspektroskopie

Christian Schübler¹, Martin Zürn², Thomas Hanemann^{2,3} und Michael Türk^{1,*}

DOI: 10.1002/cite.202100146

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

Dedicated to Prof. Dr. Thomas Hirth on the occasion of his 60th birthday

Die kontinuierliche hydrothermale Synthese (CHTS) stellt ein vielversprechendes Verfahren zur Herstellung metalloxidischer Nanopartikel dar. Das Prinzip beruht auf der Vermischung einer kalten wässrigen Metallsalzlösung mit einem nahe-/überkritischen Wasserstrom. Durch die außergewöhnlichen Eigenschaften des überkritischen Wassers kommt es zur Partikelbildung. Neben der Studie des Einflusses der Prozessparameter auf die resultierende Partikelgröße und -verteilung ist die Restkonzentration an gelöstem Metallsalz von Interesse. Diese kann mittels der Impedanzspektroskopie analysiert werden. Dazu werden an einer modifizierten CHTS-Anlage Vorversuche durchgeführt, um zukünftig die Restkonzentration direkt bestimmen zu können.

Schlagwörter: Ceroxid-Nanopartikel, Hydrothermale Synthese, Impedanzspektroskopie, Überkritisches Wasser

Eingegangen: 29. Juli 2021; *revidiert:* 22. November 2021; *akzeptiert:* 22. November 2021

Control of the Continuous Hydrothermal Synthesis with Impedance Spectroscopy

Continuous hydrothermal synthesis (CHTS) is a promising process for the synthesis of metal-oxide nanoparticles. The process is based on the mixing of a cold aqueous metal salt solution with a near/supercritical water stream. Due to the exceptional properties of the supercritical water, particle formation occurs. In addition to the study of the influence of the process parameters on the resulting particle size and distribution, the residual concentration of dissolved metal salt is of interest. This can be analyzed by impedance spectroscopy. Therefore, preliminary tests are carried out on a modified CHTS plant to directly determine the residual concentration in the future.

Keywords: Ceria nanoparticles, Hydrothermal synthesis, Impedance spectroscopy, Supercritical water

1 Einleitung

Die Entwicklung neuer Anwendungen von nanopartikelartigen Materialien nahm in den letzten Jahren weltweit deutlich zu. Somit wurde die Nanotechnologie zu einer vielversprechenden Technologie der Zukunft. Im Rahmen dessen werden Nanopartikel mit speziellen Eigenschaften benötigt. Diese sollen dabei eine definierte Größe und Morphologie mit einheitlicher Partikelgrößenverteilung aufweisen [1, 2]. In der Katalyse, der Elektronik und Medizintechnik spielen metalloxidische Nanopartikel eine wichtige Rolle [3, 4]. Zur gezielten Herstellung dieser metalloxidischen Nanopartikel mit definierten Produkteigenschaften sind detaillierte Einblicke in die Vorgänge während der Partikelbildung und deren Wachstum von Nöten. Überkritische Fluide eignen sich aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften sehr gut für die Nanopartikelsynthese. Die vorteilhaften Eigen-

schaften zeigen sich in hohen Diffusionsraten, geringen Viskositäten und flüssigkeitsähnlichen Dichten und damit guten Lösungseigenschaften [2].

¹Christian Schübler, Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Türk
michael.tuerk@kit.edu

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Engler-Bunte-Ring 21, 76131 Karlsruhe, Deutschland.

²Martin Zürn, Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Hanemann
Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Materialien (IAM), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland.

³Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Hanemann
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik, Georges-Köhler-Allee 102, 79110 Freiburg, Deutschland.

Ein Prozess zur Herstellung dieser Nanopartikel ist die kontinuierliche hydrothermale Synthese (CHTS) mittels überkritischem Wasser. Wasser im nahe- oder überkritischen Zustand führt zu um mehrere Größenordnungen erhöhten Reaktions- und Keimbildungsraten. In Abhängigkeit der Prozessbedingungen verhält sich Wasser unterschiedlich. Bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck ist es ein polares Lösungsmittel und somit ein gutes Lösungsmittel für anorganische Salze. Mit Annäherung und Überschreiten des kritischen Punkts ($T_k = 647,1\text{ K}$, $p_k = 22,1\text{ MPa}$, $\rho_k = 322\text{ kg m}^{-3}$) ändert sich die Lösungsmittelpolarität und Wasser bildet eine homogene Phase mit organischen Lösungsmitteln. Diese Eigenschaft führt dazu, dass Wasser u. a. als „grünes“ Lösungsmittel für die hydrothermale Synthese eingesetzt werden kann [5,6]. Der CHTS-Prozess wurde in den frühen 1990er Jahren von Adschiri et al. zum ersten Mal beschrieben [7] und beruht auf der schnellen Vermischung einer kalten wässrigen Metallsalzlösung mit einem nahe-/überkritischen Wasserstrom. Der Quotient aus kaltem Metallsalzstrom und dem nahe-/überkritischen Wasserstrom (\dot{m}_1/\dot{m}_2) stellt dabei das Mischungsverhältnis a dar. Die drastische Aufheizung der kalten Metallsalzlösung von Umgebungstemperatur auf eine nahe- oder überkritische Temperatur resultiert in zwei konsekutiven Reaktionen und schließlich in der Partikelbildung. Ein vereinfachtes Schema des CHTS-Prozesses ist in Abb. 1 zu sehen.

