

# Synthese und Funktionalisierung magnetischer Nanopartikel

Vom Fachbereich Chemie



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

**Dissertation**  
**von Stephan Urfels**

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Jörg J. Schneider

Darmstadt 2018

---

---

Urfels, Stephan: Synthese und Funktionalisierung magnetischer Nanopartikel  
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,  
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2018

Tag der Einreichung: 20. Juni 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Oktober 2018

Nutzungsrechte nur nach dem gesetzlichen Urheberrecht

---

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum Oktober 2010 bis Juni 2018 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt sowie der Merck KGaA in Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. G. H. Vogel angefertigt.

Ein Teil dieser Arbeit wurde bereits im Rahmen des Merck Patents DE102014008290A1 veröffentlicht, sowie dem Journal „Materials Characterization“ zur Veröffentlichung eingereicht.

---

---

## Danksagung

---

Allen Beteiligten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich herzlich danken. Hervorheben an dieser Stelle möchte ich:

Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel für die Betreuung der Arbeit, das entgegengebrachte Vertrauen, den guten Zuspruch und seine Geduld.

Prof. Dr. Jörg J. Schneider für die Übernahme des Korreferats.

Dr. Johann Bauer für seine tägliche Unterstützung und die Betreuung vor Ort bei der Fa. Merck und die vielen hilfreichen Gespräche.

Der Merck KGaA für die großzügige finanzielle Unterstützung meiner Arbeit.

Den Mitarbeitern, Diplomanden und Praktikanten bei der Merck KGaA, die mich bei der täglichen Arbeit unterstützt haben.

Meiner ganzen Familie für ihre Unterstützung und Rückhalt, ohne den diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Danksagung	4
Inhaltsverzeichnis	5
Abkürzungsverzeichnis	7
1. Einleitung	10
2. Stand der Technik	12
2.1 Synthese	12
2.1.2 Laserpyrolyse	13
2.1.2 Kopräzipitation	14
2.2 Funktionalisierung	15
3. Zielsetzung	15
4. Material und Methoden	16
4.1 Apparativer Aufbau	16
4.1.1 Synthese	16
4.1.2 Funktionalisierung durch SiO <sub>2</sub> Beschichtung	17
4.2 Analytische Methoden	18
4.2.1 Ionenchromatographie	18
4.2.2 Raster-Elektronen-Mikroskopie	18
4.2.3 Transmissions-Elektronenspektroskopie	23
4.2.4 DNA-Bindungstest	23
4.2.5 Spezifische Oberfläche	24
4.2.6 Isoelektrischer Punkt	24
5. Ergebnisse der Synthese und Funktionalisierung magnetischer Nanopartikel	26
5.1 Magnetit (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	26
5.1.1 Temperatureinfluss	26
5.1.2 Einfluss des Konzentrationsverhältnisses Fe(III)/Fe(II)	28
5.1.3 Oxidationsmitteleinfluss	30
5.2 Cobalt-, Mangan- und Nickel-Ferrite	32
5.2.1 Cobalt	32
5.2.2 Mangan	33
5.2.3 Nickel	36
5.3 SiO <sub>2</sub> Beschichtung mit Natronwasserglas	37
5.4 Partikelgrößenverteilung	40
5.5 Schlussfolgerungen	44
6. Grundlagen der Magnetitsynthese	45

---

6. 1 Mechanismus der Magnetitsynthese durch Kopräzipitation	45
6.2 Modell zur numerischen Simulation der Nanopartikelsynthese	46
6.3 Modell der Magnetitsynthese	48
6.3.1 Berechnung des Stoffmengenstroms an der Grenzfläche zwischen Lösung und Schale	48
6.3.2 Berechnung des Stoffmengenstroms an der Grenzfläche Kern-Schale	57
6.3.3 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten $k_W$ und $k_D$	60
7. Numerische Simulation der Synthese	62
7.1 Einleitung	62
7.2 Programmablauf und Timing der Simulation	62
7.3 Ergebnisse der numerischen Simulation	66
7.4 Schlussfolgerungen	71
8. Zusammenfassung und Ausblick	73
8.1 Zusammenfassung	73
8.1.1 Partikelsynthese:	74
8.1.2 Funktionalisierung:	74
8.1.3 Numerische Simulation	75
8.1.4 Fazit	75
8.2 Ausblick	76
8.2.1 Synthese	76
8.2.2 Funktionalisierung	76
8.2.3 Numerische Simulation	76
9. Literaturverzeichnis	77
10. Anhang	81
10.1 Stoffdaten	81
10.2 Ergänzende Angaben zur Partikelsynthese	81
10.3 Ergänzende Abbildungen zur Partikelgrößenverteilung	85
10.4 Ergänzende Abbildungen zu den ESA-Messungen	105
10.5 Ergänzende Abbildung zum DNA-Bindungstest	108
10.6 Ergänzende Tabellen zur numerischen Simulation	109
Lebenslauf	116

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

### Abkürzungen

Abk.	Beschreibung:
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BBI	Bowman-Birk-Inhibitor
BET	Oberflächenquantifizierungsverfahren
DLCA	Diffusion Limited Colloid Aggregation
ECD	Equivalent-Circle-Diameter
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
ESA	Elektrokinetische Schallamplitude
HGMS	High Gradient Magnetic Separation
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
PFA	Paraformaldehyd
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RLCA	Reaction Limited Colloid Aggregation
TEOS	Tetraethoxysilan
TMAPAA	Trimethylammoniumpropyl-acrylamid chlorid
TRIS	Tris(hydroxymethyl)-aminomethan

### Symbole

Symbol:	Beschreibung:	Einheit:
$A$	Ausbeute	%
$A_{\text{BET}}$	Spezifische Oberfläche nach BET	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$a_i$	Gleichungssystemkoeffizient mit Index $i$	-
$b_i$	Gleichungssystemkoeffizient mit Index $i$	-
$c$	Konzentration	$\text{mol m}^{-3}$
$d$	Durchmesser oder Schichtdicke	m
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$d_{50}$	Median der Partikelgrößenverteilung	m
$d_c$	Beschichtungsstärke PFA-Coating	m
$J$	Stoffmengenstrom	$\text{mol s}^{-1}$
$k$	Näherungskonstante des minimalen Konzentrationsgradienten	$\text{mol m}^{-2}$
$k'$	Näherungskonstante des maximalen Konzentrationsgradienten	$\text{mol m}^{-2}$
$k_D$	Dissoziations-Geschwindigkeitskonstante	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$

$k_w$	Wachstums-Geschwindigkeitskonstante	$\text{m s}^{-1}$
$M$	molare Masse	$\text{kg mol}^{-1}$
$M$	Molarität	$\text{mol L}^{-1}$
$\overline{[M]}$	Mittlere Konzentration der Komponente $M$	$\text{mol m}^{-3}$
$[M]$	Konzentration der Komponente $M$	$\text{mol m}^{-3}$
$[M]_r$	Reduzierte Konzentration	-
$m$	Masse	$\text{g}$
$p$	Relative Häufigkeit	%
$p$	Steigung	-
$q$	Achsenabschnitt	-
$r$	Radius	$\text{m}$
$R$	Ideale Gaskonstante	$\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$S$	Übersättigungsgrad	
$t$	Zeit	$\text{s}$
$T$	Temperatur	$\text{K}$
$T$	Koagulationshalbwertszeit	$\text{s}$
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$V_m$	molares Volumen	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$x$	Verhältnis der mittleren 2-D Projektionsfläche eines Partikels zur mittleren Substratoberfläche pro Partikel	-
$x_i$	Gleichungssystemvariable mit Index $i$	-
$y_i$	Gleichungssystemvariable mit Index $i$	-
$z$	Minimaler Konzentrationsgradient	$\text{mol m}^{-2}$
$z'$	Maximaler Konzentrationsgradient	$\text{mol m}^{-2}$
$\alpha$	Simulationsparameter	
$\delta$	Radiale Ausdehnung der Diffusionsgrenzschicht	$\text{m}$
$\gamma$	Oberflächenspannung	$\text{J m}^{-2}$
$\mu$	Mittelwert	-
$v_0$	Primärpartikelanzahl	-
$v_k$	Anzahl an Aggregaten aus $k$ Primärpartikeln	-
$\rho$	Dichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\sigma$	Standardabweichung	-
$\tau$	Verweilzeit	$\text{s}$
$\tau$	Koagulationskonstante	-

## Indizes

Index:	Beschreibung:
K	räumliche Kennzeichnung des Kerns



---

KA	Kennzeichnung des Kernaußenmantels
L	räumliche Kennzeichnung der Lösung
P	Kennzeichnung des Partikels insgesamt
PA	Kennzeichnung des Partikelaußenmantels
S	räumlichen Kennzeichnung der Schale
SA	Kennzeichnung des Schalenaußenmantels
SI	Kennzeichnung des Schaleninnenmantels

---

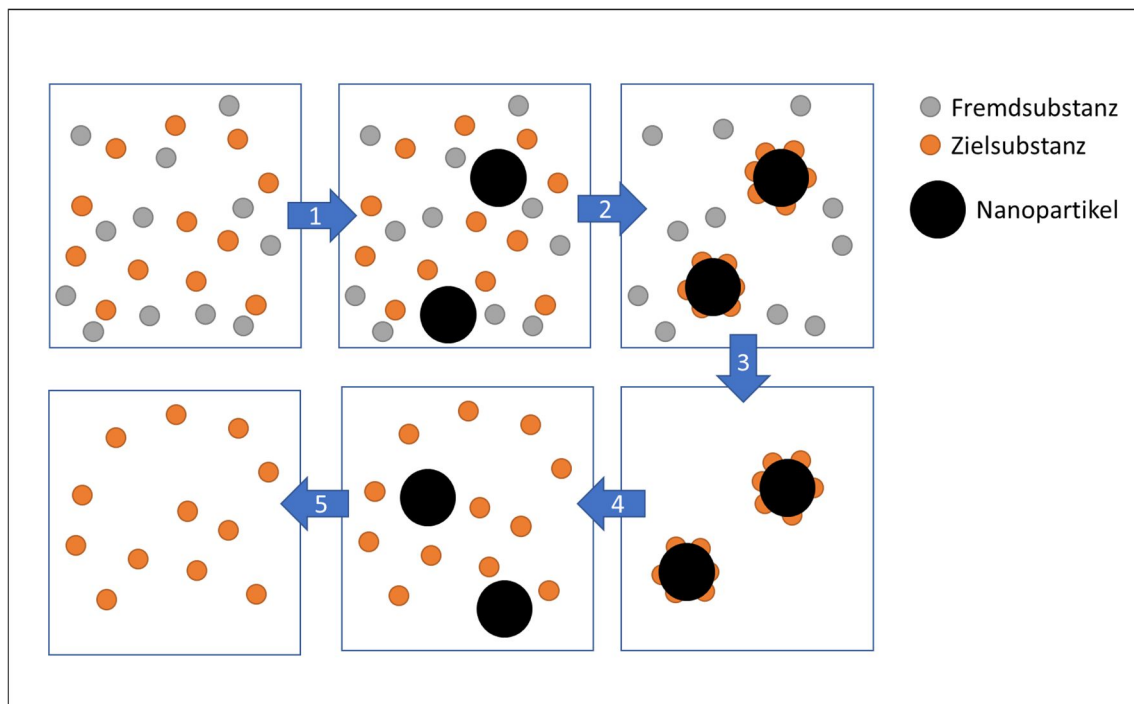
## 1. Einleitung

---

Magnetische Nanomaterialien sind bereits seit vielen Jahren Gegenstand der Forschungs- und Entwicklung, da sie sich aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften für eine Vielzahl von Anwendungen in Biotechnologie, Pharmazie, Katalyse und vielen weiteren Bereichen eignen [Lu 2007]. Die besonderen magnetischen Eigenschaften, die sie zum Teil für die Anwendung in den oben genannten Bereichen interessant machen, liegen in ihrer geringen Größe begründet. Dadurch bleibt die Aufspaltung in mehrere magnetische Domänen innerhalb der Partikel aus, die sich ansonsten im makroskopischen Festkörper unterhalb der materialspezifischen Curietemperatur ausbilden würden. Daher spricht man in diesem Fall auch von sogenannten *Single-Domain-Partikeln*, die entsprechend ihrer magnetischen Vorzugsachse magnetisiert sind. Eine dreidimensionale Darstellung der drei Vorzugsachsen in Magnetit-Nanokristallen wurde von William *et al.* veröffentlicht [William 1995]. Durch das Fehlen der Domänenwände, die sonst bei einer Änderung der Magnetisierungsrichtung verschoben werden müssten, fällt auch der dazu notwendige Energiebetrag weg. Außerdem sinkt der zur Ummagnetisierung notwendige Energiebetrag mit der Partikelgröße, so dass das Material ab einer bestimmten Grenze keine Remanenz mehr zeigt. Dieses Phänomen, das als *Superparamagnetismus* bezeichnet wird, ist dabei sowohl von der Temperatur, die als *Blockingtemperatur* bezeichnet wird, als auch von der Zeitspanne der Ummagnetisierung abhängig. Diese superparamagnetischen Eigenschaften sind gerade bei medizinischen Anwendungen relevant, da hierdurch die Gefahr der Agglomeratbildung bei intravenöser Verabreichung reduziert und bei diagnostischen Anwendungen eine verbesserte Redispergierbarkeit gegeben ist. Weiterführende Informationen zum besonderen magnetischen Verhalten von Nanopartikeln finden sich bei Sorensen [Sorensen 2001]. Neben den magnetischen Eigenschaften zeichnen sich Nanopartikel durch ihre hohe spezifische Oberfläche aus, die für verschiedene Anwendungen gezielt funktionalisiert werden kann. So wurden bereits Enzyme wie Cholesterinoxidase [Kouassi 2005], Keratinase [Konwarh 2009] und Lipase [Huang 2003] auf Magnetit-Nanopartikeln immobilisiert und für die entsprechenden enzymatischen Reaktionen eingesetzt. Dabei zeigen die immobilisierten Enzyme im Vergleich zu ihrer natürlichen Form einen breiteren Temperatur- und pH-Arbeitsbereich sowie eine höhere thermische Stabilität [Ansari 2012]. Auch die Immobilisierung von Katalysatoren ist möglich, so konnte Hu *et al.* [Hu 2005] den Einsatz eines chiralen Katalysators zur Hydrierung aromatischer Ketone auf Magnetit Nanopartikeln zeigen. Ein weiteres Einsatzfeld im biotechnologischen Bereich ist das *Down-Stream-Processing* von Zellkulturmedien oder Zellaufschlüssen durch selektive magnetische Separation [Bauer 2014]. Hierzu wird die Partikeloberfläche magnetischer Partikel entsprechend der beabsichtigten Trennoperation so funktionalisiert, dass die Zielsubstanz selektiv und in hoher Ausbeute an diese Oberfläche sorbiert und ebenso kontrolliert wieder eluiert werden kann, wie in Abb. 1-1 dargestellt. Die magnetischen Eigenschaften der Partikel dienen hierbei allein der Abtrennung durch magnetische Wechselwirkung und der damit erreichten Aufkonzentration der Zielsubstanz.

Der große wirtschaftliche Vorteil der magnetischen Partikel bei allen diesen Anwendungen

liegt in der Möglichkeit eines effizienten Recyclings durch magnetische Filtration, wie beispielsweise der HGMS (High Gradient Magnetic Separation) [Sarikaya 2006].



**Abb. 1-1:** Schematische Darstellung der selektiven, magnetischen Separation durch 1. Partikelzugabe 2. Selektive Sorption 3. Magnetische Separation der beladenen Partikel 4. Elution und 5. Magnetische Separation der entladenen Partikel.

Andere Anwendungen, in denen die Wiederverwendbarkeit der Partikel nicht im Vordergrund steht, finden sich beispielsweise im medizinischen Bereich. So wird an der Idee gearbeitet, magnetische Nanopartikel für die gezielte Wirkstofffreisetzung das sogenannte *Drug Targeting* einzusetzen. In diesem Zusammenhang konnte Wacker *et al.* [Wacker 2014] die erfolgreiche Verkapselung von Magnetit-Nanopartikeln in humanes Serumalbumin, das mit einer Vielzahl verschiedener Wirkstoffe beladen lässt, nachweisen. Durch die im Albumin enthaltenen Nanopartikel, die auch als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie zum Einsatz kommen, kann dabei die kontrollierte Akkumulation im Körper genau verfolgt werden. Weiteres therapeutisches Potenzial ergibt sich durch die Möglichkeit mit einem magnetischen Wechselfeld, die magnetischen Partikel zu erhitzen. Durch superparamagnetische Nanopartikel, die gezielt in Krebstumore eingeschleust werden, kann so eine lokale *Hyperthermie* erzeugt werden, die den Tumor zerstört [Bettini 2017]. Für diagnostische Zwecke werden oberflächenmodifizierte magnetische Nanopartikel ganz ähnlich der oben erwähnten selektiven magnetischen Separation, zur gezielten Trennung von DNA und RNA direkt aus dem Zellaufschluss eingesetzt [Berensmeier 2006]. Zur Oberflächenmodifikation reicht hier bereits eine SiO<sub>2</sub>-Beschichtung aus, die häufig zur Stabilisierung der nackten Nanopartikel gegen Agglomeration und Oxidation eingesetzt wird und eine gute Basis für weitere Oberflächenmodifikationen darstellt [Lu 2007]. Die Beschichtung mit SiO<sub>2</sub> geschieht dabei häufig mit der Stöber-Methode [Stöber 1968], wobei die Beschichtungsdicke durch die Wahl der Reaktionsbedingungen gezielt eingestellt

---

werden kann. Für die Berechnung der dabei notwendigen Menge an SiO<sub>2</sub>-Precursor ist es ganz entscheidend die spezifische Oberfläche der zu beschichtenden Nanopartikel zu kennen. Wie aus den oben genannten Beispielen deutlich wird, kommt in den Anwendungen magnetischer Nanopartikel je nach ihrem Einsatzzweck, ganz unterschiedliche Aspekte ihrer speziellen Eigenschaften zum Einsatz. Dabei kommt der Partikelgröße, die sowohl die magnetischen Eigenschaften, als auch die spezifische Oberfläche bestimmt, eine zentrale Bedeutung zu. Daher wird in der Synthese das Ziel verfolgt, idealerweise Partikel einer kontrolliert einstellbaren Größe und Form, und einer monodispersen Größenverteilung zu erzeugen.

Großes wirtschaftliches Potenzial wird von den genannten Anwendungen in der selektiven, magnetischen Separation für die Abtrennung biotechnologisch erzeugter Proteine gesehen. Die Abtrennung mit den aktuell etablierten Verfahren, die typischerweise 80 % der Produktkosten ausmachen, verhindern zurzeit eine wirtschaftliche Erschließung dieser Materialien außerhalb des pharmazeutischen Bereichs [Nirschl 2014].

Für die Etablierung der selektiven magnetischen Separation gilt es unter anderem die technische Machbarkeit der Partikelsynthese nachzuweisen. Wesentliche Kriterien für die Industrialisierung sind die Skalierbarkeit sowie die Prozessfähigkeit hinsichtlich ihrer Eigenschaften wie insbesondere der spezifischen Oberfläche, der Partikelgröße und Größenverteilung. Der gleiche Maßstab ist ebenso an die jeweiligen Prozessschritte der Separation anzulegen. Zu diesem Zweck sollten im Rahmen des aus EU-Fördermitteln finanzierten Projekts MagPro<sup>2</sup>Life entsprechende Prozess-Linien im Pilotmaßstab aufgebaut und untersucht werden [Nirschl 2014].

---

## 2. Stand der Technik

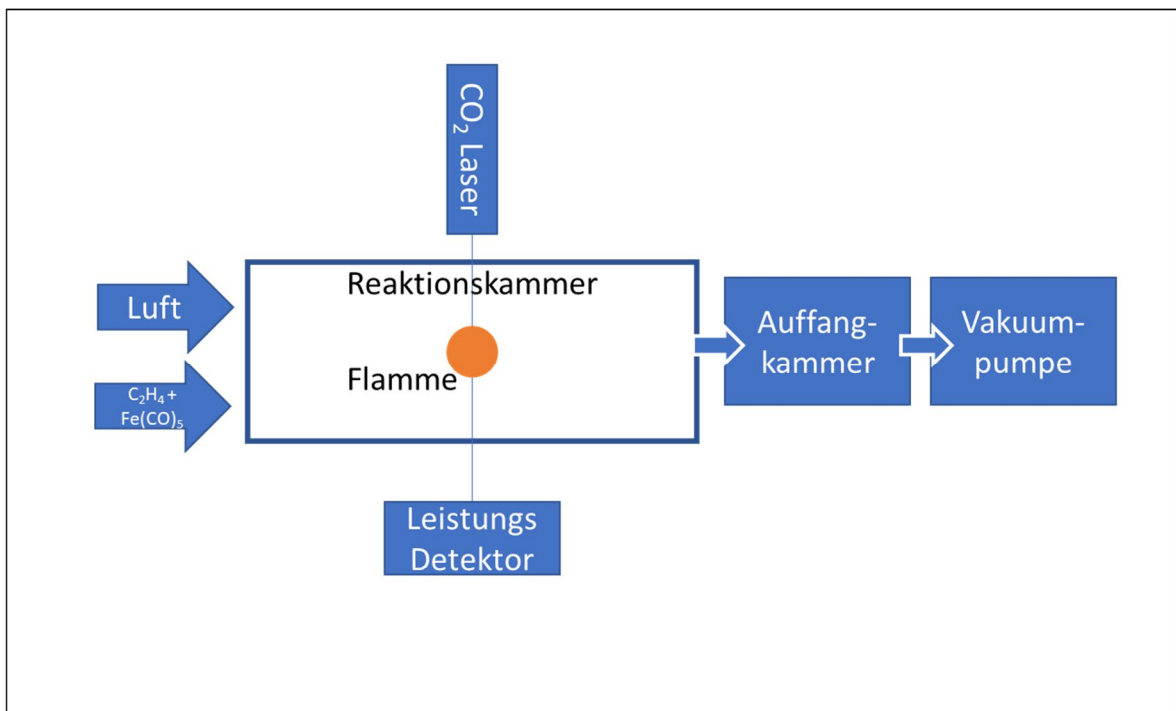
---

### 2.1 Synthese

Im Folgenden werden die beiden wichtigsten Methoden der Nanopartikelsynthese, die im Projekt MagPro<sup>2</sup>Life Anwendung fanden, vorgestellt und ihr Potenzial bezüglich des industriellen Einsatzes diskutiert. Ein Übersichtsartikel zu weiteren Synthesen magnetischer Nanopartikel wurde von Schüth *et al.* [Lu 2007] veröffentlicht.

## 2.1.2 Laserpyrolyse

Die kontinuierliche Synthese von Magnetit-Nanopartikeln in der Gasphase mittels  $\text{CO}_2$  Laserpyrolyse auf Basis der Arbeiten von Cannon [Cannon 1982] wurde von Morjan *et al.* [Morjan 2014] untersucht. Dabei wird in eine auf 300 mbar evakuierte Reaktionskammer ein Gasmisch aus trockener Luft und Ethylen, das zuvor mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gesättigt wird, geleitet und mittels eines Laserstrahls senkrecht zum Gasstrom zur Reaktion gebracht (siehe Abb. 2-1). Als Produkt entsteht eine Mischung aus  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopulver in Größen von 3-18 nm Durchmesser wobei die theoretisch maximale Ausbeute der durchgeführten Versuche bei 1-2 g Magnetit pro Stunde lag. Als Nebenprodukte konnten Cementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) und  $\alpha\text{-Fe}$  gefunden werden.



**Abb. 2-1:** Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus der Nanopartikelsynthese mittels Laserpyrolyse.

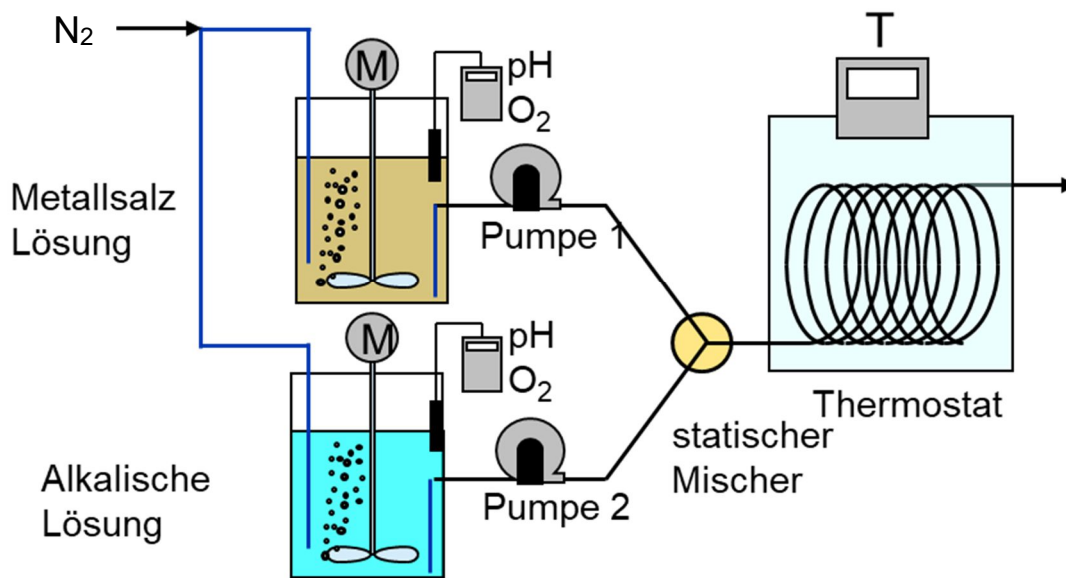
Die wesentlichen Prozessparameter, die einen Einfluss auf die Partikelgröße und Nebenprodukte haben, sind die Massenströme der Edukte, Druck und Temperatur innerhalb der Reaktionskammer sowie die Leistung des Lasers.

Wie bereits an der theoretisch maximalen Ausbeute abgelesen werden kann, steht das Verfahren noch im Labormaßstab und damit noch weit von einem Verfahren im industriellen Maßstab entfernt, hat jedoch, durch die kontinuierliche Prozessführung, potenzial für eine gute Skalierbarkeit. Der große Vorteil des Verfahrens, sollte die Hochskalierung gelingen, ist die Kontrollierbarkeit des Prozesses durch die gut beherrschbaren Prozessparameter und die Abwesenheit einer sich anschließenden Produktaufarbeitung. Die Frage, ob diese Vorteile des Verfahrens die Kostennachteile bei den Edukten und dem technischen Aufwand aufwiegen, bleibt dabei offen und müsste in weiterführenden Forschungsprojekten gezeigt werden.

## 2.1.2 Kopräzipitation

Eine der am einfachsten realisierbaren Synthesemethoden von Magnetit-Nanopartikeln, die auch Gegenstand dieser Arbeit ist, ist die Kopräzipitation. Als Reaktionsedukte kommen dabei wässrige Lösungen von Fe(II) und Fe(III) Salzen und eine Base zum Einsatz. Die Reaktion wird üblicherweise diskontinuierlich in einem Rührkessel durch Zugabe der Base zum Gemisch der sauren, sauerstofffreien Eisensalzlösung bei Temperaturen von 20-90 °C [Lu 2007] durchgeführt. Durch den Einsatz von Fe(II) im Überschuss und Oxidation während des Prozesses, die auf die Idee von Sugimoto *et al.* [Sugimoto 1980] zurückgehen, werden Partikel mit einer breiten Größenverteilung von 10-150 nm erhalten [Bauer 2014]. Die Vorteile dieses Verfahrens sind vor allem der geringe technische Aufwand und die geringen Rohstoffkosten. Nachteilig am Prozess sind die bereits erwähnte, breite Größenverteilung des Produkts sowie die schlechte Skalier- und Reproduzierbarkeit durch die chargenweise Produktion.

Eine kontinuierliche Synthese, in der beide Reaktionslösungen in einen statischen Mischer zusammengeführt und danach die Lösung in einem beheizten Rohrreaktor abreagiert, wie in Abb. 2-2 veranschaulicht, bietet in dieser Hinsicht deutliche Vorteile.



**Abb. 2-2:** Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus der kontinuierlichen Synthese von Magnetit-Nanopartikeln [Nirschl 2014].

Die Vorteile liegen in der besseren Kontrolle der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, pH-Wert, Verweilzeit sowie die örtliche Trennung von Nukleations- und Wachstumszone, die ein Schlüsselfaktor zur Synthese enger Größenverteilungen ist [Park 2007]. Dadurch erreicht der Prozess im Vergleich zum Rührkessel eine bessere Produktqualität und Reproduzierbarkeit, und ist darüber hinaus auf große Produktmengen skalierbar, die für die industrielle Anwendung notwendig sind. So konnten mittels der aufgebauten Pilotlinie Produktmengen im kg-Maßstab gewonnen werden [Bauer 2014]. Damit ist das Verfahren ein direkter Kandidat für die weitere Skalierung in den industriellen Maßstab.

---

## 2.2 Funktionalisierung

Für die jeweilige Anwendung schließt sich an den Syntheseprozess der Nanopartikel die Funktionalisierung der Oberfläche an. Ein konkretes Anwendungsbeispiel ist die Trennung von DNA und RNA aus biologischen Proben zu analytischen Zwecken. Hier reicht bereits eine Silikatbeschichtung über die Stöber-Methode aus [Stöber 1968]. Dazu wird der verdünnten, alkalischen Nanopartikelsuspension Tetraethoxysilan (TEOS) zugegeben, das in Lösung rasch zu  $\text{SiO}_2$  hydrolysiert und sich in einer amorphen Schicht auf den Partikeln abscheidet. Durch die eingesetzte Menge an Silan pro Partikeloberfläche kann dabei die Beschichtungsdicke und damit der isoelektrische Punkt der Partikel eingestellt werden. Dadurch ist auch die Bindungskapazität an DNA genau einstellbar. Bevor jedoch die Partikel beschichtet werden können, müssen die überschüssigen Salze der Kopräzipitation entfernt werden.

Wesentlich aufwändiger gestaltet sich die Funktionalisierung mit Affinitätsliganden, wie sie im MagPro<sup>2</sup>Life-Projekt für die Gewinnung von BBI (Bowman-Birk-Inhibitor) aus Sojamelke durch selektive, magnetische Separation eingesetzt wurde [Menzel 2014]. Hierzu wurde nach der Silikatbeschichtung mittels ATRP Synthese in einem „grafting from“ Ansatz Trimethylammoniumpropyl-acrylamid chlorid (TMAPAA) Monomer auf die zuvor mit Initiator beschichteten Partikel polymerisiert. Durch diese Vorgehensweise kann die Länge der auf der Oberfläche verankerten Polymerketten kontrolliert und so optimal für die Anbindung von BBI Antikörpern eingestellt werden. Die so erzeugten Magnetpartikel erweisen sich zusammen mit einem abgestimmten Bindungsprotokoll, wie erwartet, als hoch selektiv in der Separation des BBI aus dem Rohprodukt [Bauer 2014].

---

## 3. Zielsetzung

---

Ziel dieser Arbeit war es, die Synthese und Funktionalisierung magnetischer Nanopartikel in einem kontinuierlichen Prozess zu untersuchen. Hierbei sollte insbesondere die Kinetik der Partikelsynthese zur Auslegung des Reaktors und Bestimmung der optimalen Betriebsparameter untersucht werden. Darüber hinaus sollte die Möglichkeit der größenkontrollierten Synthese weiterer Ferrit Nanopartikel untersucht sowie ein alternatives Verfahren zu kontrollierten Silikatbeschichtung, das ohne den in Abschn. 2.2 erwähnten Reinigungsschritt auskommt, getestet werden. Ein besonderer Fokus lag außerdem in der Entwicklung einer Methode zur quantitativen mikroskopischen Bestimmung der Partikelgröße und Größenverteilung. Auf der Basis der Messergebnisse sollte ein physikalisch- chemisches Modell entwickelt und in ein mathematisches Modell überführt werden. Dieses Modell soll abschließend durch numerische Simulation an die Messergebnisse angepasst werden.

---

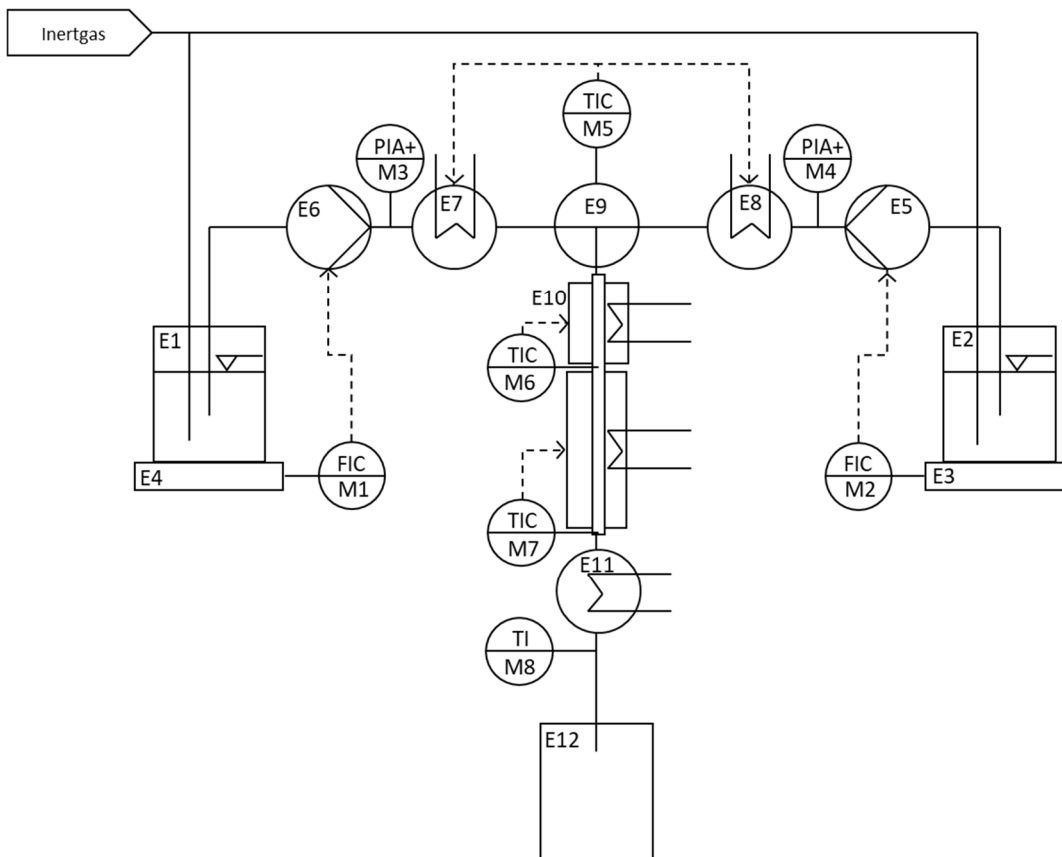
## 4. Material und Methoden

---

### 4.1 Apparativer Aufbau

#### 4.1.1 Synthese

ur systematischen Untersuchung der Partikelsynthese wurde neben der Pilotlinie des MagPro<sup>2</sup>Life Projekts, wie im Abschn. 2.1.2 beschrieben, eine Miniplant aufgebaut, wie in Abb. 4-1 dargestellt.



**Abb. 4-1:** RI-Flussdiagramm der Miniplant zur kontinuierlichen Synthese von Ferrit-Nanopartikeln.

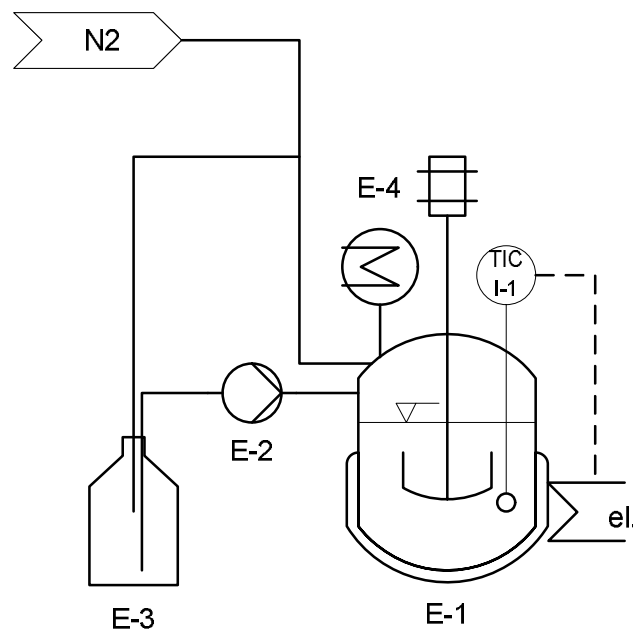
Die sauerstofffreien Eduktlösungen werden aus den Behältern E1 und E2, die auf Digitalwaagen E3 und E4 platziert sind, über die Pumpen E5 und E6 zunächst in den Wärmetauscher E8 und E7 auf 30 °C erwärmt und gemeinsam in den statischen Mischer E9 geleitet. Der Massenstrom der Edukte wird dabei über die Auswertung der Waagen-Signale geregelt. Nach dem Mischer gelangt die Reaktionslösung in den Rohrreaktor E10, der im ersten Teil ein Volumen von 20 cm<sup>3</sup> besitzt. Dort wird die Reaktionslösung auf die definierte Reaktionstemperatur aufgeheizt. Im zweiten Teil des Reaktors mit einem Volumen von 86 cm<sup>3</sup> wird die Temperatur konstant gehalten bis die Reaktionslösung im Wärmetauscher E11 auf unter 20 °C abgekühlt und im Produktbehälter E12 gesammelt wird. Das Reaktormaterial besteht durchgehend aus einem PTFE-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 2,4 mm, das



von außen über einen Wassermantel beheizt wird. Die Anlage verfügt zusätzlich über zwei Drucksensoren M3 und M4, um die Gefahr der Pfropfenbildung innerhalb des Reaktors, die zu einer Beschädigung der Anlage durch einen zu hohen Druck führen würde, zu begegnen. Die Temperaturreglung M5 bis M7 ist durch Umwälzthermostate realisiert. Die Eduktbehälter sowie die Heizungskreisläufe werden während der Reaktion kontinuierlich mit Schutzgas gespült, um eine Verfälschung der Ergebnisse durch die Anwesenheit von Sauerstoff zu vermeiden. Der Arbeitsbereich der Anlage liegt zwischen 159 – 636 s Verweilzeit und bis zu 90 °C Reaktionstemperatur. Zur Untersuchung bei kürzeren Verweilzeiten zwischen 30 - 60 s wurde der zweite Reaktorteil aus der Anlage entfernt und damit das Reaktorvolumen auf 20 cm<sup>3</sup> reduziert.

#### 4.1.2 Funktionalisierung durch SiO<sub>2</sub> Beschichtung

Zur Funktionalisierung der Nanopartikeloberfläche mit einer Silikatbeschichtung wurde eine Laborapparatur aufgebaut, wie sie in Abb. 4-2 dargestellt ist. Zur Berechnung der benötigten SiO<sub>2</sub>-Menge wird aus der spezifischen Oberfläche (BET) der zu beschichtenden Nanopartikel und deren Menge die Gesamtoberfläche des Ansatzes berechnet. Je nach der Zielvorgabe der Beschichtungsdicke in mg(SiO<sub>2</sub>)/m<sup>2</sup> wird daraus die notwendige Menge an Natronwasserglaslösung 13,5 % (w/w) bestimmt.



**Abb. 4-2:** Fließbild des Rührreaktors zur Silikatbeschichtung der Nanopartikelsuspension.

Das zu beschichtende Nanopartikel-Rohprodukt wird unter Stickstoffatmosphäre in den beheizbaren 500 mL Rundkolben (E1) vorgelegt und auf 70 °C aufgeheizt. Durch Zugabe von konzentrierter Salpetersäure 65 % (w/w) wird der pH-Wert von 13 auf 9 abgesenkt und die Reaktionslösung danach 15 min rühren lassen. Die zuvor berechnete Menge an

---

Natronwasserglas 13,5 % (w/w) wird jetzt zugegeben und weitere 30 min rühren gelassen. Über Behälter E-3 und Pumpe E-2 wird danach Salpetersäure ( $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) bis pH 2 in den Reaktionsbehälter gefördert und weitere 30 min rühren lassen. Zum Abschluss der Reaktion wird durch Zugabe von Natronlauge ( $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) bis pH 7 neutralisiert und die Reaktionslösung abkühlen lassen. Das Produkt wird anschließend mit VE-Wasser durch mehrmaliges Absetzen, Dekantieren und Resuspendieren gewaschen, bis die spezifische Leitfähigkeit des Überstands unter  $100 \mu\text{S cm}^{-1}$  gefallen ist.

