

Workshop "Partikeldesign und Oberflächenmodifikation  
Basis für neue Funktionsmaterialien"

## **Vielfältige Methoden zur Charakterisierung von Partikeln und Oberflächen**

Welche Methode beantwortet welche Fragestellung?

Dr. Henning Holldorff / AQura GmbH

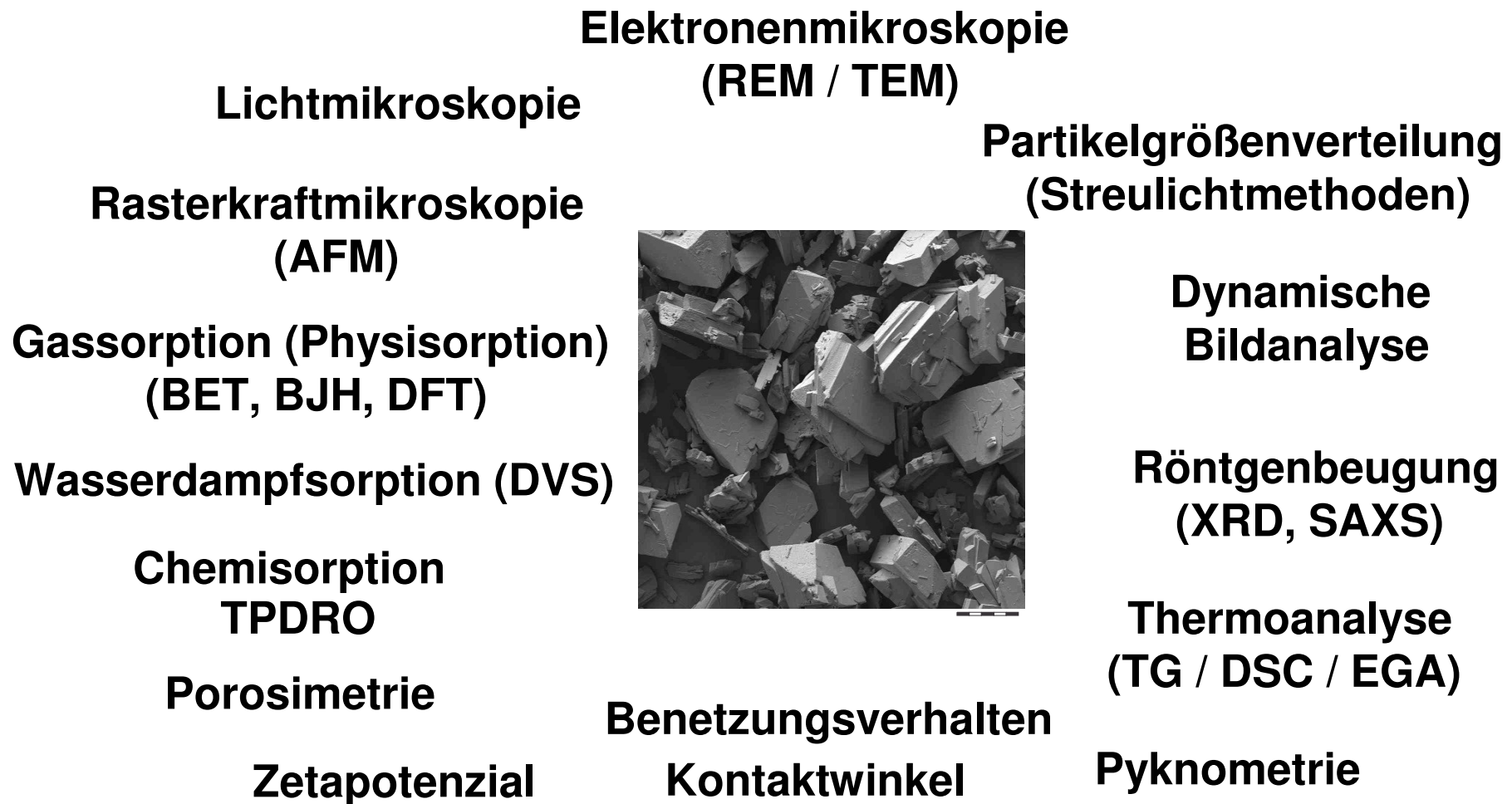
## Wer sind wir?

Wir sind das Analytik-Kompetenzcenter von Evonik Industries und agieren als unabhängiger und verlässlicher Dienstleister für alle unsere Kunden.

Rund 220 engagierte Mitarbeiter an den Standorten Hanau-Wolfgang, Marl und Frankfurt-Höchst garantieren Ihnen effiziente Lösungen Ihrer chemischen, physikalischen und sicherheitstechnischen Fragestellungen und Anforderungen rund um das Labor.



# Methoden zur physikalischen Oberflächen- und Partikelcharakterisierung



# Partikelgrößenbestimmung: Methodenauswahl - Methodenentwicklung

Wie liegen die Partikel vor (Pulver, Dispersion, auf Träger) ?

In welcher Größenordnung sind die Partikel?

Verfügbare Probenmenge, Probenkonzentration?

**Was ist das Ziel der Untersuchung? z.B.:**

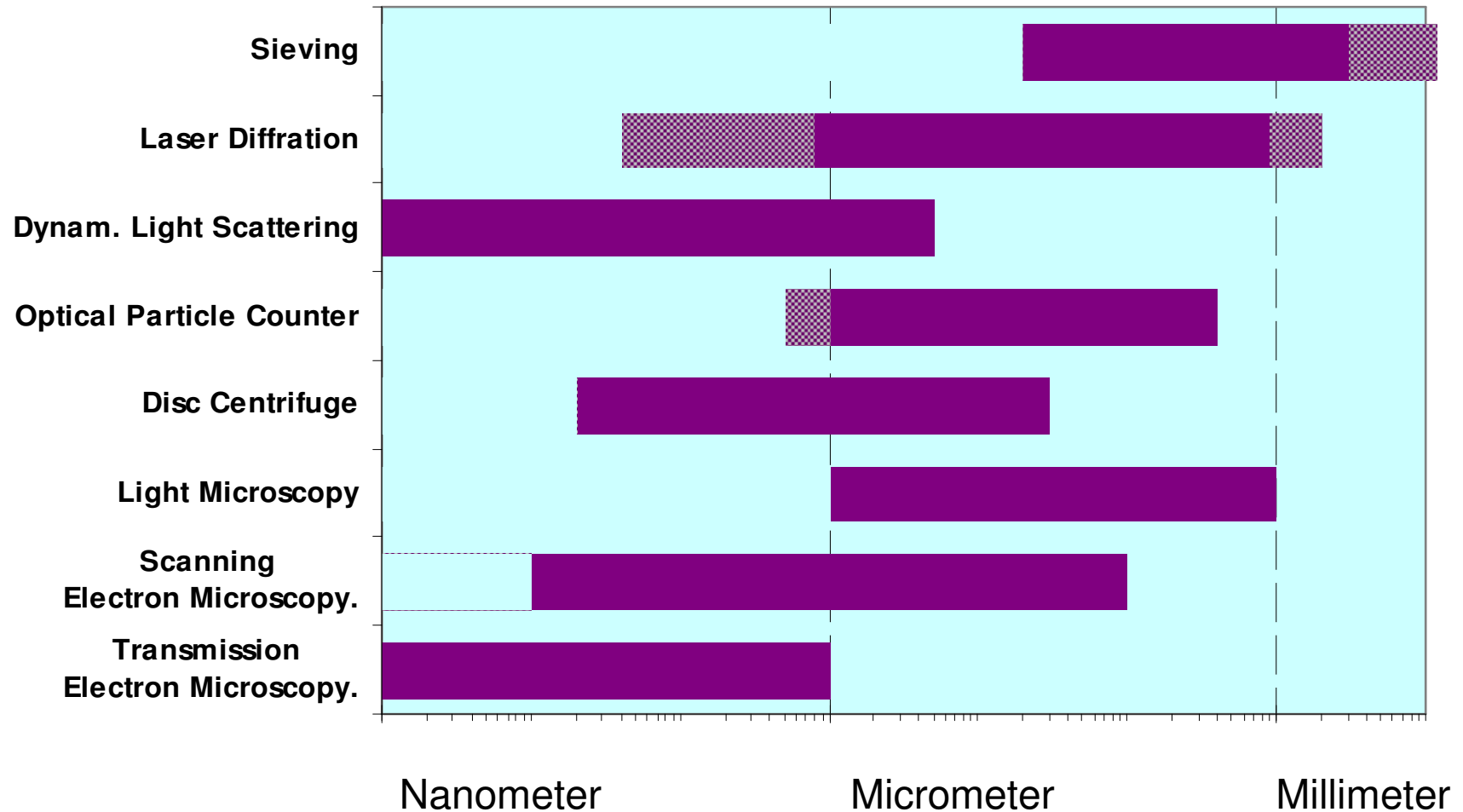
- Charakterisierung der Primärpartikel, Aggregate, Agglomerate?
- Bulk-Eigenschaften ( $d_{50}$ ) oder Randbereich der Verteilung, Einzelereignisse (Überkorn)
- Verhalten bei der Anwendung (z.B. Dispergierung, Stabilität)
- Formcharakterisierung?

**Probenpräparation:**

Dispergiermedium (Luft, Wasser, organ. Flüssigk.)

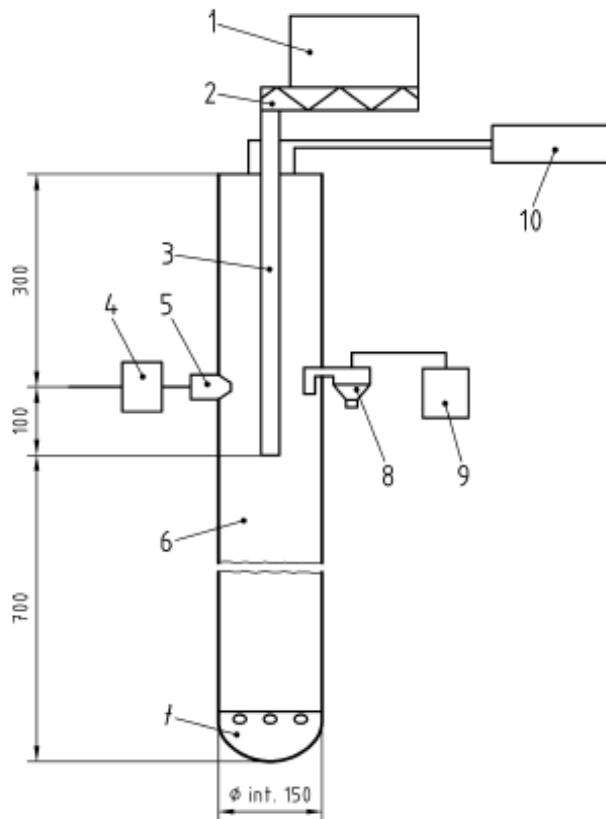
Dispergierprozedur (Energieeintrag (z.B. Ultraschall), Surfactants)