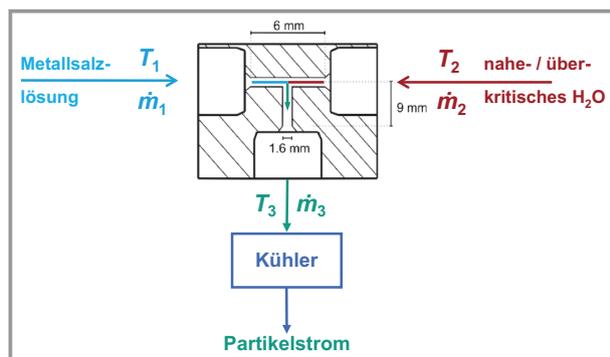


Abbildung 1. Einfaches Prozessfließbild des CHTS-Prozesses von Me_xO_y -Nanopartikeln [2, 5]. Mit den Variablen T_1 – T_3 und \dot{m}_1 – \dot{m}_3 , die die Temperatur und den Massenstrom für die Edukte 1 und 2, und das Produkt 3 beschreiben.

Wie Abb. 2 zeigt, nehmen oberhalb der kritischen Temperatur sowohl die Dichte als auch die Dielektrizitätskonstante drastisch ab. So beträgt bei 300 K die Dichte 1009 kg m^{-3} und die Dielektrizitätskonstante 78 und bei 800 K noch 105 kg m^{-3} bzw. 2.

Die Dielektrizitätskonstante von Wasser besitzt somit im überkritischen Bereich einen Wert ähnlich des unpolaren Lösungsmittels Hexan. Die Ursache hierfür ist die deutlich reduzierte Dichte von H_2O und die daraus resultierende geringere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen [8,9]. Diese Abnahme hat einen großen Einfluss auf die Lösungseigenschaften für anorganische Salze. Diese

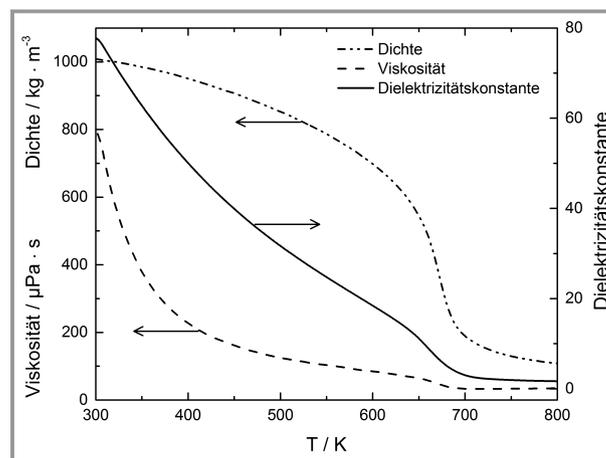


Abbildung 2. Verlauf der Dichte, Viskosität und Dielektrizitätskonstanten von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur für einen konstanten Druck von 30 MPa. Eingefügt mit Genehmigung von Wiley [10].

sind in diesem Bereich nunmehr schlecht löslich [9,10]. Die oben genannten Eigenschaften der geringen Viskosität ($< 100\text{ µPa s}$) und niedrige Dielektrizitätskonstante (< 5) begünstigen chemische Reaktionen. Die verringerte Salzlöslichkeit führt zu einer hohen Übersättigung. So beträgt bspw. bei 25 MPa und 600 K die Löslichkeit von Na_2CO_3 in H_2O etwa 8 Gew.-%, dagegen lösen sich bei 725 K nur noch 0,003 Gew.-% Na_2CO_3 [8]. Diese Effekte führen schließlich zur Bildung nanoskaliger metalloxidischer Nanopartikel. Neben der Betrachtung der typischen Prozessbedingungen wie beispielsweise des Systemdrucks p , der Mischtemperatur T_3 und des Gesamtmassenstroms \dot{m}_3 und deren Einfluss auf die resultierende mittlere Partikelgröße [2, 8, 11, 12] ist auch die Restkonzentration des Edukts, z. B. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, im Partikelstrom von großem Interesse. Dazu wird in dieser Arbeit ein neuer Aufbau vorgeschlagen, um die Restkonzentration mithilfe der Impedanzspektroskopie (IS) zu ermitteln. Zuerst wird der Aufbau anhand einer gewählten Elektrodengeometrie und einer geeigneten Faraday-Geometrie optimiert. Anschließend wird die Anlage anhand ihrer unterschiedlichen Setups charakterisiert, um Rückschlüsse auf die Stabilität des erhaltenen Signals zu ziehen.

2 Experimentelles

2.1 Materialien

Für die Versuche zur Impedanzspektroskopie an der CHTS-Anlage wurden Cer(III)nitrat-Hexahydrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$, Reinheit 99,999 %) und Cer(IV)oxid (CeO_2 , Reinheit 99,95 %, Nanopulver $d_p < 50\text{ nm}$), beide bezogen von Sigma-Aldrich, verwendet. Als Lösungsmittel wurde deionisiertes Wasser ($\text{DI-H}_2\text{O}$, doppelt destilliert, Carl Roth GmbH) eingesetzt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Prozessbedingungen auf die mittlere Partikelgröße wurde CeO_2 als Modellsubstanz gewählt. Als Edukt für die Nanopartikelsynthese diente $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Um den Einfluss der gebildeten CeO_2 -Nanopartikel auf die Impedanz zu simulieren, wurden CeO_2 -Nanopartikel definierter Größe in DI-Wasser dispergiert. Der Einfluss der CeO_2 -Nanopartikel wird in Abschn. 3.2 mittels Abb. 9 diskutiert. Ein detaillierter Ablauf der Reaktionen und der bei der CHTS auftretenden Phänomene kann der Literatur entnommen werden [2, 7, 8].

2.2 Experimenteller Aufbau

Die existierende Anlage zur Herstellung metalloxidischer Nanopartikel wurde für die Impedanzmessung während des laufenden Betriebes modifiziert. Abb. 3 zeigt ein grundlegendes Fließbild der Anlage mit den vorgenommenen Modifikationen zur Integration der Impedanzspektroskopie.