## 4.2 Analytische Methoden

### 4.2.1 Ionenchromatographie

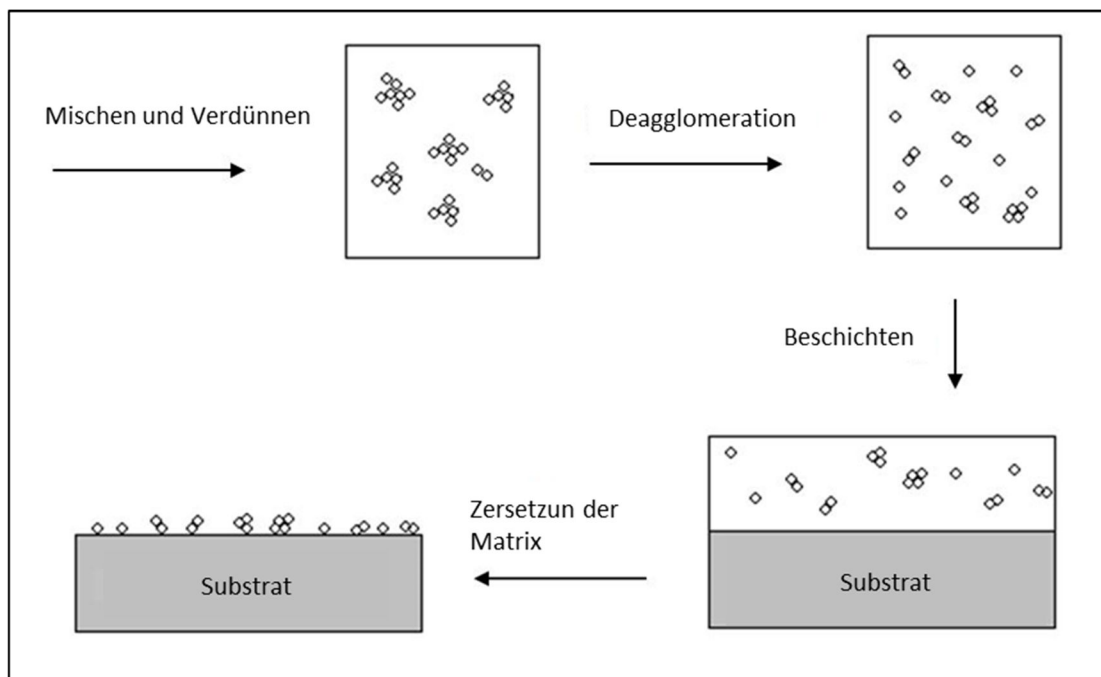
Zur quantitativen Bestimmung der Übergangsmetall-Ionen Fe(II), Fe(III), Mn(II), Co(II) und Ni(II) in Lösung wurde die Ionenchromatographie mit Nachsäulenderivatisierung eingesetzt. Die verdünnten Proben werden über ein Lichrograph-System (Merck-Hitachi) mit einer IONPAC CS5A (Thermoscientific)-Säule aufgetrennt und anschließend mit 4-(2'-Pyridylazo)-resorcinol derivatisiert. Durch die Derivatisierung können die oben genannten Ionen im UV-Vis Detektor bei 520 nm detektiert und ausgewertet werden. Die Zusammensetzung des Eluenten bestand aus einer wässrigen Lösung von 7 mM Pyridin-2,6-dicarbonsäure, 178 mM Kaliumhydroxid, 56 mM Schwefelsäure und 74 mM Ameisensäure. Die Zusammensetzung des Nachderivatisierungsreagenz bestand aus 0,55 mM 4-(2'-Pyridylazo)-resorcinol, 1 M 2-(Dimethylamino)ethanol, 0,5 M Ammoniak und 0,3 M Natriumhydrogencarbonat. Die Flussrate des Eluenten beträgt konstant  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , die des Derivatisierungsreagenz konstant  $0,15 \text{ mL min}^{-1}$ .

Die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts erfolgt analog der Methode von Sugimoto *et al.* [Sugimoto 1980] durch Zugabe einer definierten Menge von 0,5 M Schwefelsäure und kurzem Aufschütteln der Mischung, so dass die nicht umgesetzten Anteile vollständig in Lösung gehen und die bereits gebildeten Nanopartikel zurückbleiben. Eine Probe des Überstands wird entnommen und für die chromatographische Analyse weiter verdünnt, bis die Konzentration in den Analysebereich passt. Auf die Zusammensetzung der Partikel konnte durch die Kenntnis der Eduktzusammensetzung zurückgerechnet werden.

### 4.2.2 Raster-Elektronen-Mikroskopie

Zur Untersuchung der Partikelgröße, Größenverteilung und der Partikelform wurden große Anstrengungen unternommen ein geeignetes Präparationsverfahren zu entwickeln, um eine quantitative Analyse zu ermöglichen. Der Grund für den hohen Aufwand liegt in der Bedeutung der untersuchten Größen für die Prüfung der Produktqualität und der besonderen Herausforderung durch die starken Wechselwirkungen der Partikel untereinander, die einer verlässlichen Analyse im Weg stehen.

Grundsätzlich erfolgt die Probenpräparation in vier Schritten, wie sie in Abb. 4-3 schematisch dargestellt ist. Das Ziel der ersten beiden Schritte liegt darin, das Probenmaterial in einer viskosen Matrix aus Paraformaldehyd und einem geeigneten Lösungsmittel zu dispergieren. Ein entsprechend der Mikroskopiemethode geeigneter Probenträger wird anschließend mit dem Gemisch benetzt und im letzten Schritt die Matrix zersetzt. Auf dem Träger bleiben die Partikel in ihrem dispergierten Zustand zurück. Die Zersetzung erfolgt dabei in zwei Schritten. Zunächst wird das Lösungsmittel verdampft, anschließend wird das Paraformaldehyd bei geeigneten Bedingungen zu Formaldehyd depolymerisiert. Hierbei wird die Eigenschaft genutzt, dass die Enden der Polymerketten im Paraformaldehyd ein Halbacetal bilden, wodurch die Depolymerisation zu Formaldehyd bereits im Vakuum bei Raumtemperatur stattfindet [Merck 2015].



**Abb. 4-3:** Schematische Darstellung des vierstufigen Präparationsprozesses eines Probenträgers. Die Verdünnung und Deagglomeration erfolgt in einer Paraformaldehyd-Lösungsmittel-Matrix, die im letzten Schritt thermisch zersetzt wird.

#### *Verdünnung:*

Entscheidend für die Effizienz der Bildauswertung ist sowohl die Vereinzelung der Partikel, als auch die Anzahl, die pro Bild aufgezeichneten Partikel. Niedrige Konzentrationen führen dementsprechend zu einer geringen Partikeldichte auf dem Probenträger zu hohe Konzentrationen begünstigen hingegen eine Agglomeration der Partikel. Es ist also ein

---

Optimum der Konzentration anzustreben, um mit möglichst wenigen Aufnahmen eine ausreichende Zahl an Partikeln zu erfassen. Als Maß für die Belegung des Probenträgers bietet sich das dimensionslose Verhältnis  $x$  der mittleren 2-D Projektionsfläche der Partikel zur mittleren Trägeroberfläche je Partikel an. Diese sollte kleiner als 0,1 sein. Unter der Annahme kugelförmiger Partikel mit konstantem Radius  $r_p$  kann die Massenkonzentration der Partikel  $c_p$  in der Matrix wie folgt berechnet werden:

$$c_p = x \frac{4r_p \rho_p}{3\rho_M d_c} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Dabei bezeichnet  $\rho$  die Dichte der Partikel (P) bzw. der Matrix (M). Typische Werte für die Beschichtungsdicke  $d_c$  beim Eintauchverfahren liegen bei ca 100  $\mu\text{m}$ , wobei sich die Schicht zu den Rändern des Trägers verdünnt. Durch die Volumenreduktion beim Entfernen der Polymermatrix geht auch eine Erhöhung der Konzentration der Partikel einher. Dies macht sich auf zweierlei Weise positiv bemerkbar. Zum einen kann die Volumenkonzentration der Partikel in der Matrix im Deagglomerations-schritt geringgehalten werden, was die Reagglomeration verlangsamt und damit das Agglomerations-Deagglomerationsgleichgewicht in Richtung Primärpartikel verschiebt. Zum anderen ist die Flächendichte der Partikel auf dem Träger durch die Konzentrationserhöhung trotzdem hoch genug für eine effiziente Auswertung.

### *Deagglomeration*

Um eine Strategie zur Deagglomeration der Partikelagglomerate zu entwickeln, muss man zunächst den Mechanismus kennen, der zur Agglomeration führt. In der Literatur [Daunderser 1981] werden reaktions- (RLCA) und diffusionskontrollierte (DLCA) Mechanismen der Agglomeration unterschieden. Treibende Kräfte der Agglomeration sind in beiden Fällen intermolekulare Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen oder magnetische Wechselwirkungen. Im Gegensatz zu chemischen Bindung die innerhalb der Partikel wirken sind diese Kräfte um mehrere Größenordnungen geringer, führen jedoch ohne entsprechende Gegenkräfte zu einer praktisch irreversiblen Agglomeration der Primärpartikel zu großen Agglomeraten. Im Gegensatz zu Stoffen aus einzelnen Molekülen oder Atomen, deren Aggregatzustand durch Zufuhr von thermischer Energie gewechselt werden kann, ist dies bei agglomerierten Partikeln nicht möglich. Das Aufbrechen der Agglomerate in einer Suspension geschieht also beispielsweise durch auftretende Scherkräfte beim Rühren, wobei sich ein Gleichgewicht einstellt zwischen Agglomeration und Deagglomeration. Dabei hängt die Geschwindigkeit der Reagglomeration der Partikel von der Anzahl der „reaktiven Stöße“ zwischen den Teilchen ab. Die Geschwindigkeit der Agglomeratspaltung ist von den Stößen unabhängig. Nun lässt sich die Anzahl der reaktiven Stöße durch Erhöhung der Viskosität des Mediums in dem die Partikel suspendiert sind vermindern und so das Gleichgewicht hin zu kleineren Agglomeraten bis zu vereinzelt Partikeln verschieben. Wie bereits angedeutet, kann die Reagglomerationsreaktion nur verlangsamt, aber nicht verhindert werden. Eine vollständige Deagglomeration zu Primärpartikeln ist daher in der Regel nicht möglich. Wenn

---

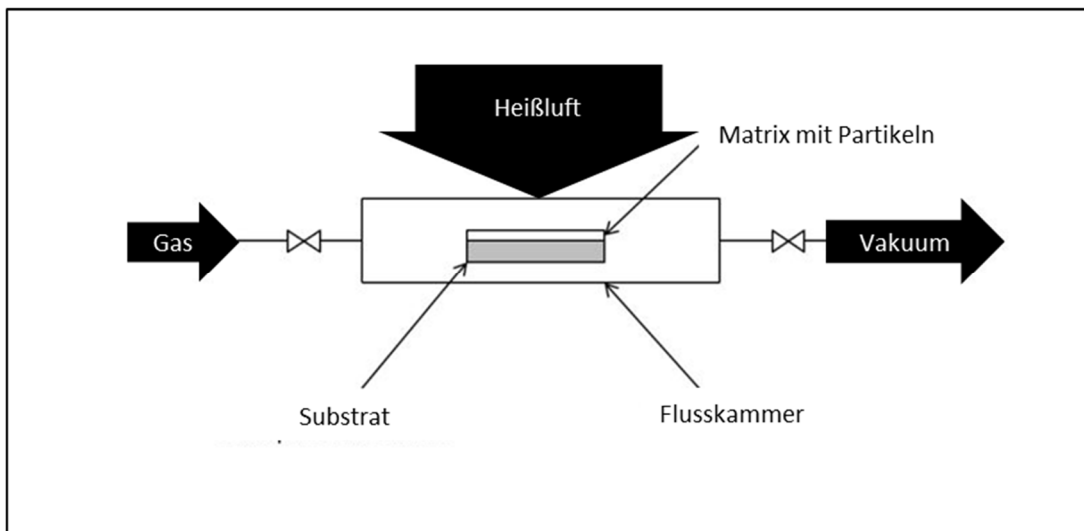
zudem die Partikel irreversibel aggregiert sind, ist eine vollständige Aufspaltung in die Primärpartikel nicht mehr möglich, ohne das Risiko einzugehen, die Primärpartikel selbst zu verändern. Zur Deagglomeration bietet sich für die Paraformaldehyd-Matrix der Einsatz von Ultraschall an. Dabei bilden Spalten zwischen den Partikeln in den Agglomeraten Keimstellen für die Ausbildung der Kavitationsblasen [Brennen 1995]. Der Zusammenbruch der Kavitäten liefert die notwendige Energie um die Kräfte zwischen den Partikeln zu überwinden und die Agglomerate aufzuspalten. Die hohe Viskosität und dem daraus resultierenden niedrigen Diffusionskoeffizient der Polymermatrix, in der die Partikel verteilt werden, verlangsamt dabei die Geschwindigkeit der Reagglomeration.

#### *Beschichtung:*

Zur Beschichtung geeigneter Mikroskopieträger kommen verschiedene Verfahren in Betracht. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde für die Beschichtung von Si-Wafer-Bruchstücken als REM-Träger das Dipcoating-Verfahren angewendet. Dabei wird der Träger durch kurzes Eintauchen in die viskose Mischung aus Matrix und Partikeln vollständig benetzt. Es können aber je nach Anwendung auch andere Verfahren zur Belegung des Probenträgers, wie beispielsweise das Spincoating oder Sprühverfahren angewendet werden. Grundsätzlich ist aber auf eine zügige Arbeitsweise zu achten, da die Reagglomeration der Partikel zu schlechteren Ergebnissen führt. Im Anschluss an die Benetzung folgt die Verdampfung des Lösungsmittels, wobei die Viskosität der Beschichtung zunimmt und den Agglomerationsgrad der Partikel einfriert. Auch hier sollte möglichst zügig gearbeitet werden, um die Reagglomeration der Partikel gering zu halten.

#### *Depolymerisation:*

Im letzten Prozessschritt der Probenpräparation erfolgt die Zersetzung des Paraformaldehyds. Dabei wird die Eigenschaft des Polymers genutzt, durch trockenes Erhitzen zum Formaldehyd-Monomer zu depolymerisieren. Der Dampfdruck von Paraformaldehyd beträgt bei Raumtemperatur (25°C) 1,93 mbar [Daunerer 1981], d. h. eine Depolymerisation findet bereits unter milden Bedingungen statt. Um eine möglichst schnelle und vollständige Entfernung der Polymermatrix zu erreichen, wurden für die hier durchgeführten Präparationen deutlich höhere Temperaturen bei Atmosphärendruck gewählt. Entscheidend für die Geschwindigkeit der Depolymerisation ist auch der Abtransport des gebildeten Formaldehyds durch Konvektion. Dies wird durch Überleiten eines konstanten Inertgasstroms über den Mikroskopieträger gewährleistet. Zusätzlich kann durch das Einleiten von Sauerstoff in den Gasstrom bei Temperaturen über 300 °C die Zersetzung der Matrix durch Oxidation erfolgen. Der apparative Aufbau zum Entfernen der Polymermatrix, der in dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Abb. 4-4 schematisch dargestellt. Als Reaktionskammer wurde ein Glasrohr mit Anschlussmöglichkeiten für Gaszufuhr und Vakuum ausgewählt. Als Wärmequelle wurde ein regelbares Heißluftgebläse eingesetzt.



**Abb. 4-4:** Schematischer Versuchsaufbau für den Zersetzungsschritt der Paraformaldehyd-Matrix. Durch Überleitung eines Gasstroms wird das bei der Depolymerisation gebildete Formaldehyd abtransportiert. Durch den optionalen Anschluss ans Vakuum kann der Druck in der Kammer reguliert werden. Die Wärmezufuhr wird von außen z. B. durch ein Heißluftgebläse gewährleistet.

#### *Matrix:*

Der wichtigste Bestandteil der Polymermatrix ist Paraformaldehyd. Durch seine Eigenschaft sich vor dem Erreichen seines Schmelzpunkts zu Formaldehyd zu zersetzen ist es nicht möglich, die Partikelprobe im geschmolzenen Polymer zu deagglomerieren. Die Verwendung von reinem Paraformaldehyd hätte zudem auch den Nachteil, dass keine Anpassung der Matrix an gute Bedingungen zur Deagglomeration der Partikel möglich ist. Wird Paraformaldehyd mit einem wasserfreien Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von ca. 120 °C gemischt und erhitzt, entsteht nach Abkühlung der Mischung ein viskoses Gel, in dem die Partikel deagglomeriert werden können. Alternativ kann die Mischung aus Paraformaldehyd und Lösungsmittel direkt mittels einer Ultraschall-Sonotrode, die gleichzeitig zur Deagglomeration der Partikel dient, in ein viskoses Gel überführt werden.

#### *Lösungsmittel*

Das Lösungsmittel der Matrix dient einerseits der Stabilisierung der Partikel, so dass eine Segregation der Partikel in der Matrix vermieden wird, die eine effektive Deagglomeration unmöglich machen würde. Andererseits muss das Lösungsmittel auch mit den Eigenschaften des Paraformaldehyds verträglich sein. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurde als Lösungsmittel Pyridiniumacetat mit einem Überschuss an Pyridin eingesetzt. Die hohe Polarität, sowie die Dipol-Wechselwirkungen mit der Partikeloberfläche helfen dabei die Partikel in der Matrix zu stabilisieren und der Reagglomeration entgegenzuwirken. Abhängig von den Partikeln können aber auch andere Lösungsmittel, wie reines Pyridin, 1-Butanol oder Chloralkane zum Einsatz kommen. Wichtig für ein geeignetes Lösungsmittel ist, dass es wasserfrei ist, da sonst das eingesetzte Paraformaldehyd hydrolysiert wird und keine viskose

---

Matrix erzeugt werden kann. Der Siedepunkt des Lösungsmittels sollte in der Nähe des Schmelzpunkts des Paraformaldehyds liegen, da ansonsten das Lösungsmittel verdampft bevor es die Polymerketten lösen bzw. quellen kann.

### *Experimentelle Bedingungen*

Für eine typische Präparation werden in ein 4 mL Probenglas ca. 2,5 g einer Mischung aus Pyridin (Merck 1.07463.0161), Essigsäure (Merck, 1.01830.2500), Paraformaldehyd (Merck 8.18715.1000) und dem zu untersuchenden Probenmaterial gegeben. Dabei beträgt das molare Verhältnis zwischen Pyridin und Essigsäure 2,0. Die Konzentration an Probenmaterial liegt typischerweise bei 100 ppm (w/w) und die von Paraformaldehyd bei 7 % (w/w). Anschließend wird die Mischung mittels einer Sonotrode (Branson Sonifier® 150,  $d_{\text{Horn}}$  3,2 mm) bei einem Leistungseintrag von 3-5 W für 40 Minuten homogenisiert, wobei sich die Mischung erhitzt und sich ein viskoses Gel bildet. Sofort nach Beendigung der Ultraschallbehandlung wird ein Probenträger (SEM: ca. 1 x 1 cm großes Bruchstück eines Siliziumwafers, STEM: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Membran) durch kurzes Eintauchen (SEM) oder Auftropfen der gelartigen Lösung benetzt und in ein waagrecht montiertes Glasrohr mit einseitigem Gasanschluss und einem Innendurchmesser von ca. 1,5-2 cm abgelegt. Im Stickstoffstrom (400 mL/min) wird zunächst das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdampft. Die Temperatur im Glasrohr wird über mehrere Stufen über einen Zeitraum von 60 Minuten auf bis zu ca. 400 °C gesteigert und bei diesen Bedingungen von Stickstoff auf Luft bei weiterhin 400 mL/min umgestellt. Nach dem Abkühlen wird der Probenträger mikroskopisch untersucht.

### **4.2.3 Transmissions-Elektronenspektroskopie**

Zur Untersuchung der Silikat-Beschichtungsstärke wurden Proben mittels hochauflösender Transmissions-Elektronenspektroskopie untersucht. Die Proben wurden in Wasser dispergiert und 5 min mit Ultraschall behandelt. Dann wurde die Dispersion auf Kohle-Loch TEM Netzchen aufgetropft und getrocknet. Die Messung der Beschichtungsstärke erfolgte an ausgewählten Partikeln über die Auswertung des Intensitätsprofils am Partikelrand.

### **4.2.4 DNA-Bindungstest**

Zum Test der Funktionalisierung der magnetischen Nanopartikel wurde die Bindekapazität an DNA der mittels Silikatbeschichtung funktionalisierten Nanopartikel untersucht. Dazu wird eine Probe von 50 µL Magnetpartikelsuspension ( $c = 20 \text{ mg} / \text{mL}$ ) mit 100 µL geöffneter Plasmid DNA (0,2 µg/µL Plasmidring pUC19 geöffnet mit Nucleasenzym EcoRI) und 200 µL Tris-Acetat Puffer ( $c = 50 \text{ mM}$ , pH 4) in einem 1,0 mL Reaktionsröhrchen 10 Minuten bei Raumtemperatur geschüttelt und anschließend durch Zentrifugieren und Magnetisieren der Überstand von den Partikeln getrennt. Die abgetrennten Partikel werden in 500 µL Tris-Acetat

---

Puffer (c = 50 mM, pH 4) resuspendiert und anschließend durch Zentrifugation und Magnetisierung vom Überstand getrennt. Die gewaschenen Partikel werden jetzt mit 50 µL Elutionspuffer (1 mM EDTA, 10 mM TRIS-HCl, pH 9) versetzt und 10 Minuten bei 50 °C geschüttelt. Die Partikel werden anschließend vom Überstand getrennt und 1 µL Phosphatpuffer (c = 1 M, pH 9) zugegeben, sowie 50 µL einer Mischung aus wässriger mit Bromphenolblau gefärbter Glycerinlösung (50 % v/v) gemischt. Vom Überstand werden ebenfalls 10 µL mit 5 µL der Farbstofflösung versetzt. Von den angefärbten Proben werden jeweils 10 µL auf ein Agarosegel gesetzt und über Elektrophorese die DNA aufgetrennt. Die Messung der DNA erfolgt photometrisch in einem BioDocAnalyze System (analytik Jena) bei 260 nm. Zur anschließenden Quantifizierung wird parallel zu den Proben eine Kalibrierreihe mit definierten DNA-Mengen von 200 bis 1500 ng DNA auf dem Gel mitlaufen lassen.

#### 4.2.5 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der synthetisierten Nanopartikel wird nach der BET Stickstoffadsorptionsisotherme bestimmt. Dazu wird die Partikelsuspension nach Auflösen der nicht umgesetzten Metallsalze durch Absetzen, Dekantieren und Redispersieren mit VE-Wasser gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Überstands unter 200 µS cm<sup>-1</sup> gefallen ist. Die so gereinigte Suspension wird anschließend bei 160 °C getrocknet und das erhaltene Pulver in einen Probenbehälter gesammelt. Die trockene Probe wird zur Entfernung von oberflächlich adsorbierten Wasser vor der Messung bei 110 °C ausgeheizt, die Adsorptionsisotherme bestimmt und ausgewertet (Micromeritics ASAP 2420 System). Die Berechnung des Partikeldurchmessers erfolgt unter der Annahme, dass es sich bei den Partikeln um Oktaeder handelt, was sich anhand von elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen ließ. Da ein Oktaeder keinen Durchmesser besitzt, wird der Partikeldurchmesser mit dem Umkugeldurchmesser des Oktaeders gleichgesetzt. Damit ergibt sich der Partikeldurchmesser nach Gl. 4-2, wobei  $d_{\text{BET}}$  der Umkugeldurchmesser gemessen in nm und  $A_{\text{BET}}$  die spezifische Oberfläche in m<sup>2</sup>/g ist.

$$d_{\text{BET}} = \frac{6000\sqrt{3}}{5,2 A_{\text{BET}}} \quad \text{Gl. 4-2}$$

#### 4.2.6 Isoelektrischer Punkt

Zur Bestimmung des isoelektrischen Punkts wurde das Zetapotenzial der Partikel während der Titration der wässrigen Suspension von pH 9 bis pH 2,5 und zurück bis pH 9 aufgenommen und der pH-Wert beim 0-Druchgang extrapoliert und gemittelt. Das Potenzial wurde dabei über die Elektrokinetische Schall Amplitude (ESA) bestimmt. Dabei wird an die Suspension eine Wechselspannung angelegt, die die geladenen Partikel der Suspension in Schwingung



---

der Wechselspannungsfrequenz versetzt, die dadurch Schallwellen, also elektrokinetischen Schall erzeugen. Die Amplitude des Schalls hängt dabei vom Zetapotenzial ab und kann aus dem Messwert berechnet werden. Die Vorbereitung der Suspension erfolgt durch Absetzen, Dekantieren und Redispergieren mit Reinstwasser, bis die Leitfähigkeit des Überstands unter  $3 \mu\text{S cm}^{-1}$  gefallen ist. Der Feststoffgehalt der Suspension wird auf ca. 1% eingestellt.

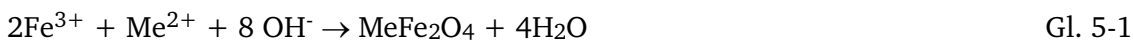
---

## 5. Ergebnisse der Synthese und Funktionalisierung magnetischer Nanopartikel

---

Im folgenden Abschnitt werden in einem ersten Teil die Ergebnisse der Partikelsynthese mittels der kontinuierlichen Synthese und im zweiten Teil die Funktionalisierung mit SiO<sub>2</sub> beschrieben und diskutiert. In einem dritten Teil wird auf die Partikelgrößenverteilung eingegangen und abschließend die aus den Ergebnissen insgesamt abzuleitenden Schlussfolgerungen diskutiert.

Der Synthesereaktion liegt allgemein die Bildung von Ferriten aus verschiedenen Übergangsmetallionen (Me) entsprechend der Reaktionsgleichung (Gl. 5-1) zugrunde. Diese ist an eine Oxidationsreaktion des Fe(II) zur Versorgung der Ferritbildung mit Fe(III) gekoppelt, wie am Beispiel für das Oxidationsmittel Nitrat in Gl. 5-2 dargestellt:



Durch die Vielzahl der beteiligten Reaktionen ist es eigentlich nicht möglich eine einheitliche Ausbeute der Reaktion zu berechnen. Daher soll im Folgenden die Oxidation bewusst ausgeklammert sein, womit die Ausbeute unabhängig von den eingesetzten Edukten, allgemein nach Gl. 5-3 berechnet werden kann.

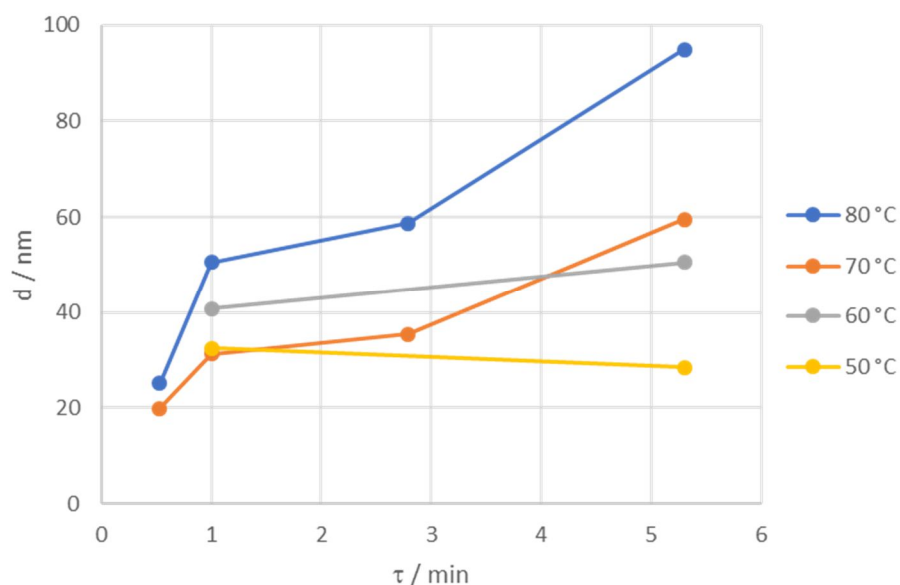
$$A = 1 - \frac{\sum c(\text{Me}^{n+})}{\sum c_0(\text{Me}^{n+})} \quad \text{Gl. 5-3}$$

Hierbei ist  $c(\text{Me}^{n+})$  die Konzentration eines Übergangsmetallions nach der Reaktion und  $c_0(\text{Me}^{n+})$  seine entsprechende Anfangskonzentration. Auf eine Auswertung der Oxidationsgeschwindigkeit bezüglich ihrer Arrhenius-Parameter wurde bewusst verzichtet, da durch die Bildung der festen Phase über die jeweils vorliegende Konzentration in Lösung keine sinnvollen Angaben gemacht werden können.

### 5.1 Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

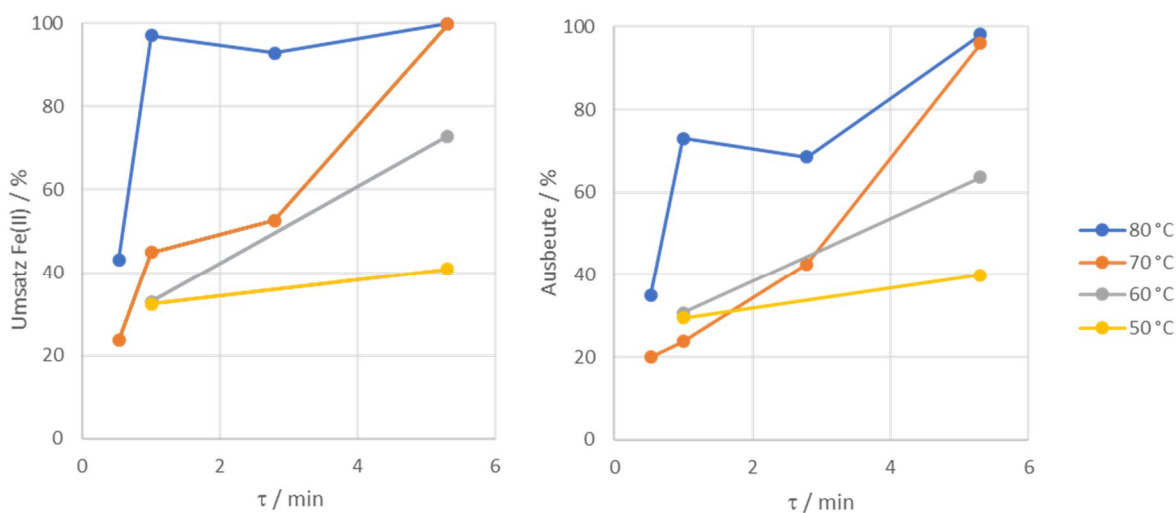
#### 5.1.1 Temperatureinfluss

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Partikelbildung wurden gleiche Eduktkonzentrationen für verschiedene Verweilzeiten und Temperaturen untersucht. Wie in Abb. 5-1 steigt die Partikelgröße wie erwartet mit der Verweilzeit an. Für die Temperaturen von 70 und 80 °C ist bis zu einer Minute ein schnelles Wachstum gefolgt von einem langsamen Wachstum bis zu 2,8 min und danach wieder eine Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit zu beobachten. Für die Temperaturen von 50 und 60 °C ist zunächst auch ein schnelles Wachstum der Partikel mit anschließender Abflachung der Wachstumsgeschwindigkeit festzustellen, allerdings steigt sie für längere Verweilzeiten nicht mehr an.



**Abb. 5-1:** Auftragung der Partikelgröße gegen die Verweilzeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen bei einem Fe(III)/Fe(II)-Verhältnis von 0,026 bei einer Gesamtkonzentration an Eisen von 0,162 mol L<sup>-1</sup>.

Vergleicht man Umsatz an Fe(II) und Ausbeute für die gleiche Parametervariation, wie in Abb. 5-2 dargestellt, dann fällt auf, dass die Fe(II) Umsetzung bei 80 °C innerhalb von einer Minute auf fast 100 % ansteigt, während die Ausbeute zunächst unter 80 % bleibt. Für die anderen Temperaturen folgt die Umsatzkurve der Ausbeute mit weniger als 10 % Abweichung. Die Oxidationsgeschwindigkeit des Fe(II) übersteigt ab 70 °C offensichtlich die Partikelbildungsgeschwindigkeit, wodurch die Ausbeute bei 80 °C dem Umsatz mit Verzögerung folgt.



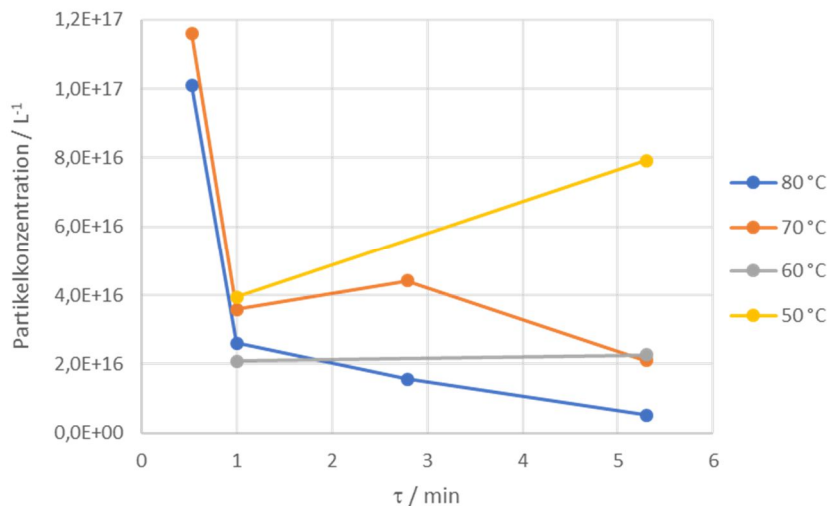
**Abb. 5-2:** Auftragung des Umsatzes bzw. der Ausbeute gegen die Verweilzeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen bei einem Fe(III)/Fe(II)-Verhältnis von 0,026 bei einer Gesamtkonzentration an Eisen von 0,162 mol L<sup>-1</sup>.

Nimmt man eine monodisperse Größenverteilung an, so kann über Gl. 5-4 die Partikelkonzentration berechnet werden, wobei  $d$  der Partikeldurchmesser,  $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  die Dichte

von Magnetit,  $A$  die Ausbeute,  $c_{\text{ges.}}(\text{Fe})$  die Gesamtkonzentration an Eisen und  $M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  die molare Masse von Magnetit ist. Dadurch kann aus den vorhandenen Daten die zeitliche Entwicklung der Partikelkonzentration bestimmt werden, wie in Abb. 5-3 dargestellt.

$$c(\text{Partikel}) = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{A_{\text{ges.}}^2 c_{\text{ges.}}(\text{Fe}) M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \quad \text{Gl. 5-4}$$

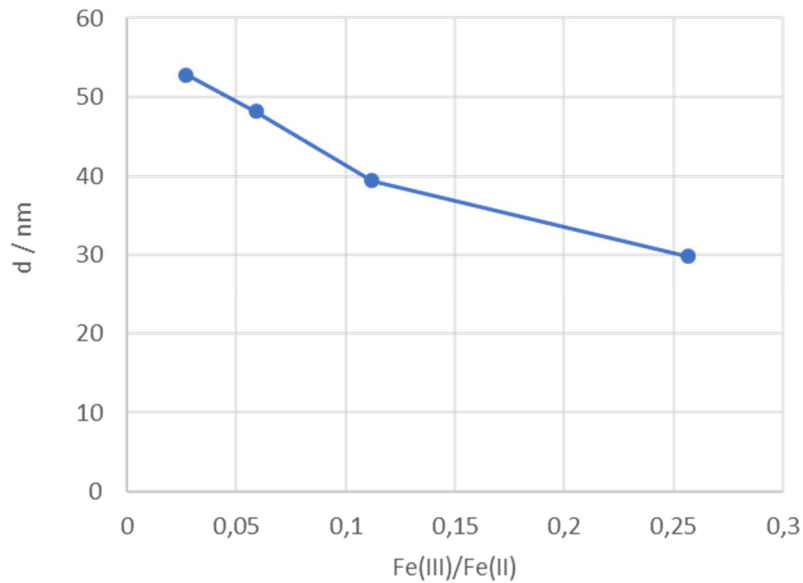
Offenbar nimmt mit steigender Temperatur die Partikelkonzentration drastisch ab. So liegt die Partikelkonzentration bei 80 °C und 5,3 Minuten Verweilzeit im Vergleich zu einer Minute Verweilzeit etwa um den Faktor 5 niedriger. Im Vergleich dazu, bleibt die Konzentration im gleichen Zeitraum bei 60 °C etwa konstant, während sie bei 50 °C sogar steigt. Da Magnetit unter den Reaktionsbedingungen keine Löslichkeit besitzt, begünstigt offenbar eine höhere Temperatur eine „Verschmelzung“ der Partikel, die zur Reduktion der Partikelanzahl führt. Bei niedrigen Temperaturen findet hingegen eine weitere Nukleation von Partikeln aus noch nicht umgesetzten Eisen statt.



**Abb. 5-3:** Auftragung der Partikelkonzentration gegen die Verweilzeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und einem Fe(III)/Fe(II)-Verhältnis von 0,026 bei einer Gesamtkonzentration an Eisen von 0,162 mol L<sup>-1</sup>.

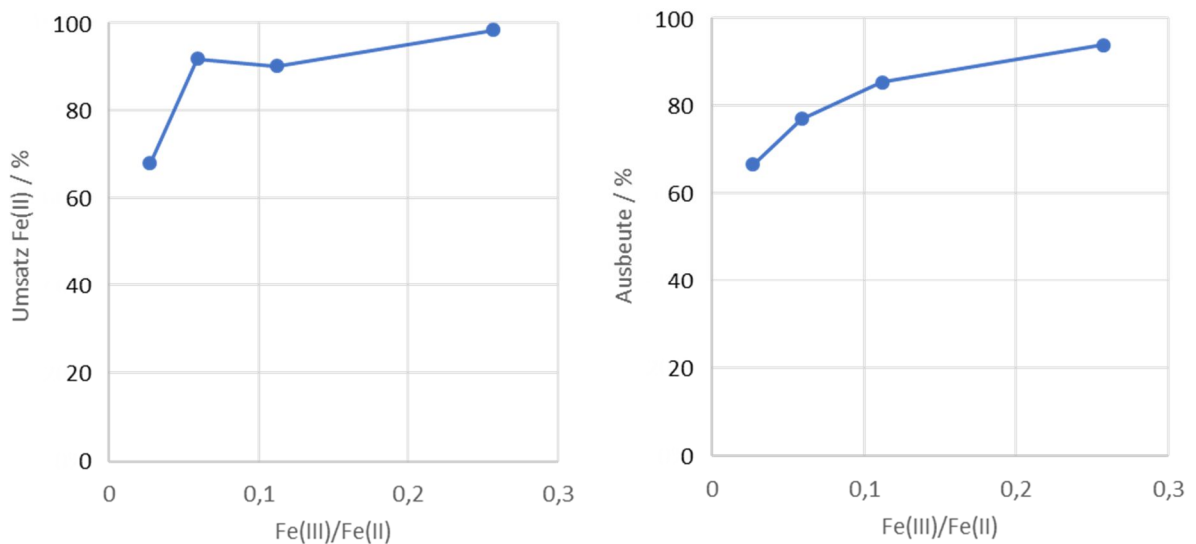
### 5.1.2 Einfluss des Konzentrationsverhältnisses Fe(III)/Fe(II)

Da das am Anfang der Reaktion vorhandene Fe(III) durch seine geringere Löslichkeit im Vergleich zu Fe(II) die Nukleation der Primärpartikel beeinflusst, sollte dies einen deutlichen Einfluss auf die Partikelgröße haben. Erwartet wird eine höhere Primärpartikelanzahl, sowie durch den geringeren Fe(II)-Überschuss eine kürzere Reaktionszeit, die im Ergebnis zu kleineren Partikeln führen. Wie in Abb. 5-4 dargestellt, fällt die Partikelgröße erwartungsgemäß mit steigendem Fe(III)/Fe(II)-Verhältnis ab.



**Abb. 5-4:** Auftragung des Partikeldurchmessers gegen das Anfangsverhältnis von Fe(III)/Fe(II)-Verhältnis von 0,026 bis 0,26 bei 65 °C Reaktionstemperatur und einer Verweilzeit von 5,3 Minuten.

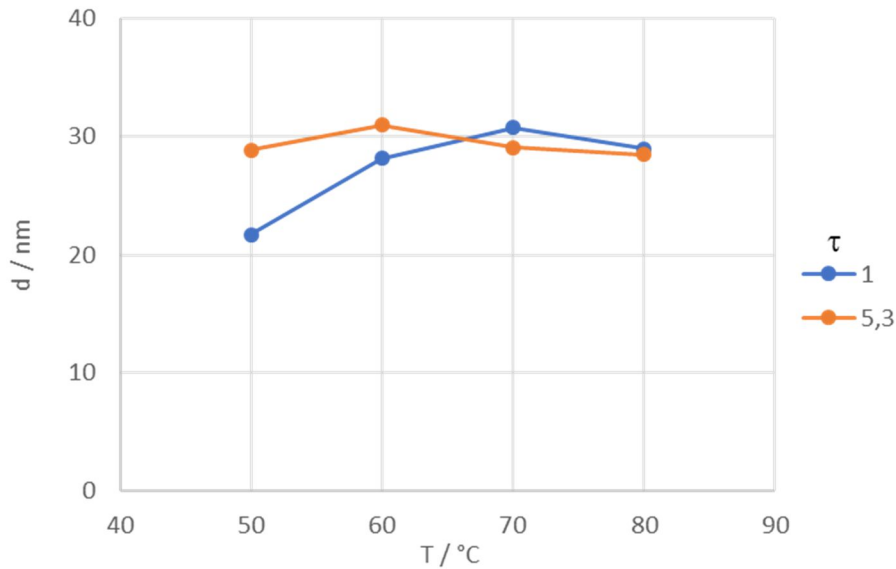
Betrachtet man den Umsatz und die Ausbeute für den gleichen Datensatz, wie in Abb. 5-5 dargestellt, führt ein höherer Fe(III)-Anteil erwartungsgemäß zu einem höheren Umsatz bei gleicher Verweilzeit.