# Messverfahren zur Partikelgrößenbestimmung



# Gegenstrom-Fallrohr zur Messung des Staubungsverhaltens von Schüttgütern (DIN EN 15051)

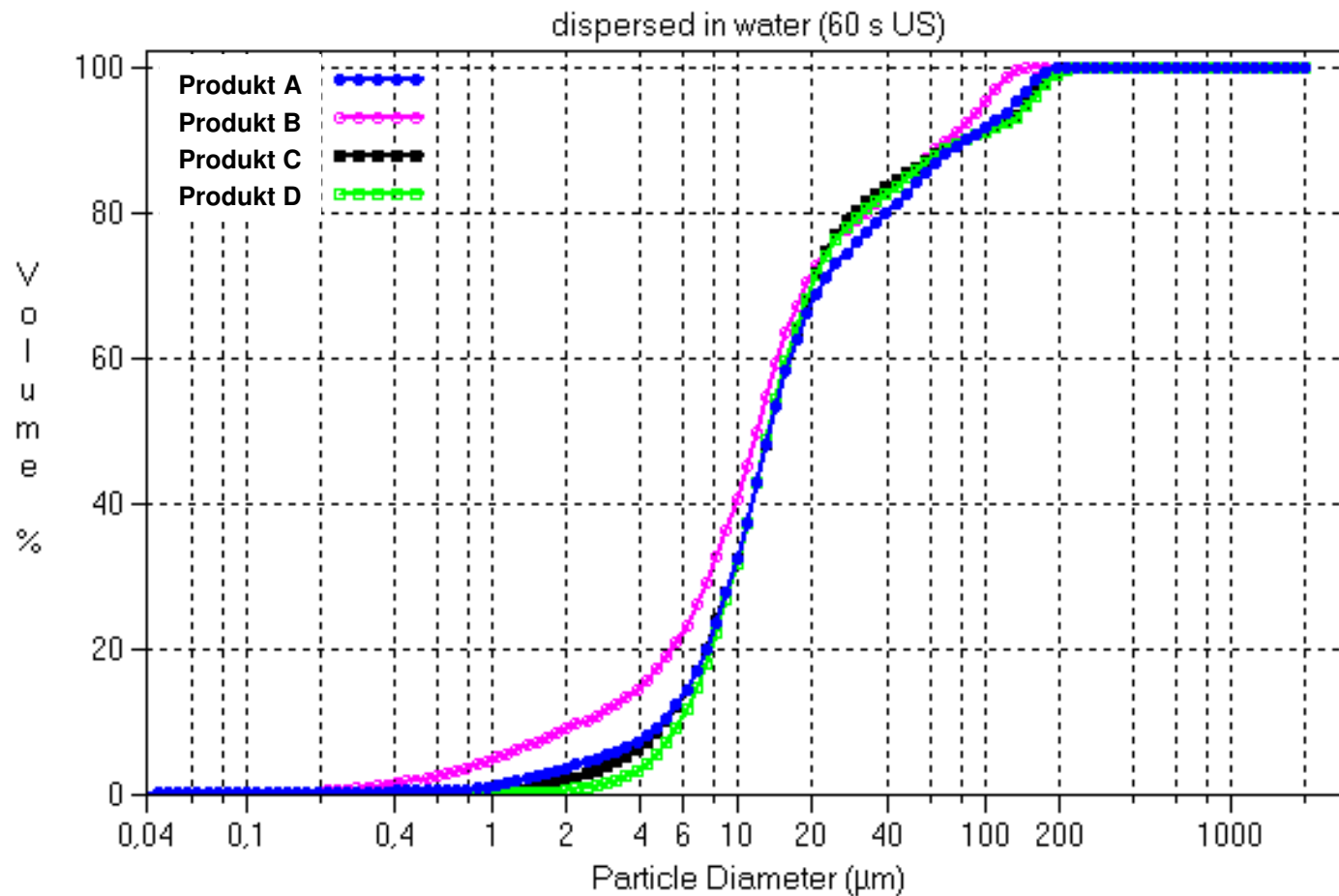
IGF Dortmund



# Beispiel: Charakterisierung des Staubungsverhaltens von Carbon Black

	<b>Spez. Oberfl. (BET) m<sup>2</sup>/g</b>	<b>Struktur (DBP) ml/100 g</b>	<b>Anteil A-Staub</b>	<b>Anteil E-Staub</b>
			IGF-Fallrohr (DIN EN 15051)	
<b>Produkt A</b>	45	45	0,0%	2,7%
<b>Produkt B</b>	30	96	0,1%	2,0%
<b>Produkt C</b>	300	95	3,2%	9,9%
<b>Produkt D</b>	250	52	2,1%	9,8%

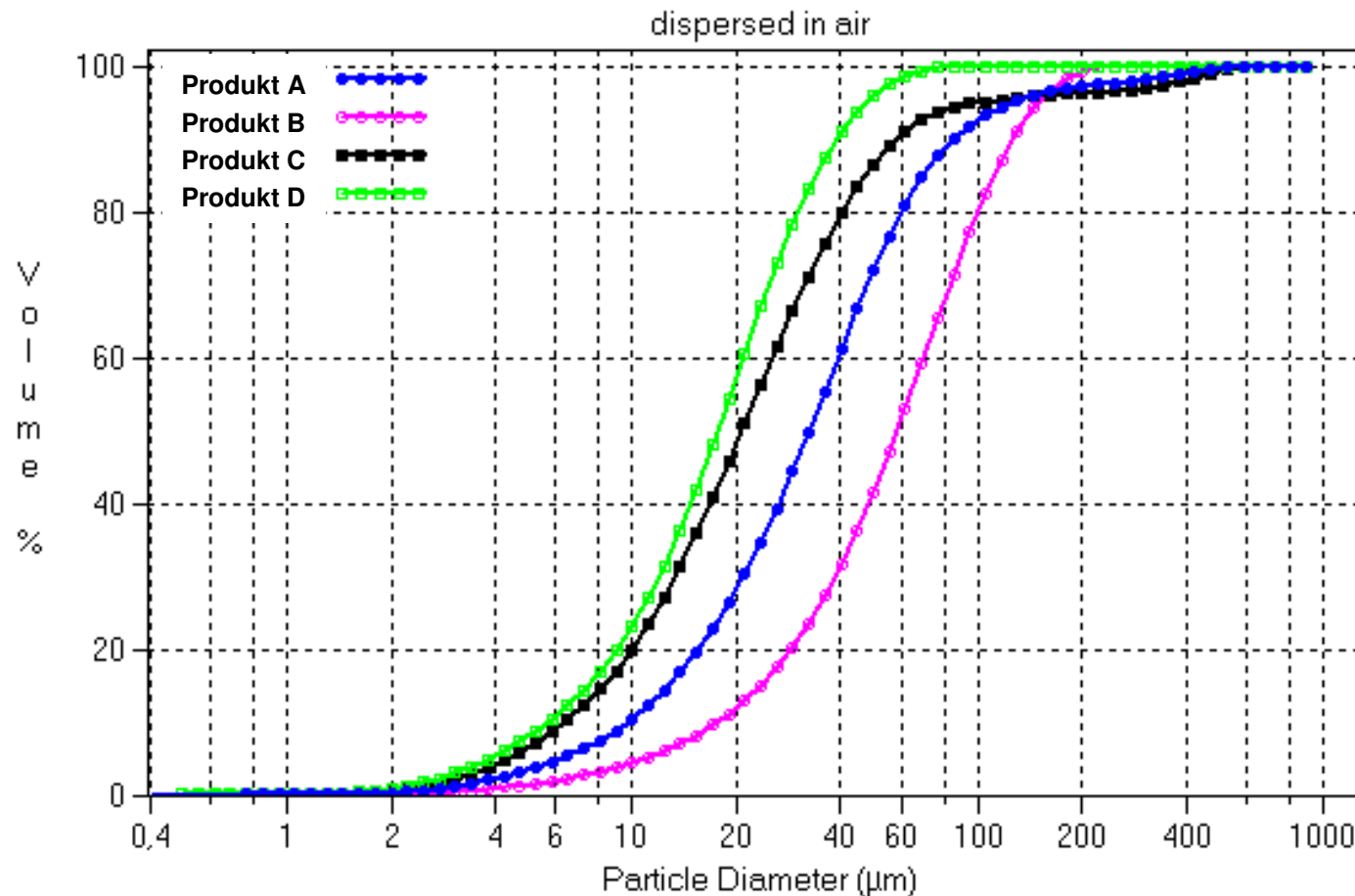
# Carbon Black: PSD in wässriger Dispergierung



**Keine Korrelation zum Staubungsverhalten !**  
(eher im Gegenteil – Produkt B)

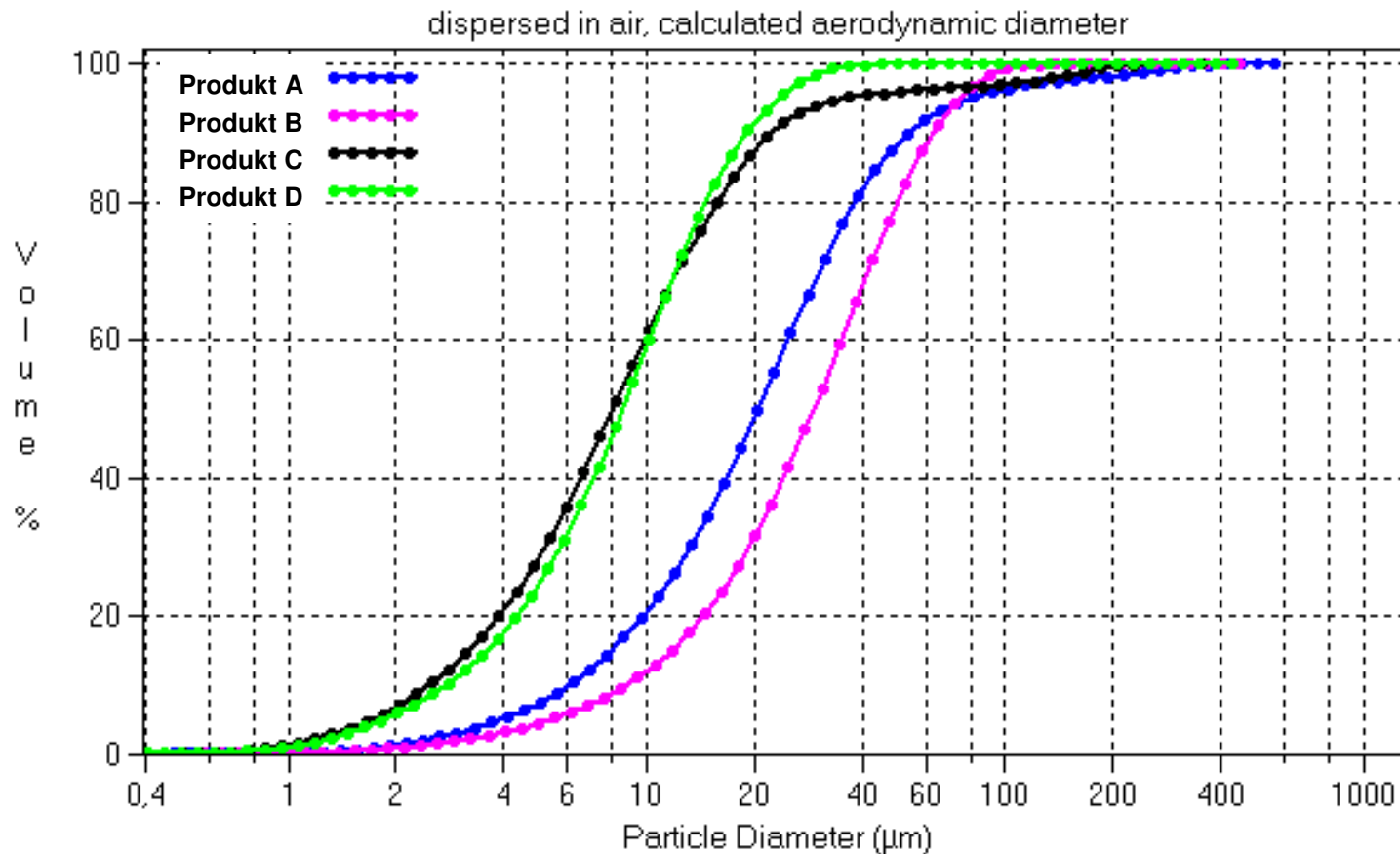


## Carbon Black : PSD, trocken dispergiert (DPM)



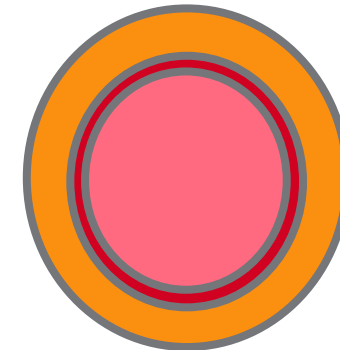
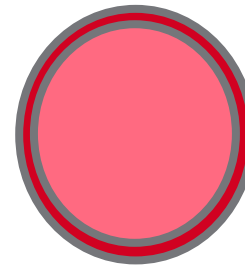
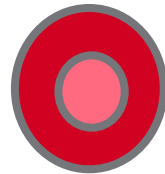
Ranking entspricht etwa Staubungsverhalten  
**ABER:  $d_{LD}$  ist nicht der aerodynamische Durchmesser  
(relevanter Parameter für Einatembarkeit)!**