Die aufgebaute Anlage ist für Drücke bis zu 45 MPa und maximale Temperaturen von 750 K ausgelegt. Die mittels einer Pumpe komprimierte, kalte wässrige Metallsalzlösung \dot{m}_1 wird mit einem komprimierten nahe- / überkritischen Wasserstrom \dot{m}_2 in einem T-Mischer vermischt und dabei rapide aufgeheizt. Diese schnelle Aufheizung initiiert die chemische Reaktion und die Partikelbildung. Nach dieser wird der Partikelstrom in einem Gegenstromwärmeübertrager abgekühlt und abschließend nach Durchlaufen einer Filtereinheit in einem Feinregelventil auf Umgebungsdruck entspannt.

Im Folgenden sind die beiden Reaktionsgleichungen, bestehend aus Hydrolyse, Dehydratation und das Lösungs-gleichgewicht (aq) = (s), dargestellt:

Hydrolyse

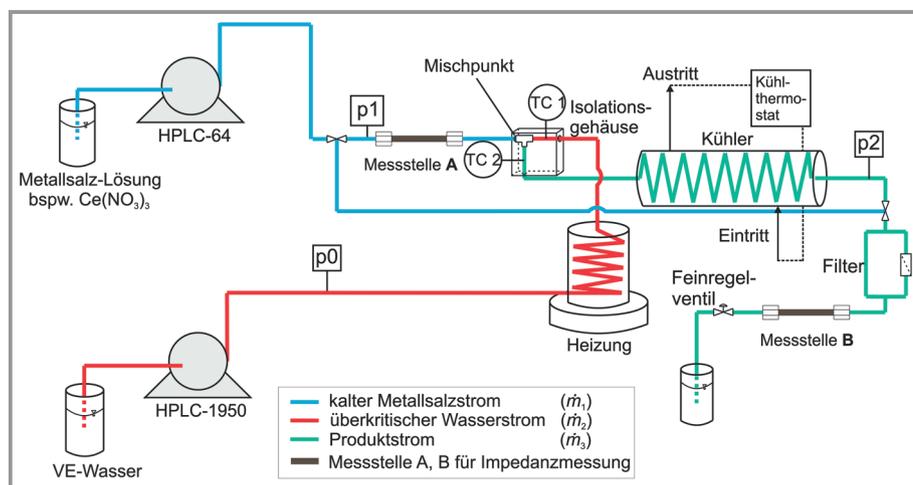
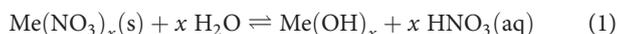
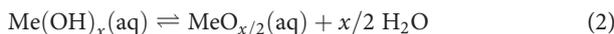
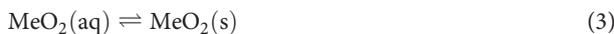


Abbildung 3. Einfaches Prozessfließbild des CHTS-Prozesses von CeO_2 -Nanopartikeln mit Messstellen für Druck, Temperatur und zu regelnden Prozess-Temperaturen nach Modifikation mit 3 unterschiedlichen Setups zum Durchströmen.

Dehydratation



Gleichgewicht



2.3 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist eine zerstörungsfreie elektrische Messmethode. Dabei wird eine sinusförmige Wechselstromspannung mit geringer Amplitude an ein zu vermessendes System angelegt [14, 15]. Das System setzt sich aus dem Messaufbau, bestehend aus einem Messinstrument und zu messendem Bauteil zusammen. Das Messprinzip findet bereits eine breite Anwendung. Es kommt dort zum Einsatz, wo elektrische Widerstände, vor allem frequenzabhängige, die Eigenschaften des zu untersuchenden Systems charakterisieren. Beispiele finden sich in der Batterieforschung, der Bestimmung von Materialeigenschaften oder in der Korrosionsforschung [14–16]. Die Impedanz eines Systems setzt sich aus den Teilwiderständen der einzelnen Systemkomponenten bei Wechselstrombelastung zusammen. Der Wechselstromwiderstand eines einzelnen Bauteils besteht aus einem Real- und Imaginärteil, wie Gl. (4) verdeutlicht [15, 17]:

$$|Z| = \left[(Z_{\text{real}})^2 + (Z_{\text{imaginär}})^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

Elektrische Leiter, wie beispielsweise Metalle oder Elektrolyte, verhalten sich wie ein Ohm'scher Widerstand. Hierbei liegen Strom und Spannung in Phase und erfahren keine zeitliche Verschiebung. Dieser Effekt ist unabhängig von Gleich- oder Wechselstrom. Elektrische Widerstände sind meistens frequenzabhängig, was zu einer zeitlichen Versetzung führt. Klassische Beispiele hierfür sind Spulen und Kondensatoren, die Induktionen bzw. Kapazitäten hervorrufen [15]. Im Rahmen der Impedanzspektroskopie treten Spulen bzw. Induktionen selten in Erscheinung. Diese werden meist durch Kabelwindungen hervorgerufen, die vermieden werden sollten. Kondensatoren hingegen sind in der Impedanzspektroskopie gängig. Diese können beispielsweise durch nichtleitende Schichten oder Luftspalte auftreten. Neben diesen stellen elektrochemische Doppelschichten ebenso einen Kondensator dar. Die Impedanz eines Kondensators wird wie folgt beschrieben [15–17]:

$$C = \frac{1}{j\omega C_1} \quad (5)$$

Dabei wird die Kreisfrequenz ω als $2\pi f$ mit der Frequenz f beschrieben. j ist die Imaginärzahl.