**Abb. 5-5:** Auftragung von Umsatz und Ausbeute gegen das Anfangsverhältnis von Fe(III)/Fe(II)-Verhältnis von 0,026 bis 0,26 bei 65 °C Reaktionstemperatur und einer Verweilzeit von 5,3 Minuten.

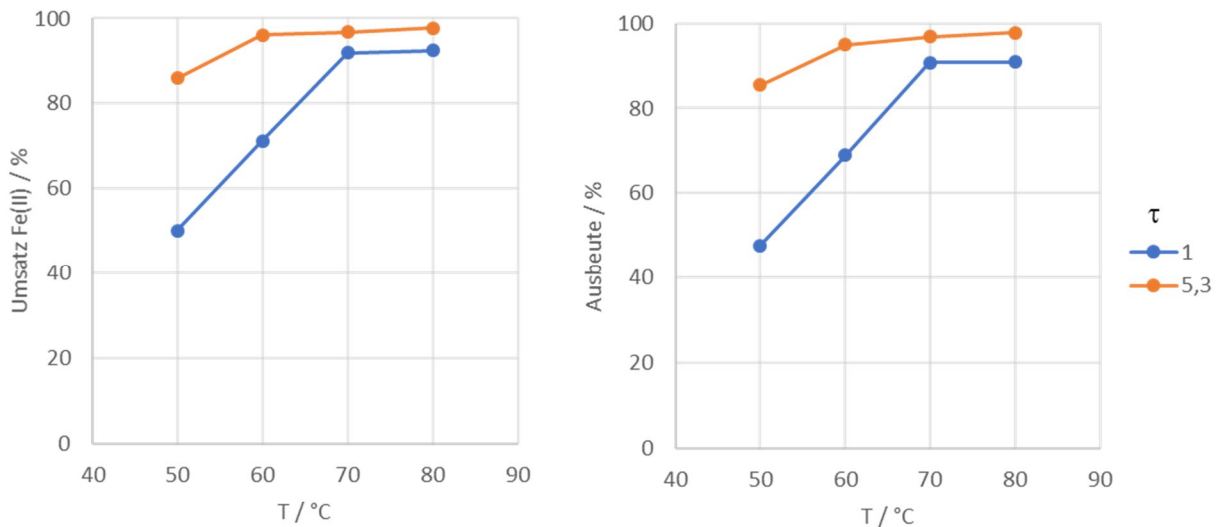
### 5.1.3 Oxidationsmitteleinfluss

Für die Oxidation des Fe(II) während der Reaktion kann nicht nur Nitrat eingesetzt werden, daher wurde die Reaktion mit  $\text{KClO}_3$  durchgeführt, um dessen Einfluss auf die Partikelgröße und Reaktionsgeschwindigkeit zu testen. Wie in Abb. 5-6 dargestellt, führt die Oxidation mit Chlorat praktisch unabhängig von der Reaktionstemperatur zu einer maximalen Partikelgröße von etwa 30 nm.



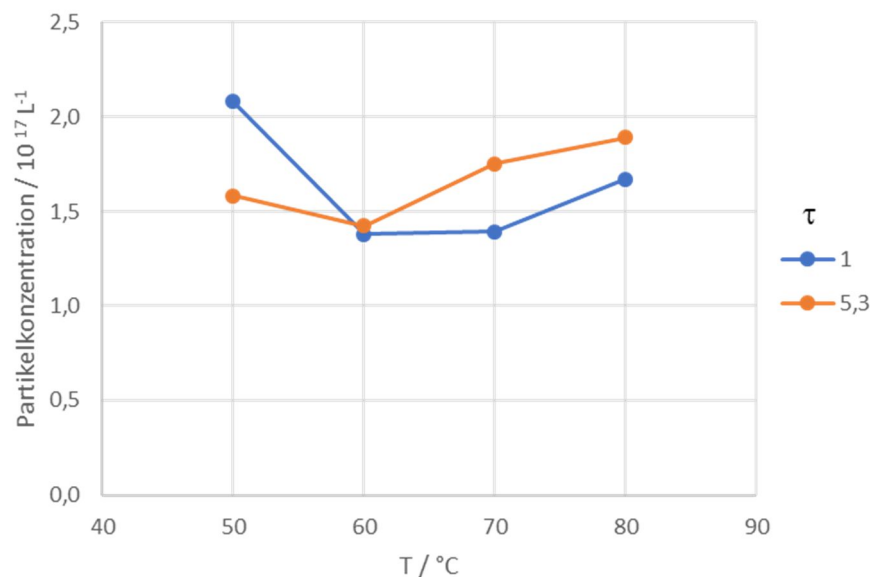
**Abb. 5-6:** Auftragung des Partikeldurchmessers gegen die Reaktionstemperatur für Verweilzeiten von 1 und 5,3 min bei einem Fe(III)/Fe(II)-Verhältnis von 0,027 bei einer Gesamtkonzentration an Eisen von  $0,163 \text{ mol L}^{-1}$  und  $\text{KClO}_3$  als Oxidationsmittel.

Betrachtet man für den gleichen Datensatz, Umsatz und Ausbeute, so folgt die Ausbeute praktisch genau dem Umsatz der Reaktion und erreicht bereits bei  $60 \text{ °C}$  und 5,3 min annähernd 100 %. Verglichen mit Nitrat (Abb. 5-2) findet selbst bei  $80 \text{ °C}$  kein verzögertes Partikelwachstum statt, sondern verläuft bereits nach 1 min Verweilzeit praktisch vollständig.



**Abb. 5-7:** Auftragung von Umsatz und Ausbeute gegen die Reaktionstemperatur für Verweilzeiten von 1 und 5,3 min bei einem Fe(III)/Fe(II)-Verhältnis von 0,027 bei einer Gesamtkonzentration an Eisen von 0,163 mol L<sup>-1</sup> und KClO<sub>3</sub> als Oxidationsmittel.

Auch hier ist eine Betrachtung der rechnerischen Partikelkonzentration nach Gl. 5-4, wie in Abb. 5-8 dargestellt, aufschlussreich. Im Vergleich zur Reaktion mit Nitrat (Abb. 5-3) ist die Partikelkonzentration etwa um den Faktor 10 höher und bleibt dort im Bereich von  $1,5 \cdot 10^{17}$  bis  $2 \cdot 10^{17}$  L<sup>-1</sup>. Ein Partikelwachstum durch ein „Verschmelzen“ der Partikel scheint in diesem Fall keine Rolle zu spielen, entsprechend kleiner fallen die erhaltenen Partikel aus.

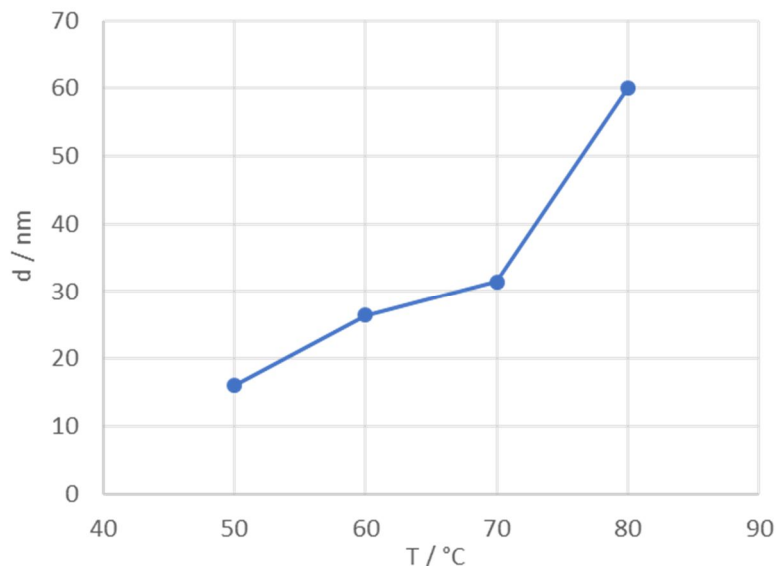


**Abb. 5-8:** Auftragung der Partikelkonzentration gegen die Reaktionstemperatur für Verweilzeiten von 1 und 5,3 min bei einem Fe(III)/Fe(II)-Verhältnis von 0,027 bei einer Gesamtkonzentration an Eisen von 0,163 mol L<sup>-1</sup> und KClO<sub>3</sub> als Oxidationsmittel.

## 5.2 Cobalt-, Mangan- und Nickel-Ferrite

### 5.2.1 Cobalt

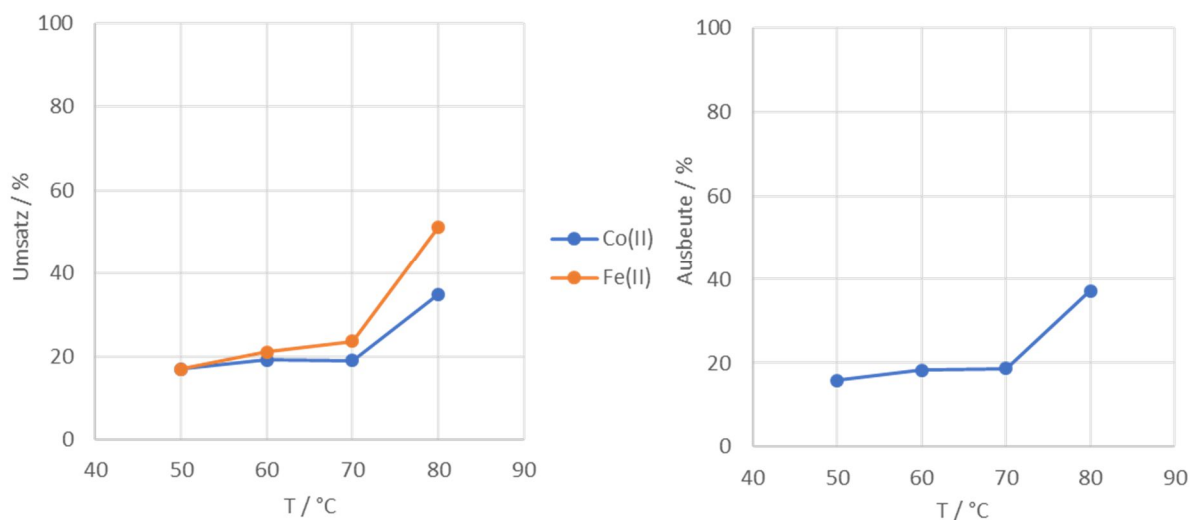
Analog zu den Untersuchungen der Magnetit-Synthese wurde die Synthese von Cobalt-Ferrit  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanopartikeln nach dem gleichen Verfahren untersucht. Dazu wurden ca. 50 % ( $\text{mol mol}^{-1}$ ) des Fe(II) in der Eduktlösung durch Co(II) ersetzt. Dadurch, dass auch hier eine Oxidation parallel zum Partikelwachstum stattfinden muss, kann erwartet werden, dass ähnliche Abhängigkeiten bestehen. Der Temperatureinfluss auf die Partikelgröße ist in Abb. 5-9 dargestellt. Wie erwartet nimmt die Partikelgröße mit steigender Reaktionstemperatur zu, erreicht jedoch mit etwa 60 nm bei 80 °C nur zweidrittel der Magnetit-Partikelgröße unter gleichen Bedingungen.



**Abb. 5-9:** Auftragung der Partikelgröße gegen die Reaktionstemperatur bei einem Fe(III)/Me(II)-Verhältnis von 0,027 bei einer Gesamtkonzentration an Fe und Co von  $0,162 \text{ mol L}^{-1}$ , einem Co(II)/Fe(II) Verhältnis von 0,51 und einer Verweilzeit von 5,3 min.

Noch deutlicher wird der Unterschied zur Magnetitsynthese, wenn man Umsatz und Ausbeute der Reaktion im gleichen Bereich betrachtet, wie in Abb. 5-10 dargestellt. So zeigt sich, dass im Vergleich zur Magnetitsynthese (Abb. 5-2) die Reaktion wesentlich langsamer abläuft und für 80 °C und 5,3 Minuten Verweilzeit nicht einmal 40 % Ausbeute erreicht werden. Auffällig ist in diesem Fall, dass der Umsatz an Fe(II) ähnlich wie bei der Magnetitsynthese ab 80 °C nicht mehr der Ausbeute folgt und ab diesem Zeitpunkt auch die Partikelgröße um den Faktor 2 ansteigt. Vermutlich beruht auch hier die Verdopplung der Partikelgröße zwischen 70 und 80 °C auf einer „Verschmelzung“ der Partikel. Wie man am ansonsten parallelen Umsatz von Fe(II) und Co(II) ablesen kann, werden die beiden Komponenten entsprechend ihrem eingesetzten Verhältnis von 0,5 in Ferrit-Partikel umgesetzt.

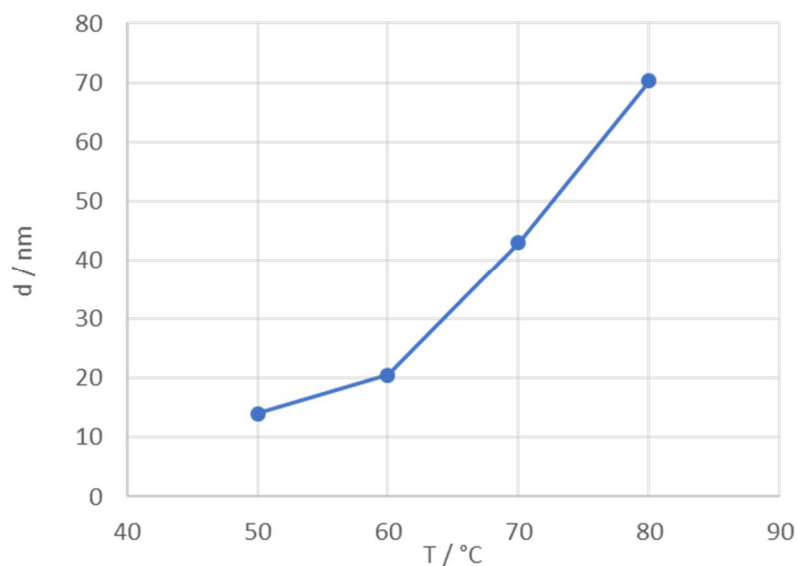




**Abb. 5-10:** Auftragung von Umsatz und Ausbeute gegen die Reaktionstemperatur bei einem Fe(III)/Me(II)-Verhältnis von 0,027 bei einer Gesamtkonzentration an Fe und Co von  $0,162 \text{ mol L}^{-1}$ , einem Co(II)/Fe(II) Verhältnis von 0,51 und einer Verweilzeit von 5,3 min.

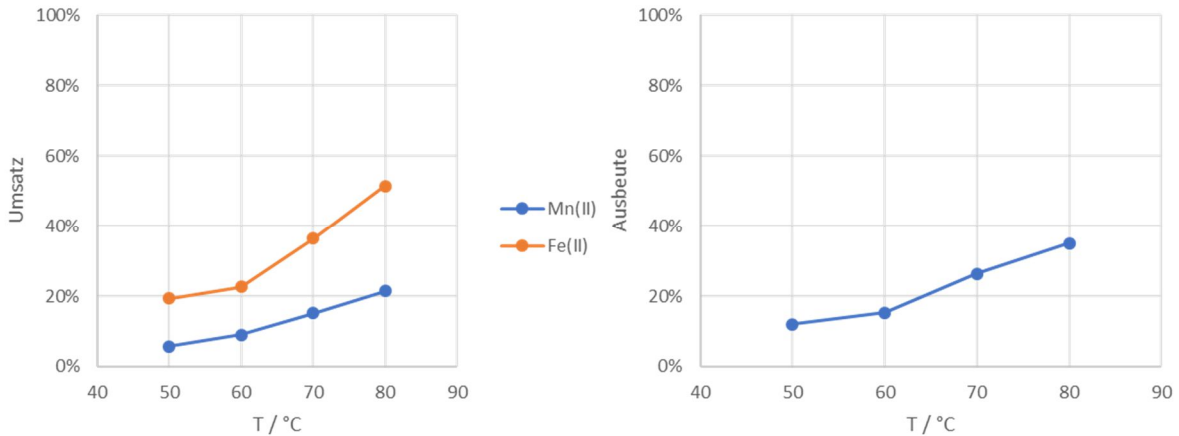
## 5.2.2 Mangan

Ebenso wie bei den Untersuchungen zur Cobalt-Ferrit Nanopartikeln wurde auch für Mangan eine entsprechende Versuchsreihe im Temperaturbereich von 50 bis 80 °C durchgeführt. Das Ergebnis des Temperatureinflusses auf die Partikelgröße ist in Abb. 5-11 dargestellt. Auch hier findet sich der identische Temperatureffekt bezüglich der Partikelgröße, allerdings werden im Unterschied zu Cobalt bereits ab 70 °C Partikelgrößen von über 30 nm erhalten.



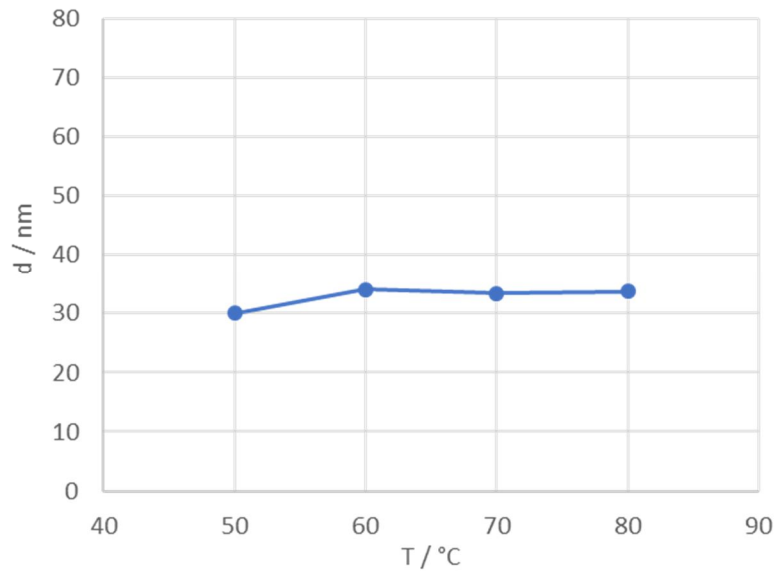
**Abb. 5-11:** Auftragung der Partikelgröße gegen die Reaktionstemperatur bei einem Fe(III)/Me(II)-Verhältnis von 0,027 bei einer Gesamtkonzentration an Fe und Mn von  $0,162 \text{ mol L}^{-1}$ , einem Mn(II)/Fe(II) Verhältnis von 0,51 und einer Verweilzeit von 5,3 min.

Wie bereits bei Magnetit und Cobalt-Ferrit kann beobachtet werden, dass die Bildung von Partikeln über 30 nm mit einem höheren Fe(II) Umsatz im Vergleich zur Ausbeute korreliert, was die entsprechende Auftragung in Abb. 5-12 auch bestätigt. Hier ist sogar schon ab 50 °C ein höherer Anteil an nicht umgesetzten Fe(III) zu finden, der mit der Temperatur ansteigt. Wie man jedoch am unterschiedlichen Betrag von Ausbeute und Umsatz an Mn(II) ablesen kann, erfolgt die Ferrit-Bildung nicht stöchiometrisch.



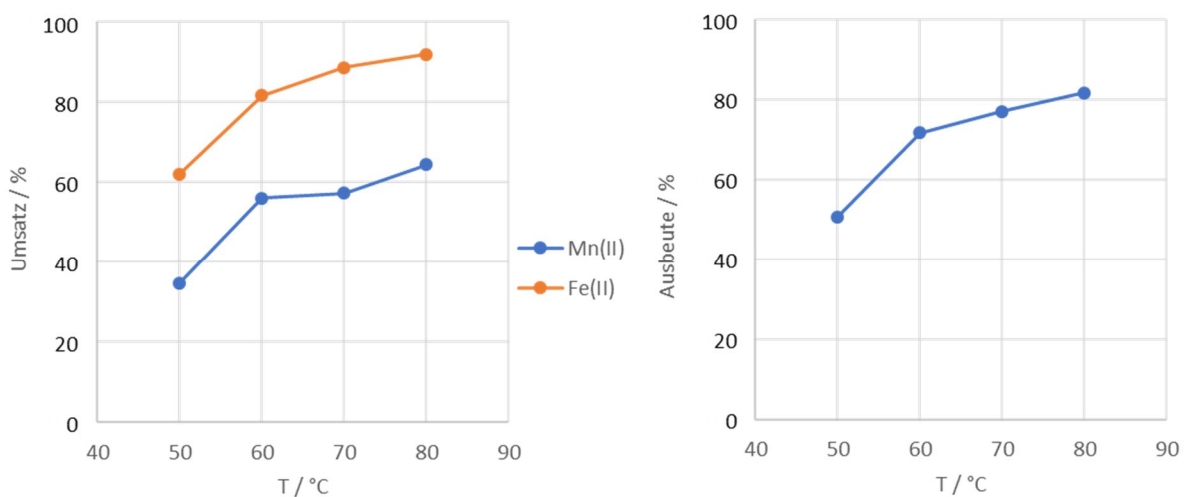
**Abb. 5-12:** Auftragung von Umsatz und Ausbeute gegen die Reaktionstemperatur bei einem Fe(III)/Me(II)-Verhältnis von 0,027 bei einer Gesamtkonzentration an Fe und Mn von 0,162 mol L<sup>-1</sup>, einem Mn(II)/Fe(II) Verhältnis von 0,51 und einer Verweilzeit von 5,3 min.

Wird unter ansonsten gleichen Ausgangsbedingungen Chlorat als Oxidationsmittel eingesetzt, ist die Partikelgröße praktisch unabhängig von der Reaktionstemperatur bei einer Partikelgröße von ca. 30 nm (Abb. 5-13). Das entspricht interessanterweise genau dem Ergebnis der Magnetitsynthese (Abb. 5-6), was einen eindeutigen Hinweis auf einen einheitlichen Reaktionsmechanismus liefert.



**Abb. 5-13:** Auftragung der Partikelgröße gegen die Reaktionstemperatur bei einem Fe(III)/Me(II)-Verhältnis von 0,027 bei einer Gesamtkonzentration an Fe und Mn von  $0,162 \text{ mol L}^{-1}$ , einem Mn(II)/Fe(II) Verhältnis von 0,51, einer Verweilzeit von 5,3 min und  $\text{KClO}_3$  als Oxidationsmittel.

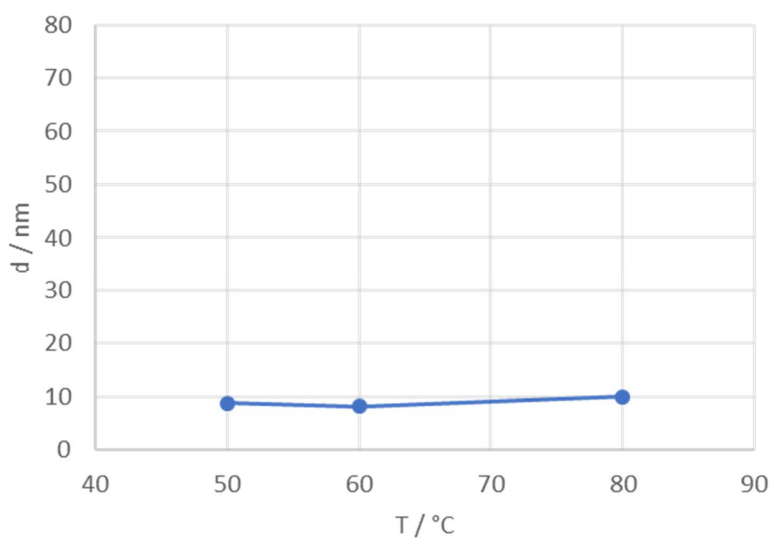
Vergleicht man Umsatz und Ausbeute der Reaktion mit Chlorat als Oxidationsmittel, wie in Abb. 5-14 abgebildet, mit Nitrat als Oxidationsmittel, so zeigt sich eine deutlich schnellere Umsetzung. So erreicht die Reaktion bei  $80 \text{ °C}$  und 5,3 Minuten Verweilzeit bereits mehr als 80 % Ausbeute, während im anderen Fall nur knapp 40 % erreicht werden. Auch hier zeigt der Umsatzverlauf ein nichtstöchiometrisches Verhältnis von Fe(II) zu Mn(II) auf, jedoch nimmt der prozentuale Abstand nicht wie bei Nitrat überproportional zu. Der kombinierte Umsatz folgt hier also der Ausbeute, was bedeutet, dass das Partikelwachstum der Oxidationsgeschwindigkeit folgt.



**Abb. 5-14:** Auftragung von Umsatz und Ausbeute gegen die Reaktionstemperatur bei einem Fe(III)/Me(II)-Verhältnis von 0,027 bei einer Gesamtkonzentration an Fe und Mn von  $0,162 \text{ mol L}^{-1}$ , einem Mn(II)/Fe(II) Verhältnis von 0,51, einer Verweilzeit von 5,3 min und  $\text{KClO}_3$  als Oxidationsmittel.

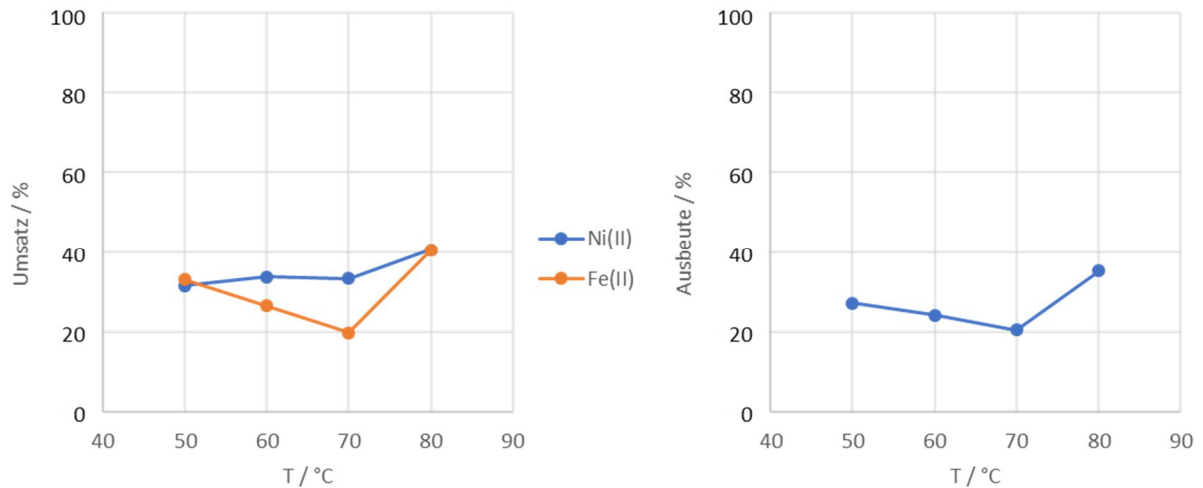
### 5.2.3 Nickel

Als letztes Element in der Reihe wurde die Synthese von Nickel-Ferrit untersucht. Hier zeigt sich im Vergleich zu Mangan und Cobalt ein völlig anderes Bild. Während bei Mangan und Cobalt ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und Partikeldurchmesser feststellbar ist, bleibt Nickel über den gesamten Temperaturbereich von 50 bis 80 °C bei etwa 10 nm konstant (Abb. 5-15). Ein apparatives Problem bei der Synthese im Vergleich zu den anderen Ferriten ist die Verblockung des Reaktors, die auch noch bei einer Halbierung der Übergangsmetallkonzentration nicht vermeidbar war. Dadurch war es bei der eingestellten Reaktionstemperatur von 70 °C nicht möglich genügend Material für eine Größenanalyse nach BET zu gewinnen.



**Abb. 5-15:** Auftragung der Partikelgröße gegen die Reaktionstemperatur bei einem Fe(III)/Me(II)-Verhältnis von 0,027 bei einer Gesamtkonzentration an Fe und Ni von 0,079 mol L<sup>-1</sup>, einem Ni(II)/Fe(II) Verhältnis von 0,51 und einer Verweilzeit von 5,3 min.

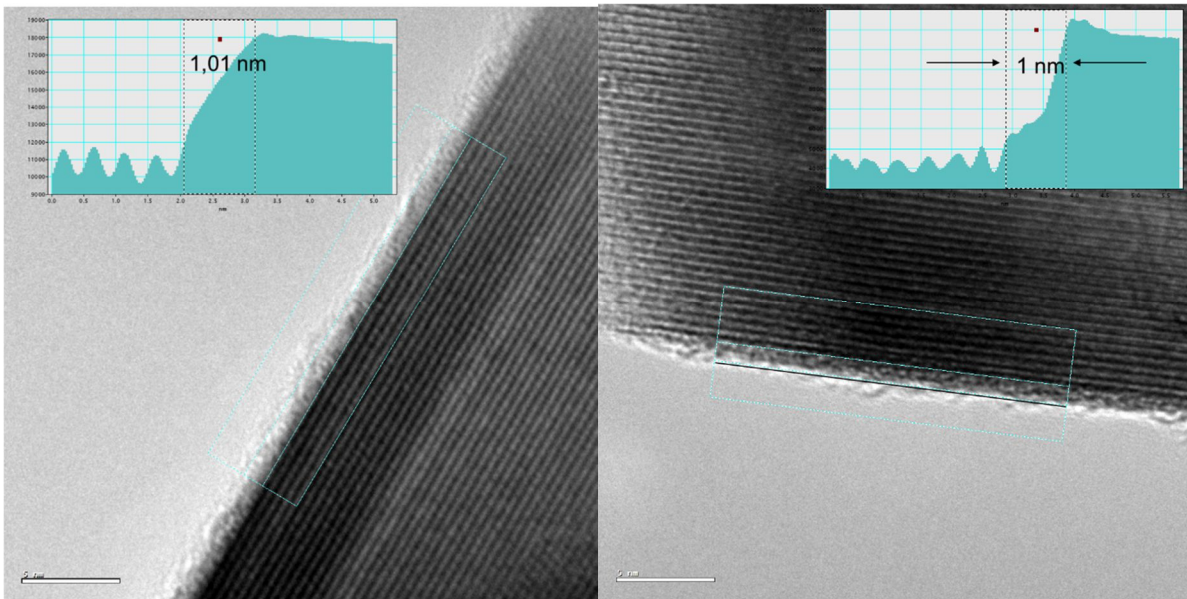
Bei Umsatz und Ausbeute zeigt sich im Vergleich zu Mangan und Cobalt ein völlig anderes Verhalten. Offenbar kommt es mit steigender Temperatur zu einer Absenkung des Eisenumsatzes, was offensichtlich an einer geringeren Partikelwachstumsgeschwindigkeit hängt, wie am parallelen Verlauf von Ausbeute und Eisenumsatz abgelesen werden kann (Abb. 5-16). Eine überproportionale Oxidation des Fe(II) findet in diesem Fall also nicht statt und dementsprechend kein Partikelwachstum durch eine „Partikelverschmelzung“.



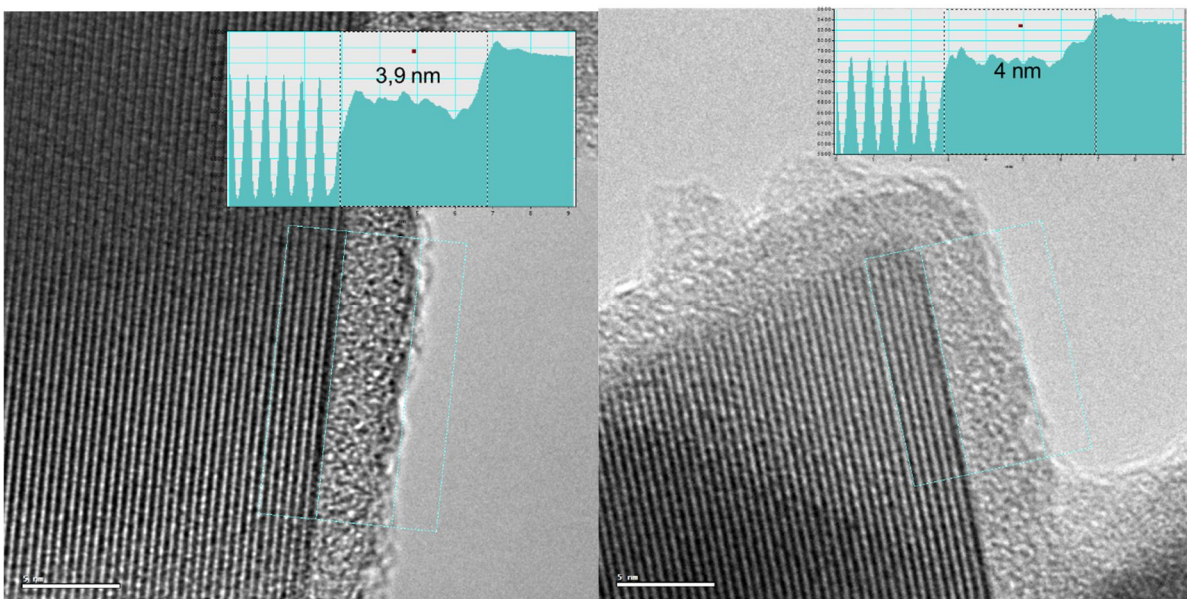
**Abb. 5-16:** Auftragung von Umsatz und Ausbeute gegen die Reaktionstemperatur bei einem Fe(III)/Me(II)-Verhältnis von 0,027 bei einer Gesamtkonzentration an Fe und Ni von  $0,162 \text{ mol L}^{-1}$ , einem Ni(II)/Fe(II) Verhältnis von 0,51 und einer Verweilzeit von 5,3 min.

### 5.3 SiO<sub>2</sub> Beschichtung mit Natronwasserglas

Wie bereits in der Einleitung (Abschn. 1) erwähnt, schließt sich an die Partikelsynthese eine Beschichtung der Oberfläche mit SiO<sub>2</sub> an, um die gewünschte Funktionalität hinsichtlich der magnetischen Separation von DNA zu erreichen. Ein Nachteil der verwendeten Stöber-Methode liegt an der vorher notwendigen Abtrennung überschüssiger Salze von der Suspension, die sonst zu einer schnellen Gelbildung führen würde [Brinker 1990], sowie den Kosten des Silikatprecursors. Alternativ sollte nun getestet werden, ob eine Beschichtung mit dem wesentlich billigeren Natronwasserglas ohne vorherige Aufreinigung möglich ist. Zur Einleitung der Fällung des SiO<sub>2</sub> aus der Lösung wurde hier anstatt der Hydrolyse des Tetraethylorthosilikats der pH-Wert mittels 1M Salpetersäure abgesenkt. Für den Test wurde eine Partikelcharge mit  $23,4 \text{ m}^2/\text{g}$  spezifischer Oberfläche verwendet, was einem theoretischen Partikeldurchmesser von  $85,4 \text{ nm}$  entspricht. Beschichtungen wurden von  $0,5$  bis  $3,0 \text{ mg}/\text{m}^2$  in Abstufungen von  $0,5 \text{ mg}/\text{m}^2$  sowie  $9,0 \text{ mg}/\text{m}^2$  SiO<sub>2</sub> durchgeführt. Legt man eine SiO<sub>2</sub> Dichte von  $2,6 \cdot 10^9 \text{ mg}/\text{m}^3$  zugrunde kann für  $3 \text{ mg}/\text{m}^2$  eine Beschichtungsstärke von  $1,2 \text{ nm}$  erwartet werden, bei  $9 \text{ mg}/\text{m}^2$  entsprechend  $3,5 \text{ nm}$ . Um die Beschichtungsstärke zu prüfen wurden Proben der beschichteten Partikel mittels HRTEM untersucht. Wie in Abb. 5-17 und Abb. 5-18 dargestellt, kann bei  $3 \text{ mg}/\text{m}^2$  eine homogene Schicht von etwa  $1 \text{ nm}$  Dicke gemessen werden und bei  $9 \text{ mg}/\text{m}^2$  eine Schichtdicke von etwa  $4 \text{ nm}$  Dicke, was in guter Übereinstimmung mit den zuvor berechneten Werten steht. Dabei muss beachtet werden, dass auch teilweise Partikel ohne erkennbare Beschichtung oder einer sehr inhomogenen Beschichtung beobachtet werden können. Wie bereits an den Auswertungen des Intensitätsprofils bei  $3 \text{ mg}/\text{m}^2$  zu erkennen, ist die Charakterisierung der Beschichtungsstärke mittels HRTEM unterhalb von  $1 \text{ nm}$  Schichtdicke nicht mehr sinnvoll durchführbar, weshalb auf eine Analyse der Beschichtungsstärken unter  $3 \text{ mg}/\text{m}^2$  verzichtet werden musste.



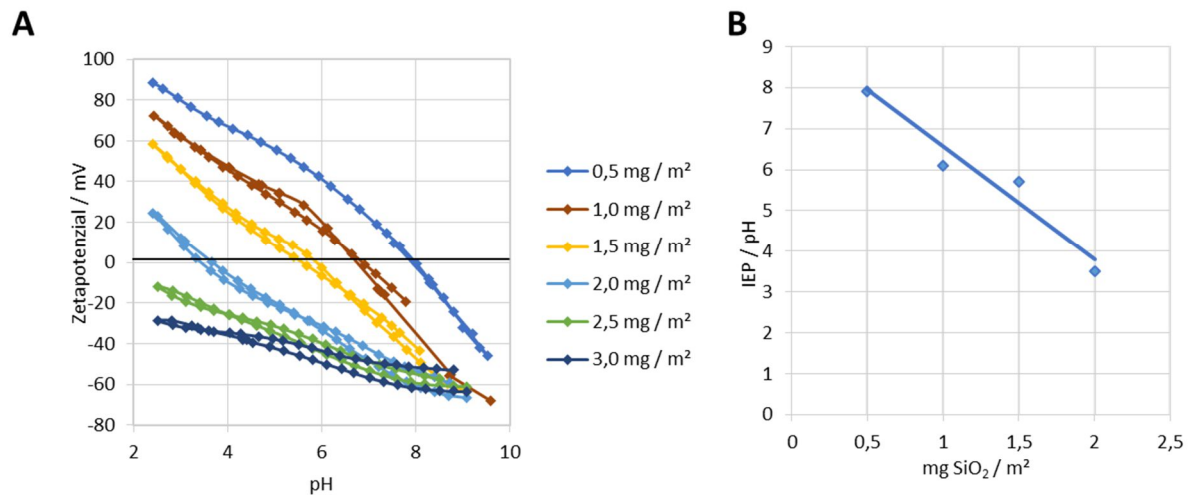
**Abb. 5-17:** HRTEM-Aufnahme einer Probe mit 3,0 mg/m<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub>-Beschichtung. Der Blickwinkel ist entlang der Partikelfläche. Die hellblau markierte Fläche zeigt den Bereich an über den das Intensitätsprofil zur Schichtdickenbestimmung ermittelt wurde.



**Abb. 5-18:** HRTEM-Aufnahme einer Probe mit 9,0 mg/m<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub>-Beschichtung. Der Blickwinkel ist entlang der Partikelfläche. Die hellblau markierte Fläche zeigt den Bereich an, über den das Intensitätsprofil zur Schichtdickenbestimmung ermittelt wurde.

Das Ziel der Beschichtung stellt die selektive Bindung von DNA an die Partikeloberfläche dar. Daher ist letzten Endes nicht die Schichtdicke, sondern die pH-Wert abhängige Oberflächenladung, und damit der isoelektrische Punkt der Partikel das entscheidende Kriterium für die Produktqualität. Zetapotenzialmessungen an einer Probe mit 3 mg/m<sup>2</sup> zeigten bereits keine Umladung der Partikel zwischen pH 9 und pH 2,5, womit der isoelektrische Punkt außerhalb des Messbereichs liegt. Daher wurden Beschichtungen von 0,5 mg/m<sup>2</sup> bis 3,0 mg/m<sup>2</sup> durchgeführt und der isoelektrische Punkt mittels der ESA-Methode bestimmt. Die Erwartung ist, dass sich der isoelektrische Punkt der Partikel mit zunehmender

Beschichtung dem von  $\text{SiO}_2$  der bei pH 1,5 liegt [Stephan 2011] annähert. Wie in Abb. 5-19 dargestellt, verschiebt sich der 0-Durchgang des Zetapotenzials bei hin- und Rücktitration für höhere Beschichtungsmengen erwartungsgemäß zu niedrigeren pH-Werten, so dass bereits ab  $2,5 \text{ mg/m}^2$  keine Umladung der Partikel im Messbereich mehr stattfindet.