# Carbon Black : PSD trocken dispergiert – $d_{\text{AERODYN}}$



$$D_{\text{aero}} = D_{\text{geom}} \rho^{0,5} \quad (\text{Naherung! da Partikel nicht spharisch})$$

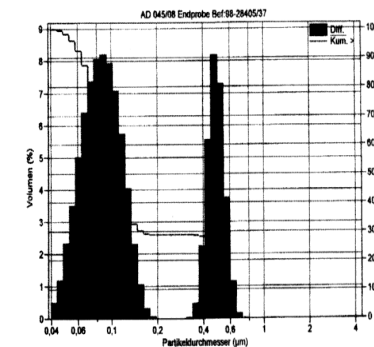
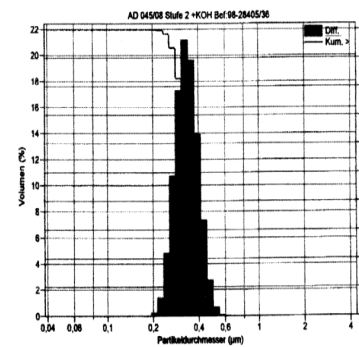
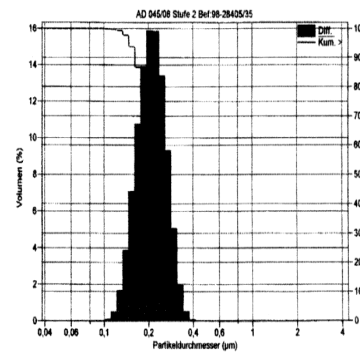
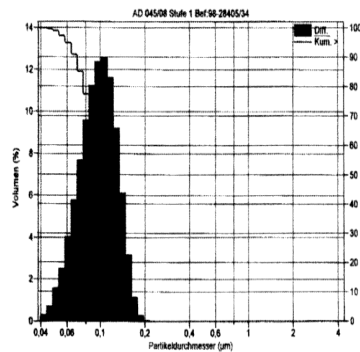
# Beispiel: Charakterisierung eines Emulsionspolymerisations-Prozesses mittels Laserbeugung



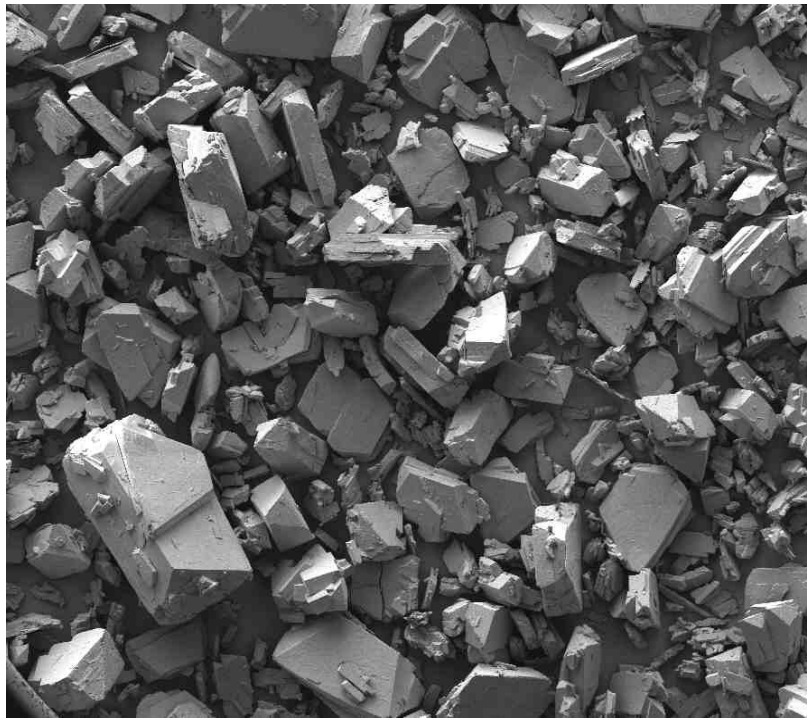
Kern (MMA)

1.Schale (MMA) Quellen d. Kerns

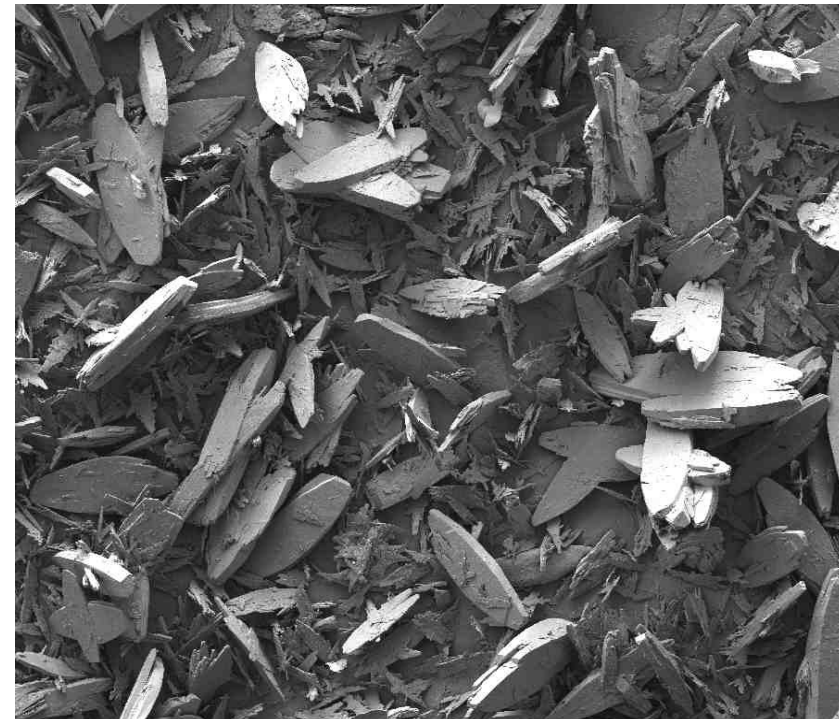
2.Schale (Styrol)



## Beispiel: Charakterisierung der Kristallform



1mm



1mm

- Quantitatives Merkmal: spezifische Oberfläche (BET)

$A_{\text{BET}}: 0,05 - 0,07 \text{ m}^2/\text{g}$

$A_{\text{BET}}: 0,10 - 0,15 \text{ m}^2/\text{g}$

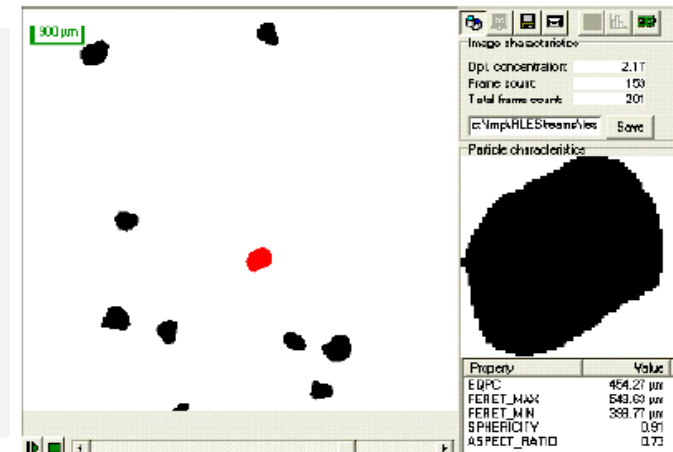
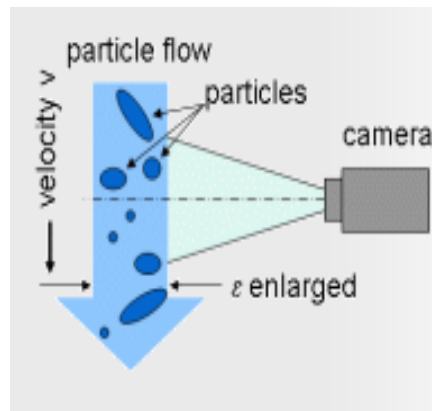
# Dynamische Bildanalyse

## Partikelgröße- und Formanalyse

Nass- und Trockendispergierung

Messbereiche ca.        6 – 100  $\mu\text{m}$  /  
                                  15 – 600  $\mu\text{m}$

Sehr geringe statistische Fehler  
resultierend aus sehr großen  
Partikelanzahlen  
(bei 10 Partikeln/Bild und 500 fps =  
100000 Partikel in 20 s Messzeit)