Das Erstellen eines Ersatzschaltbildes ermöglicht es, den Einfluss einzelner Systemkomponenten gezielt zu bestimmen und somit Änderungen vorherzusagen. Die Impedanzspektroskopie ist ein sensitives Messverfahren und bereits kleinste Änderungen können zu großen Änderungen des Messsignals führen. Daher ist darauf zu achten, dass der Messaufbau, wie beispielsweise der Elektrodenabstand bzw. die Elektrodenfläche, sich nicht ändern, um verschiedene Messungen vergleichen zu können. Darüber hinaus ist es wichtig, dass eine Stabilität des Messsystems während einer Messung gegeben ist. Die Vergleichbarkeit von einzelnen Messungen ist nicht immer gegeben, da zeitliche Veränderungen, wie z. B. die Bildung einer Korrosionsschicht, Reaktionen an den Elektrodenoberflächen oder auch Temperaturschwankungen, Einfluss auf die Impedanz haben. Daher ist es wichtig, das Messziel genau zu bestimmen, um sowohl den Messaufbau als auch die Messdurchführung genau anzupassen [15].

Die Auswertungsroutine der Messergebnisse richten sich stark nach den jeweiligen Messzielen [15]. So werden bei klassischen Messungen wie der Charakterisierung von Batterien sowohl ein Nyquist-Diagramm als auch ein Bode-Diagramm angefertigt. Beim Nyquist-Diagramm wird der imaginäre Teil der Impedanz über den Realteil aufgetragen [16]. Dies ermöglicht die Batterie in ein physikalisches Modell zu abstrahieren und den Einfluss der einzelnen Komponenten bei verschiedenen Frequenzen zu bestimmen. Beim Bode-Diagramm hingegen wird der Betrag der Impedanz und die Phasenverschiebung gegen die Frequenz aufgetragen. So kann beobachtet werden, bei welcher Frequenz einzelne Systembauteile dominieren und zum Teil auch genaue Werte für z. B. Widerstände von Deckschichten bestimmt werden [15, 16].

Das in dieser Arbeit verwendete Messverfahren ist eine leicht abgewandelte Form der klassischen frequenzändernden Verfahren. Es werden wenige Frequenzen kontinuierlich wiederholend gemessen, um den zeitlichen Verlauf der CHTS-Reaktion zu messen. Bei der Reaktion reagiert das Metallsalz zum Metalloxid, was die Leitfähigkeit des Produktstroms verringert und die Impedanz nach der Reaktion erhöht. So kann anhand des Unterschieds der Impedanz zwischen Produkt- und Eduktlösung die Restkonzentration und damit der Umsatz der Reaktion bestimmt werden. Dies kann sowohl zeit- als auch orts aufgelöst geschehen. Dadurch ist es möglich, Änderungen der Reaktion direkt zu erkennen und gegebenenfalls die Prozessparameter daran anzupassen. Hierfür ist es nötig, jede Messstelle mit der jeweils verwendeten Salzlösung in einer Konzentrationsreihe zu vermessen, um eine konzentrationsabhängige Kalibrierkurve für die Impedanz zu generieren. Für alle Impedanzmessungen wurden Elektroden aus einer selbst-

klebenden Aluminiumfolie mit einer Größe von 75 mm^2 verwendet. Für weitere und detaillierte Hintergründe über die Grundlagen der Impedanzspektroskopie und deren Anwendungsgebieten wird auf [17] verwiesen.

3 Ergebnisse

3.1 Stabilitätsversuche

Nach Aufbau und Inbetriebnahme der CHTS-Anlage wurden Untersuchungen zur Stabilität der Prozessparameter Druck p , Temperatur T und des Gesamtmassenstromes \dot{m}_3 durchgeführt. Die Stabilität dieser Parameter ist entscheidend für die Güte der synthetisierten metalloxidischen Nanopartikel. Starke Schwankungen in Druck und Temperatur wirken sich auf die Gesamtreaktion aus, wohingegen eine Schwankung des Gesamtmassenstroms die Verweilzeit der gebildeten Partikel im heißen Reaktionsteil der Anlage verändert. Deshalb wurden Langzeitversuche über 60 min bei $p = 35 \text{ MPa}$, $T_2 = 573 \text{ K}$, $\dot{m}_3 = 35 \text{ g min}^{-1}$ und $a = 0,05$ durchgeführt. Ein typisches Ergebnis dieser Versuche ist in Abb. 4 dargestellt.

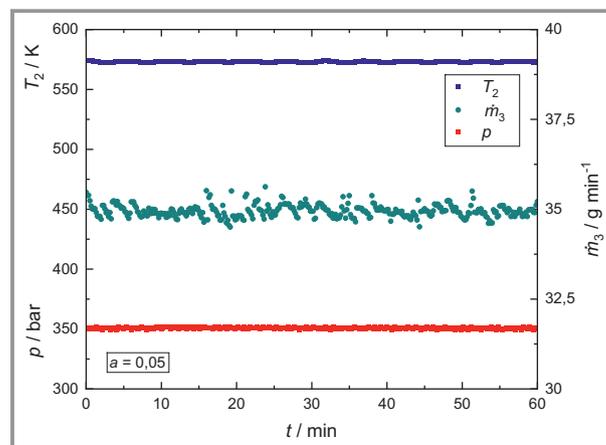


Abbildung 4. Verlauf der Prozessparameter Druck p , Temperatur des heißen Stroms T_2 und Gesamtmassenstrom \dot{m}_3 über einen Zeitraum von 60 min.

Wie die Abb. 4 zeigt, weisen sowohl der Druck als auch die Temperatur des heißen Stroms annähernd konstante Werte auf. Der Gesamtmassenstrom schwankt in geringem Maße um den Wert von 35 g min^{-1} , somit wird gewährleistet, dass die Prozessbedingungen während der Partikelbildung als konstant angenommen werden können. Die mittlere Abweichung beläuft sich für den Druck auf 0,24 %, für die Temperatur auf 0,03 % und den Gesamtmassenstrom auf 0,13 %.