**Abb. 5-19:** **A:** Auftragung des Zetapotenzials gegen den pH-Wert der Titration zwischen pH 9,5 und 2,5 von  $\text{SiO}_2$ -beschichteten Proben von  $0,5$  bis  $3 \text{ mg/m}^2$   $\text{SiO}_2$ . **B:** Auftragung des IEP gegen die Beschichtungsstärke an  $\text{SiO}_2$ .

Wie Abb. 5-19 zusätzlich veranschaulicht, nimmt der isoelektrische Punkt (IEP) für  $\text{SiO}_2$ -Mengen von  $0,5$  bis  $2 \text{ mg/m}^2$  linear von pH 7,9 auf pH 3,5 ab, was zeigt, dass der IEP der funktionalisierten Nanopartikel in diesem Bereich kontrolliert einstellbar ist.

Der Unterschied im isoelektrischen Punkt der Partikelproben sollte auch Auswirkungen auf die DNA-Bindekapazität haben. Hierzu wurden an Proben der verschieden stark beschichteten Magnetpartikeln ein entsprechender Bindungstest von geöffneter Plasmid-DNA in saurem Milieu durchgeführt. Wie Abb. 5-20 zeigt nimmt die Bindekapazität mit steigender Beschichtungsstärke kontinuierlich ab, während die eluierte Menge bis zu  $1,5 \text{ mg/m}^2$   $\text{SiO}_2$  zunimmt und danach bei  $6 \mu\text{g}$  DNA konstant bleibt. Im Vergleich zeigen sich hierbei die Partikel mit  $1,5 \text{ mg/m}^2$   $\text{SiO}_2$  in ihrer Relation von gebundener zu eluierter DNA annähernd identisch mit der LS-Variante (Low-Silica), entsprechend die  $2,5 \text{ mg/m}^2$   $\text{SiO}_2$  mit der MS-Variante (Medium Silica), wobei die absolute Menge bei den natronwasserglasbeschichteten Partikeln um 50 bis 300 % höher ausfällt.

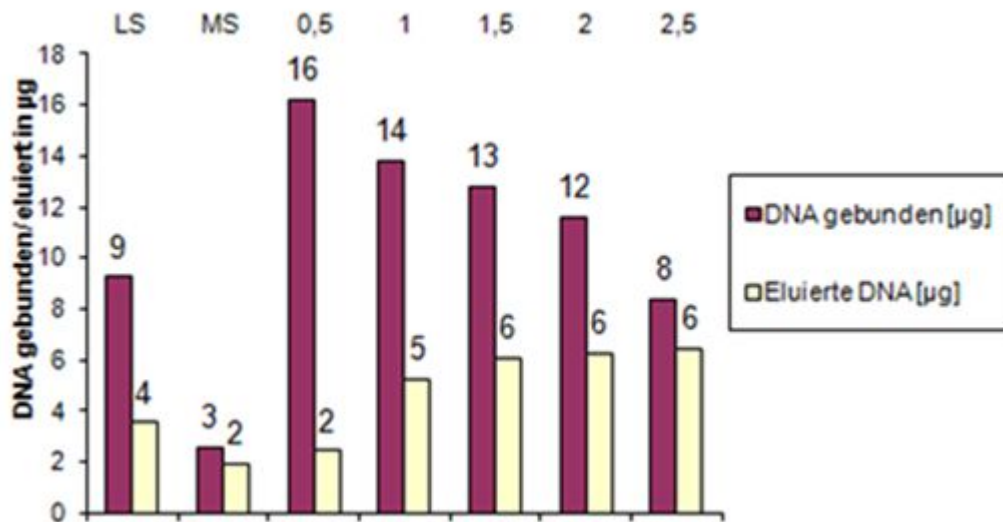


Abb. 5-20: Auftragung der an 1 mg Magnetpartikeln gebundenen und eluierten pDNA-Mengen im sauren Milieu in Abhängigkeit der Beschichtungsstärke. Die Bezeichnungen LS und MS stehen für Referenzproben an kommerziell erhältlichen Magnetpartikeln zur DNA-Separation (MagPrep® Silica, Merck KGaA).

#### 5.4 Partikelgrößenverteilung

Wie bereits einleitend erörtert, ist neben der mittleren Partikelgröße, der über die spezifische Oberfläche abgeschätzt werden kann, die Partikelgrößenverteilung magnetischer Nanopartikel ein entscheidendes Qualitätskriterium. Daher wurde zur genaueren Bestimmung der Größenverteilung eine Methode der Probenpräparation für die quantitative Mikroskopie entwickelt, bei der die Aggregate bzw. Agglomerate so weit möglich aufgespalten werden, um die einzelnen Partikel nebeneinander messen zu können. Wie Abb. 5-21 verdeutlicht gelingt keine vollständige Vereinzelung der Partikel, so dass bei der automatisierten Bildauswertung Aggregate und Primärpartikel unterschiedslos detektiert werden.

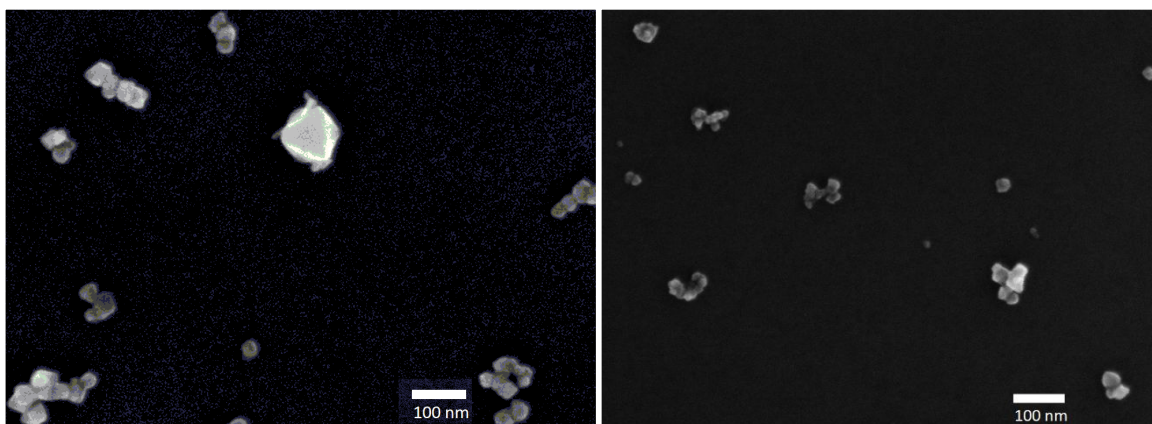
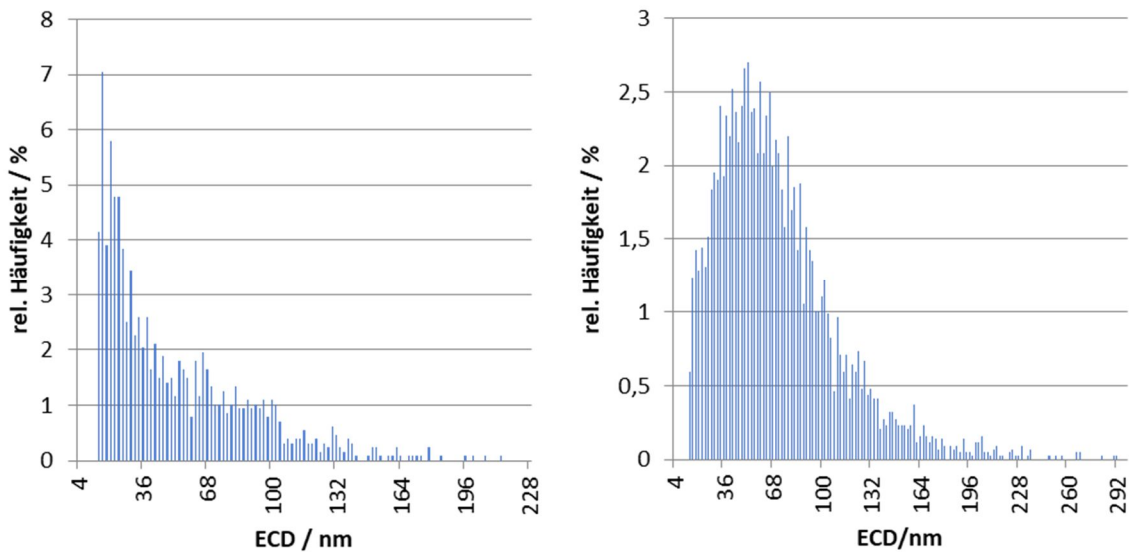


Abb. 5-21: Aufnahme zweier verschiedener Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop. Links eine Partikelprobe bei 80 °C und Nitrat als Oxidationsmittel und rechts bei 70 °C und Chlorat als Oxidationsmittel beide mit jeweils 5,3 min Verweilzeit.



Die Verfälschung des Messergebnisses durch die Aggregation der Partikel, führt zu sehr breiten Größenverteilungen, wie Abb. 5-22 dargestellt. Dennoch wirkt sich der Partikeldurchmesser der Primärpartikelverteilung auf das so erhaltene Messergebnis aus, so dass aus größeren Primärpartikeln auch eine Aggregatverteilung mit größerem Mittelwert resultiert. Für die Magnetitsynthese konnte bereits in Abschn. 5.1.1 die Abhängigkeit der Partikelgröße, berechnet über die spezifische Oberfläche, von der Reaktionstemperatur gezeigt werden. Erwartungsgemäß wird auch über die quantitative Mikroskopie an Proben die bei 80 °C Reaktionstemperatur synthetisiert wurden mit einem mittleren ECD (Equivalent-Circle-Diameter) von 70 nm, gegenüber 50,8 nm bei 70 °C, eine höhere mittlere Partikelgröße festgestellt, wie in Abb. 5-22 dargestellt.



**Abb. 5-22:** Auftragung der relativen Häufigkeit gegen den Equivalent Circle Diameter der detektierten Partikel und Agglomerate in Intervallen von 2 nm für eine Partikelprobe bei 70 °C (links) und 80 °C Reaktionstemperatur (rechts) und jeweils 5,3 min Verweilzeit sowie Oxidationsmittel Nitrat.

Um die zugrundeliegende Primärpartikelverteilung zu erhalten, muss die Verbreiterung der Verteilung durch Aggregation aus der gemessenen Verteilung herausgerechnet werden.

Dazu wurde ein kinetisches Modell der Aggregation von Smoluchowski *et al.* [Smoluchowski 1917] verwendet, mit dessen Hilfe ein dimensionsloser Koagulationsparameter der vorliegenden Präparation ermittelt werden kann.

Ausgehend von einer Menge  $v_0$  vollständig vereinzelter Partikel zu einem Zeitpunkt  $t = 0$  gibt Gleichung 5-5 [Smoluchowski 1917] die Anzahl der aus  $k$  Primärteilchen gebildeten Aggregate zu einem beliebigen Zeitpunkt  $t$  bei gegebener Koagulationszeit  $T$  wieder.

$$v_k(t) = v_0 \frac{(T-t)^{k-1}}{(1+T-t)^{k+1}} \quad \text{Gl. 5-5}$$

Dies gilt unter der Annahme, dass die Radien und Diffusionskoeffizienten für alle beteiligten Spezies über die Aggregation als eine Konstante behandelt werden können, was für den Fall relativ enger Partikelgrößenverteilungen als gegeben vorausgesetzt werden kann.

---

Die verwendeten Konstanten können vereinfachend in eine Konstante  $T$ , der Koagulationszeit, zusammengefasst werden. Für  $t = T$  gilt, dass die Menge an Primärpartikeln auf 50 % der Anfangsmenge abgesunken ist und so die Halbwertszeit der Primärpartikel darstellt.

Koagulationszeitkonstante  $T$  und die Zeit  $t$  werden im Folgenden vereinfachend in einen dimensionslosen Koagulationsparameter  $\tau = T^{-1} t$  zusammengefasst, von dem die Aggregation allein abhängig ist.

Eine praktikable Methode zur Abschätzung des Koagulationsparameters  $\tau$  ergibt sich aus der theoretischen Berechnung des Verhältnisses von Aggregatanzahl zu Primärpartikelzahl wie in Gl. 5-6 ausgedrückt.

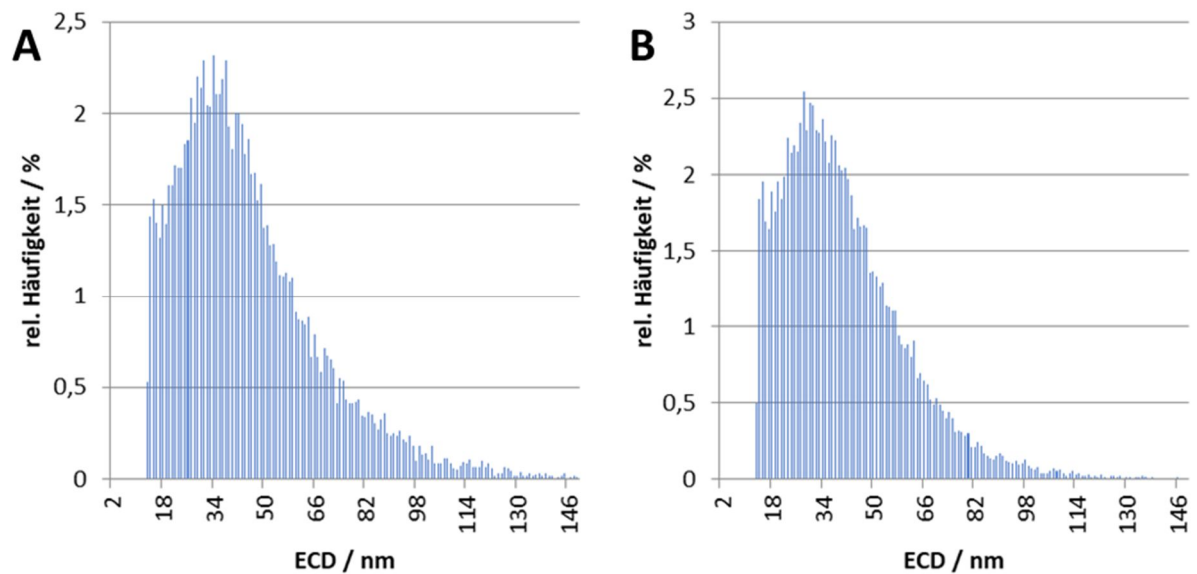
$$\tau = \frac{1}{v_1} \sum_{k=2}^{\infty} v_k \quad \text{Gl. 5-6}$$

Es genügt also eine Zählung bzw. Schätzung der vereinzelt vorliegenden Primärpartikel in der mikroskopischen Aufnahme im Verhältnis zur Gesamtzahl an Aggregaten, um den Koagulationsparameter abschätzen zu können.

Unter der Annahme einer Normalverteilung des Primärpartikeldurchmessers, die sich mit den Parametern Mittelwert ( $\mu$ ) und Standardabweichung ( $\sigma$ ) vollständig beschreiben lässt, kann durch einfache Addition der resultierenden Verteilungen der Aggregate, die zu erwartende Verteilung des ECD bei gegebenem Koagulationsparameter berechnet werden. Für die Rückrechnung auf den ECD wurde angenommen, dass die Teilchen in den Aggregaten, wie auf den Mikroskopaufnahmen zu beobachten, flach nebeneinanderliegen und die Gesamtprojektionsfläche eines Aggregats die Summe der Einzelprojektionsflächen der Primärpartikel darstellt.

Durch Anpassung dieser resultierenden Verteilung des ECD bei der abgeschätzten Koagulationszeit an die gemessene Verteilung über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate können so der Mittelwert und die Standardabweichung der Primärpartikelverteilung ermittelt werden, wie sie in Tab. 5-1 zusammengefasst sind. Die so berechnete Verteilung zeigt hier deutlich kleinere mittlere Durchmesser als den der Ursprungsverteilung; dennoch bleibt der Trend zwischen den beiden Reaktionstemperaturen erhalten. Was die Berechnungen ebenfalls zeigen, ist eine sehr breite Verteilung, bei der die Standardabweichung mehr als 50 % der mittleren Partikelgröße beträgt.

Als zweites Beispiel wurde die Größenverteilung beim Einsatz von Chlorat also Oxidationsmittel, bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen getestet. Wie bereits in Abschn. 5.1.3 anhand des BET-Durchmessers gezeigt werden konnte, wird die Partikelgröße durch die Reaktionstemperatur praktisch nicht beeinflusst. Daher ist auch zu erwarten, dass sich keine wesentliche Änderung der Partikelgröße über die mikroskopische Quantifizierung ergibt, was sich auch bestätigt, wie Abb. 5-23 verdeutlicht.



**Abb. 5-23:** Auftragung der Anzahl gegen den Equivalent Circle Diameter der detektierten Partikel und Agglomerate in Intervallen von 2 nm für **A** eine Partikelprobe bei 70 °C – und **B** 80 °C Reaktionstemperatur und jeweils 5,3 min Verweilzeit sowie Oxidationsmittel Chlorat.

Rückrechnung auf die Primärpartikelverteilung zeigt auch hier deutlich kleinere Partikel, im Vergleich zu aggregierten Verteilung. In beiden Fällen ist in Relation zur Reaktion mit Nitrat eine im Verhältnis geringere Standardabweichung festzustellen.

**Tab. 5-1:** Gegenüberstellung der Ergebnisse der quantitativen, mikroskopischen Auswertung.

Reaktionsbedingungen	80°C, Chlorat	70°C, Chlorat	80°C, Nitrat	70°C, Nitrat
ECD Mittelwert /nm	40	44	70	51
ECD Standardabweichung/nm	20	23	41	37
<i>d</i> <sub>50</sub> (ECD)/nm	36	40	62	39
Koagulationsparameter	2	2	2	2
Berechneter Mittelwert/nm	24	26	41	21
Berechnete Stnd.abw./nm	11	12,5	25	41

Vergleicht man die Ergebnisse der quantitativen Mikroskopie mit den Ergebnissen der spezifischen Oberfläche, so müsste die spezifische Oberfläche wesentlich größer ausfallen, wenn mit ihr alle Primärpartikel erfasst werden würden. Eine Erklärung für diese Abweichung ist die Aggregation der Primärpartikel, die einen wesentlichen Teil der Oberfläche für die Stickstoffadsorption unzugänglich macht.

---

## 5.5 Schlussfolgerungen

Die betrachtete Reaktion ist durch die Kopplung der Hydroxidfällung mit der Ferritbildung und paralleler Oxidation von Fe(II) ein komplexer Vorgang. Gezeigt werden konnte, dass beim Einsatz von Nitrat als Oxidationsmittel eine Kontrolle der spezifischen Oberfläche der erhaltenen Partikel möglich ist und diese Kontrolle mit einer im Verhältnis zur Fe(II)-Oxidation langsameren Ferritbildung und einhergeht. Wie die Analyse der Primärpartikelverteilung ergeben hat, wird die Abnahme der spezifischen Oberfläche durch eine Aggregation der Primärpartikel verursacht. In wie weit dabei eine chemische Bindung zwischen den Partikeln aufgebaut wird, oder nur schwache Wechselwirkungen, wie magnetische- oder Van-der-Waals-Kräfte eine Rolle spielen, kann dabei nicht beurteilt werden. Offensichtlich spielt dabei das Oxidationsmittel eine entscheidende Rolle, da eine Beschleunigung der Oxidation nicht dazu führt, dass noch größere Partikel gebildet werden, sondern im Gegenteil, eine weitere Aggregation ausbleibt. Übertragen lässt sich dieses Phänomen auf die Übergangsmetalle Cobalt und Mangan, was in diesem Fall für einen generellen Mechanismus spricht. Interessanterweise wirken die Fremdmetalle insgesamt hemmend auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Synthese, was sich aber nicht auf das Partikelwachstum auswirkt. Dies lässt sich aufgrund der Komplexität der Vorgänge nicht einfach erklären, daher wurde versucht ein theoretisches Modell abzuleiten, das die Mechanismen der Partikelentstehung genauer aufzeigt (siehe Abschnitt 6).

In Bezug auf eine industrielle Anwendung konnte gezeigt werden, dass sich unter den gegebenen Voraussetzungen nur das Oxidationsmittel Nitrat für die größenkontrollierte Synthese von Magnetit eignet. Andere Ferrite können zwar auch synthetisiert werden, allerdings ist die Ausbeute bei gleicher Verweilzeit deutlich geringer, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens reduziert. Dem könnte zwar mit einer längeren Verweilzeit begegnet werden, doch wäre dann wahrscheinlich ein kontinuierlicher Rührkessel das wirtschaftlichere Verfahrenskonzept.

Für die Funktionalisierung konnte gezeigt werden, dass eine kontrollierte Beschichtung mit SiO<sub>2</sub> ohne weiteren Aufarbeitungsschritt der Produktlösung durchführbar ist und die dadurch erhaltenen Partikel sogar eine höhere DNA-Bindekapazität im Vergleich zum kommerziellen Produkt besitzen.

---

## 6. Grundlagen der Magnetitsynthese

---

Um möglichst realistische Grundannahmen für die Modellierung und numerische Simulation der Magnetit-Synthese unter den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen treffen zu können, soll in einem ersten Schritt, die hierbei wesentlichen literaturbekannten Erkenntnisse über den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus vorgestellt werden. In einem zweiten Schritt wird kurz auf die hier wesentlichen Methoden zur numerischen Simulation von Kristallisationsprozessen eingegangen, um daran anschließend das Modell für die in dieser Arbeit durchgeführte Simulation vorzustellen.

### 6. 1 Mechanismus der Magnetitsynthese durch Kopräzipitation

Als viert häufigstes Element der Erdkruste ist die Chemie des Eisens und seiner Oxide seit langem Gegenstand der Forschung. Dem entsprechend ist über den Mechanismus der Magnetitbildung aus wässrigen alkalischen Lösungen bereits viel bekannt. Einen Übersichtsartikel zur vielseitigen Chemie der Eisenoxide und Eisenhydroxide und insbesondere der Magnetitbildung wurde von Jolivet *et al.* [Jolivet 2003] veröffentlicht. Demnach bildet sich bei der alkalischen Fällung von Mischungen von Fe(II) und Fe(III), wie Refait *et al.* [Refait 1998] durch Titrationsexperimente zeigen konnte, bis pH 4 nur Eisen-(III)-Hydroxide auf die bei höherem pH hydroxylierte Eisen-(II)-Ionen adsorbieren, wodurch die Kristallisation zur „Green-Rust“-Phase ( $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) eingeleitet wird. Dieser konsekutive Mechanismus ist leicht zu erklären, da Fe(II) erst ab einem pH-Wert von 8 unlösliche Hydroxokomplexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]$  mit  $h > 0$  bildet, während dies bei Fe(III) bereits ab pH 4 beginnt [Baes 1976]. Green-Rust selbst ist jedoch nicht der Endpunkt der Reaktion, sondern metastabil gegenüber Hydroxylierung und kondensiert durch Olation (Gl. 6-1) und Oxolation (Gl. 6-2) weiter zum Spinell.



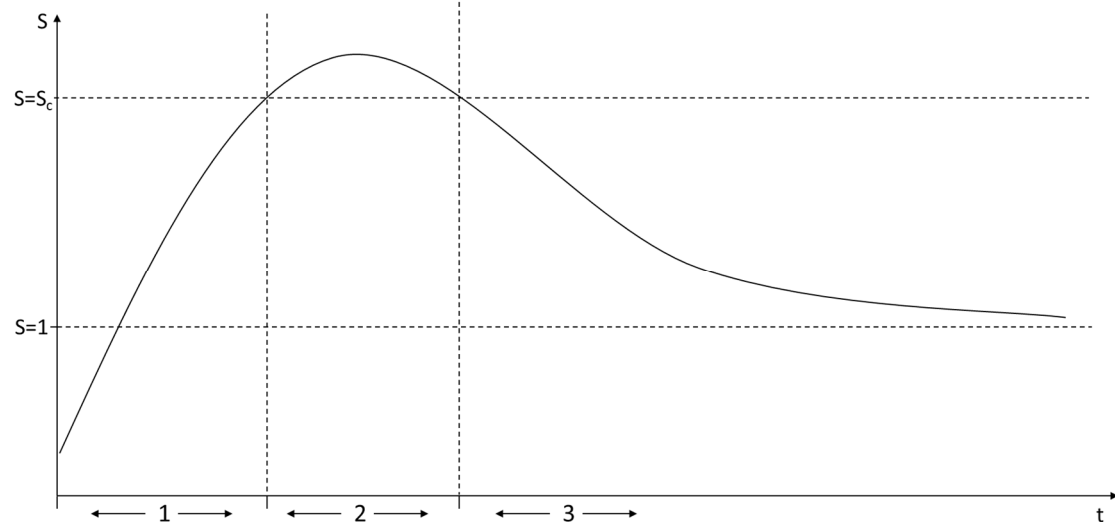
Die Kristallisation zum Spinell durch lokale Strukturumlagerung findet bei Raumtemperatur quasi sofort („quasi-immediate“ [Jolivet 2003]) statt, was auf einen schnellen Elektronentransfer zwischen Fe(II) und Fe(III) zurückgeführt wird. Neben diesem topotaktischen Mechanismus findet auch eine Lösungskristallisation statt, was sich in einer unterschiedlichen Partikelgröße, des dadurch gebildeten Spinells äußert [Jolivet 1992]. Jolivet zeigte dies durch die Untersuchung der Kopräzipitation bei Fe(III) Überschuss bis zum stöchiometrischen Verhältnis bezüglich Magnetit  $\text{Fe(II)/Fe(III)} = 0,5$ . Dabei konnten zwei

---

unterschiedliche Partikelgrößenfraktionen mit Spinellstruktur identifiziert werden. Die mit 2,5-3 nm kleinere von beiden besitzt dabei die gleiche Partikelgröße, wie die des am Anfang gebildeten Ferrihydrits [Tronc 1992] und wird dem topotaktischen Mechanismus zugeordnet. Entsprechend wird die größere Fraktion mit Partikelgrößen von 5 – 150 nm der Lösungskristallisation zugeordnet. Ab einem Verhältnis von Fe(II)/Fe(III) 0,33 führen jedoch beide Reaktionswege zur größeren Fraktion. Wird die Magnetit Stöchiometrie eingehalten, so liefert die Kopräzipitation, abhängig von pH und Ionenstärke Partikelgrößen von 2 bis 12 nm [Vayssieres 1998]. Die erzielte Größenkontrolle, wird dabei thermodynamisch, durch die Änderung der Oberflächenspannung durch den herrschenden pH-Wert und die Ionenstärke erklärt, die zu unterschiedlich hoch geladenen Oberflächen führt. Wird Fe(II) im Überschuss verwendet und während der Alterung des Hydroxids durch KNO<sub>3</sub> zu Fe(III) oxidiert, wie von Sugimoto *et al.* [Sugimoto 1980] durchgeführt, können Magnetitpartikel im Bereich von 30 bis 1100 nm kontrolliert synthetisiert werden. Die Bildung dieser Partikelgrößen wird hier durch einen Koagulations- und Kontaktrekristallisations-Mechanismus erklärt. Dabei aggregieren die Primärpartikel durch Van-der-Waals-Kräfte und magnetische Wechselwirkung und rekristallisieren zu größeren Partikeln, die wiederum mit weiteren Primärpartikeln koagulieren und rekristallisieren.

## 6.2 Modell zur numerischen Simulation der Nanopartikelsynthese

Wie bereits die Chemie der Eisenoxide und -Hydroxide ist auch die Kristallisation von Feststoffen aus ihrem Zustand in Lösung weit erforscht. Insbesondere bei der Synthese monodisperser, sphärischer Nanopartikel zu dem Park *et al.* [Park 2007] einen Übersichtsartikel veröffentlicht hat, spielt die numerische Simulation der Kristallisationskinetik eine entscheidende Rolle. Grundlegend für das Verständnis der Wachstumskinetik von Nanokristallen ist der Begriff der schlagartigen Keimbildung der von LaMer *et al.* [LaMer 1950] eingeführt wurde. Abb. 6-1 zeigt schematisch den zeitlichen Ablauf der Kristallisation in 3 Phasen. Die steigende Übersättigung der Lösung mit Monomer in der ersten Phase führt in Phase zwei ab der Überschreitung einer kritischen Übersättigung  $S_C$  zur Nukleation der ersten Primärpartikel. Die Nukleation entzieht dabei der Lösung schlagartig das Monomer wodurch die Nukleation endet und das so gebildete Partikelensemble in Phase drei zum diffusionskontrollierten Wachstum übergeht.



**Abb. 6-1:** Zeitlicher Verlauf der Übersättigung  $S$  einer Lösung nach LaMer *et al.* [LaMer 1950] mit den Phasen 1 bis 3 (Erläuterung siehe Text).

Entscheidend für die Größenkontrolle der Synthese ist die Trennung von Nukleation und Wachstum, die experimentell gut zu kontrollieren ist. Um die zeitliche Entwicklung der Partikelgröße vorherzusagen, sind die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten für die Auflösung und das Wachstum des Partikelensembles, bei gegebener Übersättigung der Lösung zu berechnen. Dabei gilt es die nicht vernachlässigbare Abhängigkeit ihrer Löslichkeit vom Partikelradius, der über die Gibbs-Thomson-Beziehung (Gl. 6-3) beschrieben wird, zu beachten:

$$C_{\text{Bulk}}(r_p) = C_{\text{Bulk}}(r_p \rightarrow \infty) \exp\left(\frac{2\gamma V_m(M)}{r_p RT}\right) \quad \text{Gl. 6-3}$$

Hierbei bezeichnet  $C_{\text{Bulk}}(r_p)$  die Gleichgewichtskonzentration an Monomeren in Lösung eines Partikels mit dem Radius  $r_p$  beziehungsweise des unendlich ausgedehnten Kristalls für  $r_p \rightarrow \infty$ ,  $\gamma$  die Oberflächenspannung,  $V_m(M)$  das molare Volumen des Monomers,  $R$  die ideale Gas-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur.

Die Schwierigkeit der Lösung liegt darin, dass Partikelradius, Wachstumsgeschwindigkeit und Übersättigungsgrad, die sich wechselseitig bedingen, zeitlich nicht konstant sind. Daher bietet sich in diesem Fall die Berechnung über eine numerische Simulation eines Partikelensembles an.

Talapin *et al.* [Talapin 2001] gingen bei ihren theoretischen Überlegungen von einem normalverteilten Partikelensemble aus und berechneten dessen zeitliche Entwicklung von einem zuvor gewählten Anfangsübersättigungsgrad. Dabei konnten sie einen Fokussierungseffekt und einen Defokussierungseffekt, also eine Verengung beziehungsweise Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung, bestimmen. Dabei führt eine hohe Übersättigung  $S \gg 1$  der Lösung zu Beginn der dritten Phase zu einem schnellen Wachstum aller Partikel des Ensembles. Diese Fokussierung erklärt sich dadurch, dass bei linearer Volumenzunahme der Radius nur mit der dritten Wurzel zunimmt. Sobald die Übersättigung durch das

---

Wachstum so stark abfällt, dass nicht mehr das gesamte Ensemble weiterwachsen kann, teilt sich das Ensemble in einen wachsenden und einen sich auflösenden Teil auf und geht ab diesem Zeitpunkt in die Phase der Ostwaldreifung über. Durch diese Aufspaltung der Größenentwicklung kommt es zur Defokussierung, die sich in einem Anstieg der Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung äußert.

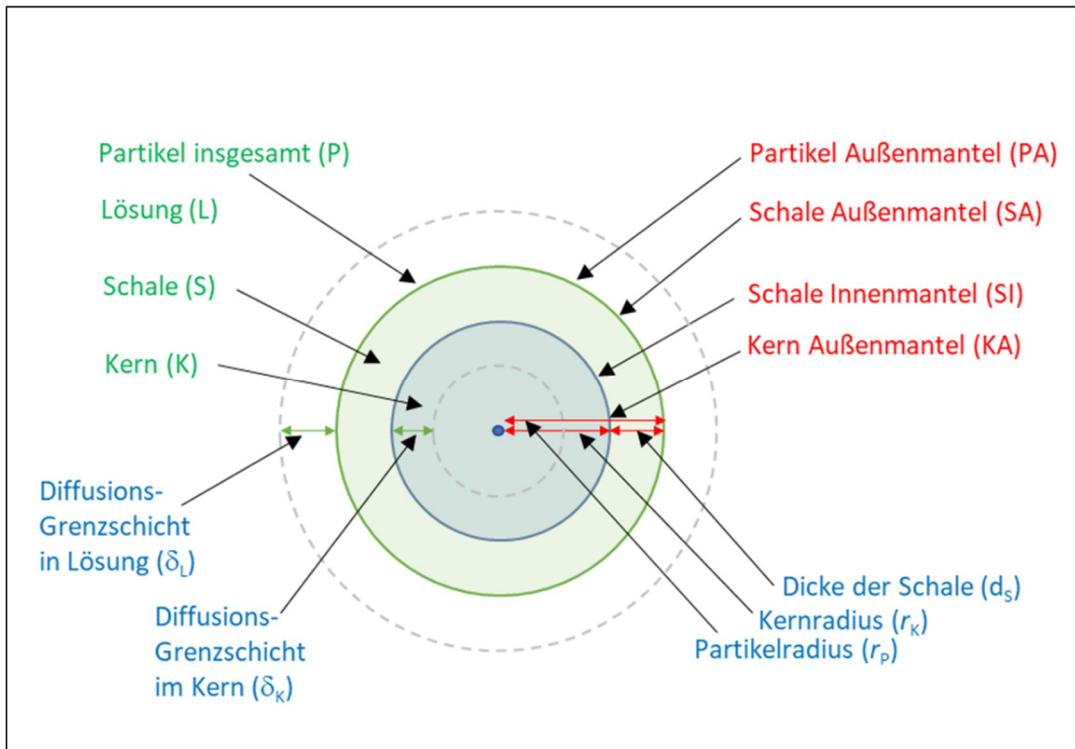
### 6.3 Modell der Magnetitsynthese

Wie im Mechanismus der Magnetitsynthese dargestellt, vollzieht sich die Kristallisation von Magnetit über mehrere Stufen. Durch die schnelle Vermischung der alkalischen Nitratlösung mit der sauren Fe(II) / Fe(III) Lösung kommt es, begünstigt durch den Grotthus-Mechanismus zu einer schnellen Anhebung des pH-Werts und damit einer sofortigen Übersättigung der Reaktionslösung, womit von einer spontanen Keimbildung ausgegangen werden kann. Durch die deutlich geringere Löslichkeit der Fe(III)-hydroxyde kann vereinfachend davon ausgegangen werden, dass sich nur Eisen-(III)-hydroxid-Partikel in der von Tronc *et al.* [Tronc 1992] angegebenen Größe von 2,5-3 nm bilden und keine weitere Keimbildung mehr stattfindet. Damit ist der gleiche Ausgangspunkt der numerischen Simulation, wie bei Talapin *et al.* [Talapin 2001] mit einem Partikelensemble aus Primärpartikeln gegeben. Die Phase des schnellen Wachstums wird dabei durch die sich jetzt erst bildenden Fe(II)-hydroxide bestimmt, die sich auf den Primärpartikeln abscheiden und als eine Kern-Schale-Struktur betrachtet werden können (Abb. 6-2). Da das Fe(III) praktisch vollständig im Kern dieser Partikel konzentriert ist, in das jetzt das Fe(II) von außen eindringt, soll vereinfachend davon ausgegangen werden, dass die Umwandlung in Magnetit nur im Kern stattfindet. Die Oxidation des Fe(II) durch Nitrat findet dabei parallel sowohl in der Lösung als auch an der Partikeloberfläche statt. Im Vergleich zum Modell von Talapin *et al.* [Talapin 2001] ist durch die Anwesenheit einer zweiten Komponente auch der Stofftransport innerhalb der Partikel zu berücksichtigen. Die Ableitung der dafür notwendigen Beziehungen ist im folgenden Abschnitt dargestellt.

#### 6.3.1 Berechnung des Stoffmengenstroms an der Grenzfläche zwischen Lösung und Schale

Für die Berechnung des Stoffstroms an der Grenzschicht zwischen Lösung und Partikelschale können 3 Bestimmungsgleichungen aufgestellt werden. Hierbei müssen wie in Abb. 6-2 dargestellt, die beiden Seiten dieser Grenzfläche getrennt voneinander betrachtet werden.





**Abb. 6-2** : Schematische Darstellung der ausgezeichneten Räume (grün), Flächen (rot) und Längen (blau) innerhalb des Modells. Die jeweiligen Indizes zur Verknüpfung mit den physikalischen Größen sind in den Klammern angegeben.

Gl. 6-4 beschreibt den Netto-Stoffmengenstrom aus der Reaktion der Monomere in der Lösung mit dem Partikelaußenmantel sowie des Schalenaußenmantels mit der Lösung.

Daraus resultiert in Summe ein Stoffmengenstrom der Reaktion  $J_{L \leftrightarrow S}^{\text{Reakt.}}$ . Dabei bezeichnet  $k_W$  und  $k_D$  die Geschwindigkeitskonstanten für Wachstum und Dissoziation,  $[M]_{SA}$  und  $[M]_{PA}$  die Konzentrationen an Monomer der jeweiligen Seite der Grenzfläche,  $r_P$  den Partikelradius und  $V_m(M)$  das molare Volumen des Monomeren. Gl. 6-5 beschreibt den Stoffmengenstrom  $J_{L \rightarrow PA}^{\text{Diff.}}$ , der sich durch die Diffusion an der Diffusionsgrenzschicht der Dicke  $\delta_L$  zwischen Lösung und Partikeloberfläche einstellt. Dabei bezeichnet  $D_L(M)$  den Diffusionskoeffizienten des Monomeren in Lösung und  $[M]_L$  die Konzentration des Monomeren in Lösung. Gl. 6-6 beschreibt den Stoffmengenstrom  $J_{S \rightarrow SA}^{\text{Diff.}}$ , der sich durch die Diffusion innerhalb der Partikelschale ergibt, wobei  $D_S(M)$  der Diffusionskoeffizient des Monomeren in der Schale und  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA}$  der Konzentrationsgradient des Monomeren am Schalenaußenmantel bezeichnet.

$$J_{L \leftrightarrow S}^{\text{Reakt.}} = k_W 4\pi r_P^2 [M]_{PA} - k_D 4\pi r_P^2 [M]_{SA} V_m(M) \quad \text{Gl. 6-4}$$

$$J_{L \rightarrow PA}^{\text{Diff.}} = 4\pi r_P (r_P + \delta_L) D_L(M) \frac{([M]_L - [M]_{PA})}{\delta_L} \quad \text{Gl. 6-5}$$

$$J_{S \rightarrow SA}^{\text{Diff.}} = 4\pi r_P^2 D_S(M) \left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA} \quad \text{Gl. 6-6}$$

Im statischen Zustand in dem die Monomerkonzentration in Lösung  $[M]_L$ , der Partikelradius  $r_p$ , die Ausdehnung der Schale  $d_s$  und die mittlere Monomerkonzentration in der Schale  $\overline{[M]}_S$  konstant sind, müssen alle Stoffmengenströme gleich groß sein. Für die Lösbarkeit des Gleichungssystems müssen hierfür mehrere Unbekannte eliminiert werden.