**Vielzahl von Auswertemodi** (auch nach der Messung anwendbar):

**Partikelgröße:** basierend auf der äquivalent projizierten Kreisfläche, Feret-Durchmesser usw.

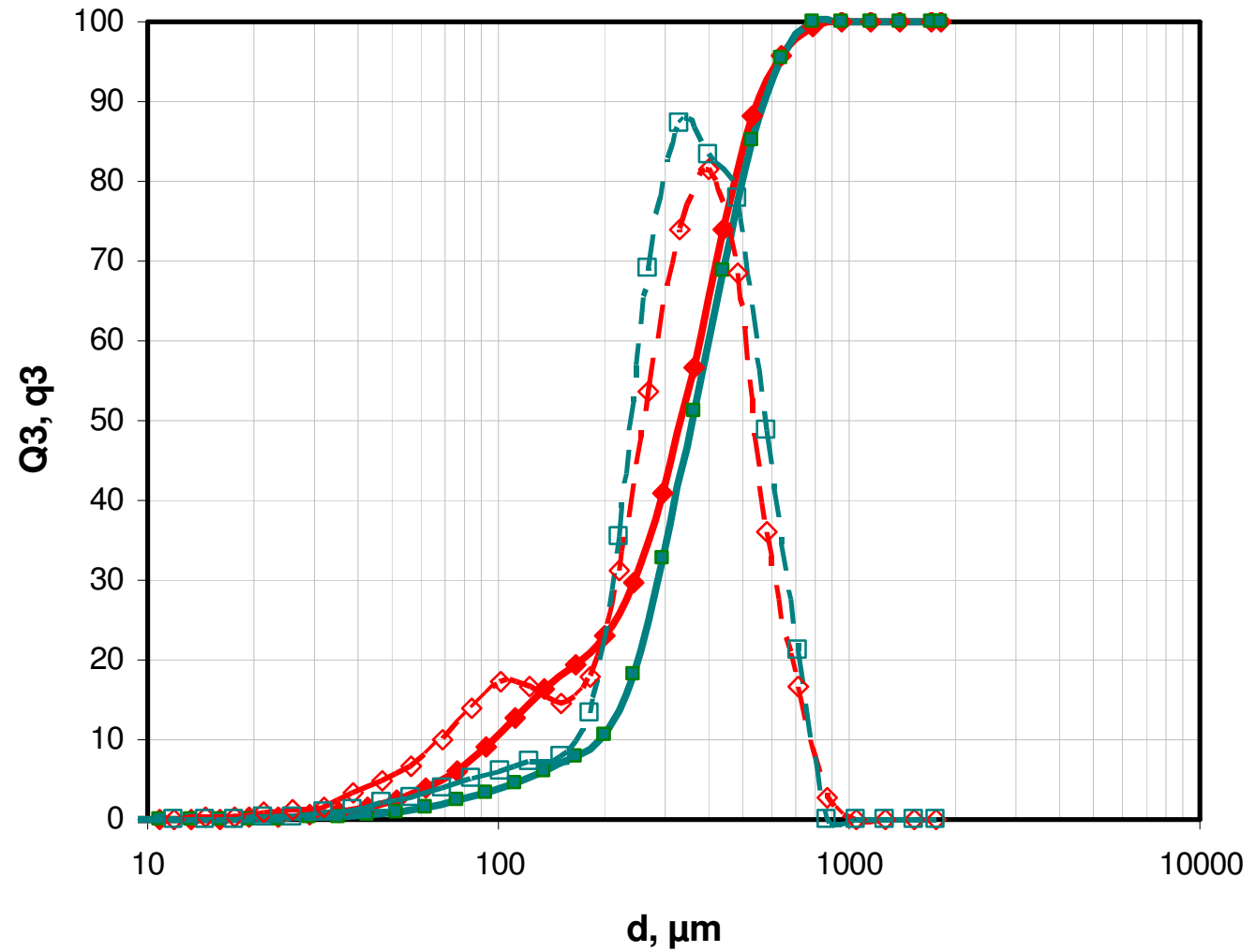
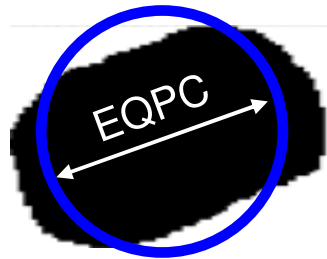
**Partikelform:** Sphärizität, Seitenverhältnis und Konvexität

**Faserauswertung:** Faserlänge, Faserdurchmesser, Gradheit und Exzentrizität sogar von komplexen Strukturen.

Partikelgalerie: zeigt und druckt eine benutzerdefinierte Auswahl von Partikeln zusammen mit deren charakteristischen Daten

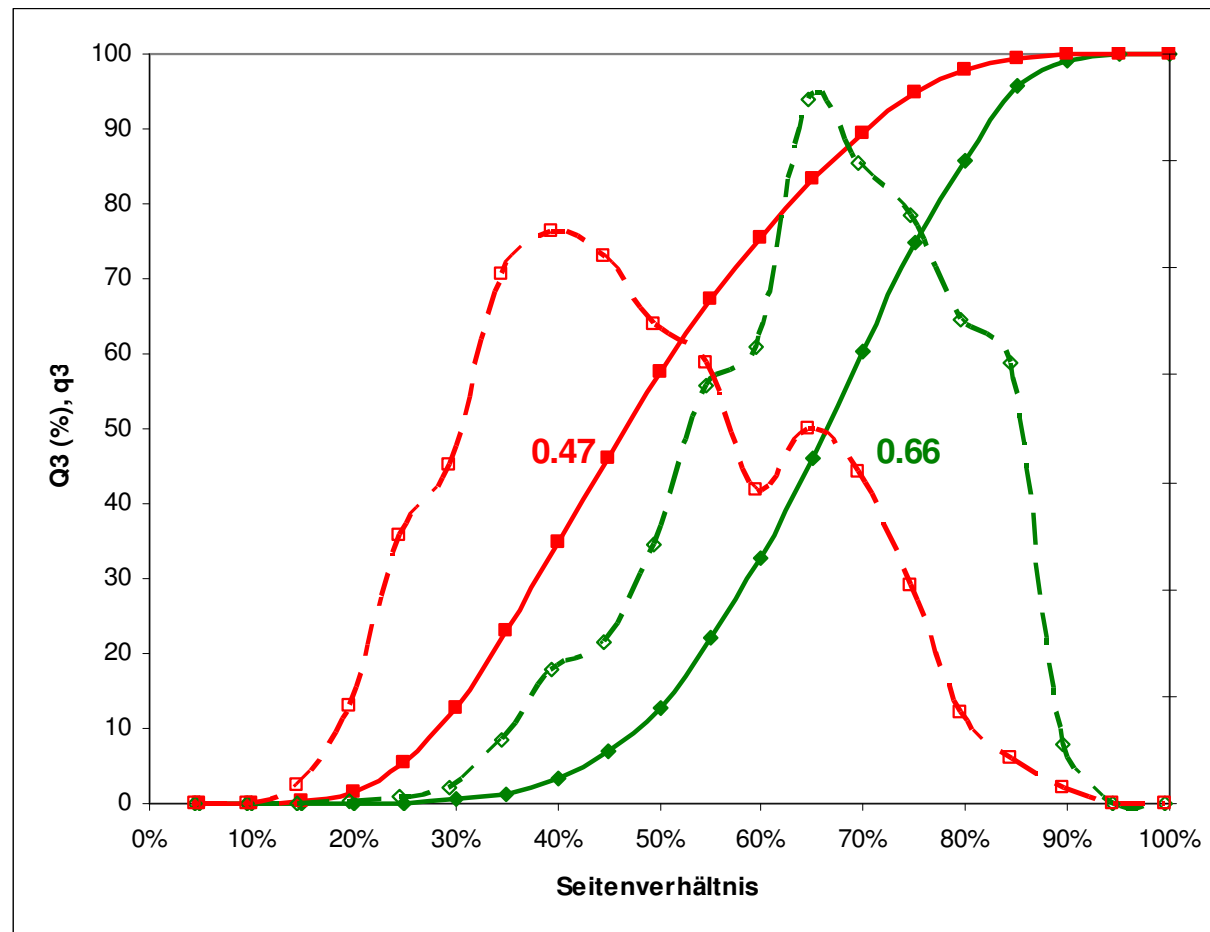
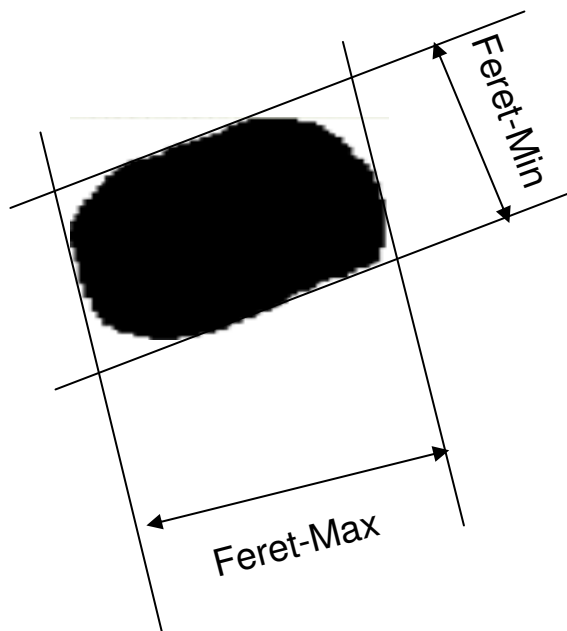
**Benutzerdefinierte Auswertung:** Ermittelt die Partikelgröße und -form ausschließlich anhand der Partikel die den benutzerdefinierten Filterkriterien entsprechen.

# Partikelgrößenverteilung (EQPC)



# Partikelformverteilung: Seitenverhältnis

Seitenverhältnis:

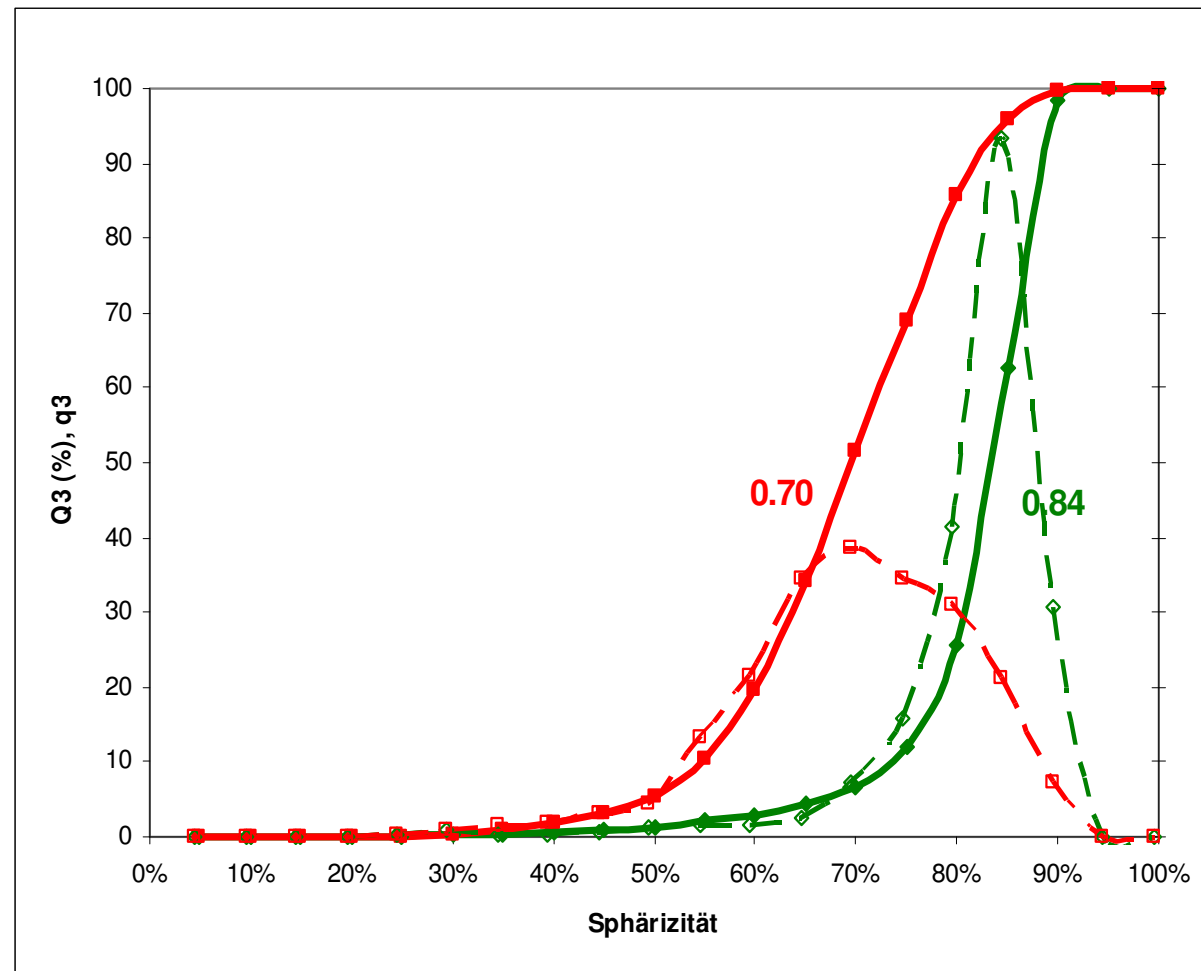
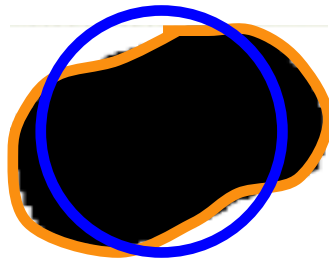