3.2 Charakterisierung der CHTS-Anlage

Nachdem die Stabilität der Prozessparameter während des Anlagenbetriebs und den Partikelbildungsversuchen sichergestellt werden konnte, wurden weitere Versuche durchgeführt. Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie werden in diesem Abschnitt beschrieben. Zur ersten Charakterisierung der Anlage wurden Stabilitätsversuche an beiden Messstellen durchgeführt. Abb. 5 zeigt den Einfluss der Messstellen an der CHTS-Anlage auf das Messsignal an den beiden Messstellen A und B in der Anlage (s. Abb. 3, Messstelle A vor dem Reaktor und Messstelle B vor dem Feinregelventil).

Die vier Verläufe wurden dabei auf den Impedanzwert von deionisiertem Wasser der jeweiligen Messstelle normiert. Dies diente der Minimierung etwaiger störender Einflüsse der manuell aufgetragenen Elektroden. Die normierte Impedanz von eins stellt deionisiertes Wasser dar. Nach kurzer Einlaufzeit der Anlage wurde eine $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit einer Salzkonzentration von $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ durch die Anlage gefördert. Nach dem Umschalten ist der Abfall der Impedanz aufgrund der steigenden Leitfähigkeit der Lösung zu beobachten. Im Idealfall einer Kolbenströmung in der Anlage wird ein instantaner, sprunghafter Abfall der Impedanz auf den jeweiligen Wert der Lösung erwartet. Der Abstand von etwa 1,5 m Rohrleitung zwischen Pumpe und Messstelle führt zu einem verzögerten und langsameren Abfall der Impedanz. Grund hierfür sind Rückvermischungen in der Rohrleitung. Durch diese und etwaige Toträume der Anlage dauert der erneute Anstieg auf den Ausgangswert nach Umschalten von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung auf Wasser länger als der Abfall des Signals. Dies ist ebenfalls in Abb. 5 zu erkennen. Der schwarze Verlauf zeigt in dieser Abbildung das Messsignal an der Messstelle A. Der rote Verlauf wurde ebenfalls vor dem Reaktor gemessen und zeigt eine Wiederholungsmessung des schwarzen Verlaufs. Bei beiden Kurven ist eine schnelle Abnahme der Impedanz von Wasser auf den Wert der $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung zu erkennen. Anschließend sind diese Messungen durchgehend bis zum wiederholten Umschalten auf Wasser stabil. Dies zeigt, dass die Messmethodik ein stabiles Signal über einen längeren Zeitraum gewährleistet und somit als Kontrolle der Reaktion eignet. Der Anstieg des Messsignals nach dem Umschalten auf den ursprünglichen Wert des Wassers dauert hierbei länger als die zuvor gemessene Abnahme. Der grüne Verlauf wurde an Messstelle B gemessen. Der gelbe Verlauf zeigt eine Wiederholungsmessung des grünen Verlaufs. Wie bei Messstelle A ist bei Messstelle B eine raschere Abnahme auf das Zielsignal der $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung als die Zunahme des Signals des Wassers zu beobachten. Hierbei dauert die Abnahme des Signals ca. 450 s bei Messstelle A und 550 s bei Messstelle B. Die Zunahme hingegen dauert mit 600 s für Messstelle A und 1100 s für Messstelle B deutlich länger. Die unterschiedliche Ab- bzw. Zunahmezeit zwischen Messstelle A und B liegt hauptsächlich an der Länge der Rohrleitung und der dazwischen geschalteten Anlagenteile wie Reaktor und Filter. Die längere Rohrleitung

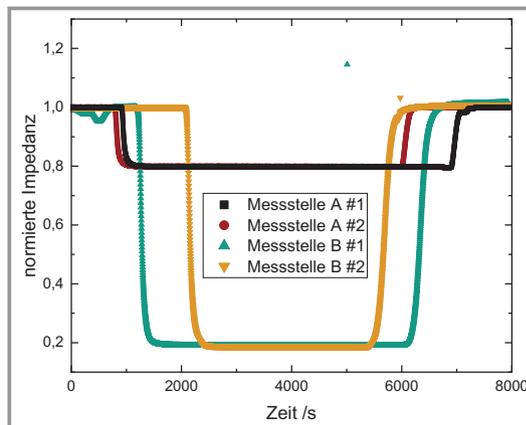


Abbildung 5. Einfluss der Messstellen an der CHTS-Anlage auf die Messgröße über der Zeit bei 4 MHz.

führt zu erhöhter Rückvermischung und die Filtereinheit weist hohes Potenzial der Festsetzung von Salzlösung auf. Daher dauert es länger, bis das Wasser nach dem Umschalten das Salz aus der Filtereinheit ausgetragen hat und somit führt dies zu einer verzögerten Zunahme der Impedanz auf den Ausgangswert des Wassers.

Wie in Abb. 5 weiter zu erkennen ist, sind an Messstelle B zwei kleinere Ungenauigkeiten zu beobachten. Zuerst ist ersichtlich, dass die ersten 500 s bei der ersten Messung an Messstelle B nicht konstant sind, sondern das Signal zunächst abfällt, bevor es auf einen stabilen Wert wieder ansteigt. Da diese Messung im Anschluss an Messung zwei der Messstelle A durchgeführt wurde, könnte hier noch etwas Salz im Filter zurückgeblieben sein und dies würde dann anschließend an Messstelle B detektiert werden. Dies hätte aber zur Folge, dass das Signal ausschließlich zu einem stabilen Wasserwert ansteigen müsste. Dieser anfängliche Verlauf kann daher nicht nur etwaigem Salzurückständen in der Anlage zugeschrieben werden, sondern voraussichtlich auch Messungenauigkeiten. Weiter ist ein kleiner Unterschied zwischen Messung 1 und 2 bei der $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung an Messstelle B zu erkennen. Hierbei wurde ein Fehler von 1,6 % für die Messung bestimmt.