Durch die Reaktionsführung im Rohrreaktor bei einer laminaren Strömung, kann angenommen werden, dass die Diffusionsgrenzschicht zwischen Lösung und Partikel  $\delta_L$  sehr viel größer ist als der Partikel Radius  $r_p$  [Talpin 2001], da die Relativgeschwindigkeit zwischen Lösung und Primärpartikel nur gering ist. Dadurch kann Gl. 6-5 so vereinfacht werden, dass die unbekannte  $\delta_L$  eliminiert werden kann.

$$J_{L \rightarrow PA}^{\text{Diff}} = 4\pi r_p (r_p + \delta_L) D_L(M) \frac{([M]_L - [M]_{PA})}{\delta_L} = 4\pi r_p D_L(M) ([M]_L - [M]_{PA}) \quad \text{Gl. 6-7}$$

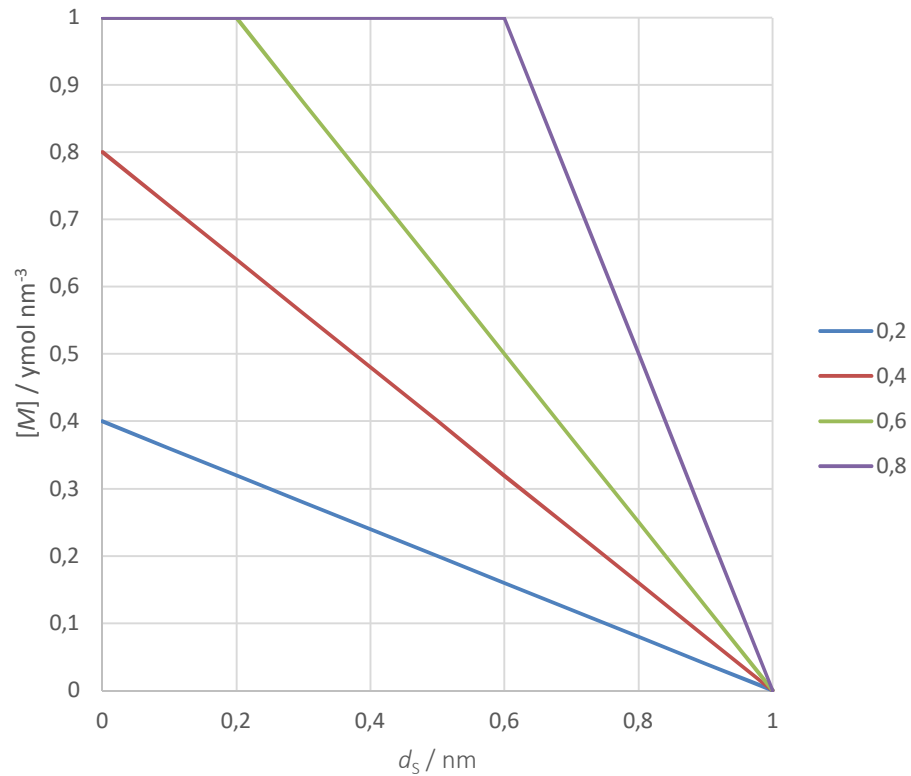
Zur Lösung von Gl. 6-6 ist der Konzentrationsgradient innerhalb der Schale an der Stelle  $r_p$  zu bestimmen. Innerhalb der Simulationsrechnung ist die mittlere Konzentration  $\overline{[M]}_S$  vor jedem Berechnungsschritt bekannt. Geht man davon aus, dass sich innerhalb der Schale ein lineares, sphärisch symmetrisches Konzentrationsprofil ausbildet, so ergibt sich bei gegebenem  $[M]_{SA}$  aufgrund der Stoffbilanz nur eine Lösung für  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA}$ .

Hierbei gilt für  $0 < [M]_{SA} \leq \overline{[M]}_S$ ,  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA} < 0$ , bzw. für  $\overline{[M]}_S < [M]_{SA} \leq [M]_{max}$ ,  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA} > 0$  wobei für  $[M]_{SA} = \overline{[M]}_S$  der Gradient gleich Null ist. Die maximale Konzentration des Monomers hängt von ihrem Molaren Volumen ab. Für die Grenzfälle für  $\overline{[M]}_S = 0$  und für  $\overline{[M]}_S = [M]_{max}$  gilt jeweils  $\overline{[M]}_S = [M]_{SA}$  und Gl. 6-6 entfällt. Die beiden Fälle für positiven und negativen Gradienten werden im Folgenden gesondert betrachtet.

*Fall 1:*

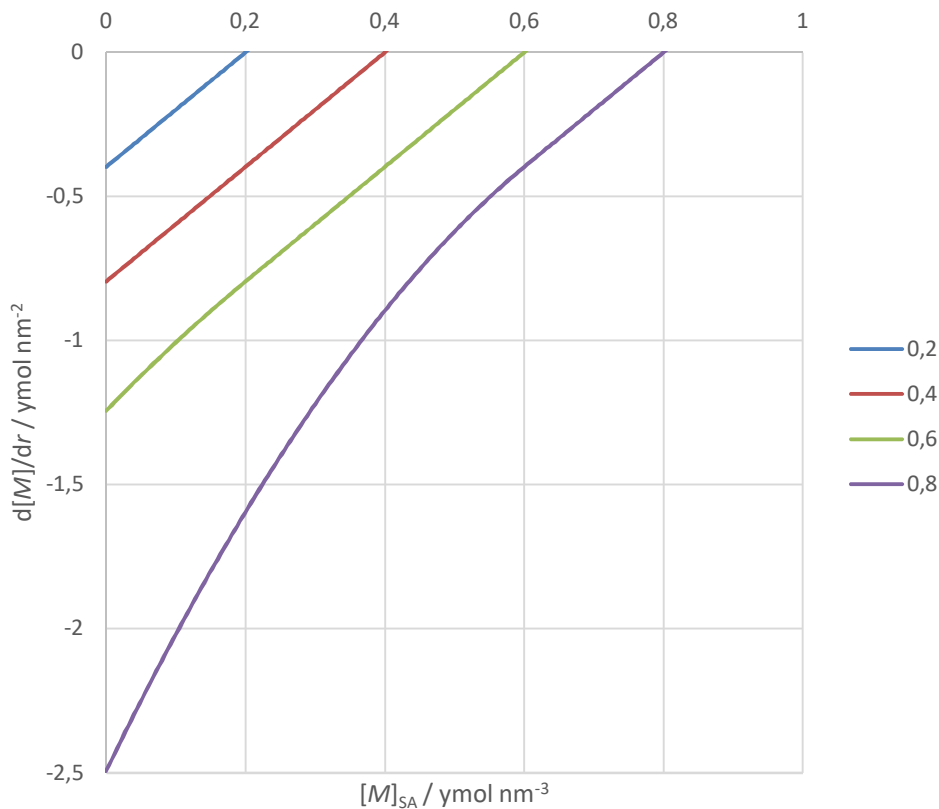
*Berechnung von  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA}$  für den Fall  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA} < 0$*

Da sich  $[M]_S$  in den Grenzen 0 und  $[M]_{max}$  bewegen muss, zeigt die Steigung des Konzentrationsprofils einen zum Teil unstetigen Verlauf, wie Abb. 6-3 veranschaulicht.



**Abb. 6-3:** Konzentrationsprofil innerhalb einer Kugelschale bei  $d_s = 1 \text{ nm}$ ,  $r_K = 100 \text{ nm}$  und  $[M]_{max} = 1 \text{ ymol nm}^{-3}$  ( $1 \text{ ymol} = 1 \cdot 10^{-24} \text{ mol}$ ) für Verschiedene mittlere Konzentrationen  $\bar{[M]}_S$ .

Trägt man  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA}$  gegen  $[M]_{SA}$ , wie in Abb. 6-4 dargestellt, auf, so ergibt sich annähernd eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der x-Achse bei  $[M]_{SA} = \bar{[M]}_S$  liegt. Der Achsenabschnitt entspricht dem minimalen Gradienten, der für eine gegebene Geometrie der Schale und gegebenes  $\bar{[M]}_S$  konstant ist.



**Abb. 6-4:** Konzentrationsgradient innerhalb einer Kugelschale bei  $d_S = 1 \text{ nm}$ ,  $r_K = 100 \text{ nm}$  und  $[M]_{\max} = 1 \text{ ymol nm}^{-3}$  ( $1 \text{ ymol} = 1 \cdot 10^{-24} \text{ mol}$ ) in Abhängigkeit der Konzentration des Außenmantels  $[M]_{SA}$ , bei verschiedenen mittleren Konzentrationen  $\overline{[M]}_S$ .

Der Gradient lässt sich also durch eine lineare Funktion, die nur noch von  $[M]_{SA}$  abhängt annähern:

$$\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA} = p[M]_{SA} + q \quad \text{Gl. 6-8}$$

Mit den bekannten Lösungen  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA} = 0$  bei  $[M]_{SA} = \overline{[M]}_S$  und  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right) = \left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{\min}$  bei  $[M]_{SA} = 0$  ergeben sich für  $p$  und  $q$  folgende Lösungen.

$$p = \left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA,\min} \quad \text{Gl. 6-9}$$

$$q = -\frac{\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA,\min}}{\overline{[M]}_S} \quad \text{Gl. 6-10}$$

Zur Berechnung von  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA,\min}$  bei  $[M]_{SA} = 0$  besteht die Schwierigkeit, dass bedingt durch die Form des Konzentrationsprofils innerhalb der Schale keine geschlossene Lösung existiert. Trotzdem muss zur Begrenzung des Rechenaufwandes der Simulation eine Näherungslösung, also zunächst ein funktionaler Zusammenhang bestimmt werden. Allgemein ist  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA,\min}$  eine Funktion von  $d_S$ ,  $r_K$ ,  $\overline{[M]}_S$  und  $[M]_{\max}$ . Die Konzentration  $\overline{[M]}_S$  und  $[M]_{\max}$  lassen sich in diesem Fall auf die dimensionslose Größe  $[M]_r = \overline{[M]}_S / [M]_{\max}$  reduzieren und damit

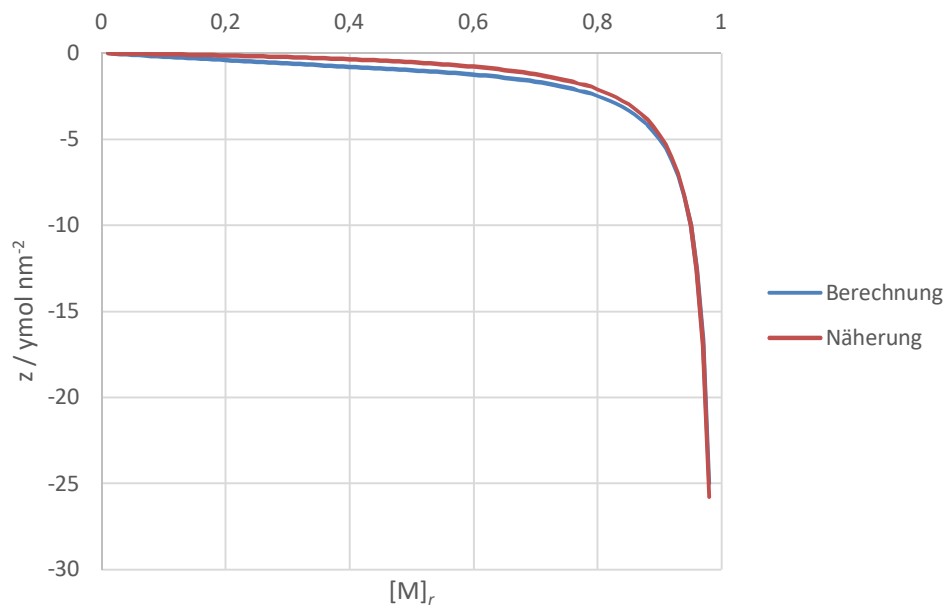
unabhängig von den Materialkonstanten machen. Wird  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA,\min} = z$  gegen  $[M]_r = x$  als Funktion  $z(x)$  aufgetragen, wie in Abb. 6-5 zu sehen, ergeben sich folgende Randbedingungen:

$$\lim_{x \rightarrow 1} z(x) \rightarrow -\infty \text{ und } z(x = 0) = 0$$

Eine geeignete Näherung für  $z(x)$ , die beide Randbedingungen erfüllt, ist Gl. 6-11.

$$z(x) = -\frac{k}{1-x} + k \quad \text{Gl. 6-11}$$

Die Konstante  $k$  in Gl. 6-11 kann bei gegebenen Funktionswerten und konstantem  $d_S$  und  $r_K$  durch einfache Umformung berechnet werden.



**Abb. 6-5:** Minimaler Konzentrationsgradient in Abhängigkeit von der reduzierten Konzentration, bei  $d_S = 1$  nm,  $r_K = 100$  nm. Für die Näherung nach Gl. 6-11 wurde der Gradient bei  $[M]_r = 0,95$  verwendet.  $1 \text{ ymol} = 1 \cdot 10^{-24} \text{ mol}$ .

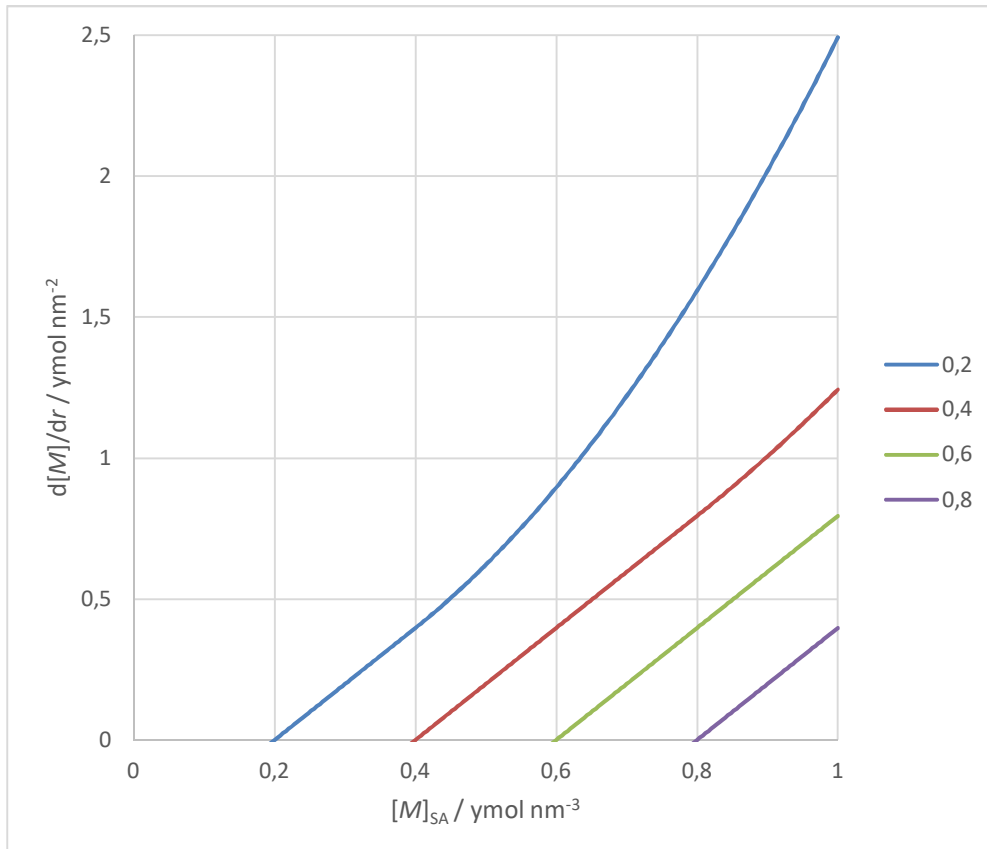
An dieser Stelle genügt es für die Simulation ein Datenfeld für die Konstante  $k$  in Gl. 6-11 über einen ausreichend großen Wertebereich von  $d_S$  und  $r_K$  zu berechnen. In der Simulation kann dann über die im Zeitschritt konstanten Parameter  $d_S$  und  $r_K$ , der Wert der Konstante  $k$  in Gl. 6-11 ermittelt werden. Durch einsetzen von  $k$  und  $[M]_r$  in Gl. 6-11 errechnet sich  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{\min}$ , womit anschließend die Parameter  $p$  und  $q$  in Gl. 6-9 und Gl. 6-10 berechnet werden können (siehe Gl. 6-12).

$$\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA} = \left(\frac{[M]_{SA}}{[M]_S} + 1\right) \left(-\frac{k(\delta_S, r_K)}{1-[M]_r} + k(\delta_S, r_K)\right) \quad \text{Gl. 6-12}$$

Fall 2:

Berechnung von  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{R_P}$  für den Fall  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{R_P} > 0$

In diesem Fall ist im ersten Schritt wieder die Auftragung von  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA}$  gegen  $[M]_{SA}$  zu betrachten (siehe Abb. 6-6).



**Abb. 6-6:** Konzentrationsgradient innerhalb einer Kugelschale bei  $d_s = 1 \text{ nm}$ ,  $r_K = 100 \text{ nm}$  und  $[M]_{\max} = 1 \text{ ymol nm}^{-3}$  in Abhängigkeit der Konzentration am Außenmantel  $[M]_{SA}$ , bei verschiedenen mittleren Konzentrationen  $\bar{[M]}_s$ .

Auch hier lässt sich der Gradient als lineare Funktion entsprechend Gl. 6-8 annähern. Die Steigung und Achsenabschnitt errechnen sich aber jetzt wie folgt:

$$p = -\frac{\bar{[M]}_s \left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA, \max}}{([M]_{\max} - \bar{[M]}_s)} \quad \text{Gl. 6-13}$$

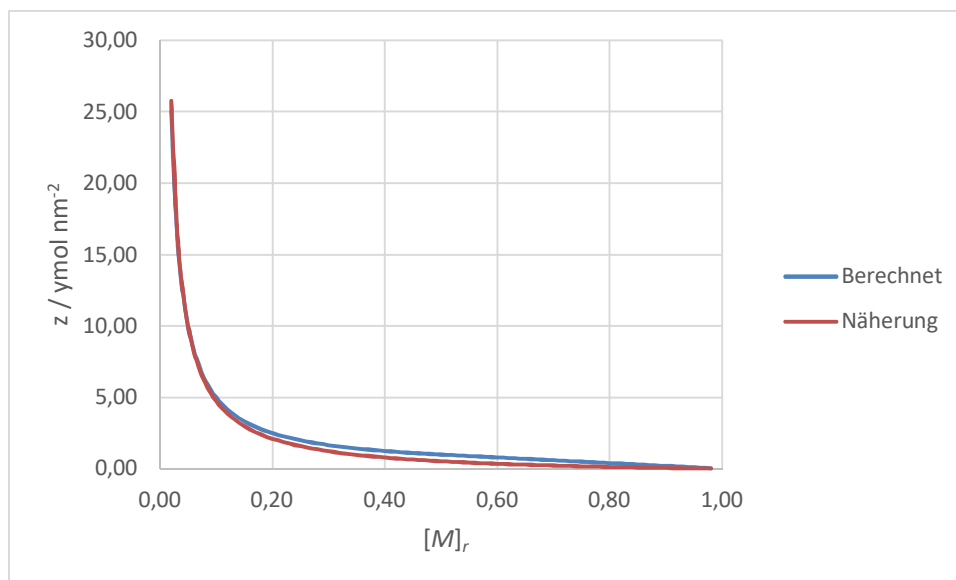
$$q = - \frac{\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA,max}}{([M]_{max} - [M]_S)} \quad \text{Gl. 6-14}$$

Für die Abhängigkeit des maximalen Gradienten  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA,max} = z'$  von der reduzierten Konzentration  $[M]_r = x$  dargestellt als Funktion  $z'(x)$  gelten in diesem Fall folgende Randbedingungen (siehe Abb. 6-7).

$$\lim_{x \rightarrow 0} z'(x) \rightarrow +\infty \text{ und } z'(x = 1) = 0$$

Eine Funktion zur Näherung, die beide Randbedingungen erfüllt ist in Gl. 6-15 gegeben.

$$z'(x) = \frac{k'}{x} - k' \quad \text{Gl. 6-15}$$



**Abb. 6-7:** Maximaler Konzentrationsgradient in Abhängigkeit von der reduzierten Konzentration, bei  $d_s = 1 \text{ nm}$ ,  $r_K = 100 \text{ nm}$ . Für die Näherung nach Gl. 6-15 wurde der Gradient bei  $[M]_r = 0,05$  verwendet.

Die Berechnung des Konzentrationsgradienten kann nun analog dem negativen Fall über Gl. 6-16 berechnet werden.

$$\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SA,max} = \frac{k'(d_s, r_K)}{[M]_{max} - [M]_S} \left(\frac{1}{[M]_r} - 1\right) ([M]_S - [M]_{SA}) \quad \text{Gl. 6-16}$$

Werden jetzt folgende Ausdrücke aus Gl. 6-4, Gl. 6-5, Gl. 6-6, Gl. 6-12 und Gl. 6-16 wie folgt zusammengefasst:

$$a_1 = k_W 4\pi r_P^2$$

$$a_2 = k_G 4\pi r_P^2 V_m(M)$$

$$a_3 = 4\pi r_P D_L(M)$$

$$a_4 = [M]_L$$

$$a_5 = 4\pi r_P^2 D_S(M)$$

$$a_6 = -\frac{k'(d_S, r_K)}{[M]_{\max} - [\overline{M}]_S} \left( \frac{1}{[M]_r} - 1 \right), \text{ für } J_{L \leftrightarrow S}^{\text{Reakt.}} > 0$$

$$a_6 = -\frac{1}{[\overline{M}]_S} \left( \frac{k(d_S, r_K)}{(1 - [M]_r)} + k(d_S, r_K) \right), \text{ für } J_{L \leftrightarrow S}^{\text{Reakt.}} < 0$$

$$a_7 = \frac{[\overline{M}]_S k'(d_S, r_K)}{[M]_{\max} - [\overline{M}]_S} \left( \frac{1}{[M]_r} - 1 \right), \text{ für } J_{L \leftrightarrow S}^{\text{Reakt.}} > 0$$

$$a_7 = -\left( \frac{k(d_S, r_K)}{(1 - [M]_r)} + k(d_S, r_K) \right), \text{ für } J_{L \leftrightarrow S}^{\text{Reakt.}} < 0$$

$$x_1 = [M]_{PA}$$

$$x_2 = [M]_{SA}$$

$$x_3 = J,$$

ergibt sich folgendes Gleichungssystem mit den drei Unbekannten  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_3$ :

$$x_3 = a_1 x_1 - a_2 x_2 \quad \text{Gl. 6-17}$$

$$x_3 = a_3 (a_4 - x_1) \quad \text{Gl. 6-18}$$

$$x_3 = a_5 (a_6 x_2 + a_7) \quad \text{Gl. 6-19}$$

Für die Fallunterscheidung der Parameter  $a_6$  und  $a_7$  ist zunächst Gl. 6-4 mit  $x_1 = [M]_L$  und  $x_2 = [\overline{M}]_S$  zu berechnen und abhängig vom Vorzeichen des Ergebnisses die Parameterberechnung durchzuführen. Die Diffusionsgleichungen können hierbei außer Acht bleiben, da die Diffusion in jedem Fall nur geschwindigkeitshemmend wirkt, aber niemals die Richtung der Reaktion bestimmt.

Für den Fall, dass keine der Konzentrationen  $[M]_L$  bzw.  $[\overline{M}]_S$  gleich 0 oder gleich  $[M]_{\max}$  ist, ergibt sich als Lösung des Gleichungssystems der Stoffmengenstrom durch die Grenzfläche:

$$x_3 = \frac{a_1 a_4 + \frac{a_2 a_7}{a_6}}{\left( 1 + \frac{a_2}{a_6 a_7} + \frac{a_4}{a_3} \right)} \quad \text{Gl. 6-20}$$



Da es sich bei Gl. 6-18 und Gl. 6-19 um lineare Funktionen handelt, ist nicht gewährleistet, dass die Lösung für  $x_3$  aus Gl. 6-20 die Grenzen für reale Konzentrationen verletzt. Daher ist es für die Berechnung notwendig, die Einhaltung der Grenzen durch Einsetzen der Lösung in Gl. 6-21 und Gl. 6-22 zu überprüfen.

$$x_1 = a_4 - \frac{x_3}{a_3} \quad \text{Gl. 6-21}$$

$$x_2 = \frac{x_3}{a_5 a_6} a_5 - \frac{a_7}{a_6} \quad \text{Gl. 6-22}$$

Sollte sich hierbei eine Grenzverletzung ergeben, so sind folgende speziellen Lösungen zu berechnen:

$$x_3 = \frac{a_1 a_4}{\left(1 + \frac{a_1}{a_3}\right)}, \text{ für } \overline{[M]}_S \cup x_2 \leq 0 \quad \text{Gl. 6-23}$$

$$x_3 = \frac{a_1 a_4 - a_2 [M]_{\max}}{\left(1 + \frac{a_1}{a_3}\right)}, \text{ für } \overline{[M]}_S \cup x_2 \geq [M]_{\max} \quad \text{Gl. 6-24}$$

$$x_3 = \frac{a_1 [M]_{\max} + \frac{a_2 a_7}{a_6}}{\left(1 + \frac{a_2}{a_6 a_7}\right)}, \text{ für } [M]_L \cup x_1 \geq [M]_{\max} \quad \text{Gl. 6-25}$$

Diese speziellen Lösungen gelten auch für den Fall, dass bereits die Ausgangskonzentrationen  $[M]_L$  und  $\overline{[M]}_S$  außerhalb des Gültigkeitsbereichs für Gl. 6-20 befinden.

Für den Fall, dass  $[M]_L \cup x_1 \leq 0$  wurde keine Lösung angegeben, da dieser Fall in der Simulation nicht vorkommen kann.

### 6.3.2 Berechnung des Stoffmengenstroms an der Grenzfläche Kern-Schale

Für den Stoffmengenstrom, der sich an der Grenzfläche zwischen Kern und Schale einstellt lässt sich ähnlich, wie an der Grenzfläche zwischen Lösung und Schale durch eine Reaktions- und zwei Diffusionsgleichungen beschreiben:

$$J_{S \leftrightarrow K}^{\text{Reakt.}} = k_W 4\pi r_K^2 [M]_{SI} V_m(M) - k_D 4\pi r_K^2 [M]_{KA} V_m(M) \quad \text{Gl. 6-26}$$

$$J_{S \rightarrow K}^{\text{Diff.}} = 4\pi r_K^2 D_S(M) \left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SI} \quad \text{Gl. 6-27}$$

$$J_{K \leftarrow S}^{\text{Diff.}} = 4\pi r_K^2 D_K(M) \left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{KA} \quad \text{Gl. 6-28}$$

Da innerhalb eines Simulationsschritts die Änderung der Partikelgeometrie vernachlässigbar klein ausfallen, können neben den Konstanten  $D_S(M)$ ,  $D_K(M)$  und  $V_m(M)$ , die Parameter  $k_W$ ,  $k_D$  und  $r_K$  ebenfalls als unabhängige Konstanten behandelt werden. Dies können vor jedem Simulationsschritt ausgehend von der letzten Partikelzusammensetzung berechnet werden. Entsprechend bleiben die Variablen  $[M]_{SI}$ ,  $[M]_{KA}$ ,  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SI}$  und  $\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{KA}$  übrig, die über den sich im statischen Zustand einstellenden Stoffmengenstrom voneinander abhängig sind. Wie bereits an der Grenzfläche zwischen Schale und Lösung gezeigt, kann der

Konzentrationsgradient an der Grenzfläche näherungsweise durch eine lineare Funktion (Gl. 6-29 und Gl. 6-30) von der jeweiligen Oberflächenkonzentration ausgedrückt werden:

$$\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{SI} = b_4[M]_{SI} + b_5 \quad \text{Gl. 6-29}$$

$$\left(\frac{d[M]}{dr}\right)_{KA} = b_7[M]_{KA} + b_8 \quad \text{Gl. 6-30}$$

Wie nachfolgende Gleichungen zeigen, hängen Steigung ( $b_4, b_7$ ) und Achsenabschnitt ( $b_5, b_8$ ) von den mittleren und reduzierten Konzentrationen des Monomers und den Parametern  $l(d_S, r_K)$  und  $l'(r_K)$  ab. Die Parameter  $l'$  und  $l$  stammen aus der Näherung zur Berechnung der maximalen und minimalen Konzentrationsgradienten an den jeweiligen Seiten der Grenzfläche. Sie werden in der Simulation über ein zuvor berechnetes Datenfeld bestimmt.

$$b_4 = \frac{l(d_S, r_K)}{[M]_S} \left( -\frac{1}{1-[M]_r} + 1 \right), \text{ für } J_{S \leftrightarrow K}^{\text{Reakt.}} > 0 \quad \text{Gl. 6-31}$$

$$b_4 = \frac{l(d_S, r_K)}{[M]_{\max} - [M]_S} \left( \frac{1}{[M]_r} - 1 \right), \text{ für } J_{S \leftrightarrow K}^{\text{Reakt.}} < 0 \quad \text{Gl. 6-32}$$

$$b_5 = -l(d_S, r_K) \left( -\frac{1}{1-[M]_r} + 1 \right), \text{ für } J_{S \leftrightarrow K}^{\text{Reakt.}} > 0 \quad \text{Gl. 6-33}$$

$$b_7 = -\frac{l'(r_K)}{[M]_K} \left( 1 - \frac{1}{1-[M]_r} \right), \text{ für } J_{S \leftrightarrow K}^{\text{Reakt.}} < 0 \quad \text{Gl. 6-34}$$

$$b_8 = l'(r_K) \left( 1 - \frac{1}{1-[M]_r} \right), \text{ für } J_{S \leftrightarrow K}^{\text{Reakt.}} < 0 \quad \text{Gl. 6-35}$$

Werden jetzt folgende Ausdrücke aus Gl. 6-26, Gl. 6-27 und Gl. 6-28 wie folgt zusammengefasst:

$$b_1 = k_W 4\pi R_K^2 V_m(M)$$

$$b_2 = k_D 4\pi R_K^2 V_m(M)$$

$$b_3 = 4\pi R_K^2 D_S(M)$$

$$b_6 = 4\pi R_K^2 D_K(M)$$

$$y_1 = [M]_{SI}$$

$$y_2 = [M]_{KA}$$

$$y_3 = J,$$

so ergibt sich folgendes Gleichungssystem:

$$y_3 = b_1 y_1 - b_2 y_2 \quad \text{Gl. 6-36}$$

$$y_3 = b_3 (b_4 y_1 - b_5) \quad \text{Gl. 6-37}$$

$$y_3 = b_6 (b_7 y_2 + b_8) \quad \text{Gl. 6-38}$$

Das Vorzeichen des resultierenden Stoffstroms  $J_{S \leftrightarrow K}^{\text{Reakt.}}$  zur Berechnung von  $b_4$ ,  $b_5$ ,  $b_7$  und  $b_8$  ergibt sich aus der Lösung von Gl. 6-36 mit  $y_1 = \overline{[M]}_S$  und  $y_2 = \overline{[M]}_K$ , da die Diffusion ausschließlich geschwindigkeitshemmend wirkt.

Sind alle Parameter  $b_1$  bis  $b_8$  bekannt, kann die Lösung des Gleichungssystems mit Gl. 6-39 berechnet werden:

$$y_3 = \frac{\frac{b_1 b_8}{b_7} - \frac{b_1 b_5}{b_4}}{\left(1 - \frac{b_1}{b_3 b_4} + \frac{b_2}{b_6 b_7}\right)} \quad \text{Gl. 6-39}$$

Im Anschluss an die Berechnung müssen im Folgenden die Konzentrationen auf die Einhaltung der Randbedingungen für reale Konzentrationen ( $0 \leq [M] \leq [M]_{\text{max}}$ ) überprüft werden:

$$y_1 = [M]_{SI} = \frac{\left(\frac{y_3}{b_3} - b_5\right)}{b_4} \quad \text{Gl. 6-40}$$

$$y_2 = [M]_{KA} = \frac{\left(\frac{y_3}{b_6} - b_8\right)}{b_7} \quad \text{Gl. 6-41}$$

Insbesondere auf der Seite, die Teilchen aufnimmt, kann die rechnerische Oberflächenkonzentration den maximal zulässigen Wert  $[M]_{\text{max}}$  übersteigen. Dadurch reduziert sich das Gleichungssystem um die jeweilige Diffusionsgleichung (Gl. 6-27 oder Gl. 6-28) und die jeweilige Oberflächenkonzentration wird auf  $[M]_{\text{max}}$  gesetzt. Die Lösung des Gleichungssystems für die beiden möglichen Fälle ist in Gl. 6-42 und Gl. 6-43 angegeben:

$$y_3 = \frac{b_2 [M]_{\text{max}} - \frac{b_1 b_5}{b_4}}{\left(1 - \frac{b_1}{b_3 b_4}\right)} \quad \text{für} \quad J_{S \leftrightarrow K}^{\text{Reakt.}} > 0 \cap y_1 > [M]_{\text{max}} \quad \text{Gl. 6-42}$$

$$y_3 = \frac{\frac{b_2 b_8}{b_7} - b_1 [M]_{\text{max}}}{\left(1 + \frac{b_2}{b_6 b_7}\right)} \quad \text{für} \quad J_{S \leftrightarrow K}^{\text{Reakt.}} < 0 \cap y_2 > [M]_{\text{max}} \quad \text{Gl. 6-43}$$

Weitere Ausnahmen zu Gl. 6-39 bestehen, wenn die mittleren Konzentrationen zu Beginn der Berechnung 0 oder  $[M]_{\text{max}}$  betragen, da sich in diesen Fällen kein Konzentrationsgradient berechnen lässt. Die sich dabei ergebenden Kombinationen und Lösungen sind in Tab. 6-1 zusammengefasst.

**Tab. 6-1:** Spezielle Lösungen für  $y_3$  in Abhängigkeit der Anfangsparameter.

$\overline{[M]}_S$	$\overline{[M]}_K$	Lösung
$= [M]_{\max}$	$= [M]_{\max}$	$y_3 = b_1[M]_{\max} - b_2[M]_{\max}$
$0 < [M] < [M]_{\max}$	$= [M]_{\max}$	Gl. 6-42
$= 0$	$= [M]_{\max}$	$y_3 = -b_2[M]_{\max}$
$= [M]_{\max}$	$0 < [M] < [M]_{\max}$	Gl. 6-43
$= 0$	$0 < [M] < [M]_{\max}$	$y_3 = \frac{b_2 b_8}{b_7} / \left( 1 + \frac{b_2}{b_6 b_7} \right)$
$= [M]_{\max}$	$= 0$	$y_3 = b_1[M]_{\max}$
$0 < [M] < [M]_{\max}$	$= 0$	$y_3 = -\frac{b_1 b_5}{b_4} / \left( 1 - \frac{b_1}{b_3 b_4} \right)$
$= 0$	$= 0$	$y_3 = 0$

### 6.3.3 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten $k_W$ und $k_D$

Geht man von einem Reaktionsgleichgewicht an der Grenzfläche zwischen Lösung und Partikeloberfläche aus, so findet kein effektiver Stofftransport statt, wodurch im Gleichungssystem (Gl. 6-4, Gl. 6-5 und Gl. 6-6) die Diffusionsgleichungen (Gl. 6-5 und Gl. 6-6) entfallen können. Im Ergebnis gleichen sich Hin- und Rückreaktion aus und die Konzentration an der Partikeloberfläche kann mit der Konzentration in der Lösung gleichgesetzt werden:

$$k_W[M]_L = k_D[M]_{SA}V_m(M) \quad \text{Gl. 6-44}$$

Geht man weiterhin davon aus, dass sich die Oberfläche vollständig aus dem Monomer zusammensetzt, kann Gl. 6-44 weiter zu Gl. 6-45 vereinfacht werden:

$$k_W[M]_L = k_D \quad \text{Gl. 6-45}$$

Die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung  $[M]_L$  ist im Falle von Nanopartikeln keine Konstante, sondern hängt über die Gibbs-Thomson Gleichung (Gl. 6-3) vom Radius und der Oberflächenspannung des Partikels ab.

$$[M]_L(r_p) = [M]_{0,L} \exp\left(\frac{2\gamma V_m(M)}{r_p RT}\right) \quad \text{Gl. 6-46}$$

Hierbei entspricht  $[M]_{0,L}$  der Gleichgewichtskonzentration bei einer flachen Oberfläche. Einsetzen von Gl. 6-45 in Gl. 6-46 führt zu Gl. 6-47:

$$\frac{k_D(r_p)}{k_W(r_p)} = \frac{k_{0,D}}{k_{0,W}} \exp\left(\frac{2\gamma V_m(M)}{r_p RT}\right) \quad \text{Gl. 6-47}$$

Jetzt kann in Gl. 6-47, wie von Talapin *et al.* [Talapin 2001] beschrieben, der Vorfaktor  $\alpha$  für die zusätzliche Aktivierungsenergie der Hin- und Rückreaktion eingeführt werden und liefert so die Bestimmungsgleichungen für  $k_W$  und  $k_D$ :

$$\frac{k_D(r_P)}{k_W(r_P)} = \frac{k_{0,D} \exp\left(\alpha \frac{2\gamma V_m(M)}{r_P RT}\right)}{k_{0,W} \exp\left((\alpha-1) \frac{2\gamma V_m(M)}{r_P RT}\right)} \quad \text{Gl. 6-48}$$

Die Konstante  $k_{0,D}$  entspricht demnach der Stoffmengenstromdichte für die Dissoziation von der Oberfläche unter Standardbedingungen. Sie muss vom Betrag gleich groß sein wie der Stoffmengenstrom der von der Lösung mit der Oberfläche reagiert. Um diese Konstante abschätzen zu können, wird im Folgenden ein ähnlicher Ansatz wie der von Langmuir *et al.* [Langmuir 1913] bei der Erklärung des Dampfdrucks von Wolfram gewählt. Langmuir ging in seinen Überlegungen davon aus, dass die Verdampfungsrate unabhängig vom Wolframpartialdruck in der Gasphase ist und damit die Geschwindigkeit der Kondensation aus der Stoßzahl der Wolframatome in der Gasphase mit der Oberfläche berechnet werden kann. Analog soll hier davon ausgegangen werden, dass die Dissoziation von der Oberfläche ebenfalls unabhängig von der Konzentration in Lösung ist. Analog kann diese Geschwindigkeit aus dem Stofftransport aus der Lösung zur Grenzfläche unter Gleichgewichtsbedingungen berechnet werden.

Unter der Annahme, dass jeder Zusammenstoß mit der Oberfläche zu einer Reaktion führt, kann diese aus dem ersten Fickschen Gesetz (Gl. 6-49) bestimmt werden:

$$J_{L \leftrightarrow S} = -D_L(M) \frac{d[M]}{dx} \quad \text{Gl. 6-49}$$

Die Konzentration fällt im betrachteten Fall von  $[M]_{0,L}$  an der Grenze zur Oberfläche über den Monomerdurchmesser  $d(M)$  auf 0 ab. Die Gleichgewichtskonzentration  $[M]_{0,L}$  unter Standardbedingungen kann im Fall der Hydroxidfällung aus dem jeweiligen Löslichkeitsprodukt bei gegebenem pH-Wert berechnet werden:

$$k_{0,D} = \left| -D_L(M) \frac{[M]_{0,L}}{d(M)} \right| \quad \text{Gl. 6-50}$$

Einsetzen in Gl. 6-45 liefert den Wert für  $k_{0,W}$ :

$$k_{0,W} = \frac{k_{0,D}}{[M]_{0,L}} = \frac{D_L(M)}{d(M)} \quad \text{Gl. 6-51}$$

Geht man davon aus, dass die Dissoziation des Monomeren nicht nur unabhängig von der Konzentration in Lösung, sondern generell von der Umgebung jenseits der Grenzfläche ist, dann ergibt sich die Gleichgewichtskonzentration innerhalb der Schale  $[M]_{0,S}$  entsprechend Gl. 6-52:

$$[M]_{0,S} = \frac{k_{0,D} d(M)}{D_S(M)} \quad \text{Gl. 6-52}$$

---

## 7. Numerische Simulation der Synthese

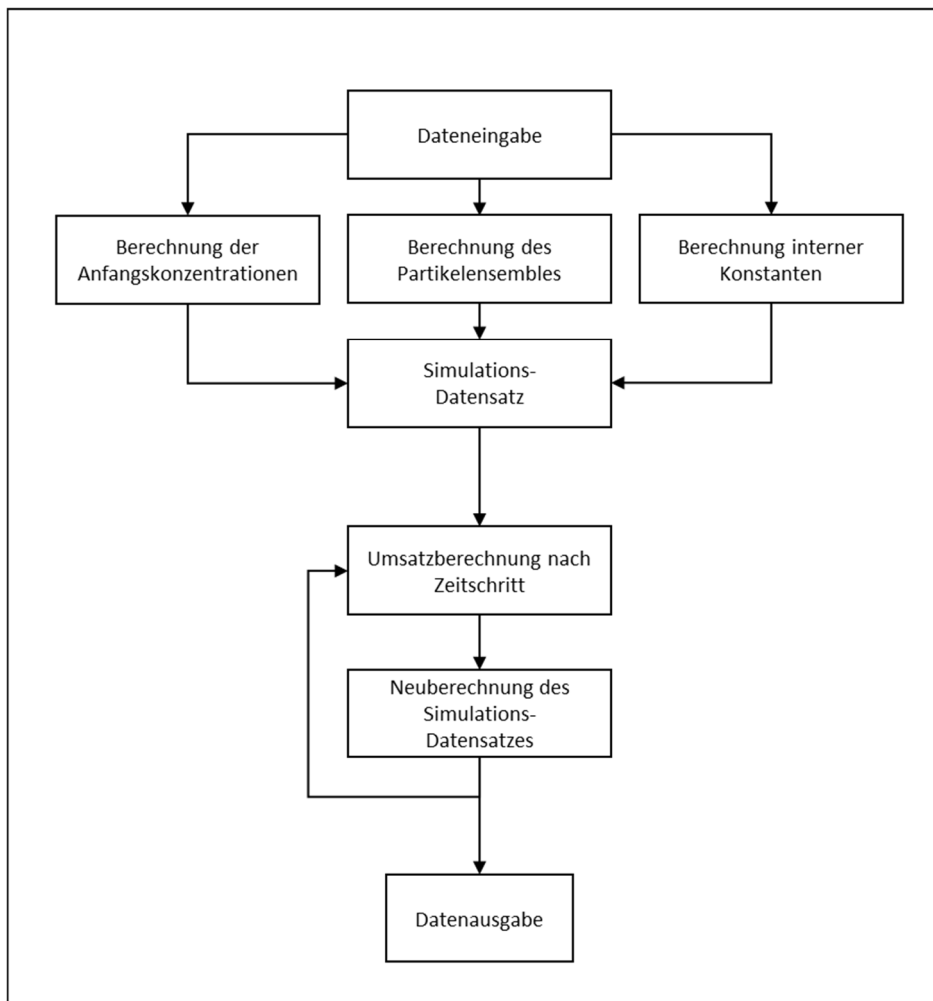
---

### 7.1 Einleitung

Ziel ist es, durch die Berechnung der zeitlichen Entwicklung eines Partikelensembles, zumindest qualitative Erkenntnisse über die Einflussfaktoren auf die Partikelgrößenverteilung und deren Wirkmechanismus zu gewinnen. Dazu wird in einem ersten Abschnitt der konkrete Programmablauf der Simulationsrechnung mit den wichtigsten Rechenprozessen dargestellt. In einem zweiten Teil folgt die Darstellung konkreter Rechenergebnisse mit anschließender Diskussion in einem dritten Teil.