# Partikelformverteilung: Sphärizität

Sphärizität:

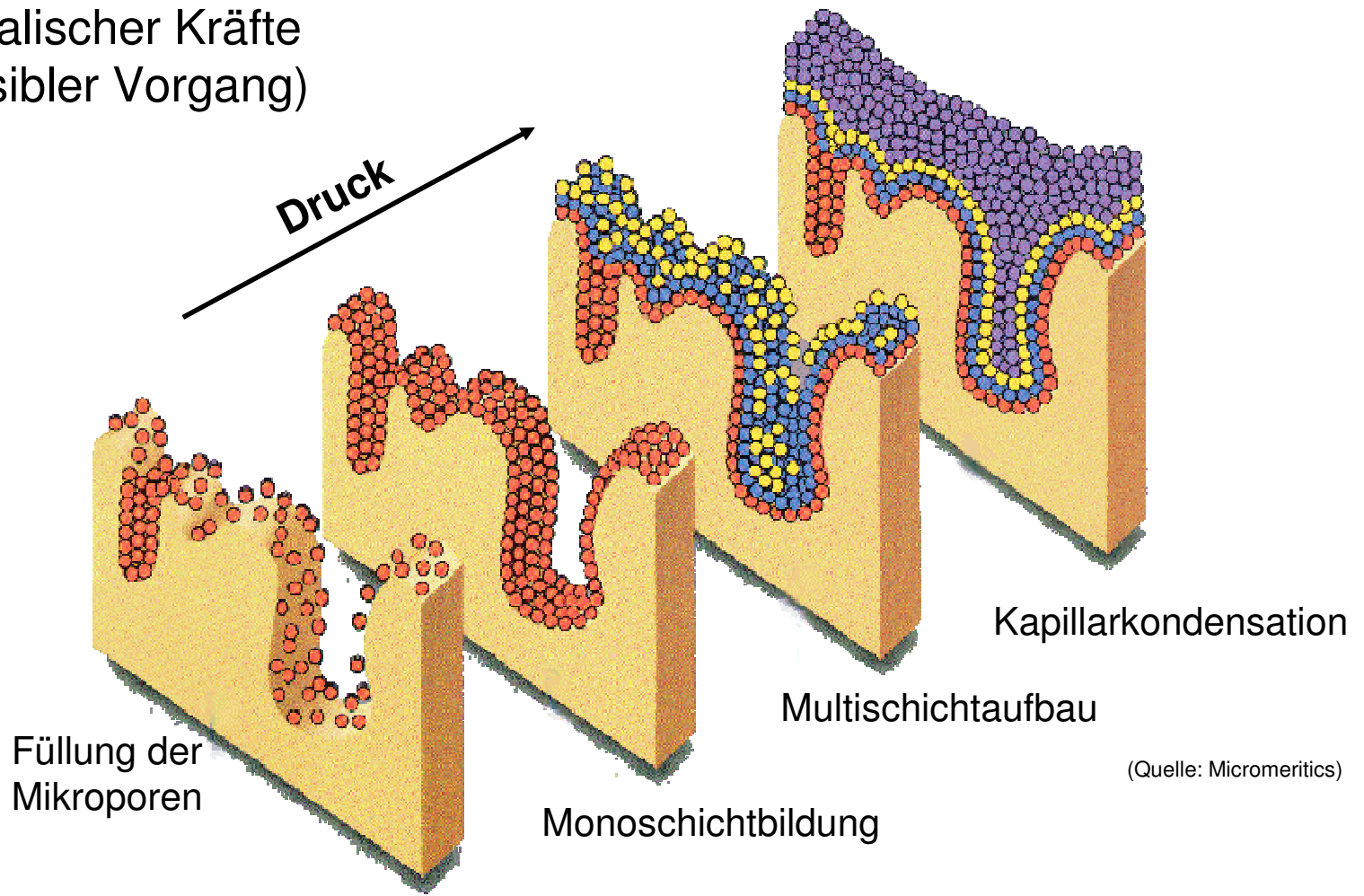
$$U_{\text{ideal}} / U_{\text{real}}$$





# Physisorption

- Adsorption eines Gases (oder Flüssigkeit) an der Oberfläche aufgrund physikalischer Kräfte (reversibler Vorgang)



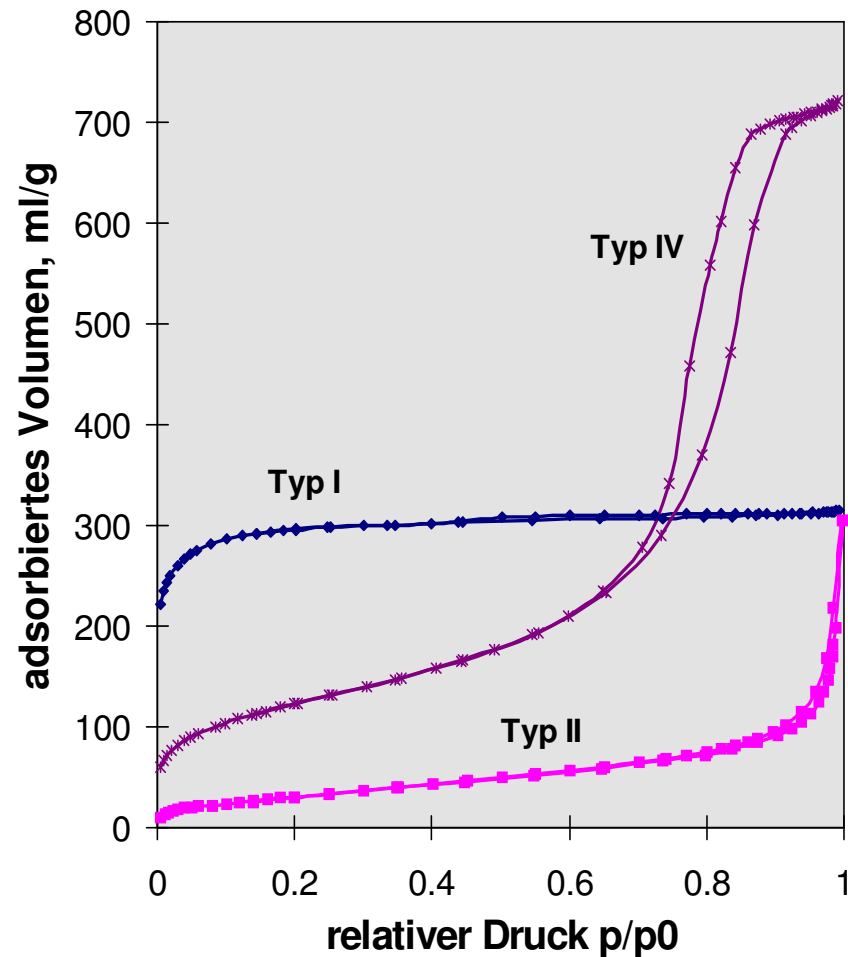
# Oberflächen- und Strukturcharakterisierung mittels Gassorptionsisothermen

- Adsorptionsisothermen

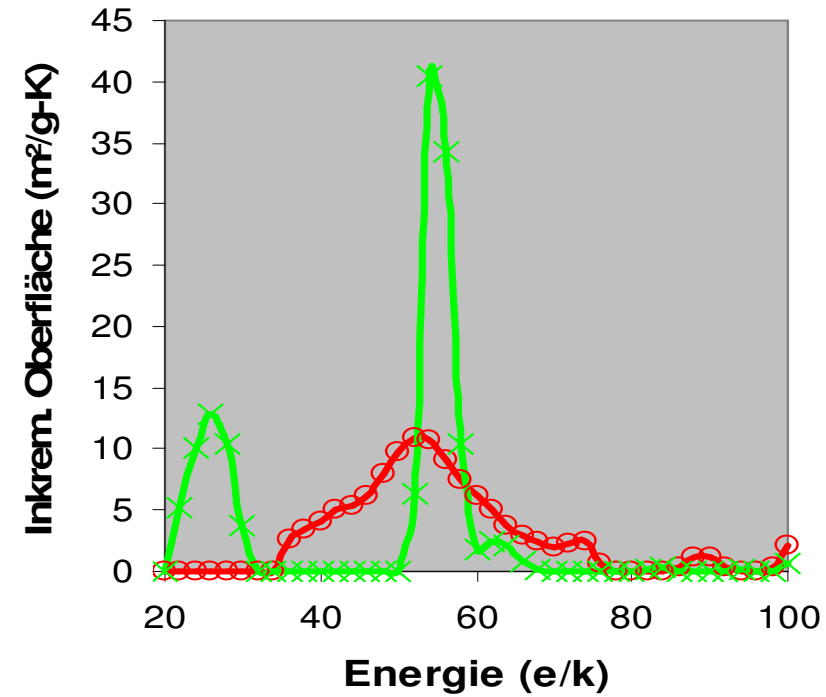
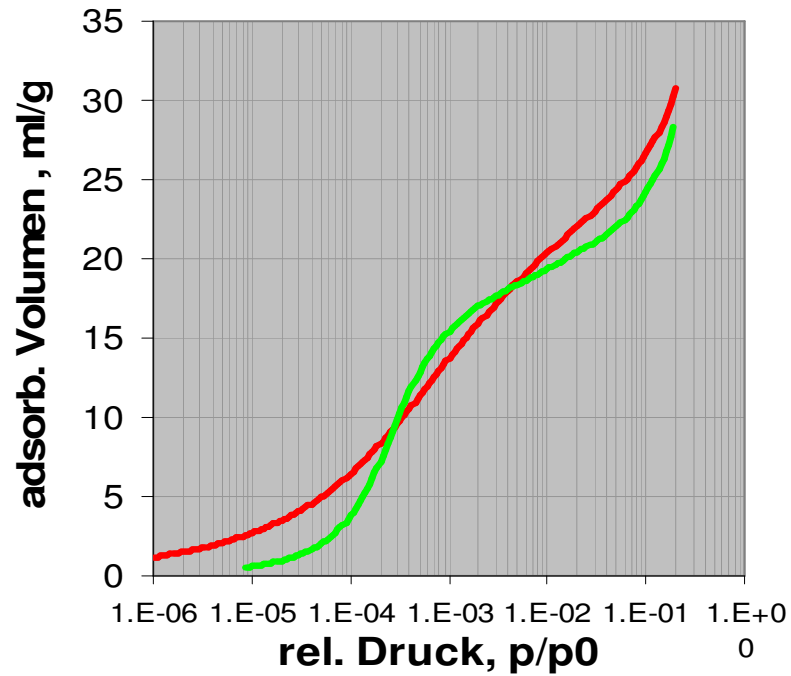
- Stickstoff (Kr, Ar)
- $T = 77\text{ K}$
- Adsorption, Desorption

- Einsatzgebiete

- spezifische Oberfläche
- Mikroporen
- Mesoporen
- Fraktalität



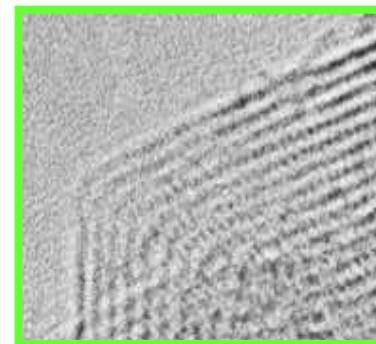
# Energetische Heterogenität der Oberfläche (mod. DFT)