Neben der Stabilitätsmessung wurde der Einfluss der Frequenz auf die Impedanz untersucht. Dabei wurden Versuche an Messstelle A für 5 unterschiedliche Frequenzen durchgeführt. Abb. 6 zeigt diesen Verlauf über der Versuchszeit.

Wie bereits in Abschn. 2.3 erläutert, ändert sich die Impedanz eines Systems bei der Änderung der Frequenz. Grund hierfür ist die Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils der Impedanz. Beim Wechsel von Wasser auf die Salzlösung ist der Abfall des Messsignals in Abhängigkeit der Frequenz unterschiedlich stark ausgeprägt. Daraus folgt eine höhere Sensitivität bei niedrigen Frequenzen als bei höheren. An dieser Messstelle ist der Unterschied zwischen Abfall und Anstieg des Signals zeitlich zu vernachlässigen. Darüber hinaus zeigt die Umschaltzeit der Abnahme von Wasser auf

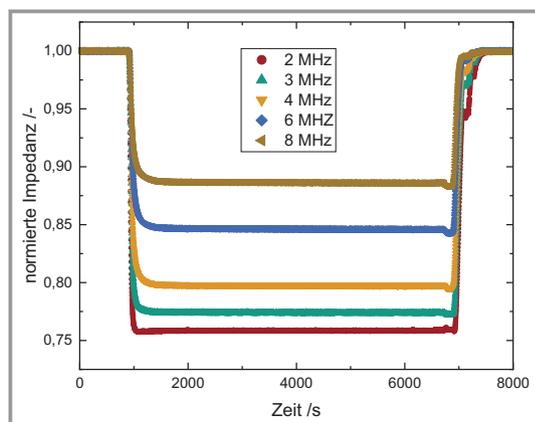


Abbildung 6. Frequenzabhängigkeit der normierten Impedanz über der Zeit für eine $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung an Messstelle A.

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung keinen signifikanten Unterschied zwischen den Frequenzen; für die Zunahme von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung auf das Wassersignal hingegen schon. Hierbei ist zu erkennen, dass die Umschaltzeit mit zunehmender Frequenz von ca. 800 s bei 2 MHz auf 600 s bei 8 MHz abnimmt. Neben den beiden zuvor beschriebenen und diskutierten Versuchen wurde der Effekt des alternierenden Förderns von Wasser und $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung und dessen Einfluss auf die Impedanz untersucht. Abb. 7 zeigt die Frequenzabhängigkeit der Impedanz über der Zeit, bei der dreimal zwischen deionisiertem Wasser und einer $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung umgeschaltet wurde. Die Konzentration wurde verringert, um den Einfluss der Frequenz zu verdeutlichen. Ebenso steigt die Sensitivität bei geringerer Konzentration an.

Dieses Umschalten ist an den markanten Minima zu erkennen. Darüber hinaus ist in Abb. 7, wie auch in Abb. 6, deutlich erkennbar, dass der Abfall des Signals beim Wechsel zwischen Wasser und Salzlösung frequenzabhängig ist. Dies hat zur Folge, dass bei niedrigeren Frequenzen die Sensitivität des Messsystems höher ist als bei höheren Frequen-

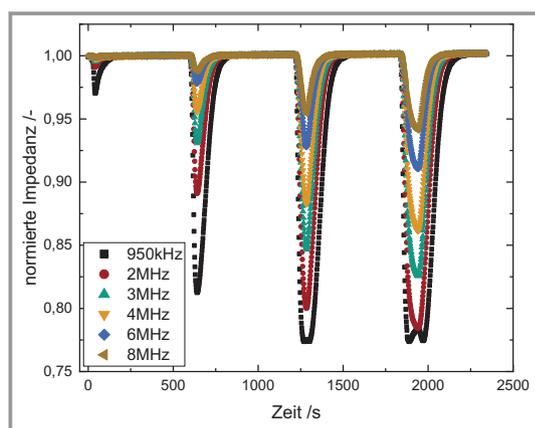


Abbildung 7. Frequenzabhängigkeit der normierten Impedanz über der Zeit für eine $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung an Messstelle A.

zen. Im Gegensatz dazu ist die Stabilität des Messsignals bei höheren Frequenzen größer. Daher ist es sinnvoll, mehrere Frequenzen simultan, bzw. direkt hintereinander zu messen. Somit können sowohl kleine Konzentrationsänderungen bestimmt als auch gleichzeitig eine ausreichende Stabilität des Signals gewährleistet werden. Dieser Effekt ist in Abb. 6 bei ungefähr 50 s zu erkennen. Die Kurve von 950 kHz zeigt einen größeren Abfall der Impedanz, der zu höheren Frequenzen deutlich abnimmt und ab 4 MHz nicht mehr erkennbar ist. An dieser Stelle wurde noch keine $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung durch die Anlage gefördert und sollte daher auch keine Änderung der Impedanz nach sich ziehen. Durch die hohe Sensitivität der Messmethodik wird dies dennoch gemessen. Hier wird davon ausgegangen, dass das Spülen der Anlage mit deionisiertem Wasser nicht ausreichend war. Des Weiteren ist in Abb. 7 zu erkennen, dass erst bei der dritten Zugabe der Salzlösung ein stabiles Messsignal der Lösung mit einer Konzentration von $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ erhalten wird.