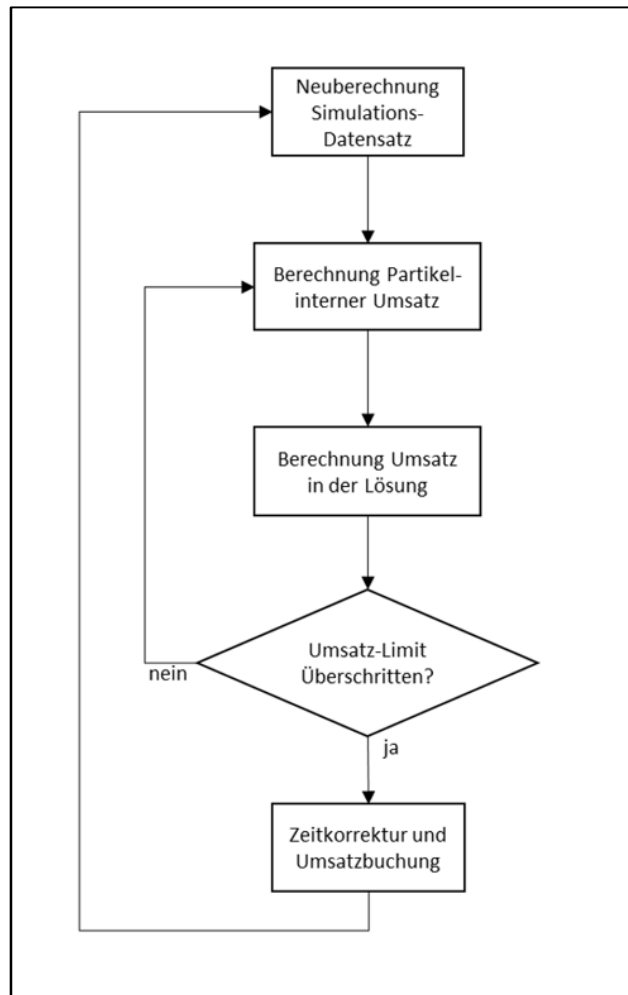
### 7.2 Programmablauf und Timing der Simulation

In Abb. 7-1 ist der grobe Ablauf der Simulation dargestellt. Am Anfang steht die Dateneingabe der Anfangsparameter, wie Mittelwert und Standardabweichung der Anfangsverteilung des Partikeldurchmessers, die Gesamtzahl an Fe-Einheiten in der Simulation sowie den Anfangskonzentrationen an Fe(II), Fe(III) und Nitrat. Eine Liste mit allen Parametern befindet sich im Anhang (Tab. 10-9). Mit der Vorgabe einer Anzahl von Partikelpopulationen, die über ihren Partikeldurchmesser definiert sind, wird die Häufigkeit jeder einzelnen Population unter der Annahme einer Normalverteilung berechnet. Über die Gibbs-Thomson-Beziehung (Gl. 6-3) wird darüber hinaus die Gleichgewichtskonzentration an Fe(III) bei gegebenen mittleren Partikeldurchmesser berechnet. Aus diesen beiden Berechnungen zusammen mit der Information über die gesamte Anzahl an Fe-Einheiten in der Simulation und den Anfangskonzentrationen wird die Gesamtzahl an Fe(III)-Einheiten pro Population, sowie die Besetzungszahlen der jeweiligen Population berechnet. Im Ergebnis wird ein Datenfeld erzeugt, in dem jeder Partikelpopulation ein Konto zugewiesen ist. Auf dem jeweiligen Konto sind die enthaltenen Fe-Einheiten getrennt nach Art (Fe(II), Fe(III) und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Ort (Kern und Schale), sowie die Besetzungszahl verbucht. In gleicher Weise werden auch die Teilchen in Lösung erfasst. Mit diesem zentralen Simulationsdatensatz ist der Zustand des Systems vollständig definiert und es ist jederzeit möglich, die Größen wie Partikeldurchmesser, Dicke der Schale, Fe-Konzentrationen und die Teilchenbilanz zu bestimmen.



**Abb. 7-1:** Schematische Darstellung des Prozessablaufs beginnend mit der Dateneingabe bis zur Datenausgabe der Simulationsrechnung.

Nach der Bestimmung des Simulationsdatensatzes beginnt die Berechnung der zeitlichen Entwicklung des Partikelensembles. Dazu werden zunächst die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten an den Grenzflächen innerhalb und außerhalb der Partikel bestimmt. Innerhalb eines Zeitschritts gelten dabei die Konzentrationen der Lösung als konstant. Da es zudem keinen direkten Stoffaustausch zwischen den Partikeln gibt, können die partikelinternen Umsätze jeweils getrennt voneinander berechnet werden, so lange die Vereinfachung der konstanten Lösungskonzentration gelten kann. Als maßgebliche Größe für die Zeitschrittlänge kann dadurch die Änderung der Fe-Konzentration innerhalb eines Zeitschritts verwendet werden. Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist (Abb. 7-2), dass sich die Zeitschrittlänge automatisch an die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit anpasst. Zur Berechnung des Umsatzes in Lösung zählt auch die Oxidation des Fe(II) mit Nitrat, dabei berechnet sich der Umsatz mit einer zuvor definierten Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung aus den jeweils herrschenden Konzentrationen an Fe(II) und Nitrat in Lösung. Die Umsetzung in Magnetit wird parallel zur Berechnung der Oxidation durchgeführt. Dabei erfolgt aus Vereinfachungsgründen und zur Vermeidung eines infiniten Regresses immer die maximal mögliche Umsetzung. Am Ende jeder Iterationsschleife werden diejenigen Partikel, die rechnerisch unter eine Fe-Einheit pro Partikel gefallen sind (siehe Tab. 10-9), gelöscht und die verbliebenen Fe-Einheiten der Reaktionslösung hinzugerechnet.

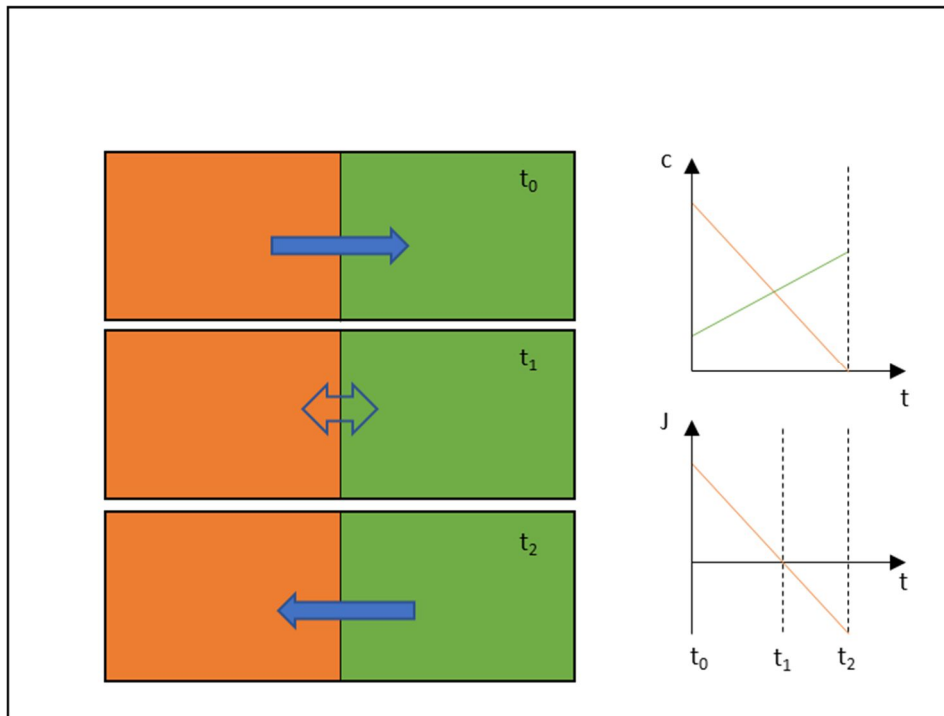


**Abb. 7-2:** Schematische Darstellung der Zeitschrittberechnung innerhalb der Simulation.

Für die Berechnung der partikelinternen Umsätze wären Grenzwerte für die Konzentrationsänderung aufgrund der Gefahr bei der Berechnung in einen infiniten Regress zu gelangen, nicht praktikabel. Um die Auswirkungen der Konzentrationsänderungen innerhalb eines Partikels trotzdem berücksichtigen zu können, wird der Stoffmengenstrom an den jeweiligen Grenzflächen auf das Vorhandensein möglicher Gleichgewichte innerhalb eines Zeitschritts geprüft und gegebenenfalls ab diesem Zeitpunkt neu berechnet. Wie in Abb. 7-3 an einem Beispiel veranschaulicht, fällt die Konzentration auf der linken Seite durch den Stofftransport auf die rechte Seite mit der Zeit ab und würde bei linearer Fortschreibung zum Zeitpunkt  $t_2$  auf 0 absinken. Der Zeitpunkt  $t_2$  stellt die absolute Grenze für die Konzentration dar, da zu Zeitpunkten darüber hinaus die Konzentration negative Werte annehmen würde. Im Gegenzug steigt die Konzentration auf der rechten Seite an und damit auch der Stofftransport in umgekehrter Richtung. Der Stoffmengenstrom  $J$  schneidet dadurch beim Zeitpunkt  $t_1$  die  $x$ -Achse an dem sich der effektive Stoffmengenstrom zu Null addiert. Der Zeitpunkt  $t_2$  markiert somit das chemische Gleichgewicht, an dem Hin- und Rückreaktion genau gleich schnell sind. Durch diese lineare Berechnung wird zwar vernachlässigt, dass die Zeitspanne für die Einstellung des Gleichgewichts länger ausfällt, jedoch sollte es in diesem Fall für eine Näherung ausreichen. Beachtet werden sollte, dass ein Gleichgewicht wie im Beispiel nicht in jedem Fall auftritt. Betrachtet man die Grenzfläche zur Lösungsseite, bleibt



die Konzentration in Lösung über den Zeitschritt modellbedingt konstant, wodurch die Reaktion auch bis zum Zeitpunkt  $t_2$  durchlaufen kann.



**Abb. 7-3:** Schematische Darstellung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs und des resultierenden Stoffmengenstroms  $J$  an der Grenzschicht zwischen zwei Phasen. Der blaue Pfeil symbolisiert die Richtung des effektiven Stofftransports  $J$  durch die Grenzschicht.

Des Weiteren sind bei der Berechnung des partikelinternen Umsatzes die geometrischen Abmessungen für die Größenentwicklung eines Partikels entscheidend. Die Partikelgeometrie kann also nicht über den kompletten Zeitschritt als Konstant angenommen werden und wird daher ab einem Grenzwert von 10 % Volumenänderung neu berechnet. Der Zeitpunkt  $t_V$  ab dem diese Grenzüberschreitung des Partikelvolumens eintritt, kann dabei direkt aus den Stoffmengenströmen  $J$  zum Zeitpunkt  $t_0$  berechnet werden. In Abb. 7-4 ist der Programmablauf zur Berechnung der für jeden internen Umsatzschritt maßgeblichen Zeitspanne dargestellt.

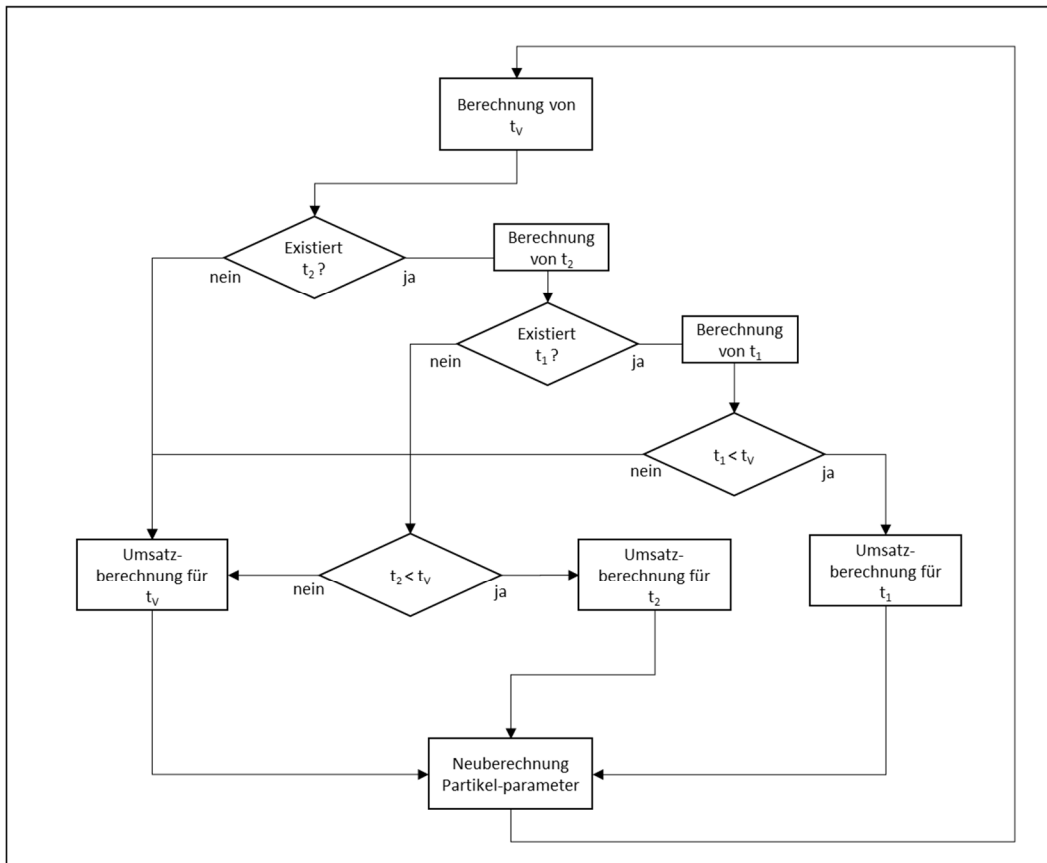


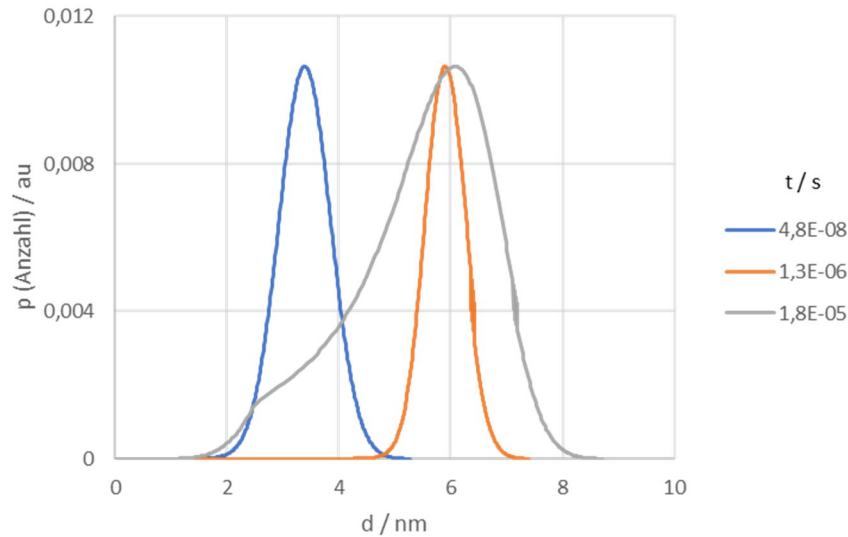
Abb. 7-4: Flussdiagramm der Berechnung des partikelinternen Umsatzes, abhängig vom jeweiligen Zeitereignis.

### 7.3 Ergebnisse der numerischen Simulation

Trotz zahlreicher Vereinfachungen zur Reduzierung des Rechenaufwands kann die Simulation nicht den gesamten Umfang der Reaktion bis zum vollständigen Umsatz in kurzer Zeit berechnen. Spätestens mit dem Eintritt der Ostwaldreifung reagiert das Partikelensemble äußerst sensitiv auf Änderungen der Konzentrationen in Lösung, so dass keine kontinuierliche Änderung der Konzentration, sondern eine Oszillation um die Gleichgewichtskonzentration bei sehr kleinen Zeitschrittlängen auftritt, was zu einem extremen Anstieg der Rechenzeit führt. Daher kann nur die Phase des schnellen Wachstums bis zum Beginn der Ostwaldreifung dargestellt werden.

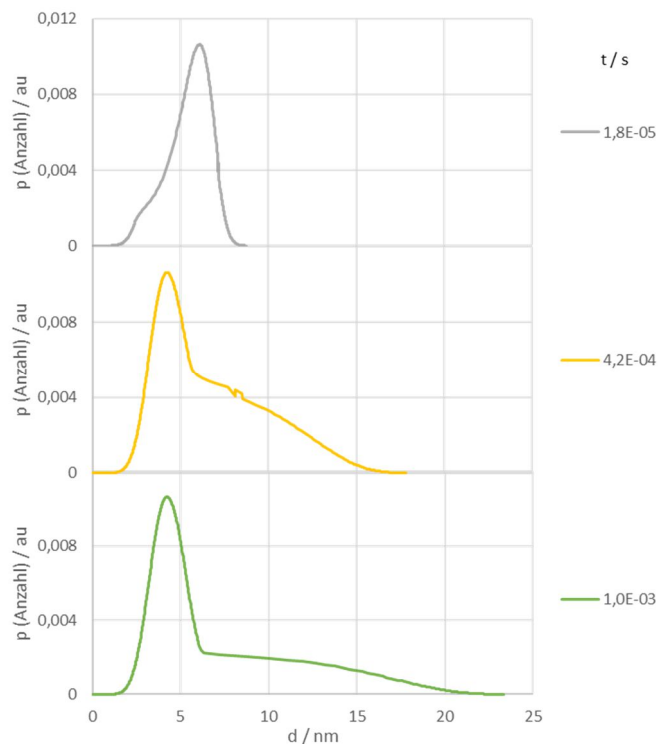
Im Folgenden sind die Ergebnisse bei einem molaren Mischungsverhältnis Fe(III) / Fe(II) von 10 % ( $\text{mol mol}^{-1}$ ) bei einer Gesamtkonzentration von  $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ , also einem 20-Fachen Fe(II)-Überschuss bezüglich der Reaktion zu Magnetit angegeben. Eine Zusammenfassung aller Anfangsparameter befindet sich im Anhang (Tab. 10-9). Eine Anpassung der Parameter, insbesondere der Oberflächenspannung und des  $\alpha$ -Faktors für die Aktivierungsenergie der Wachstums- und Auflösungsreaktion, wurde nicht durchgeführt; daher erfolgt die Interpretation der Ergebnisse rein qualitativ.

Wie in Abb. 7-5 dargestellt wachsen zunächst alle Partikel des Ensembles und das Maximum der Verteilung verschiebt sich von ca. 3 nm bis auf ca. 6 nm, während die Breite der Verteilung abnimmt, wie es durch den Fokussierungseffekt (siehe Abschn. 6.2) erwartet wird. Im weiteren Verlauf verschiebt sich das Maximum noch etwas weiter nach rechts, während sich die Verteilung aber deutlich verbreitert.



**Abb. 7-5:** Auftragung der relativen Anzahlhäufigkeit gegen den Partikeldurchmesser zu verschiedenen Zeitpunkten.

Wie in Abb. 7-6 dargestellt kehrt sich im weiteren Verlauf der Reaktion das Wachstum scheinbar um, und das Verteilungsmaximum verschiebt sich wieder zu kleineren Durchmessern, während sich die rechte Seite der Verteilung zu immer größeren Durchmessern verbreitert.



**Abb. 7-6:** Auftragung der relativen Anzahlhäufigkeit gegen den Partikeldurchmesser zu verschiedenen Zeitpunkten.

Der mittlere Partikeldurchmesser nimmt in dieser Phase der scheinbaren Wachstumsumkehr ( $5 \cdot 10^{-6}$  s bis ca.  $5 \cdot 10^{-3}$  s) auch tatsächlich ab, wie in Abb. 7-7 zu sehen. Eine Erklärung liefert die Betrachtung des mittleren Kerndurchmessers im gleichen Zeitraum (Abb. 7-8). Im Gegensatz zum Gesamtpartikel folgt der Kern der Wachstumsreaktion nicht in gleichem Maß, da er durch den hohen Fe(III) Anteil nicht in gleicher Weise löslich ist, wie das Fe(II) der Schale. Daher kommt es zwar zu einem Wachstum der größten Partikel, doch das statistische Gewicht des unlöslichen Partikelkerns überlagert diesen Prozess in dieser Phase der scheinbaren Wachstumsumkehr, so dass der mittlere Partikeldurchmesser zunächst sinkt. Erst im weiteren Verlauf der Reaktion dominiert die Wachstumsreaktion über den Abbau an Partikelschale und der mittlere Partikeldurchmesser nimmt wieder zu.

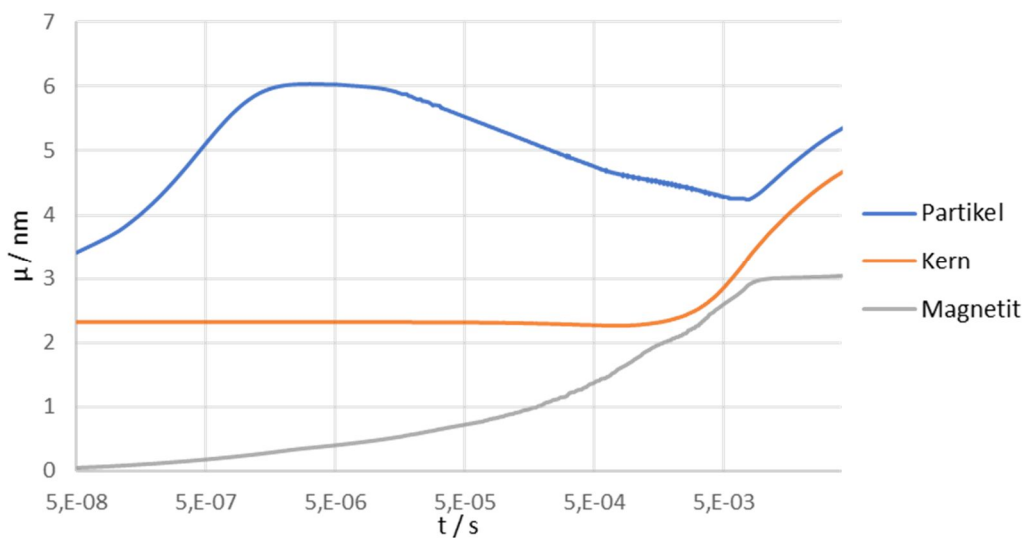
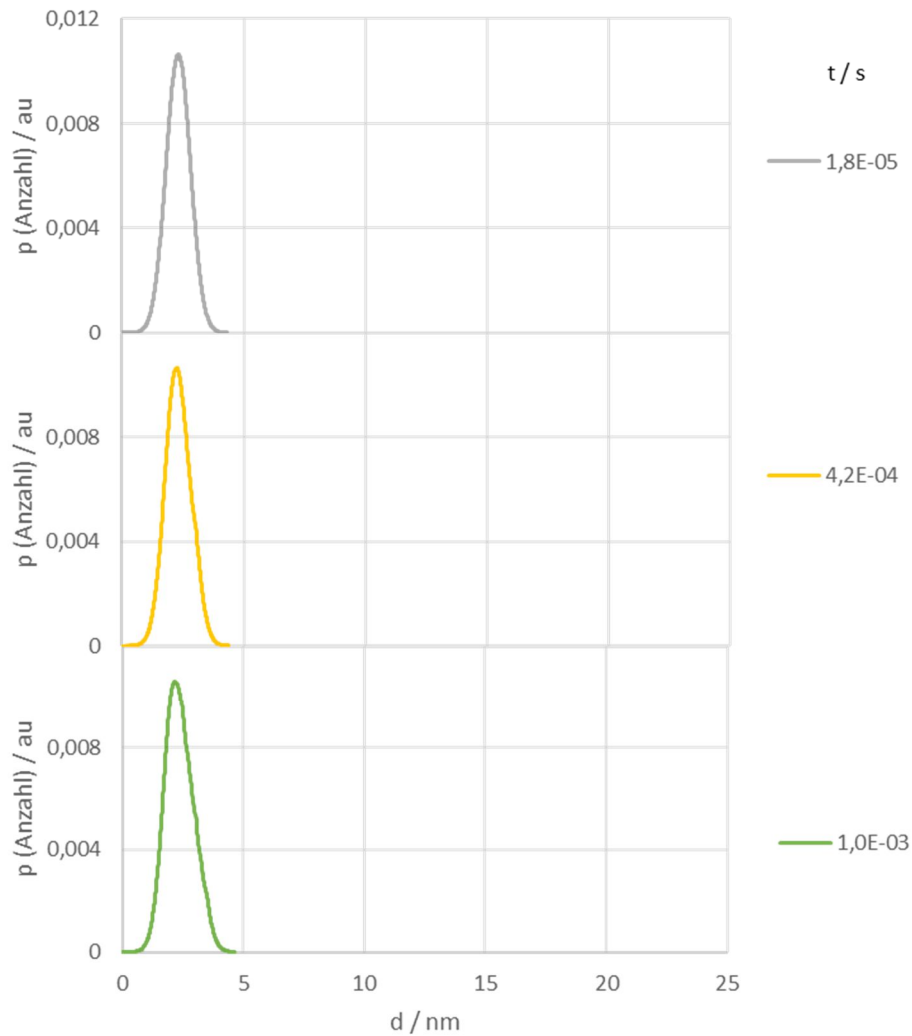
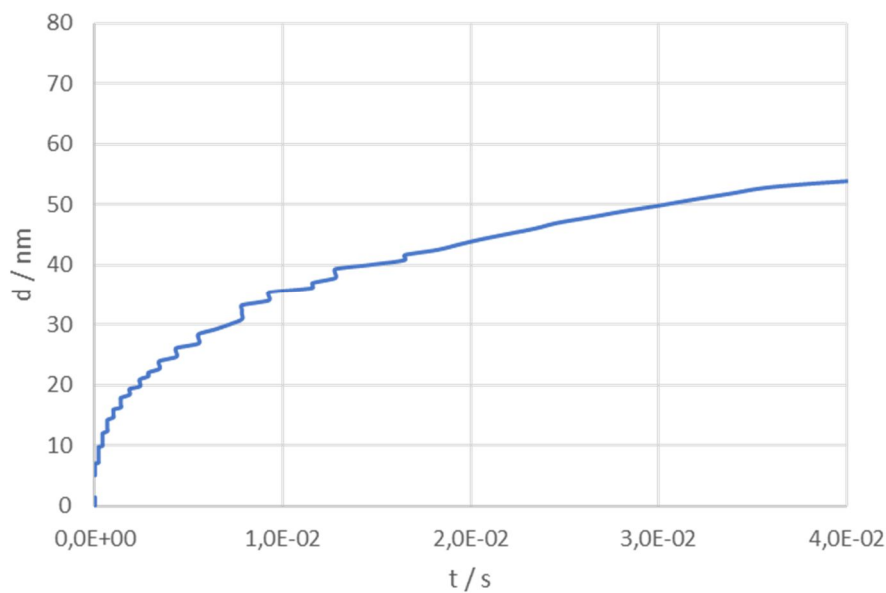


Abb. 7-7: Zeitliche Entwicklung des mittleren Durchmessers von Partikel, Kern und Magnetit.



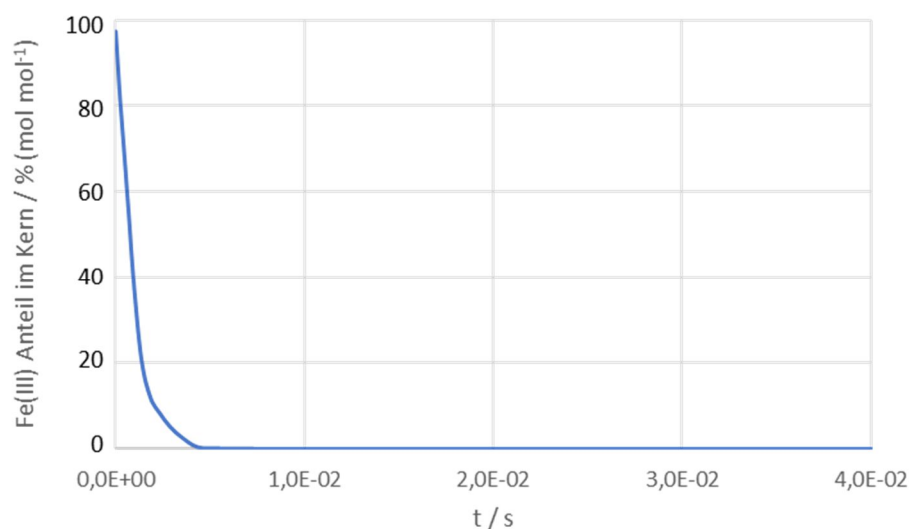
**Abb. 7-8:** Auftragung der relativen Anzahlhäufigkeit gegen den Kerndurchmesser zu verschiedenen Zeitpunkten.

Die größeren Partikel gehen jetzt vollständig in die Ostwaldreifung über, womit sich der kritische Partikeldurchmesser, also der Durchmesser, der eben noch wachsen kann, immer weiter zu größeren Durchmessern verschiebt. Dies führt dazu, dass der Partikeldurchmesser für eine bestimmte Partikelpopulation ab einem bestimmten Zeitpunkt ein Maximum durchläuft, diese Zeitpunkte mit dem dazu gehörenden Partikeldurchmesser sind in Abb. 7-9 aufgetragen. Der Zeitpunkt, ab dem ein bestimmter Durchmesser nicht mehr weiterwachsen kann, verschiebt sich dabei zeitlich immer weiter nach hinten. Eine weitere Folge dieses Prozesses ist, dass die Anzahl wachsender Partikel immer weiter abnimmt.



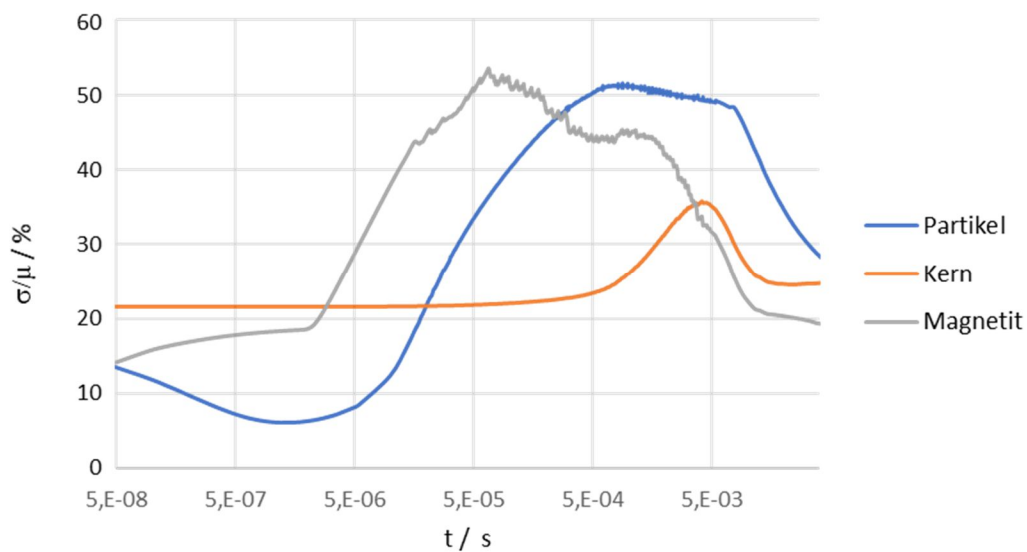
**Abb. 7-9:** Zeitliche Entwicklung des maximalen Partikeldurchmessers.

Betrachtet man das Wachstum des mittleren Durchmessers vom Magnetikern, wie in Abb. 7-7 dargestellt, so zeigt sich zunächst ein schnelles Wachstum bis auf etwa 3 nm Größe und danach eine deutlich verlangsamte Wachstumsgeschwindigkeit. Eine Erklärung liefert Abb. 7-10, die den zeitlichen Verlauf des Fe(III)-Anteils im Kern darstellt und zeigt, dass das Ende des schnellen Wachstums gleichzeitig mit der Erschöpfung des im Kern vorhandenen Fe(III) einhergeht, das bereits zu Beginn der Reaktion zum größten Teil im Kern gebunden wurde. Das weitere Wachstum kann nur noch von dem durch Oxidation gebildeten Fe(III) getrieben werden, das erst durch die Partikelschale in den Kern gelangen muss. Entsprechend verlangsamt läuft ab diesem Zeitpunkt das Magnetitwachstum.



**Abb. 7-10:** Auftragung des Fe(III)-Anteils im Kern gegen die Zeit.

Die zeitliche Entwicklung des Variationskoeffizienten ( $\sigma/\mu$ ) der mittleren Durchmesser ist in Abb. 7-11 aufgetragen, wobei eine logarithmische Teilung der Zeitachse gewählt wurde, um den Fokussierungseffekt der Gesamtpartikelverteilung zu Beginn der Reaktion besser darstellen zu können. Wie erwartet nimmt der Variationskoeffizient für die Partikel zunächst aufgrund des Fokussierungseffekts ab und steigt danach zunächst auf über 50 % an, was sich durch das bereits erwähnte scheinbar inverse Wachstumsverhalten erklärt. Sobald der Wachstumsprozess ab 5 ms dominierend wird, kommt es wieder zu einer Fokussierung der Größenverteilung. Vom Fokussierungseffekt bleibt der Kern vollständig unbeeinflusst, da er wie bereits erwähnt durch seinen hohen Fe(III)-Gehalt eine wesentlich geringere Löslichkeit als die Partikelschale aufweist.



**Abb. 7-11:** Zeitliche Entwicklung des Variationskoeffizienten des Partikeldurchmessers.

## 7.4 Schlussfolgerungen

Wie aus den Rechenergebnissen hervorgeht, findet der Fokussierungseffekt nur in einem sehr kurzen Zeitraum statt, da die Fe(II)-Konzentration sehr schnell bis auf einen Übersättigungsgrad nahe 1 abfällt. Danach findet eine Ostwaldreifung der Hydroxidpartikel statt, die bei den wachsenden Partikeln zur Ausbildung einer mehrere Nanometer dicken Schale führt. Der Kern wird dabei durch die Ausbildung einer dicken Schale gewissermaßen abgeschirmt. Dies wirkt sich vor allem - nachdem das initial vorhandene Fe(III) im Kern abreagiert ist - auf das weitere Wachstum der Magnetitkristalle aus, da ab dann Fe(III) aus der Lösung zum Kern gelangen muss. Zwar begünstigt eine große Oberfläche durch eine dicke Schale die Aufnahme von Fe(III) aus der Lösung, was aber den gehemmten Stofftransport durch die Ausdehnung der Schale nicht kompensieren kann. Im Endeffekt wird das Magnetitwachstum in kleineren Partikeln mit einer entsprechend dünneren Schale gegenüber den Größeren begünstigt, wodurch der Verbreiterung der Größenverteilung beim Magnetitkern entgegengewirkt wird.

---

Extrapoliert man die Entwicklung für die weitere Reaktion, so wird durch die Oxidation des Fe(II) aus der Lösung die Konzentration unterhalb der Sättigungskonzentration fallen. Damit werden dann selbst die größten Partikel löslich, die Wachstumsrichtung der Partikel kehrt sich um und die Fe(III)-Konzentration in Lösung wird sich durch das aus den Schalen freigesetzte Fe(II) erhöhen. Das bedeutet aber nicht, dass gleichzeitig auch der Magnetitkern sein Wachstum einstellt. Vielmehr wird das Wachstum bis zur Erschöpfung des im Kern vorhandenen Fe(II) weitergehen und durch die steigende Fe(III) Konzentration noch beschleunigt. Insgesamt kommt es also einerseits durch die Abschirmung und andererseits durch die Umkehr der Wachstumsrichtung zu einer Refokussierung der Partikelgrößenverteilung des am Ende verbleibenden Magnetits. Ein großer Teil der Partikelanzahl, die nicht vom Wachstum der Hydroxidschale profitieren konnte, wird jedoch auf der Größe der Primärpartikel zurückbleiben. Da Magnetit selbst keine Löslichkeit im umgebenden Medium besitzt, kann auch keine Auflösung der Partikel stattfinden, durch die die größeren Partikel weiterwachsen könnten. Im Ergebnis müsste so eine bimodale Verteilung mit einer Fraktion kleiner Partikel um die 3 nm, die von der Wachstumsphase nicht profitieren konnte und eine breite Verteilung der gereiften Partikel entstehen. Dies entspricht interessanterweise den Ergebnissen von Jolivet *et al.* [Jolivet 1992] für die Reaktion mit Fe(II) im Unterschuss. Die einzige Möglichkeit unter diesen Anfangsbedingungen zu größeren Partikeln zu gelangen, besteht in der von Sugimoto *et al.* [Sugimoto 1980] bereits postulierten Koagulations- und Kontaktrekristallisationsmechanismus. Das heißt, die kleineren Primärpartikel, die durch ihre geringe Größe keine Hydroxidschale mehr halten können, vereinigen sich mit den größeren Partikeln und treiben so das Wachstum weiter voran. Das Modell kann auch eine Erklärung, sowohl für den Effekt des Fe(II) Überschusses, als auch den Effekt einer beschleunigten Oxidation liefern. Zum ersten führt ein geringerer Überschuss an Fe(II) zu einer höheren Primärpartikelzahl, die durch die geringere Menge an Fe(II) nicht zu größeren Partikeln reifen kann. Zum zweiten führt eine beschleunigte Oxidation zu einem schnelleren Abbruch der Partikelreifung durch die frühere Unterschreitung der Sättigungskonzentration.



---

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

---

### 8.1 Zusammenfassung

Magnetische Nanomaterialien sind aufgrund ihrer Anwendungsmöglichkeiten in Biotechnologie, Pharmazie, Katalyse und vielen weiteren Bereichen von Interesse. Die Kombination ihrer besonderen magnetischen Eigenschaften mit einer hohen spezifischen Oberfläche macht diese Materialien besonders für die selektive, magnetische Separation im Down-Stream-Processing biotechnologisch erzeugter Stoffe geeignet. Durch die Möglichkeit des effizienten Recyclings mittels magnetischer Filtration ergibt sich für diese Technologie ein wirtschaftliches Potenzial auch außerhalb des pharmazeutischen Bereiches. Der Partikelgröße, die sowohl die magnetischen Eigenschaften als auch die spezifische Oberfläche des Nanomaterials bestimmt, kommt dabei eine zentrale Bedeutung zu. Ziel der Verfahrensentwicklung war daher die Kontrolle der Partikelgröße und Größenverteilung bei der Synthese sowie die Hochskalierung auf einen industriell nutzbaren Maßstab.

Stand der Technik für die Synthese von Magnetit-Nanopartikeln ist die chargenweise Kopräzipitation von Fe(II) und Fe(III) Salzen durch Zusatz einer Base. Mit Fe(II) im Überschuss und dessen Oxidation während des Prozesses kann die Partikelgröße im Bereich von 10 bis 150 nm kontrolliert werden, jedoch mit einer breiten Partikelgrößenverteilung. Zur besseren Skalierung wurde die Prozessführung auf einen kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor umgestellt, bei dem durch die bessere Kontrolle der Reaktionsbedingungen im Vergleich zur chargenweisen Prozessführung die Reproduzierbarkeit verbessert werden konnte. Die anschließende Funktionalisierung der Oberfläche mit einer Silikabeschichtung erfolgt nach der Abtrennung der überschüssigen Salze über die Stöber-Methode.

Unklar ist hierbei der genaue Mechanismus, über den sich die Partikelgröße steuern lässt. Ebenso ist die Frage offen, in wie weit sich die Partikelgrößenverteilung hin zu einer engeren Verteilung steuern lässt. Ein Hauptproblem bei der Beantwortung dieser Frage, ist die zuverlässige Messung der Partikelgrößenverteilung von in diesem Fall stark wechselwirkenden und damit stark aggregierenden Partikeln.