Standard-Ruß

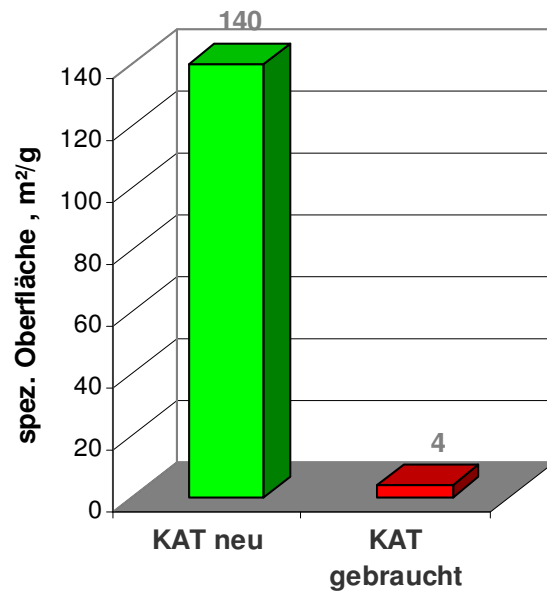


Graphitierter Ruß

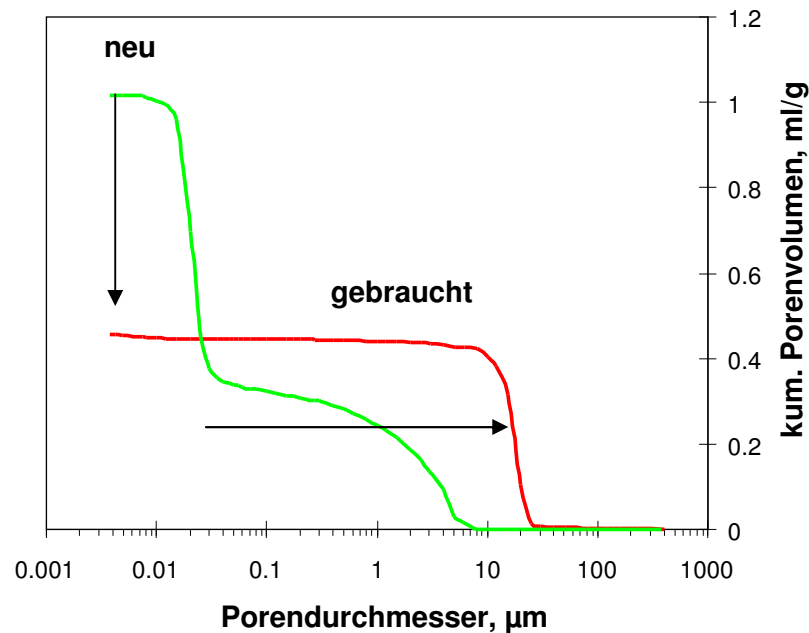


# Was ist die Ursache für den Aktivitätsverlust eines Katalysators?

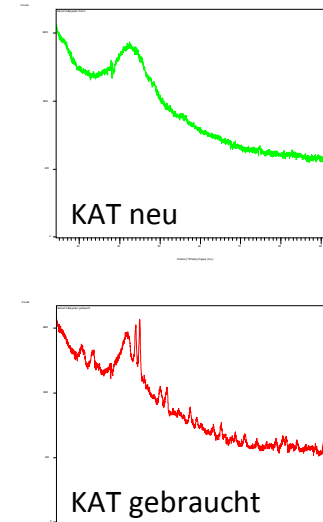
BET-Messungen



Quecksilberporosimetrie



Röntgenbeugung



**Drastische Abnahme der Oberfläche und Veränderung der Porenstruktur des Katalysators (amorphes Siliziumoxid) während des Betriebs, verursacht durch Cristobalit-Bildung**

# Quecksilberporosimetrie

Bestimmung der Porenvolumenverteilung von feinteiligen und porösen Feststoffen im Bereich von Makro- und Mesoporen.

## Verfahren:

Intrusion von Quecksilber (nicht benetzende Flüssigkeit) in ein poröses System bei angelegtem Druck. Mit steigendem Druck (bis 400 MPa) werden zunehmend kleinere Poren gefüllt.

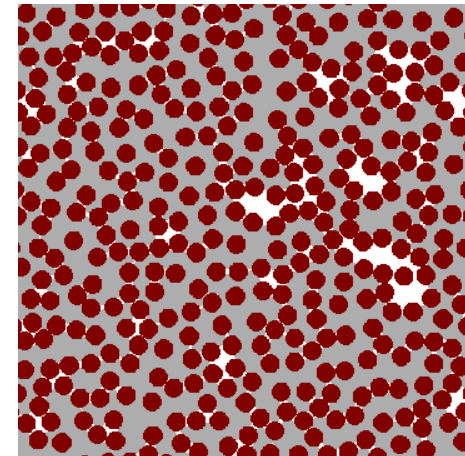
Mit Hilfe der Washburn-Gleichung kann aus dem Druck die entsprechende Porenweite berechnet werden

## Informationen:

**Porengrößenverteilung von 3,6 nm bis 360 µm**

**Porenvolumen, Porosität**

**scheinbare und wahre Dichte**



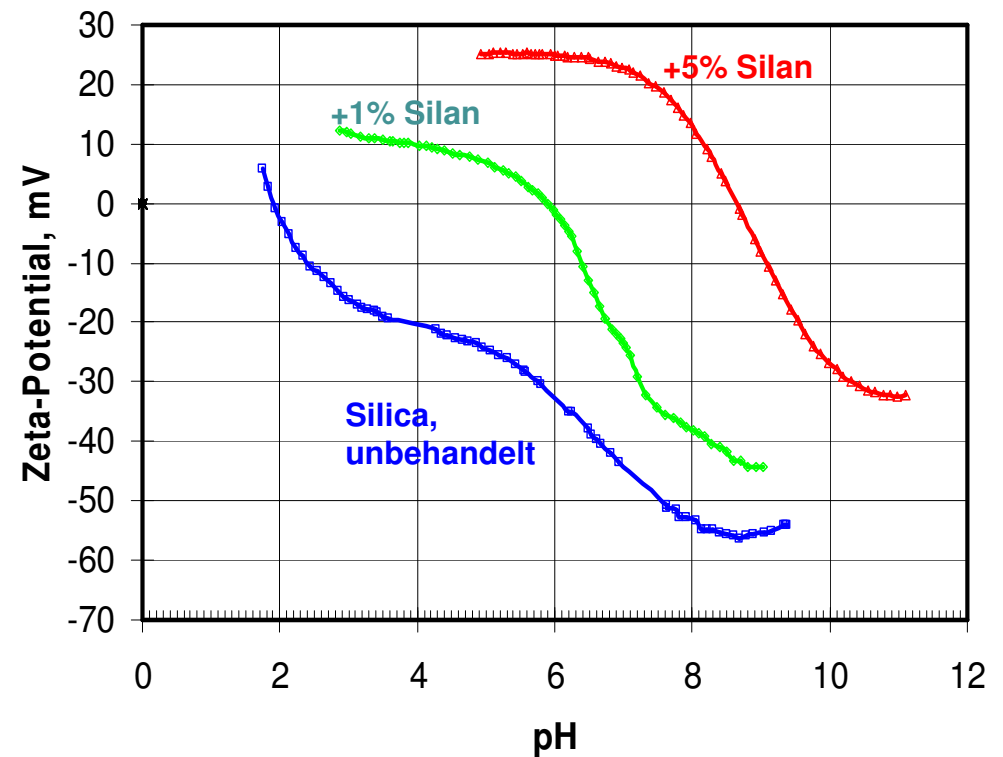
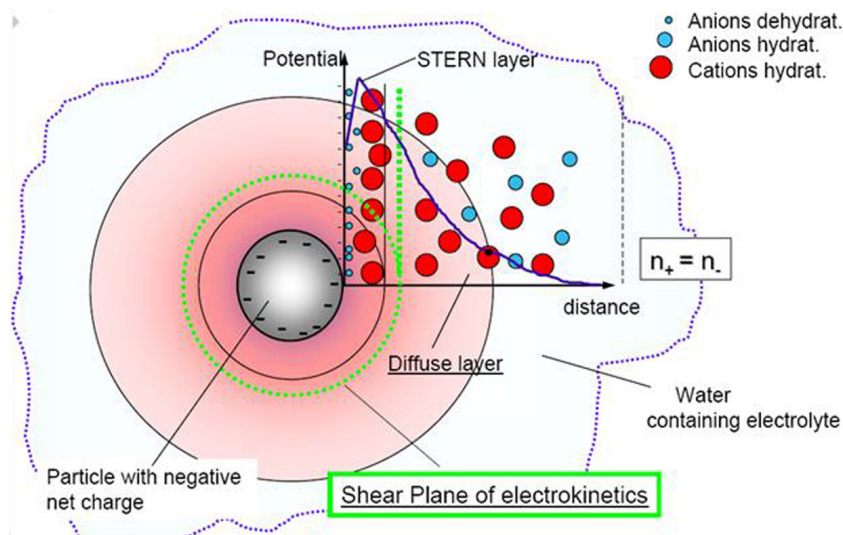
## DVS - Dynamische Wasserdampf Sorption

- Gleichgewichts-Feuchtegehalt
- Adsorptions-Desorptions-Isotherme
- Kinetik der Adsorption bzw. Desorption
- Diffusions- und Permeabilitätskonstanten
- Charakterisierung der Mikrostruktur von Feststoffen
- Bestimmung amorpher Anteile bei Pharmaprodukten
- Untersuchung der Wasserbindung (Kristallwasser)
- Charakterisierung feuchtigkeitsinduzierter Phasenübergänge
- Bestimmung der biologischen Aktivität (z.B. bei Lebens- und Futtermitteln)
- Untersuchung der Lagerstabilität
- Untersuchung des Trocknungsverhaltens
- Permeabilität von Verpackungsmaterialien
- Bestimmung der Diffusionskonstanten an Pulvern oder Filmen