Wie aus der Literatur bekannt ist, ändert sich die molare Leitfähigkeit eines Elektrolyten bei veränderter Konzentration. Zudem ist dieser Effekt je nach Elektrolyten unterschiedlich stark ausgeprägt [18, 19]. Diese Konzentrationsänderung ist auch mittels der Impedanzspektroskopie in Abb. 8 zu beobachten. Hierbei sind vier unterschiedliche $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Konzentrationen bei einer Frequenz von 4 MHz aufgetragen. Zu Beginn und am Schluss der Messung wurde, wie in den Versuchen zuvor, deionisiertes Wasser vermessen. Bei der schwarzen Kurve mit einer Konzentration von $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ sinkt das Signal auf einen Wert von 0,35 des Ausgangssignals von Wasser. Mit zunehmender Konzentration auf $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ sinkt das Signal weiter auf einen Wert von 0,1. Hierbei ist weiter zu erkennen, dass die Sensitivität mit zunehmender Konzentration stetig abnimmt. Daher ist diese Messmethode besonders für geringe Salzkonzentrationen sehr gut geeignet. Besondere Vorsicht ist bei dieser indirekten Leitfähigkeitsmessung deshalb bei

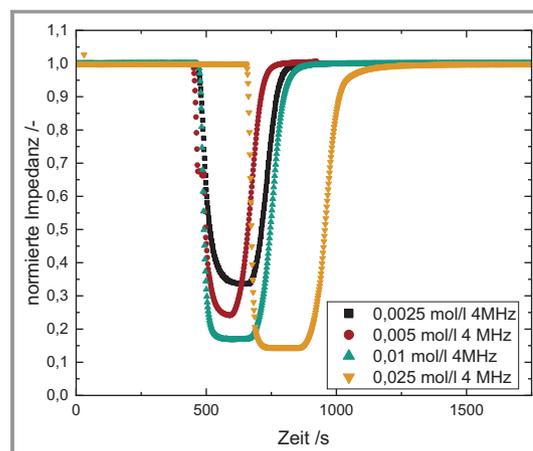


Abbildung 8. Einfluss der Konzentration auf die Impedanz bei 4 MHz. Alle Kurven sind über den jeweiligen Wasserwert normiert.

hohen Konzentrationen geboten, da die molare Leitfähigkeit sich hierbei kaum verändert und dadurch keine Unterscheidung mittels der Impedanz der einzelnen Konzentrationen mehr möglich ist [18].

Während der rapiden Aufheizung der kalten wässrigen Metallsalzlösung reagiert das Metallsalz zu dem korrespondierenden Oxid, in diesem Fall von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ zu CeO_2 . Daher muss der Einfluss des Produktes auf die Impedanz bekannt sein. In Abb. 9 ist der Einfluss von Ceroxid anhand einer hochkonzentrierten Ceroxid-Wasser-Suspension dargestellt. An der schwarzen Kurve ist zu erkennen, dass CeO_2 -Nanopartikel keinen störenden Einfluss auf die Impedanz aufweisen. Der Wert zwischen reinem deionisiertem Wasser und der Suspension ändert sich hierbei nicht. Wie in den vorherigen Versuchen wurde hier zuerst deionisiertes Wasser durch die Anlage gefördert, anschließend auf die Suspension umgeschaltet und zum Schluss wieder das deionisierte Wasser gefördert. Im Hinblick auf die rote Kurve wurde derselbe Versuchsablauf eingehalten. Hierbei wurde zusätzlich zu Wasser und Ceroxid noch $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ in der Suspension gelöst, um ein nicht vollständig abreagiertes Produkt zu simulieren. Es ist erkennbar, dass die Impedanz nach dem Umschalten auf die Suspension rapide absinkt, was durch die vorherigen Versuche zu erwarten war. Dadurch kann festgestellt werden, dass eine Änderung der Impedanz ausschließlich durch die Konzentration des Metallsalzes hervorgerufen wird und nicht durch das Metalloxid.

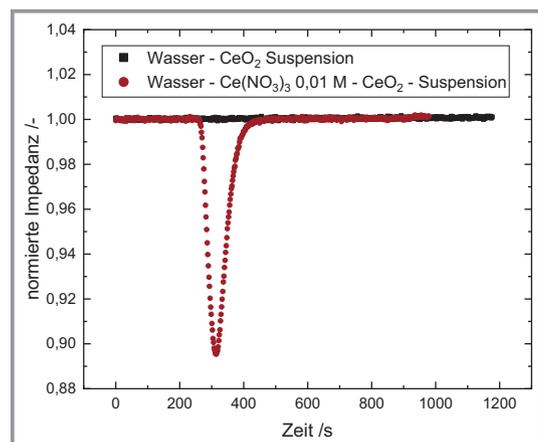


Abbildung 9. Einfluss des CeO_2 auf das Impedanzsignal an Messstelle A.

4 Zusammenfassung

Ein erstes Ziel dieser Untersuchungen zur Herstellung metalloxidischer Nanopartikel mittels der kontinuierlichen hydrothermalen Synthese (CHTS) war der Nachweis stabiler, d. h. zeitlich konstanter Prozessbedingungen bezüglich Druck, Temperatur und Massenstrom. Dabei betragen die maximalen Schwankungen der einzelnen Prozessparameter: $\Delta p/p \leq \pm 0,24\%$, $\Delta T/T \leq \pm 0,03\%$ und $\Delta \dot{m}_3/\dot{m}_3 \leq \pm 0,13\%$. Diese haben einen entscheidenden