Ziel dieser Arbeit war es daher, die Kinetik der Partikelsynthese zu untersuchen und eine zuverlässige Methode zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung zu entwickeln, um ein besseres Verständnis für den Partikelbildungsmechanismus zu gewinnen. Zusätzlich wurde eine numerische Simulation des Kristallisationsprozesses entwickelt, um den Mechanismus der Größenkontrolle besser zu verstehen. Außerdem wurde ein alternatives Verfahren zur kontrollierten Silikabeschichtung, das ohne einen Reinigungsschritt nach der Synthese auskommt, getestet. Die wichtigsten Ergebnisse, die hierbei erzielt wurden, sind im Folgenden nochmals zusammengefasst.

---

### 8.1.1 Partikelsynthese:

Bei der Untersuchung der Reaktion im kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor wurde der Einfluss von Temperatur, Verweilzeit, Fe(II)-Überschuss und Oxidationsmittel auf Umsatz und Ausbeute, sowie die spezifische Oberfläche, Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung untersucht. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse:

- Beim Einsatz von Nitrat als Oxidationsmittel kann die spezifische Oberfläche durch den initialen Fe(II)-Überschuss, Verweilzeit und Temperatur kontrolliert werden.
- Die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Reaktionstemperatur gilt auch für Mangan- und Cobalt-Ferrite aber nicht für Nickel-Ferrite.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit von Mangan- und Cobalt-Ferrit Nanopartikeln ist im Vergleich zu Magnetit bei sonst gleichen Bedingungen geringer.
- Beim Einsatz von Chlorat als Oxidationsmittel verläuft die Reaktion im Vergleich zu Nitrat bei sonst gleichen Bedingungen schneller. Dabei ist die spezifische Oberfläche nicht mehr über die Reaktionstemperatur kontrollierbar, sondern annähernd konstant.
- Trotz der, bei Nitrat im Gegensatz zu Chlorat langsamerer Reaktionsgeschwindigkeit, erfolgt ab 70 °C die Fe(II)-Umsetzung schneller als die Ferritbildung, wodurch der Umsatz die Ausbeute übersteigt.
- Die Untersuchung der Partikelgröße und Größenverteilung mittels quantitativer Mikroskopie zeigt sehr breite Partikelgrößenverteilungen ( $\sigma/\mu > 30\%$  siehe Tab. 5-3) und deutlich geringere Primärpartikelgrößen, als durch die Messergebnisse der spezifischen Oberfläche zu erwarten wäre.
- Die Abweichungen zwischen der aus der spezifischen Oberfläche erwarteten und der durch quantitative Mikroskopie gemessenen Partikelgröße, lässt sich durch eine Koagulation der Partikel erklären. Dadurch wird ein Teil der Oberfläche für die Stickstoffabsorption unzugänglich.

### 8.1.2 Funktionalisierung:

Zur Funktionalisierung wurden Partikelsuspensionen aus der Reaktion im Rohrreaktor ohne weitere Aufreinigung mittels Natronwasserglas mit SiO<sub>2</sub> beschichtet. Dabei wurde der Einfluss der Silikamenge bezogen auf die spezifische Oberfläche der Magnetitpartikel auf die Beschichtungsstärke, den isoelektrischen Punkt sowie die DNA-Bindekapazität hin untersucht. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse:

- Die Beschichtungsstärke mit SiO<sub>2</sub> kann durch die zugegebene Menge an Natronwasserglas kontrolliert werden. Dabei kann eine homogene Beschichtung mittels HRTEM Messungen nachgewiesen werden.
- Durch die Beschichtung der Magnetit-Nanopartikel im Bereich von 0,5 bis 2,5 mg(SiO<sub>2</sub>) / m<sup>2</sup> kann der isoelektrische Punkt gemessen über ESA bis auf pH 3,5 kontrolliert abgesenkt werden.
- Durch die kontrollierte Silikabeschichtung kann die DNA-Bindekapazität gezielt eingestellt werden und übertrifft dabei das kommerzielle Produkt.

---

### 8.1.3 Numerische Simulation

Zum detaillierteren Verständnis der Magnetitsynthese und der Kristallisation wurden auf Basis der hierzu literaturbekannten Erkenntnisse ein physikalisch-chemisches- und daraus ein mathematisches Modell abgeleitet und durch numerische Simulation gelöst. Dabei kann die zeitliche Entwicklung eines Partikelensembles während der Reaktion berechnet und die Veränderung unter anderem von Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Fe(II) Umsatz und Magnetit-Ausbeute verfolgt werden. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse:

- Der Fokussierungseffekt zu Beginn der Fällungsreaktion, bei dem alle Partikel wachsen, ist zwar vorhanden, aber durch den schnell stattfindenden Abfall der Fe(II)-Konzentration irrelevant für die Magnetitbildung im inneren der Hydroxidpartikel.
- Mit dem Einsetzen der Ostwaldreifung kommt es zu einer Defokussierung der Gesamtpartikelverteilung.
- Durch die Ausbildung einer Hydroxid-Schale um den Magnetitkern entsteht ein Abschirmungseffekt des Kerns gegenüber dem Wachstum des Gesamtpartikels.
- Durch den Abschirmungseffekt wird der Stofftransport zum Kern und damit das Kernwachstum abhängig von der Partikelgröße gehemmt, was zu einer Refokussierung des Kerns führt.
- Durch die Oxidation des Fe(II) wird eine Unterschreitung der Sättigungskonzentration erwartet, ab der sich die Hydroxidschale aller Partikel auflöst und das Partikelwachstum endet.
- Eine schnellere Unterschreitung der Fe(II) Sättigungskonzentration durch dessen beschleunigte Oxidation, wie sie beim Oxidationsmittel Chlorat vorliegt, ist eine mögliche Erklärung für die geringere Partikelgröße im Vergleich zur Reaktion mit Nitrat.

### 8.1.4 Fazit

Mit der Kopplung von Hydroxidfällung, Magnetitbildung, gleichzeitiger Oxidation von Fe(II) sowie eines Koagulationis- und Rekristallisationsmechanismus ist die Synthese von Ferriten durch Kopräzipitation ein komplexer Vorgang, was sich insbesondere in der schwierigen numerischen Simulation widerspiegelt. Zudem stellt die Messung der erzielten Partikelgröße und Größenverteilung, die maßgeblich die Eigenschaften der Partikel beeinflusst, eine besondere Herausforderung dar. Trotz dieser Hürden konnte mit dieser Arbeit ein entscheidender Beitrag auf dem Weg zur industriellen Nutzung der Synthese und Funktionalisierung magnetischer Nanopartikel geleistet werden. So kann mit Hilfe der gewonnenen Daten der Betriebspunkt für die größenkontrollierte Synthese von Magnetit-Nanopartikeln ermittelt und für die Auslegung einer höher skalierten Anlage genutzt werden. Ebenso konnte die Wirtschaftlichkeit des Prozesses durch den Wegfall des Aufarbeitungsschritts vor der Silikabeschichtung verbessert werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass es mit Chlorat einen sehr robusten Prozess für die Synthese von 30 nm Partikeln gibt.

---

## 8.2 Ausblick

Auf der Basis der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse ergeben sich insbesondere neue Fragestellungen bezüglich des Wachstumsmechanismus und des Oxidationsmittels. Wichtige Punkte an denen zukünftig angesetzt werden kann sind im Folgenden aufgeführt.

### 8.2.1 Synthese

Wie aus der numerischen Simulation hervorgeht, findet der Nukleationsprozess innerhalb weniger Mikrosekunden statt; daher ist ein Einfluss auf die Anfangsverteilung durch den Einsatz eines dynamischen Mischers zu erwarten. Die Messungen der Primärpartikelverteilung zeigt, dass die tatsächliche mittlere Partikelgröße noch deutlich unter 100 nm liegt. Zur Synthese größerer Magnetitpartikel wäre die Verwendung von Magnetit-Saatpartikeln, die gezielt aus der Oxidation mit Chlorat gewonnen wurden, möglich. Bei der größenkontrollierten Synthese von Cobalt- und Manganferrit, steigt die notwendige Verweilzeit für eine vollständige Umsetzung auf über 600 s an. Daher müsste für die Skalierung der Synthese von Cobalt- und Manganferriten die Reaktionsführung über einen kontinuierlich betriebenen Rührkessel aufgebaut werden. Zur Etablierung einer zuverlässigen Qualitätskontrolle magnetischer Nanopartikel müsste die quantitative Mikroskopie zu einem fähigen Prüfprozess weiterentwickelt werden. Die Ergebnisse zeigen einen Zusammenhang zwischen dem Partikelwachstum durch einen Koagulations- Rekrystallisationsmechanismus und der verzögerten Abreaktion von Fe(III) zu Magnetit, der näher zu untersuchen ist.

### 8.2.2 Funktionalisierung

Nach der erfolgreichen Silikabeschichtung mit Natronwasserglas muss die Eignung der Partikel für weitere Funktionalisierungsschritte wie beispielsweise durch funktionelle Silane, Spacer, Polymere oder Biomoleküle, die gegebenenfalls auch ohne weitere Aufarbeitung durchgeführt werden können, gezeigt werden.

### 8.2.3 Numerische Simulation

Wie die Ergebnisse zeigen, spielt ein Koagulations-Rekrystallisationsmechanismus eine entscheidende Rolle bei der Partikelsynthese. Daher wäre das Modell entsprechend zu erweitern, um die Messwerte sinnvoll an die Simulationsergebnisse annähern zu können.

Ein ungelöstes Problem ist die Oszillation der Fe(II) und Fe(III)-Konzentration der Lösung, die mit dem Eintreten der Ostwaldreifen auftritt und zu einer starken Verlangsamung der Berechnungszeit führt. An dieser Stelle müssten noch deutliche Verbesserungen erzielt werden, um eine Anpassung der Messwerte an das Simulationsergebnis innerhalb realistischer Zeitskalen zu erreichen.

---

## 9. Literaturverzeichnis

---

- [Ansari 2012] ANSARI, Shakeel Ahmed; HUSAIN, Qayyum. Potential applications of enzymes immobilized on/in nano materials: a review. *Biotechnology advances*, 2012, 30. Jg., Nr. 3, S. 512-523.
- [Baes 1976] BAES, C. F. RE Mesmer, ". *The Hydrolysis of Cations*," John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [Bauer 2014] HOLSCHUH, Karl; BAUER, Johann. Industrial Production, Surface Modification, and Application of Magnetic Particles. In: *Upscaling of Bio-Nano-Processes*. Springer Berlin Heidelberg, 2014. S. 117-128.
- [Berensmeier 2006] BERENSMEIER, Sonja. Magnetic particles for the separation and purification of nucleic acids. *Applied microbiology and biotechnology*, 2006, 73. Jg., Nr. 3, S. 495-504.
- [Bettini 2017] BETTINI, S., et al. A simple approach to synthesize folic acid decorated magnetite/SiO<sub>2</sub> nanostructures for hyperthermia applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5. Jg., Nr. 36, S. 7547-7556.
- [Brennen 1995] BRENNEN, Ch E. *Cavitation and Bubble Dynamics*; Number 44 in Oxford Engineering Science Series. 1995.
- [Brinker 1990] BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Gulf Professional Publishing, 1990.
- [Cannon 1982] CANNON, W. Roger, et al. Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 1982, 65. Jg., Nr. 7, S. 324-330.
- [Chen 2017] CHEN, Fengxi, et al. Ionothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of hazardous materials*, 2017, 322. Jg., S. 152-162.

---

[Daunderer 1981] DAUNDERER, Max , 1981. *Klinische Toxikologie*. Landsberg am Lech, Germany: Ecomed-Verlags-GmbH. ISBN 978-3-609-70000-7

[Hu 2005] HU, Aiguo; YEE, Gordon T.; LIN, Wenbin. Magnetically recoverable chiral catalysts immobilized on magnetite nanoparticles for asymmetric hydrogenation of aromatic ketones. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127. Jg., Nr. 36, S. 12486-12487.

[Huang 2003] HUANG, Shih-Hung; LIAO, Min-Hung; CHEN, Dong-Hwang. Direct binding and characterization of lipase onto magnetic nanoparticles. *Biotechnology Progress*, 2003, 19. Jg., Nr. 3, S. 1095-1100.

[Jolivet 1992] JOLIVET, J. P., et al. Influence of Fe (II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium. *Clays and Clay Minerals*, 1992, 40. Jg., S. 531-531.

[Jolivet 2003] JOLIVET, Jean-Pierre; CHANÉAC, Corinne; TRONC, Elisabeth. Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. *Chemical Communications*, 2004, Nr. 5, S. 481-483.

[Konwarh 2009] KONWARH, Rocktotpal, et al. Polymer-assisted iron oxide magnetic nanoparticle immobilized keratinase. *Nanotechnology*, 2009, 20. Jg., Nr. 22, S. 225107.

[Kouassi 2005] KOUASSI, Gilles K.; IRUDAYARAJ, Joseph; MCCARTY, Gregory. Examination of cholesterol oxidase attachment to magnetic nanoparticles. *Journal of Nanobiotechnology*, 2005, 3. Jg., Nr. 1, S. 1.

[LaMer 1950] LAMER, Victor K.; DINEGAR, Robert H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 1950, 72. Jg., Nr. 11, S. 4847-4854.

[Langmuir 1913] LANGMUIR, Irving. The vapor pressure of metallic tungsten. *Physical review*, 1913, 2. Jg., Nr. 5, S. 329.

---

[Lu 2007] LU, An-Hui; SALABAS, Elena Lorena; SCHÜTH, Ferdi. Magnetische nanopartikel: synthese, stabilisierung, funktionalisierung und anwendung. *Angewandte Chemie*, 2007, 119. Jg., Nr. 8, S. 1242-1266.

[Menzel 2014] MENZEL, Katharina; AMASIFUEN, Victor Alvan; NIRSCHL, Hermann. Design and Performance of a Pilot Scale High-Gradient Magnetic Filter Using a Mandhala Magnet and Its Application for Soy–Whey Protein Purification. In: *Upscaling of Bio-Nano-Processes*. Springer Berlin Heidelberg, 2014. S. 147-173.

[Merck 2015] Merck Patent GmbH. *Mittel und Verfahren zur Probenpräparation*. DE, Patentschrift DE102014008290A1. 15.01.2015

[Morjan 2014] MORJAN, Ion; ALEXANDRESCU, Rodica. New Advances in the Production of Iron-Based Nanostructures Manufactured by Laser Pyrolysis. In: *Upscaling of Bio-Nano-Processes*. Springer Berlin Heidelberg, 2014. S. 15-37.

[Nirschl 2014] NIRSCHL, Hermann; KELLER, Karsten (Hg.). *Upscaling of Bio-Nano-Processes: Selective Bioseparation by Magnetic Particles*. Springer, 2014.

[Park 2007] PARK, Jongnam, et al. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46. Jg., Nr. 25, S. 4630-4660.

[Refait 1998] REFAIT, Ph; ABDELMOULA, M.; GÉNIN, J.-MR. Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions. *Corrosion Science*, 1998, 40. Jg., Nr. 9, S. 1547-1560.

[Sarikaya 2006] SARIKAYA, Musa; ABBASOV, Teymuraz; ERDEMO LU, Murat. Some aspects of magnetic filtration theory for removal of fine particles from aqueous suspensions. *Journal of dispersion science and technology*, 2006, 27. Jg., Nr. 2, S. 193-198.

[Smoluchowski 1917] SMOLUCHOWSKI, M. v. Grundriß der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, 1917, 21. Jg., Nr. 3, S. 98-104.

---

[Sornensen 2001] SORENSEN, C. Magnetism in Nanoscale Materials in Chemistry, ed. by Klabunde, KJ. 2001.

[Stephan 2011] STEPHAN, Dietmar. *Nanomaterialien im Bauwesen: Stand der Technik, Herstellung, Anwendung und Zukunftsperspektiven*. kassel university press GmbH, 2011.

[Stöber 1968] STÖBER, Werner; FINK, Arthur; BOHN, Ernst. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, 1968, 26. Jg., Nr. 1, S. 62-69.

[Sugimoto 1980] SUGIMOTO, Tadao; MATIJEVIĆ, Egon. Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1980, 74. Jg., Nr. 1, S. 227-243.

[Talapin 2001] TALAPIN, Dmitri V., et al. Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution: theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105. Jg., Nr. 49, S. 12278-12285.

[Tronc 1992] TRONC, Elisabeth, et al. Transformation of ferric hydroxide into spinel by iron (II) adsorption. *Langmuir*, 1992, 8. Jg., Nr. 1, S. 313-319.

[Vayssières 1998] VAYSSIÈRES, Lionel, et al. Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation: an example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles. *Journal of colloid and interface science*, 1998, 205. Jg., Nr. 2, S. 205-212.

[Wacker 2014] WACKER, Matthias G., et al. Nanoencapsulation of ultra-small superparamagnetic particles of iron oxide into human serum albumin nanoparticles. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2014, 5. Jg., S. 2259.

[Williams 1995] WILLIAMS, W.; DUNLOP, David J. Simulation of magnetic hysteresis in pseudo-single-domain grains of magnetite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1995, 100. Jg., Nr. B3, S. 3859-3871.



## 10. Anhang

### 10.1 Stoffdaten

Tab. 10-1: Zusammenfassung der zur Partikelsynthese verwendeten Substanzen.

Substanz	Artikelnummer und Bezugsquelle	Reinheit
NaOH	1.06462.5000 Merck	> =97 %
KOH	1.05033.1000 Merck	> =85 %
KNO <sub>3</sub>	1.05063.5000 Merck	> =99,0 %
KClO <sub>3</sub>	1.04944.0500 Merck	> =99,0 %
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1.03965.5000 Merck	99,5-102,0 %
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	24252.296 BDH Prolabo	22,3 % Fe(III)
CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1.02556.0250 Merck	> =99 %
NiSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1.06727.0250 Merck	> =99 %
MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	25303.233 BDH Prolabo	100,10 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.00716.1000 Merck	> =25,0 %
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	1.03883.1000 Merck	99-101,0 %

### 10.2 Ergänzende Angaben zur Partikelsynthese

Tab. 10-2: Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Synthese mit Nitrat als Oxidationsmittel.

Anlagenparameter				Einwaage Eduktlösung 1			Einwaage Eduktlösung 2					Messergebnisse		
$T_{\text{Reaktor}} / ^\circ\text{C}$	$V_{\text{Reaktor}} / \text{cm}^3$	$\dot{m}_{\text{Eduktlösg 1}} / \text{g min}^{-1}$	$\dot{m}_{\text{Eduktlösg 2}} / \text{g min}^{-1}$	$m(\text{NaOH}) / \text{g}$	$m(\text{KNO}_3) / \text{g}$	$m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	$m(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	$m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	$m(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 25 \% g g}^{-1}) / \text{g}$	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$c(\text{Fe(II)}) / \text{mol kg}^{-1}$	$c(\text{Fe(III)}) / \text{mol kg}^{-1}$
80	106	10	10	59,05	45,96	1495,03	140,26	0,00	3,45	1456,37	1,88	21,1	0,000	0,003
80	106	19	19	59,03	41,79	1499,73	140,29	5,57	0,00	1465,32	1,88	34,0	0,011	0,040
80	20	10	10	59,25	45,98	1494,97	140,28	0,00	3,45	1456,33	1,88	39,5	0,005	0,039
80	20	19	19	59,19	46,04	1495,01	140,28	0,00	3,45	1456,29	1,90	79,3	0,090	0,016
70	106	10	10	59,05	45,96	1495,03	140,26	0,00	3,45	1456,37	1,88	33,6	0,000	0,006
70	106	19	19	59,03	41,79	1499,73	140,29	5,57	0,00	1465,32	1,88	56,4	0,075	0,018
70	20	10	10	59,25	45,98	1494,97	140,28	0,00	3,45	1456,33	1,88	63,9	0,087	0,037
70	20	19	19	59,19	46,04	1495,01	140,28	0,00	3,45	1456,29	1,90	100,2	0,121	0,009
60	106	10	10	59,05	45,96	1495,03	140,26	0,00	3,45	1456,37	1,88	39,5	0,043	0,016
60	20	10	10	59,25	45,98	1494,97	140,28	0,00	3,45	1456,33	1,88	49,0	0,107	0,007
50	106	10	10	59,05	45,96	1495,03	140,26	0,00	3,45	1456,37	1,88	70,0	0,094	0,004
50	20	10	10	59,25	45,98	1494,97	140,28	0,00	3,45	1456,33	1,88	61,3	0,107	0,008

**Tab. 10-3:** Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Synthese mit Chlorat als Oxidationsmittel.

Anlagenparameter				Einwaage Eduktlösung 1			Einwaage Eduktlösung 2					Messergebnisse		
$T_{\text{Reaktor}} / ^\circ\text{C}$	$V_{\text{Reaktor}} / \text{cm}^3$	$\dot{m}$ Eduktlsg 1 / $\text{g min}^{-1}$	$\dot{m}$ Eduktlsg 2 / $\text{g min}^{-1}$	$m$ (NaOH) / g	$m$ (KClO <sub>3</sub> ) / g	$m$ (H <sub>2</sub> O) / g	$m$ (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O) / g	$m$ (Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O) / g	$m$ (Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O) / g	$m$ (H <sub>2</sub> O) / g	$m$ (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 25 % $\text{g g}^{-1}$ ) / g	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$c$ (Fe(II)) / $\text{mol kg}^{-1}$	$c$ (Fe(III)) / $\text{mol kg}^{-1}$
50	106	10	10	59,05	25,33	1515,63	140,26	0,00	3,44	1454,25	1,88	69,2	0,022	0,001
50	20	10	10	60,00	25,33	1515,64	140,30	0,00	3,45	1454,47	1,88	92,1	0,079	0,006
60	106	10	10	59,05	25,33	1515,63	140,26	0,00	3,44	1454,25	1,88	64,5	0,006	0,002
60	20	10	10	60,00	25,33	1515,64	140,30	0,00	3,45	1454,47	1,90	71,0	0,046	0,005
70	106	10	10	59,05	25,33	1515,63	140,26	0,00	3,44	1454,25	1,88	68,7	0,005	0,000
70	20	10	10	60,00	25,33	1515,64	140,30	0,00	3,45	1454,47	1,88	65,0	0,013	0,002
80	106	10	10	59,05	25,33	1515,63	140,26	0,00	3,44	1454,25	1,88	70,2	0,004	0,000
80	20	10	10	60,00	25,33	1515,64	140,30	0,00	3,45	1454,47	1,90	69,0	0,012	0,003

**Tab. 10-4:** Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Synthese mit Nitrat als Oxidationsmittel.

Anlagenparameter				Einwaage Eduktlösung 1			Einwaage Eduktlösung 2					Messergebnisse		
$T_{\text{Reaktor}} / ^\circ\text{C}$	$V_{\text{Reaktor}} / \text{cm}^3$	$\dot{m}$ Eduktlsg 1 / $\text{g min}^{-1}$	$\dot{m}$ Eduktlsg 2 / $\text{g min}^{-1}$	$m$ (KOH) / g	$m$ (KNO <sub>3</sub> ) / g	$m$ (H <sub>2</sub> O) / g	$m$ (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O) / g	$m$ (Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O) / g	$m$ (Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O) / g	$m$ (H <sub>2</sub> O) / g	$m$ (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 25 % $\text{g g}^{-1}$ ) / g	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$c$ (Fe(II)) / $\text{mol kg}^{-1}$	$c$ (Fe(III)) / $\text{mol kg}^{-1}$
65	106	10	10	82,8	16,77	1533,74	140,26	0,00	3,45	1454,46	1,87	37,9	0,051	0,004
65	106	10	10	41,84	8,00	1550,21	68,01	0,00	3,63	1526,52	1,88	41,4	0,006	0,013
65	106	10	10	84,99	14,81	1500,23	129,52	0,00	13,15	1456,86	1,89	50,7	0,015	0,009
65	106	10	10	44,02	6,03	1549,98	57,24	0,00	13,33	1527,57	1,89	66,9	0,001	0,004

**Tab. 10-5:** Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der  $MnFe_2O_4$ -Synthese mit Nitrat als Oxidationsmittel.

Anlagenparameter				Einwaage Eduktlösung 1			Einwaage Eduktlösung 2					Messergebnisse			
$T_{\text{Reaktor}} / ^\circ\text{C}$	$V_{\text{Reaktor}} / \text{cm}^3$	$\dot{m}$ Eduktlg 1 / $\text{g min}^{-1}$	$\dot{m}$ Eduktlg 2 / $\text{g min}^{-1}$	$m$ (KOH) / g	$m$ ( $\text{KNO}_3$ ) / g	$m$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) / g	$m$ ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) / g	$m$ ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) / g	$m$ ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) / g	$m$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) / g	$m$ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 25 % $\text{g g}^{-1}$ ) / g	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$c$ (Fe(II)) / $\text{mol kg}^{-1}$	$c$ (Fe(III)) $\text{mol kg}^{-1}$	$c$ (Mn(II)) / $\text{mol kg}^{-1}$
50	106	10	10	82,90	16,76	1500,44	92,23	29,24	3,46	1473,25	1,89	142,4	0,084	0,008	0,051
60	106	10	10	82,90	16,76	1500,44	92,23	29,24	3,46	1473,25	1,89	97,2	0,081	0,008	0,049
70	106	10	10	82,90	16,76	1500,44	92,23	29,24	3,46	1473,25	1,89	46,6	0,066	0,008	0,046
80	106	10	10	82,90	16,76	1500,44	92,23	29,24	3,46	1473,25	1,89	28,4	0,051	0,012	0,043

**Tab. 10-6:** Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der  $MnFe_2O_4$ -Synthese mit Chlorat als Oxidationsmittel.

Anlagenparameter				Einwaage Eduktlösung 1			Einwaage Eduktlösung 2					Messergebnisse			
$T_{\text{Reaktor}} / ^\circ\text{C}$	$V_{\text{Reaktor}} / \text{cm}^3$	$\dot{m}$ Eduktlg 1 / $\text{g min}^{-1}$	$\dot{m}$ Eduktlg 2 / $\text{g min}^{-1}$	$m$ (KOH) / g	$m$ ( $\text{KClO}_3$ ) / g	$m$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) / g	$m$ ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) / g	$m$ ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) / g	$m$ ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) / g	$m$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) / g	$m$ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 25 % $\text{g g}^{-1}$ ) / g	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$c$ (Fe(II)) / $\text{mol kg}^{-1}$	$c$ (Fe(III)) $\text{mol kg}^{-1}$	$c$ (Mn(II)) / $\text{mol kg}^{-1}$
50	106	10	10	82,82	20,32	1496,83	92,22	29,19	3,45	1473,30	1,88	66,6	0,040	0,005	0,035
60	106	10	10	82,82	20,32	1496,83	92,22	29,19	3,45	1473,30	1,88	58,8	0,019	0,003	0,024
70	106	10	10	82,82	20,32	1496,83	92,22	29,19	3,45	1473,30	1,88	60,0	0,012	0,002	0,023
80	106	10	10	82,82	20,32	1496,83	92,22	29,19	3,45	1473,30	1,88	59,3	0,009	0,002	0,019

**Tab. 10-7:** Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Synthese mit Nitrat als Oxidationsmittel.

Anlagenparameter				Einwaage Eduktlösung 1			Einwaage Eduktlösung 2					Messergebnisse			
$T_{\text{Reaktor}} / ^\circ\text{C}$	$V_{\text{Reaktor}} / \text{cm}^3$	$\dot{m}$ Eduktlg 1 / $\text{g min}^{-1}$	$\dot{m}$ Eduktlg 2 / $\text{g min}^{-1}$	$m$ (KOH) / g	$m$ ( $\text{KNO}_3$ ) / g	$m$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) / g	$m$ ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) / g	$m$ ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) / g	$m$ ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) / g	$m$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) / g	$m$ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 25 % $\text{g g}^{-1}$ ) / g	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$c$ (Fe(II)) / $\text{mol kg}^{-1}$	$c$ (Fe(III)) $\text{mol kg}^{-1}$	$c$ (Co(II)) / $\text{mol kg}^{-1}$
50	106	10	10	82,84	33,55	1483,71	92,22	48,53	3,45	1453,86	1,88	124,9	0,087	0,005	0,044
60	106	10	10	82,84	33,55	1483,71	92,22	48,53	3,45	1453,86	1,88	75,7	0,082	0,007	0,043
70	106	10	10	82,84	33,55	1483,71	92,22	48,53	3,45	1453,86	1,88	63,5	0,080	0,009	0,043
80	106	10	10	82,84	33,55	1483,71	92,22	48,53	3,45	1453,86	1,88	33,3	0,051	0,016	0,035

**Tab. 10-8:** Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Synthese mit Nitrat als Oxidationsmittel.

Anlagenparameter				Einwaage Eduktlösung 1			Einwaage Eduktlösung 2					Messergebnisse			
$T_{\text{Reaktor}} / ^\circ\text{C}$	$V_{\text{Reaktor}} / \text{cm}^3$	$\dot{m}$ Eduktlsg 1 / g min <sup>-1</sup>	$\dot{m}$ Eduktlsg 2 / g min <sup>-1</sup>	$m$ (KOH) / g	$m$ (KNO <sub>3</sub> ) / g	$m$ (H <sub>2</sub> O) / g	$m$ (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O) / g	$m$ (NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O) / g	$m$ (Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O) / g	$m$ (H <sub>2</sub> O) / g	$m$ (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 25 % g g <sup>-1</sup> ) / g	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$c$ ( Fe(II) ) / mol kg <sup>-1</sup>	$c$ ( Fe(III) ) / mol kg <sup>-1</sup>	$c$ ( Ni(II) ) / mol kg <sup>-1</sup>
50	106	10	10	41,42	8,38	1550,23	46,11	22,7	1,72	1527,62	1,89	226,5	0,035	0,006	0,018
60	106	10	10	41,42	8,38	1550,23	46,11	22,7	1,72	1527,62	1,89	245,5	0,038	0,005	0,018
70	106	10	10	41,42	8,38	1550,23	46,11	22,7	1,72	1527,62	1,89	-	0,042	0,005	0,018
80	106	10	10	41,42	8,38	1550,23	46,11	22,7	1,72	1527,62	1,89	199,8	0,031	0,006	0,016

---

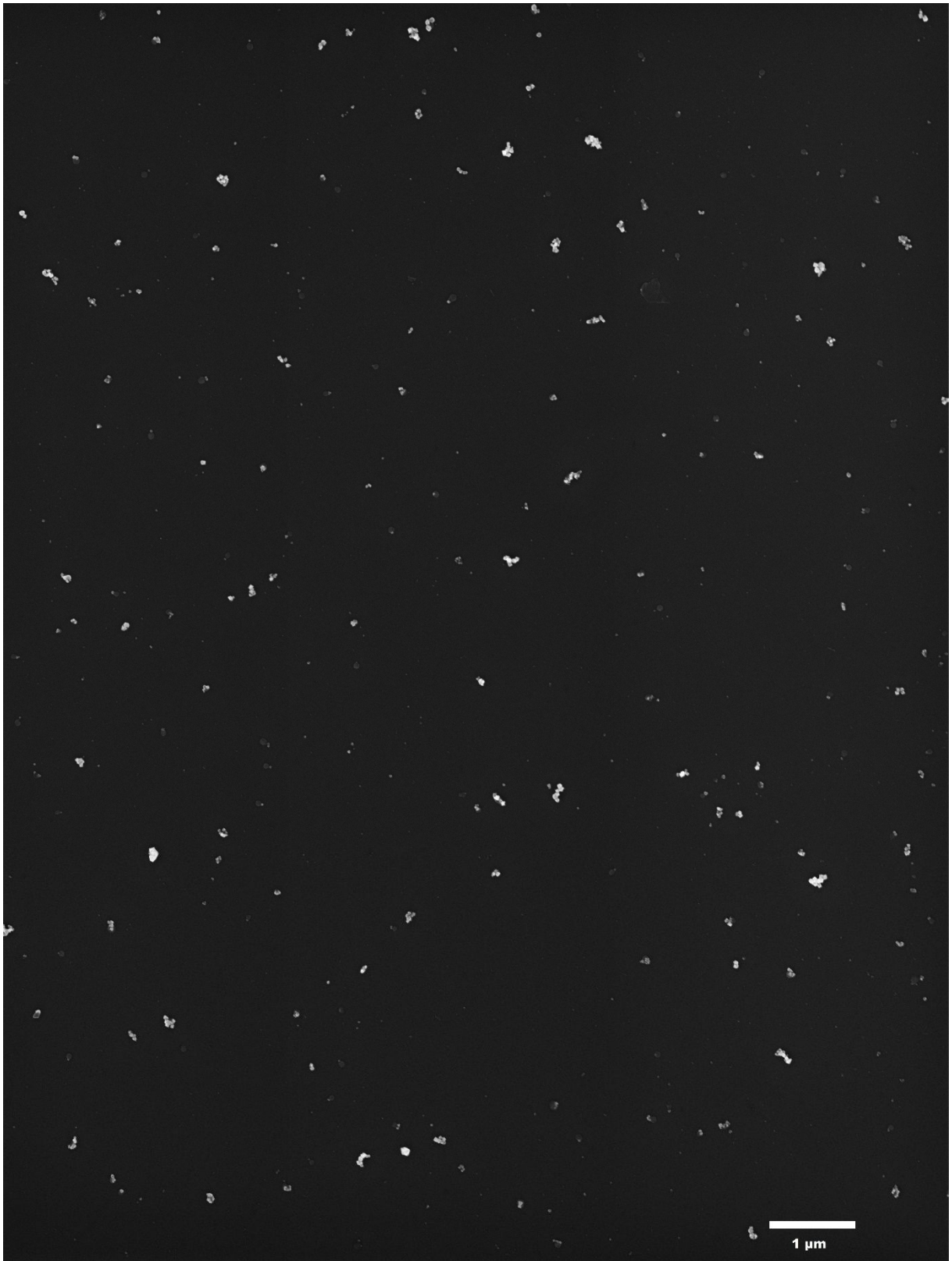
### 10.3 Ergänzende Abbildungen zur Partikelgrößenverteilung



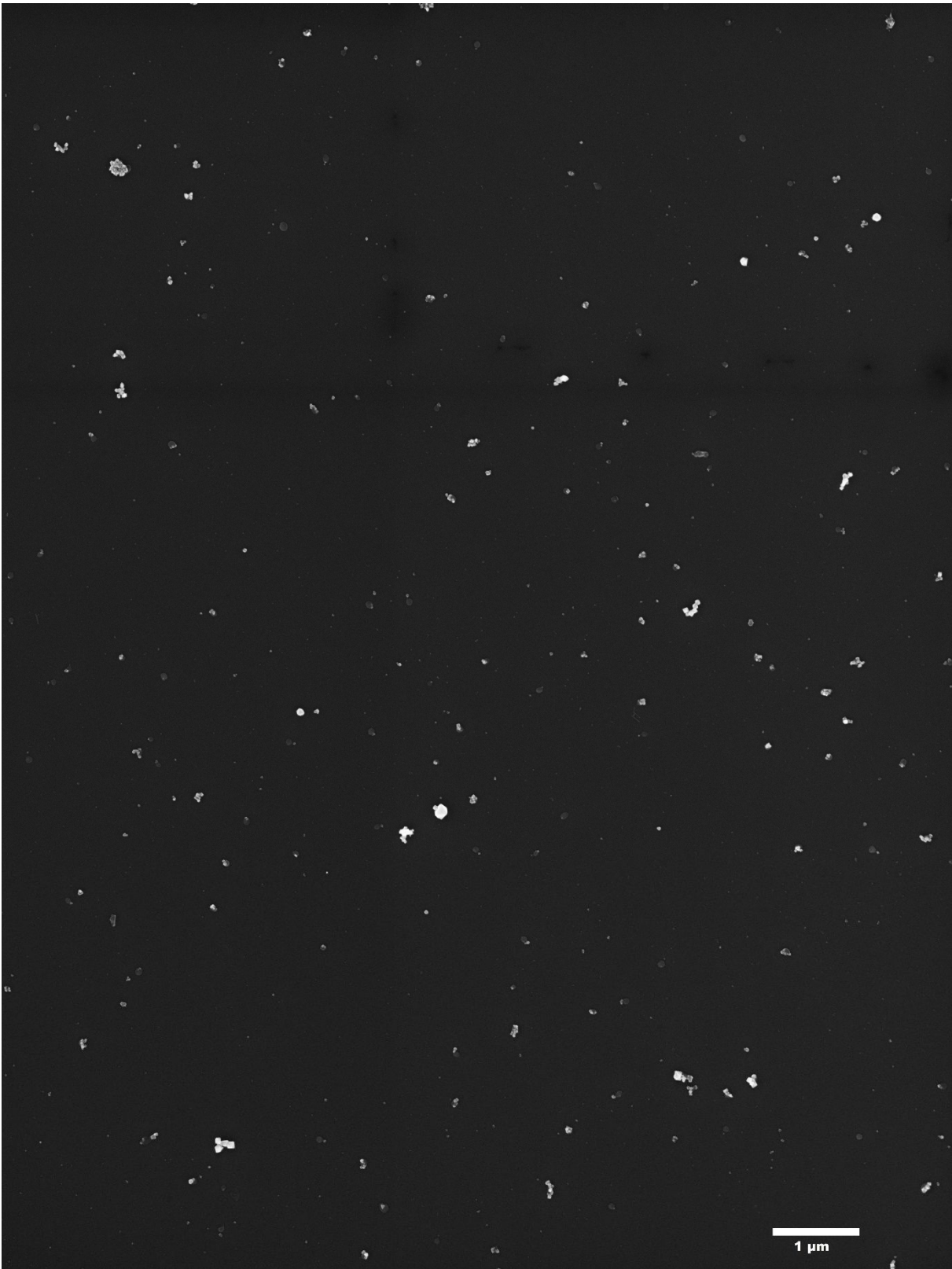
**Abb. 10-1:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 1 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 70 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Nitrat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



**Abb. 10-2:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 2 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 70 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Nitrat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.

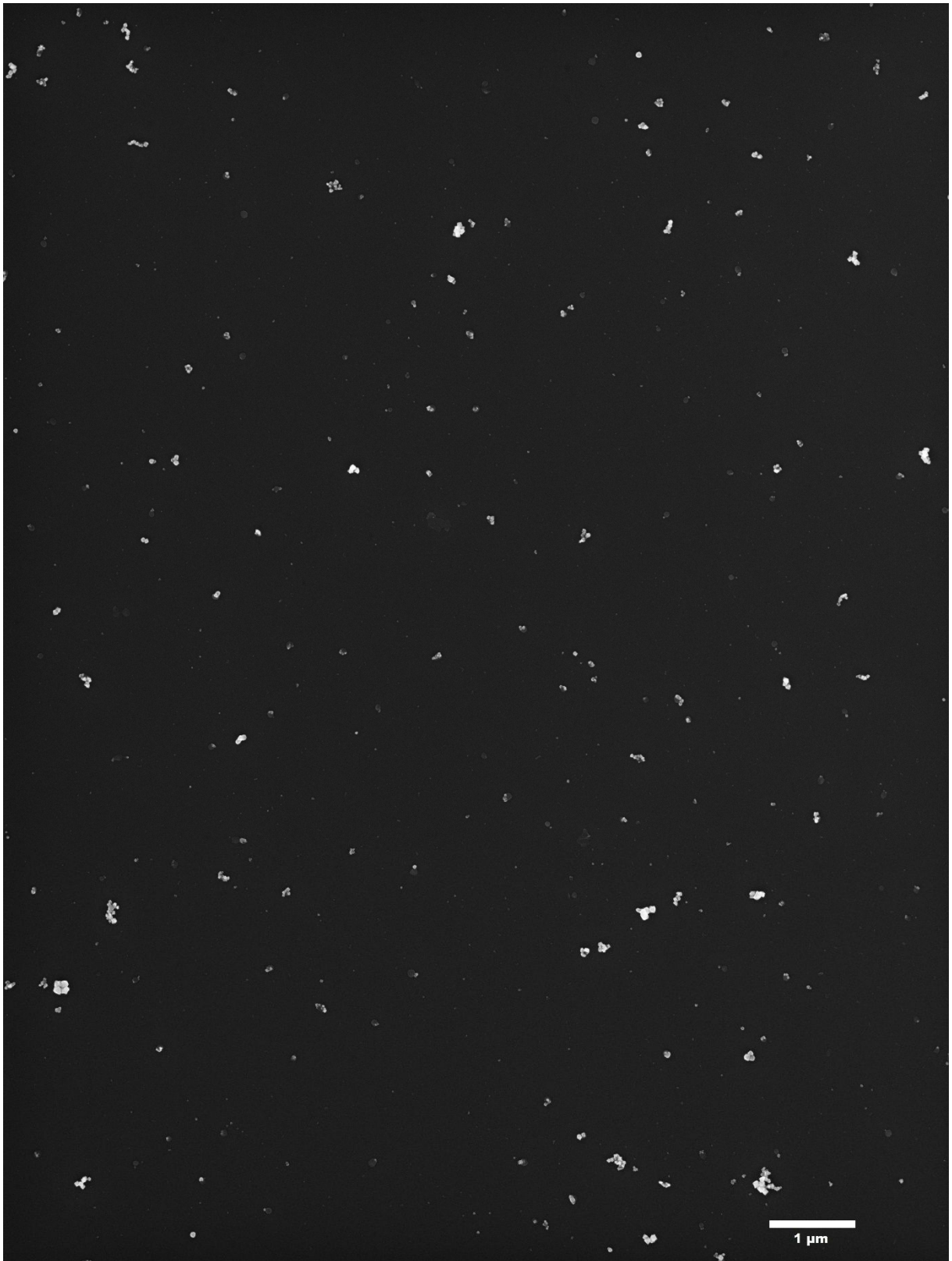


**Abb. 10-3:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 3 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 70 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Nitrat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



**Abb. 10-4:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 4 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 70 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Nitrat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.