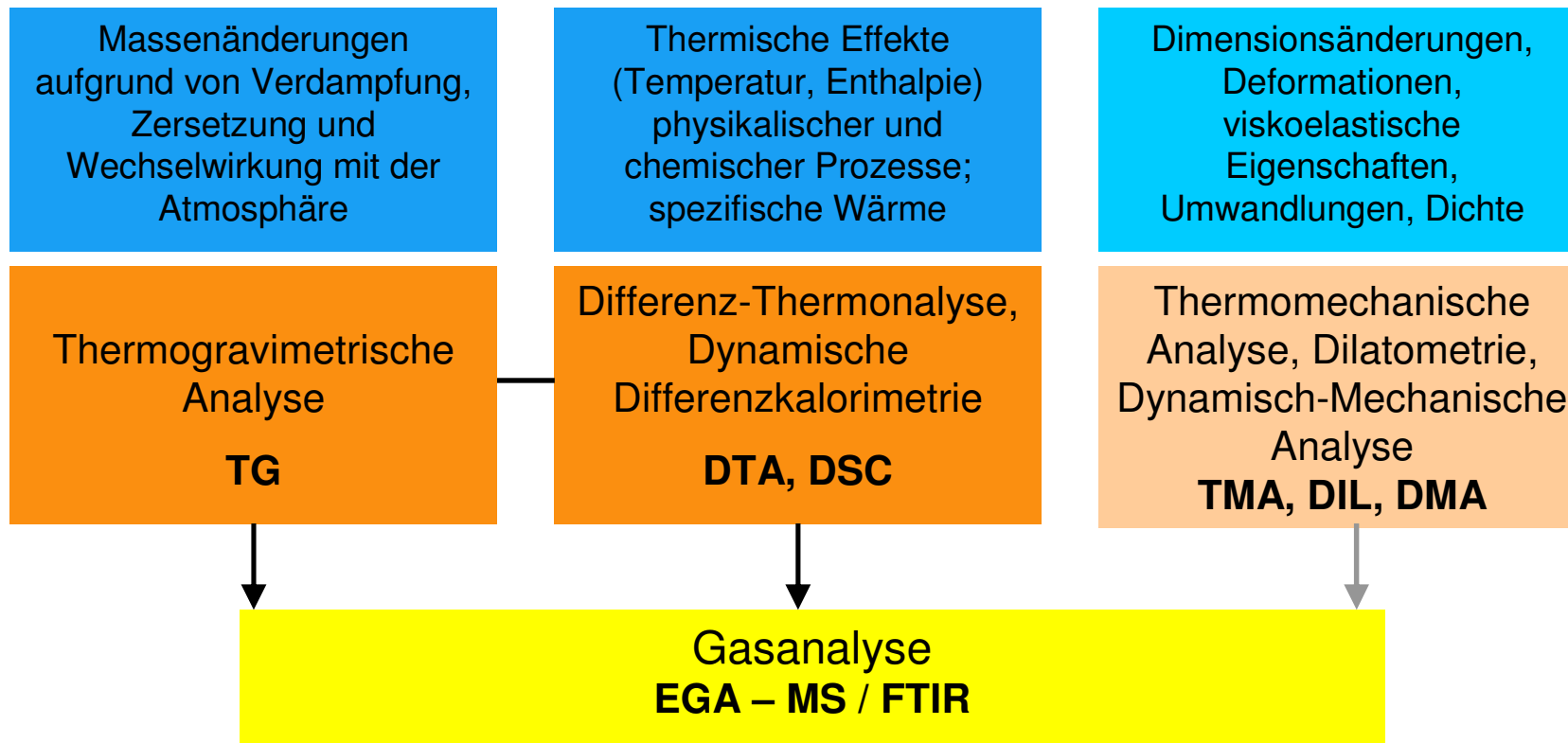


# Oberflächenmodifikation – Charakterisierung mittels Zetapotential

Ist die Oberfläche abgesättigt?  
Ist die Modifikation beständig?



# Thermische Analyse





# Thermische Effekte

Prozess	DSC		TG	
	Exothermie	Endothermie	Massenzu-	-abnahme
Feststoff-Phasenübergänge	✓	✓		
Kristallisation	✓			
Schmelzen		✓		
Verdampfung		✓		✓
Sublimation		✓		✓
Ad-/Absorption	✓		✓	
Desorption		✓		✓
Trocknung / Dehydration		✓		✓
Zersetzung	✓	✓		✓
Feststoff-Feststoff Reaktionen	✓	✓		✓
Feststoff-Flüsigk. Reaktionen	✓	✓		
Feststoff-Gas Reaktionen	✓	✓	✓	✓
Aushärten	✓			✓
Polymerisation	✓			✓

## STA – Simultan Thermoanalyse

### Vorteile einer Simultan-Thermoanalyse

TG (Massenänderungs)- and DSC (Wärme)-effekte werden in einer Probe in einem Lauf auf einem System gemessen.

Dies gewährleistet die Vergleichbarkeit:

- kein Einfluss von Probeninhomogenitäten
  - kein Einfluss der Probenvorbereitung
  - kein Einfluss der Messbedingungen
- Genaue Enthalpiewerte
- Schnellere Ergebnisse



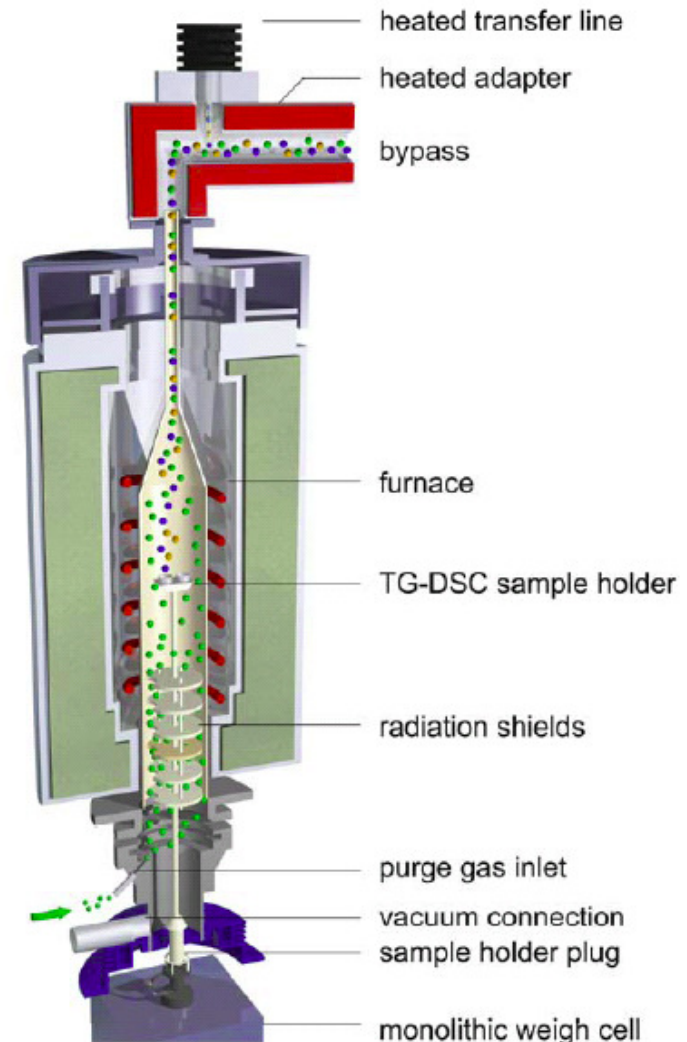
## STA-EGA

**DSC / TG** sind vielseitig, aber ...

... liefern keine direkte chemische Identifikation der gasförmigen Produkte und damit der Probe!

**EGA** mit **MS** und **FTIR** empfehlenswert!

(**EGA** = Emitted Gas Analysis)