Einfluss auf die Reaktions- und Keimbildungskinetik, die Verweilzeit und damit auf die Eigenschaften (Größe, Form und Struktur sowie Oberflächeneigenschaften) der synthetisierten Nanopartikel. Weiterhin wurden erste orientierende Arbeit zur Integration der IS-Messtechnik an unterschiedlichen Positionen in die CHTS-Anlage durchgeführt. Dabei wurde zunächst untersucht, ob die Position der Messstelle die Qualität, d. h. Reproduzierbarkeit der Messsignale beeinflusst. Dabei zeigte sich, dass der Wechsel von reinem Wasser zur $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung bei der Messung direkt vor dem Reaktor zu einem schnellen Abfall der Impedanz führt. Beim anschließenden Wechsel auf reines Wasser stieg die Impedanz schnell auf den Ausgangswert an, d. h. der kurze Abstand zwischen Pumpe und Messstelle A verhinderte eine potenzielle Rückvermischung und Festsetzung des verwendeten $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Bei Messstelle B hingegen führte die Komplexität der Anlage, insbesondere die Rohrlänge und etwaigen Radien und Winkel, zu einem langsamen Anstieg der Impedanz nach Umschalten von Wasser auf die $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung. Daher soll zukünftig eine Messung direkt hinter dem Reaktionsraum implementiert werden. Neben den o.g. Einflussfaktoren wurde auch der Einfluss von CeO_2 -Nanopartikeln in der Suspension auf die Empfindlichkeit und Stabilität der Impedanzmessung untersucht. Dabei zeigte sich, dass die CeO_2 -Nanopartikel das Messsignal nicht beeinflussen. Somit kann die Restkonzentration an $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ und der daraus resultierend der Umsatz direkt während des Versuchs bestimmt und somit zur Prozesssteuerung und -kontrolle verwendet werden. Dies wird ein wesentlicher Gesichtspunkt zukünftiger Arbeiten sein.

Die Autoren bedanken sich für die Finanzierung bei der DFG (Tu 93/23-1, -2; HA 1924/19-1, -2) innerhalb der Forschungsgruppe FOR 2383 "ProMiSe".

Formelzeichen

| | | |
|-----------|-----------------------|---------------------|
| a | [-] | Mischungsverhältnis |
| C | [F] | Kapazität |
| d | [m] | Durchmesser |
| f | [s ⁻¹] | Frequenz |
| j | [-] | Imaginärzahl |
| \dot{m} | [kg s ⁻¹] | Massenstrom |
| p | [MPa] | Druck |
| T | [K] | Temperatur |
| Z | [Ω] | Impedanz |

Griechische Symbole

| | | |
|---------------|-----------------------|--------------------------|
| ε | [-] | Dielektrizitätskonstante |
| ρ | [kg m ⁻³] | Dichte |
| ω | [s ⁻¹] | Kreisfrequenz |

Indizes

| | |
|----------|----------------------------------|
| 1 | kalter Metallsalzstrom |
| 2 | nahe-/überkritischer Wasserstrom |
| 3 | Produktstrom |
| imaginär | imaginärer Anteil |
| k | kritisch |
| p | Partikel |
| real | realer Anteil |

Abkürzungen

| | |
|------|--|
| CHTS | kontinuierliche hydrothermale Synthese |
| DI | deionisiert |
| IS | Impedanzspektroskopie |

Literatur

- [1] C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, H. Reverón, Y. Garrabos, F. Cansell, *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *38*, 242–251. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.019>
- [2] M. Türk, *Particle formation with supercritical fluids: Challenges and limitations*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam **2014**.
- [3] T. Adschiri, *Chem. Lett.* **2007**, *36* (10), 1188–1193. DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.2007.1188>
- [4] C. K. Kim et al., *Angew. Chem.* **2012**, *51*, 11039–11043. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201203780>
- [5] T. Adschiri, Y.-W. Lee, M. Goto, S. Takami, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1380–1390. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1GC15158D>
- [6] T. Adschiri, A. Yoko, *J. Supercrit. Fluids* **2018**, *134*, 167–175. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.12.033>
- [7] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, *J. Am. Ceram. Soc. Soc.* **1992**, *75* (4), 1019–1022. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04179.x>
- [8] M. Türk, *Chem. Ing. Tech.* **2018**, *90* (4), 436–442. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201700082>
- [9] E. U. Franck, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *55*, 1401–1416. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac198153071401>
- [10] H. Weingärtner, E. U. Franck, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2672–2692. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200462468>
- [11] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4901–4907. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie0003279>
- [12] T. Adschiri, K. Arai, in *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering* (Ed: Y.-P. Sun) Marcel Dekker, New York **2002**, Ch. 8, 311–326.
- [13] C. Schüßler, M. Hohm, M. Türk, in *Proc. of the 12th Int. Symp. on Supercritical Fluids*, International Society for Advancement of Supercritical Fluids, Valence **2018**. www.supflu2018.fr/pdf/OM06.pdf
- [14] D. Ende, K.-M. Mangold, *Chem. Unserer Zeit* **1993**, *27* (3), 134–140. DOI: <https://doi.org/10.1002/ciuz.19930270305>
- [15] C. Knoblauch, Impedanzspektroskopie – Ein Überblick von der Theorie bis zur Anwendung, *WOMag.* **2015**, *9*. DOI: <https://doi.org/10.7395/2015/Knoblauch1>
- [16] D. U. Sauer, *Tech. Mitt.* **2006**, *99*, 7–11.
- [17] *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications* (Eds: J. R. MacDonald, E. Barsoukov), 2nd ed., John Wiley and Sons, Hoboken, NJ **2005**.
- [18] G. Job, R. Rüffler, in *Physikalische Chemie*, Springer Spektrum, Wiesbaden **2020**, Ch. 21, 444–470.
- [19] E. S. Amis, J. F. Hinton, *Solvent Effects on Chemical Phenomena*, Vol. 1, Academic Press, New York **1973**.

DOI: 10.1002/cite.202100146

Überwachung der kontinuierlichen hydrothermalen Synthese mittels Impedanzspektroskopie

Christian Schüßler, Martin Zürn, Thomas Hanemann, Michael Türk*

Research Article: Die kontinuierliche hydrothermale Synthese (CHTS) ist ein vielversprechender Prozess zur Herstellung metalloxidischer Nanopartikel. Zur Bestimmung der Restkonzentration an gelöstem Metallsalz wurde Impedanzspektroskopie in eine CHTS-Anlage integriert und die Ergebnisse der Vorversuche werden präsentiert. ■