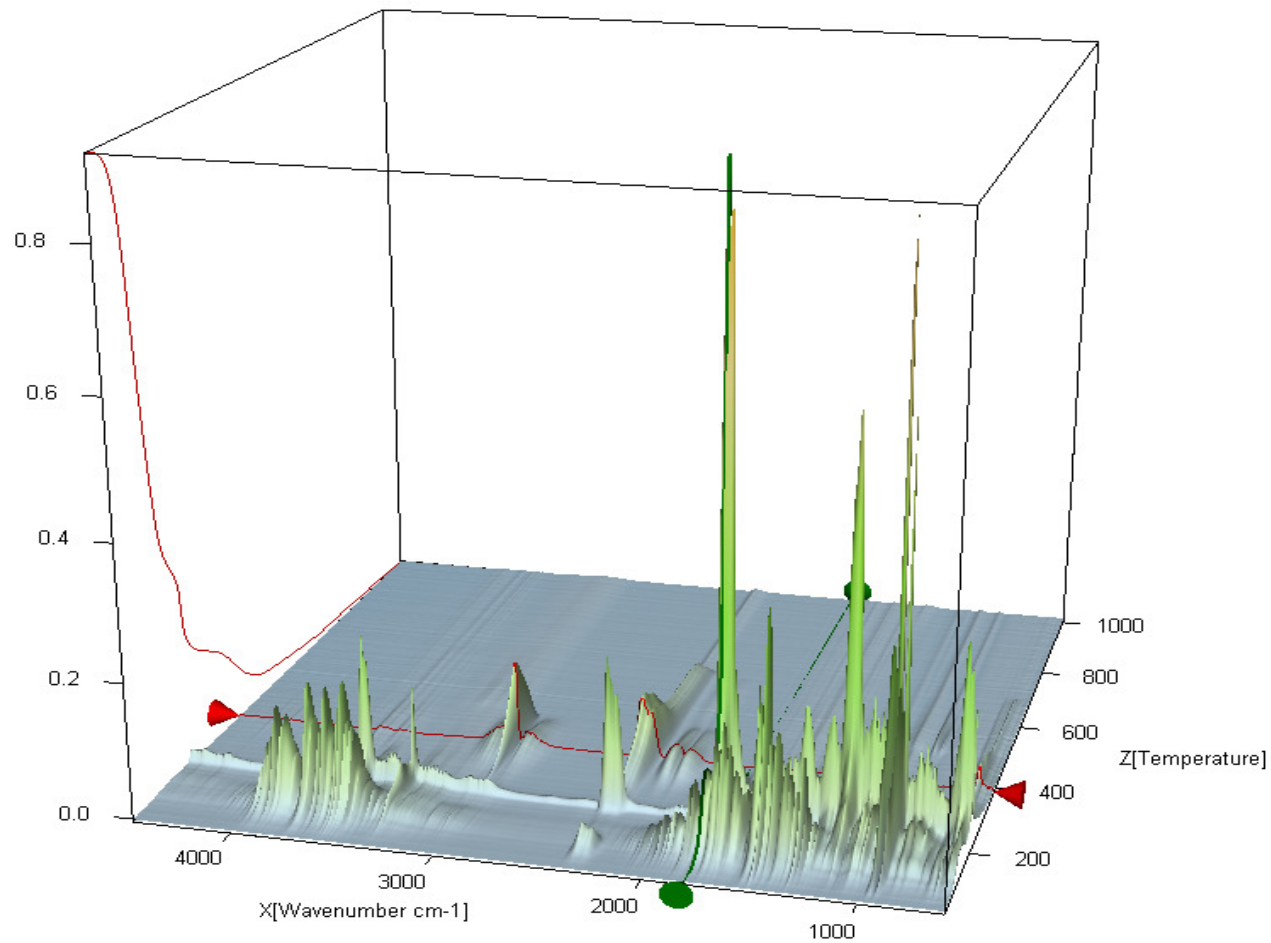


## Vergleich MS-IR

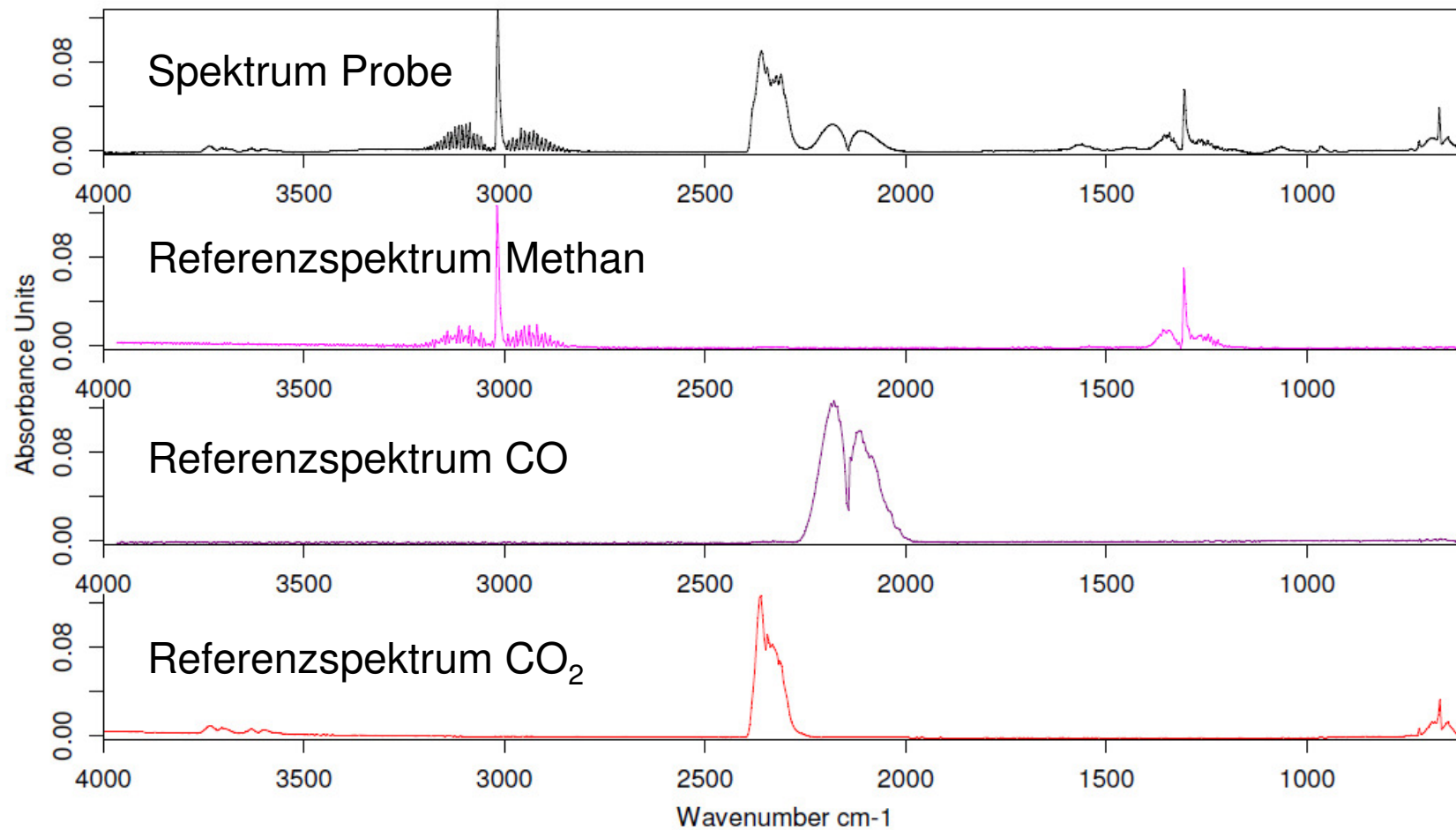
Komponente	MS	FTIR	Bemerkung
H <sub>2</sub> O	+	+	IR sehr empfindlich, Untergrund ggf. hoch
CO <sub>2</sub>	+	+	IR sehr empfindlich, Untergrund ggf. hoch
CO	-	++	MS: überlagert von N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
O <sub>2</sub>	+	--	
N <sub>2</sub>	+	--	
NO	+	-	MS: überl. von Organik; IR: spezifischer (H <sub>2</sub> O überl.)
NO <sub>2</sub>	--	+	MS: überlagert von CO <sub>2</sub> 2; IR: überlagert von H <sub>2</sub> O
N <sub>2</sub> O	-	++	MS: überlagert von CO <sub>2</sub>
SO <sub>2</sub>	++	-	
H <sub>2</sub> S	+	--	
NH <sub>3</sub>	-	++	MS: überlagert von H <sub>2</sub> O
CH <sub>4</sub>	-	++	MS: überlagert von O

Generell:  
MS prinzipiell empfindlicher, größere Probenmenge bei FTIR kompensiert dies etwa.

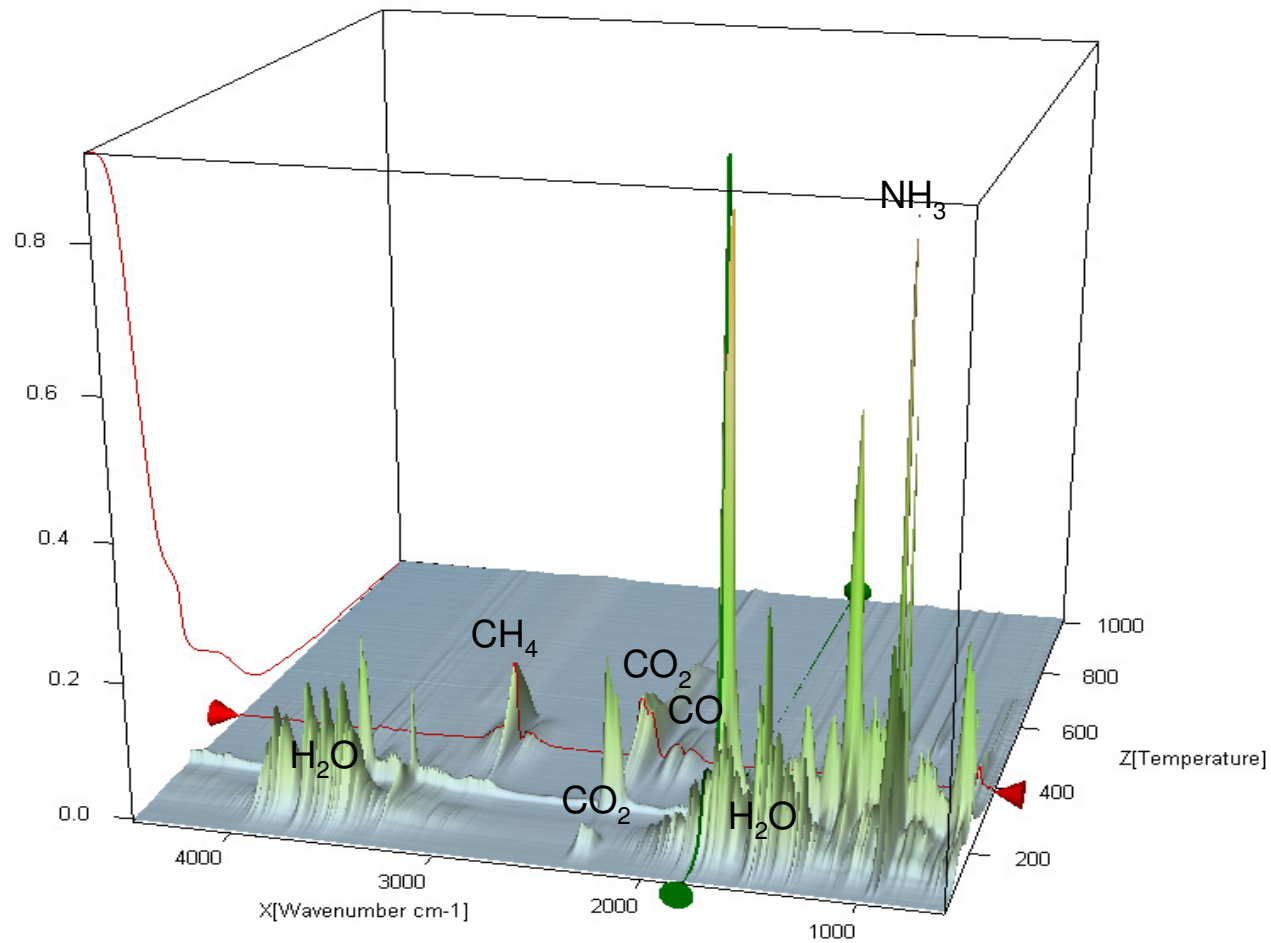
## Beispiel EGA: Organometallverbindung auf $\text{Al}_2\text{O}_3$



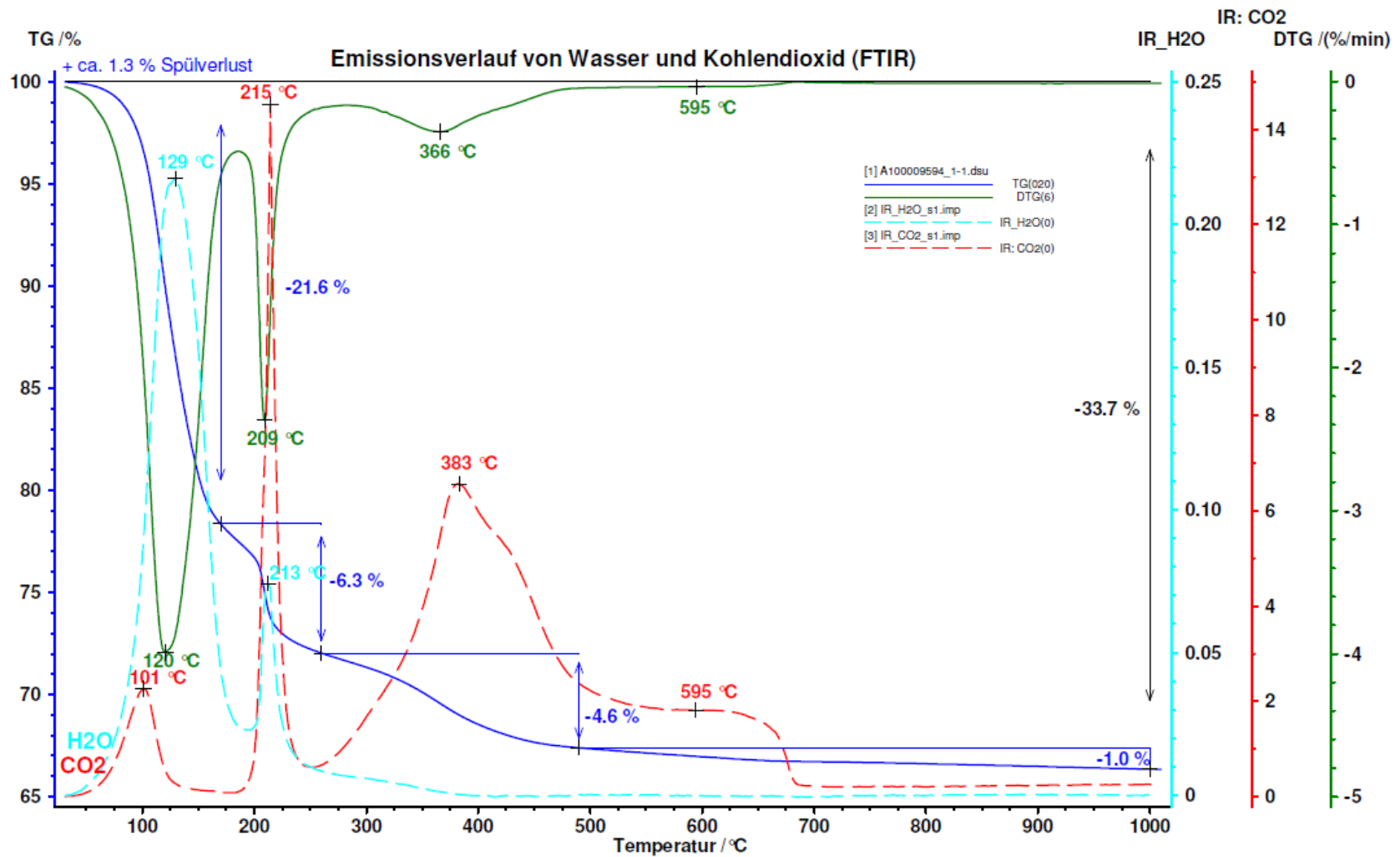
## Beispiel EGA: Aufschlüsselung des IR bei 374 °C



# Beispiel EGA: Organometallverbindung auf $\text{Al}_2\text{O}_3$



# Beispiel EGA: Emissionsverlauf H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>







**AQura** – ich sehe was,  
was du nicht siehst.

**Vielen Dank für Ihre  
Aufmerksamkeit !**