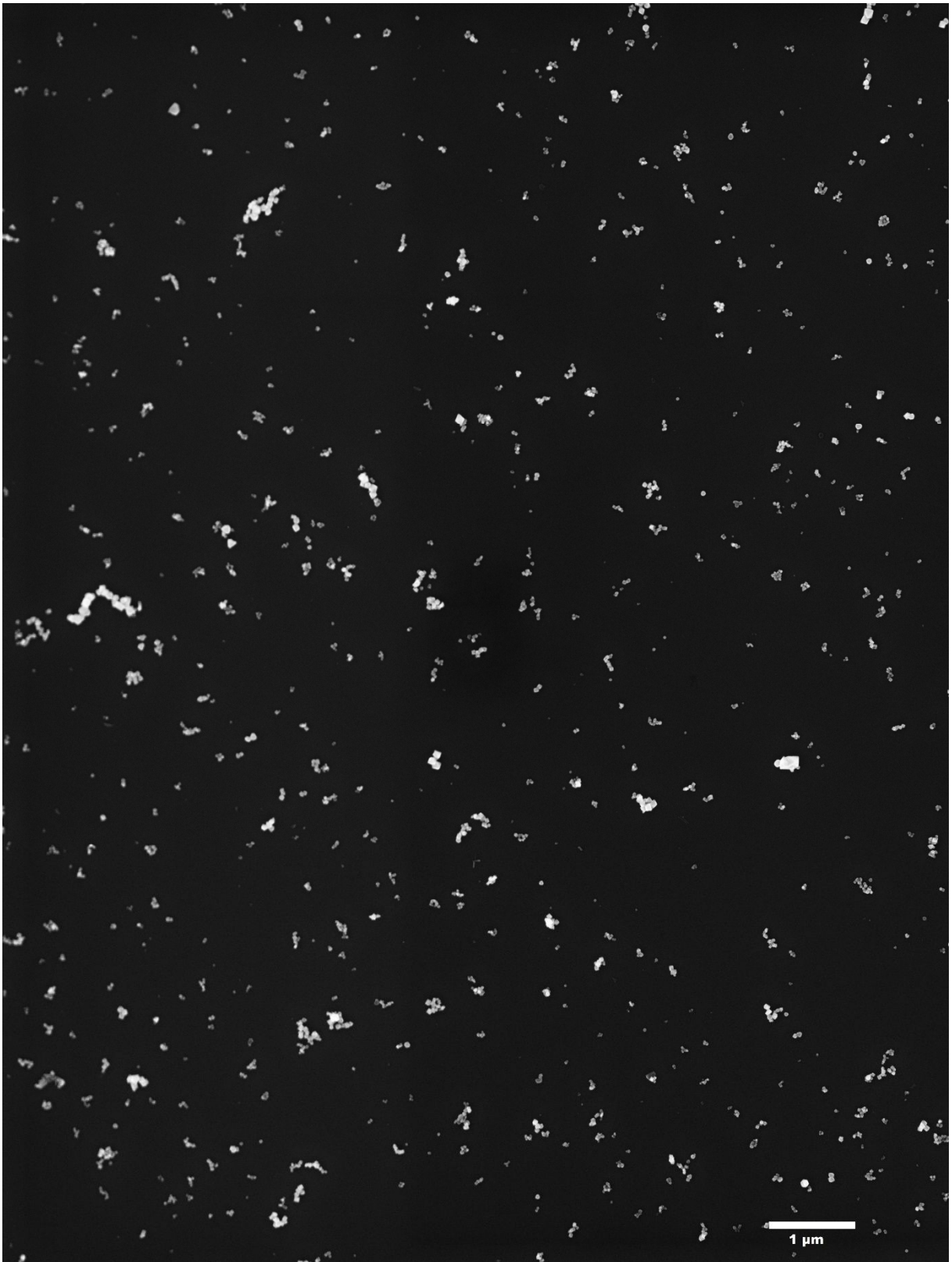




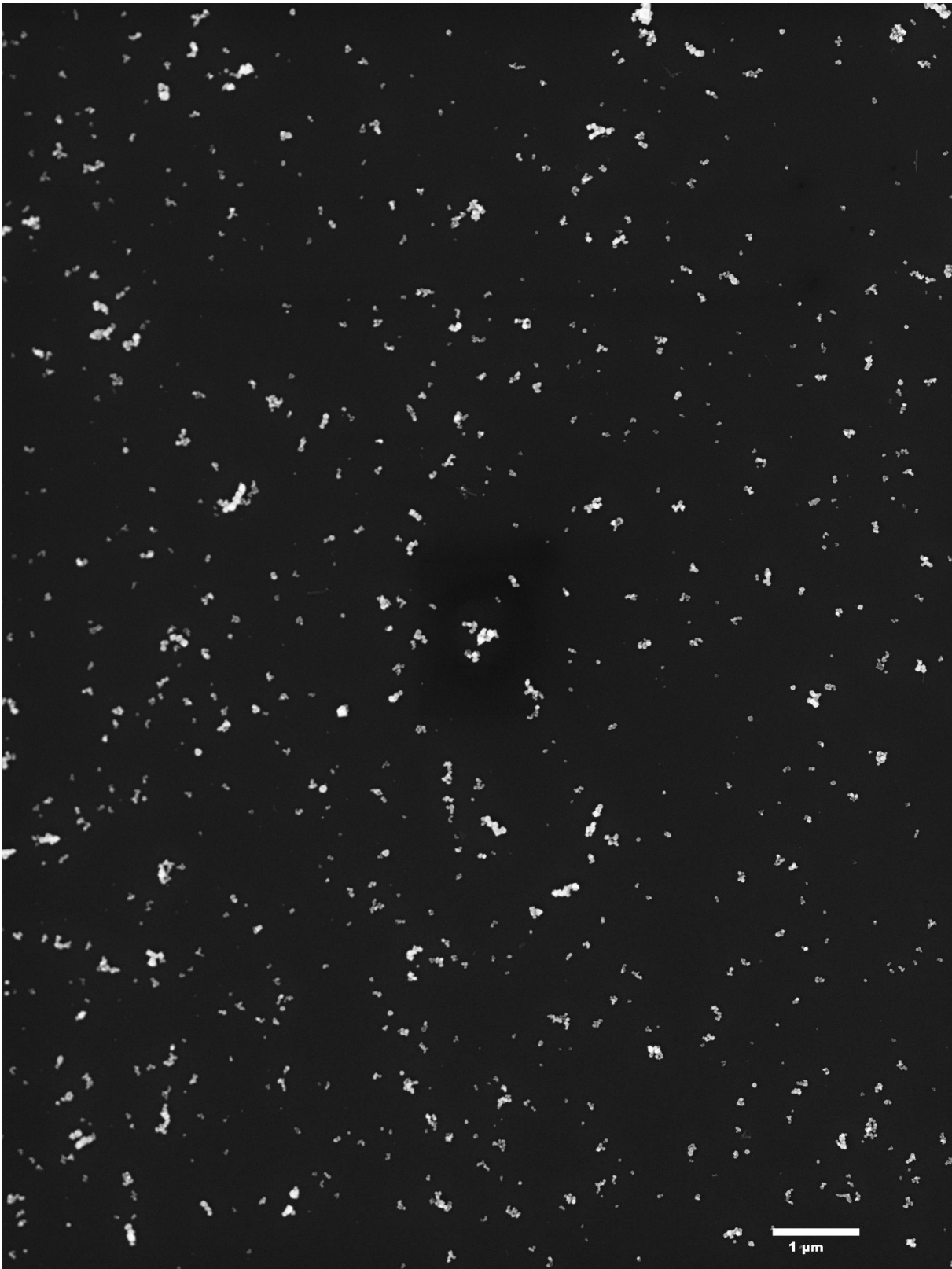
**Abb. 10-5:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 5 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 70 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Nitrat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



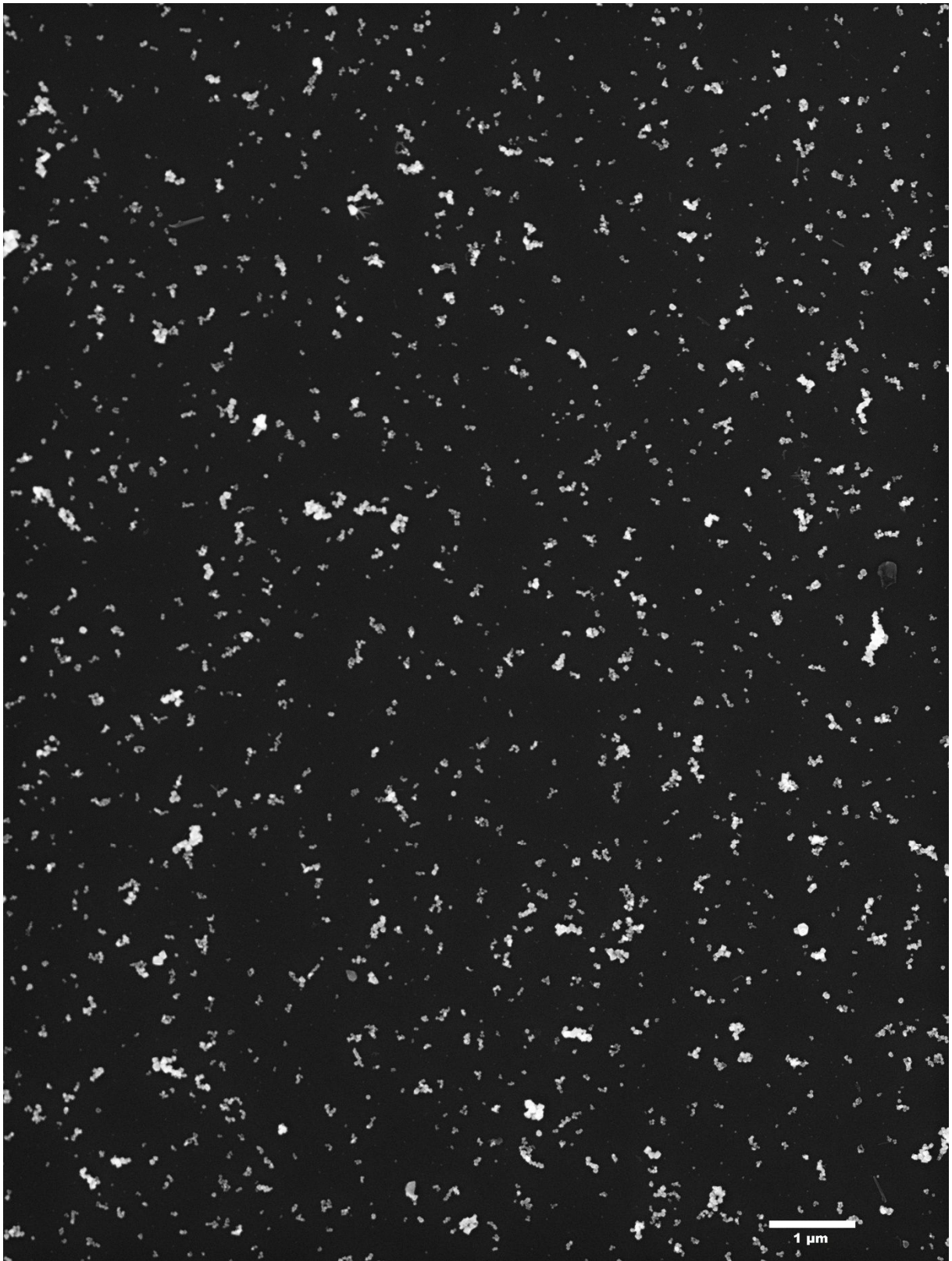
**Abb. 10-6:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 1 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 80 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Nitrat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



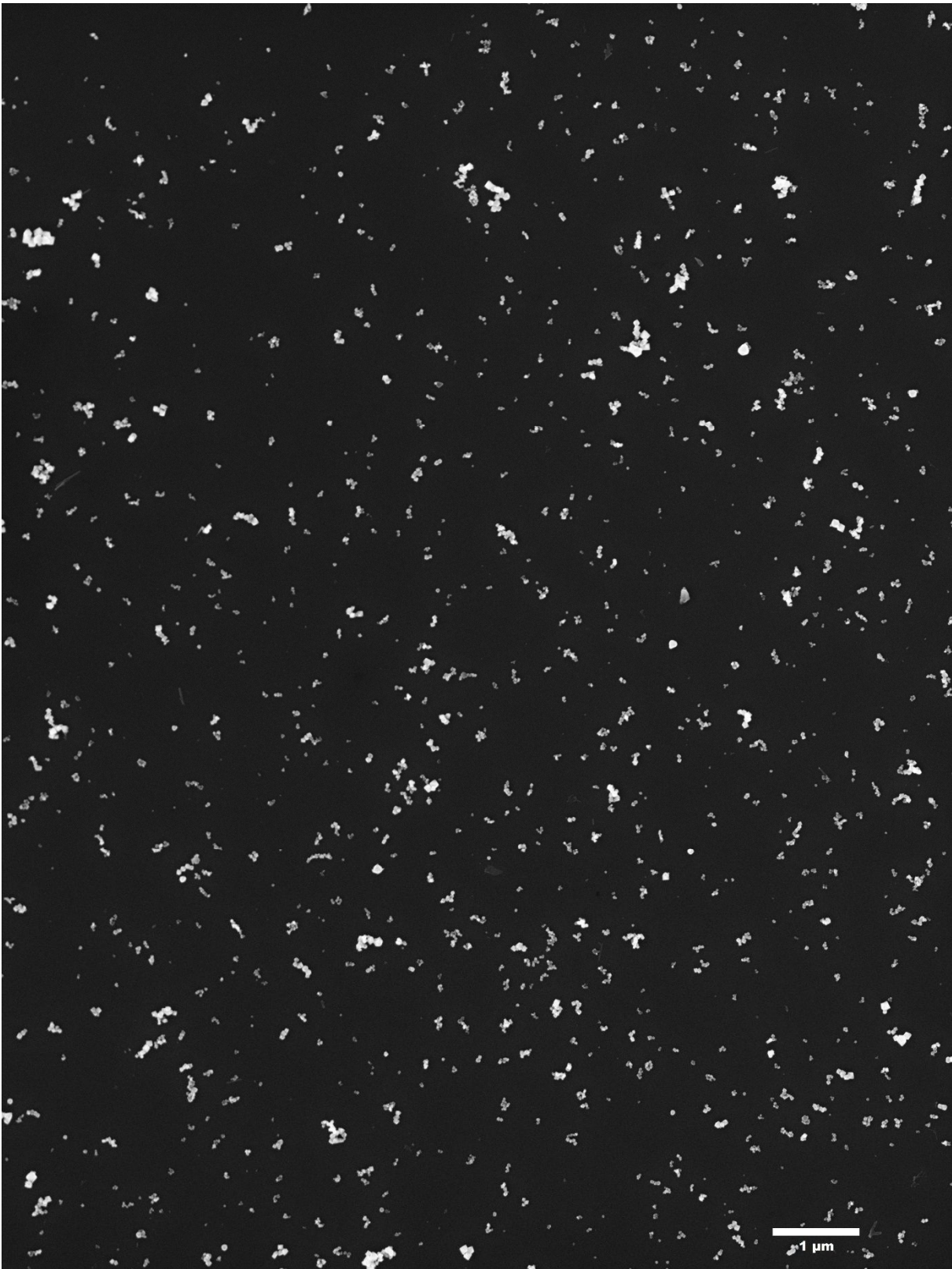
**Abb. 10-7:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 2 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 80 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Nitrat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



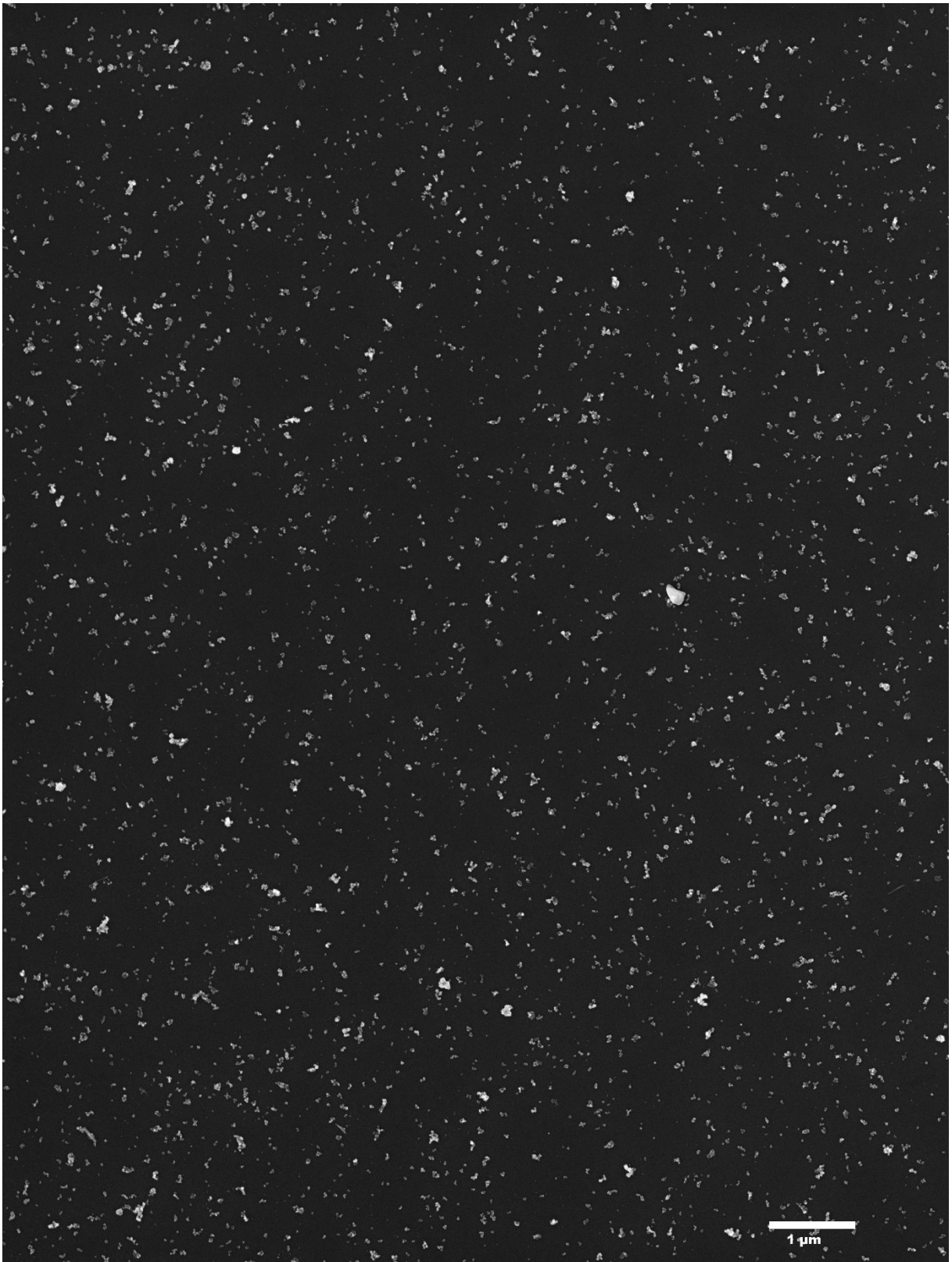
**Abb. 10-8:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 3 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 80 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Nitrat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



**Abb. 10-9:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 4 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 80 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Nitrat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



**Abb. 10-10:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 5 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 80 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Nitrat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.

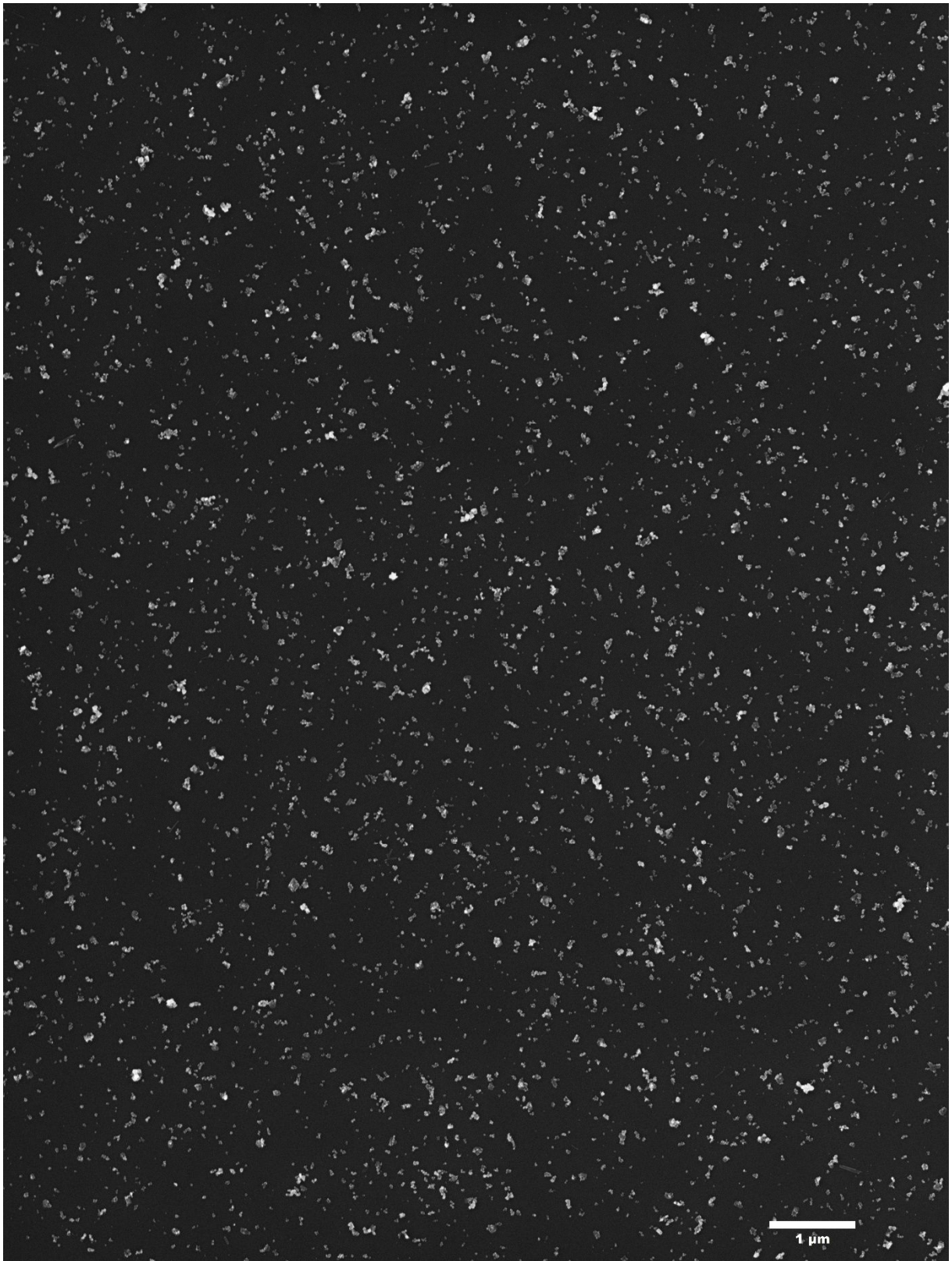


**Abb. 10-11:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 1 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 70 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Chlorat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



**Abb. 10-12:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 2 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 70 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Chlorat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.

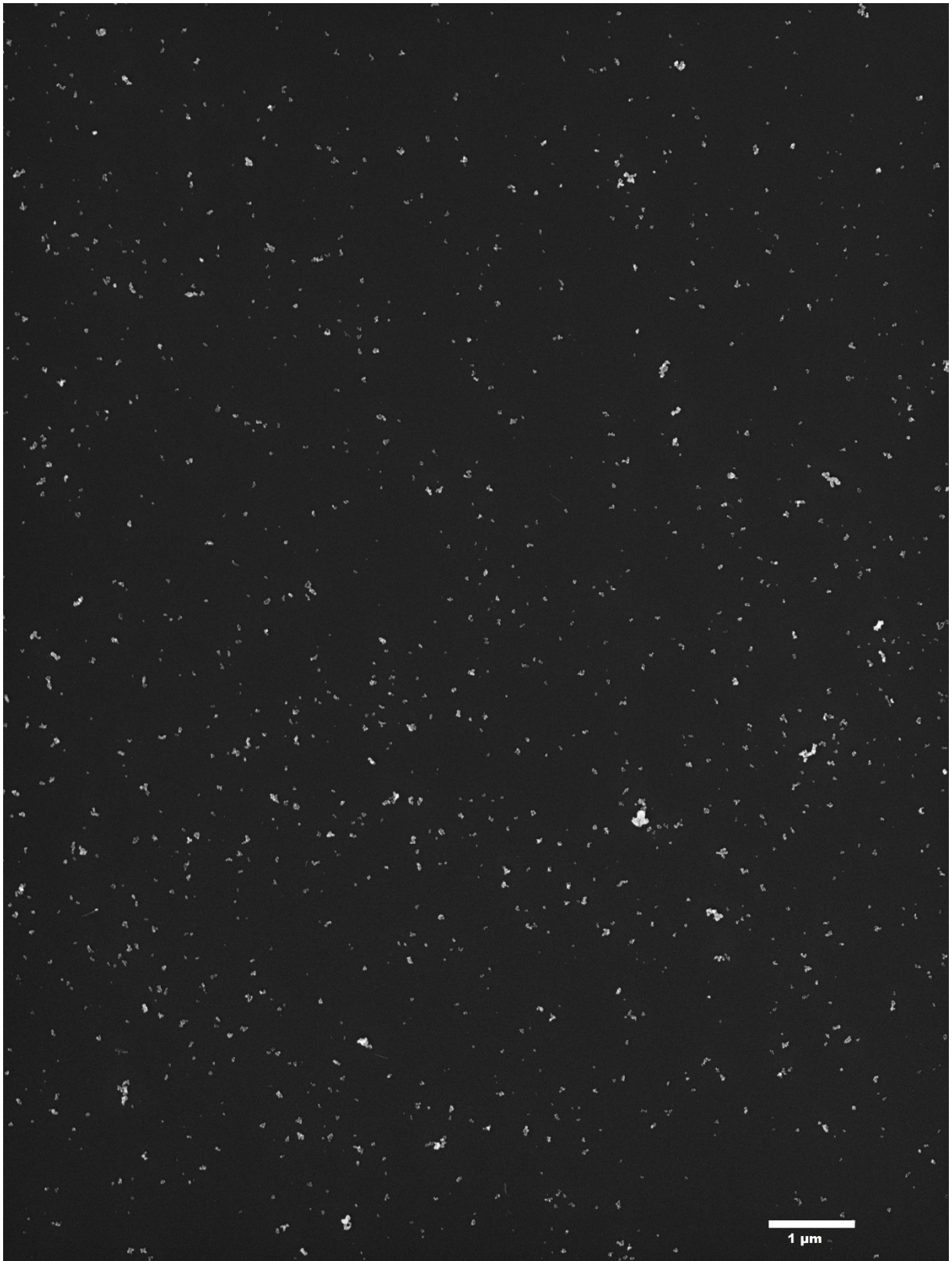




**Abb. 10-13:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 3 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 70 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Chlorat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



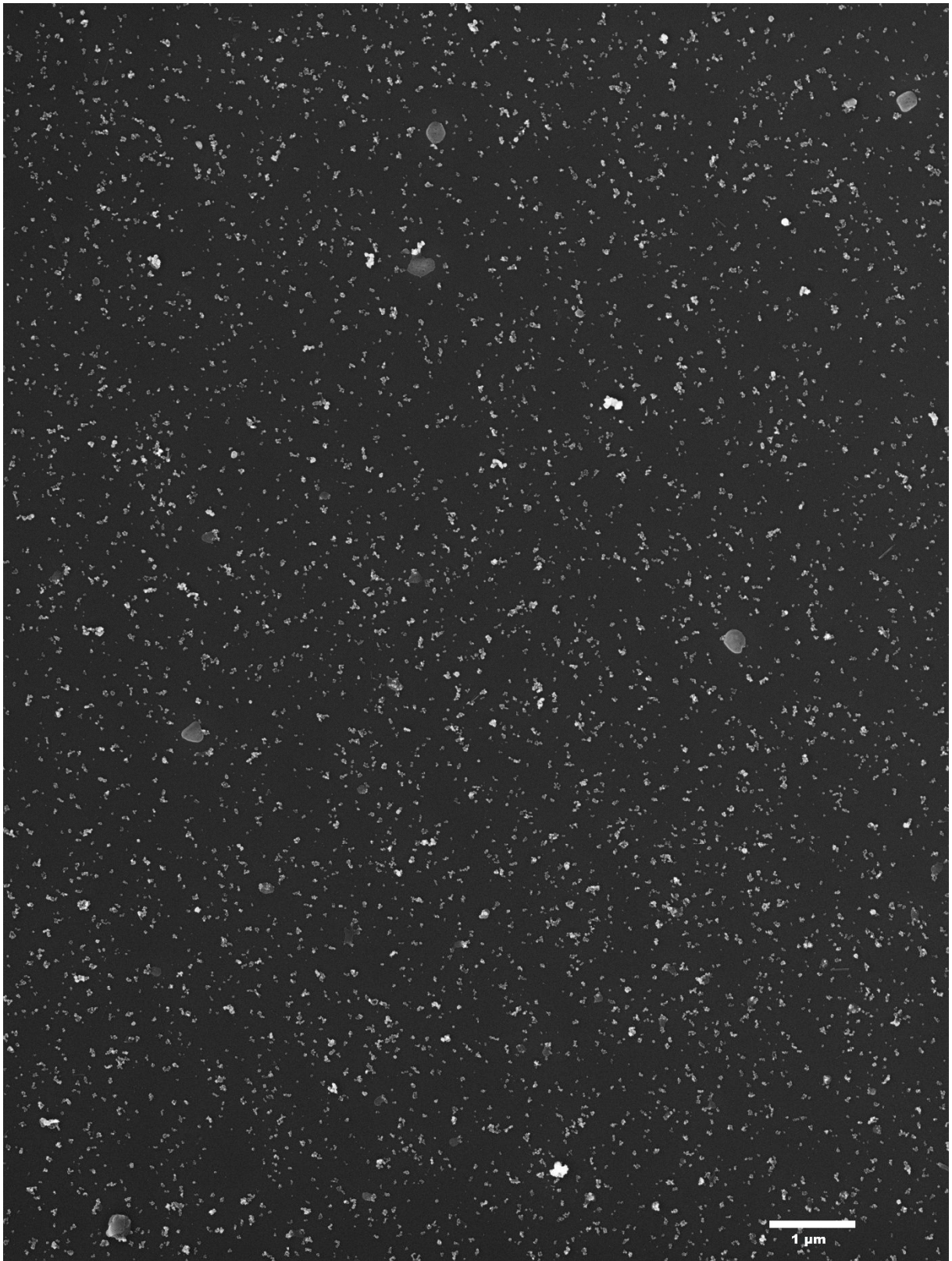
**Abb. 10-14:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 4 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 70 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Chlorat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



**Abb. 10-15:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 5 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 70 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Chlorat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



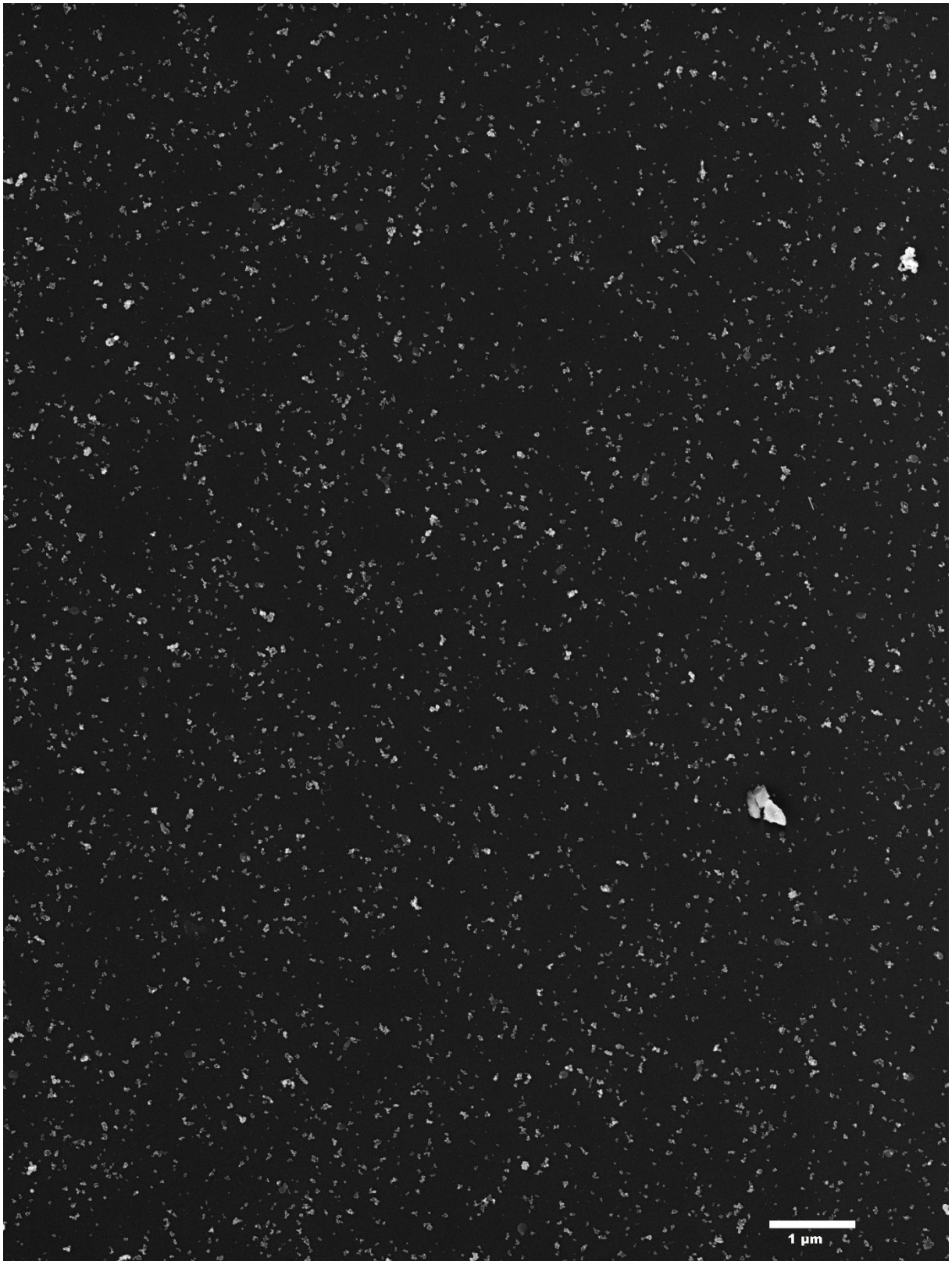
**Abb. 10-16:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 1 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 80 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Chlorat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



**Abb. 10-17:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 2 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 80 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Chlorat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



**Abb. 10-18:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 3 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 80 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Chlorat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



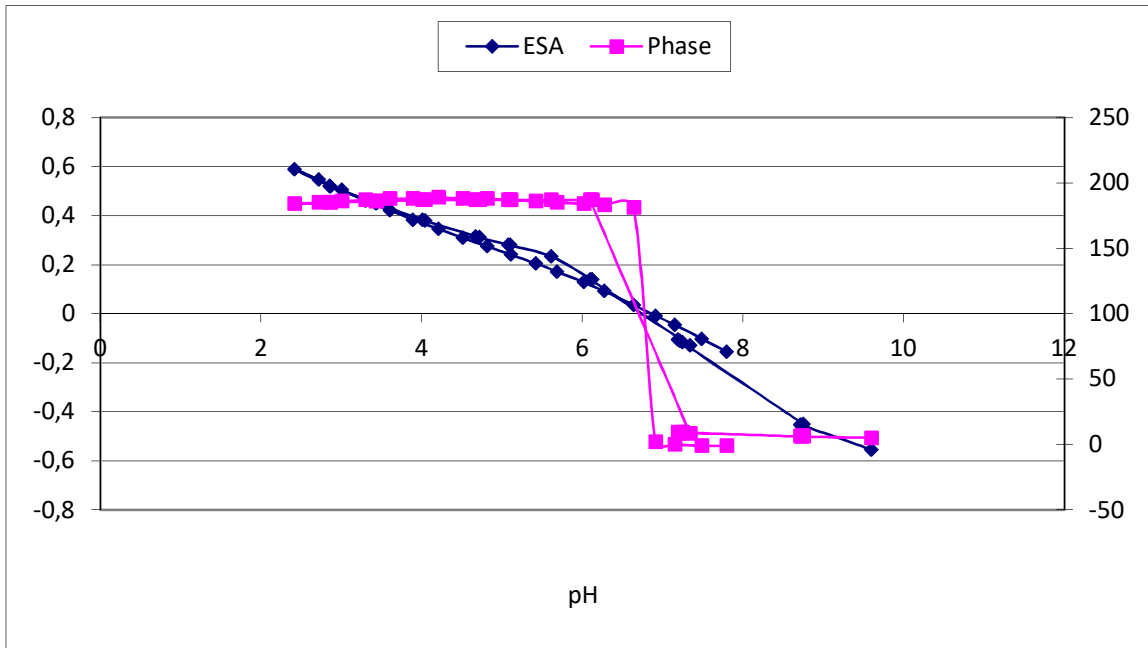
**Abb. 10-19:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 4 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 80 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Chlorat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



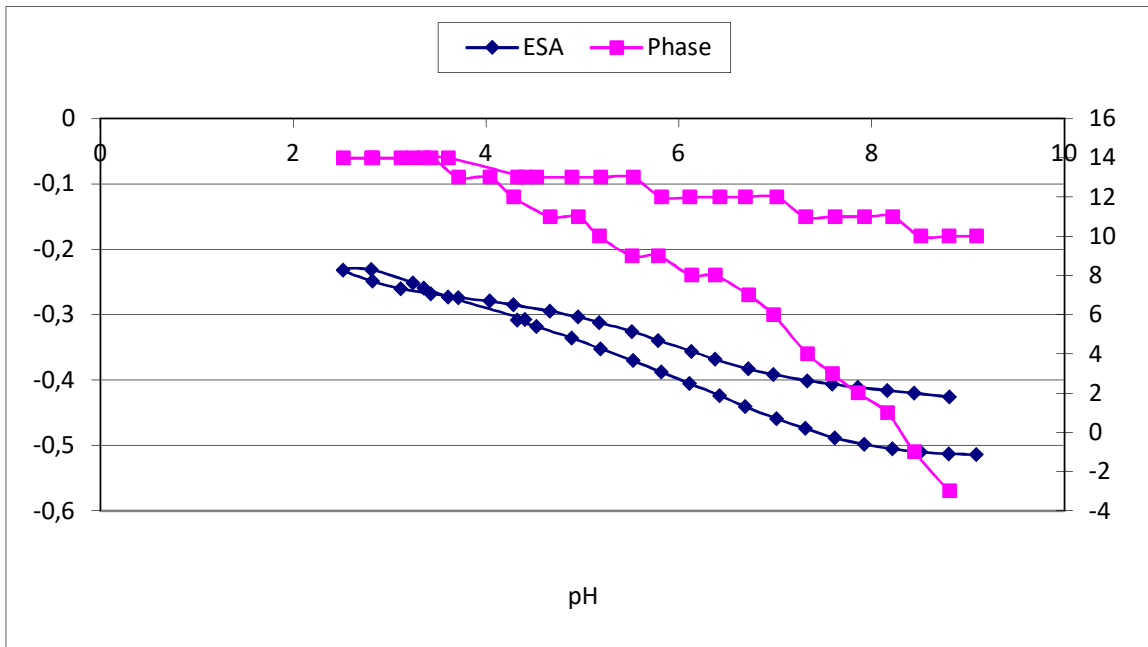
**Abb. 10-20:** Hochaufgelöste REM-Aufnahme Nr. 5 zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Magnetit synthetisiert bei 80 °C und 5,3 min Verweilzeit, Oxidationsmittel Chlorat. Aufnahmeparameter: 7500-fache Vergrößerung, InLens Detektor, 5kV Beschleunigungsspannung.



## 10.4 Ergänzende Abbildungen zu den ESA-Messungen



**Abb. 10-21:** Messprotokoll der Zetapotenzialmessung von Magnetitpartikeln bei einer Beschichtungsstärke von 1,0 mg SiO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>.



**Abb. 10-22:** Messprotokoll der Zetapotenzialmessung von Magnetitpartikeln bei einer Beschichtungsstärke von 3,0 mg SiO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>.

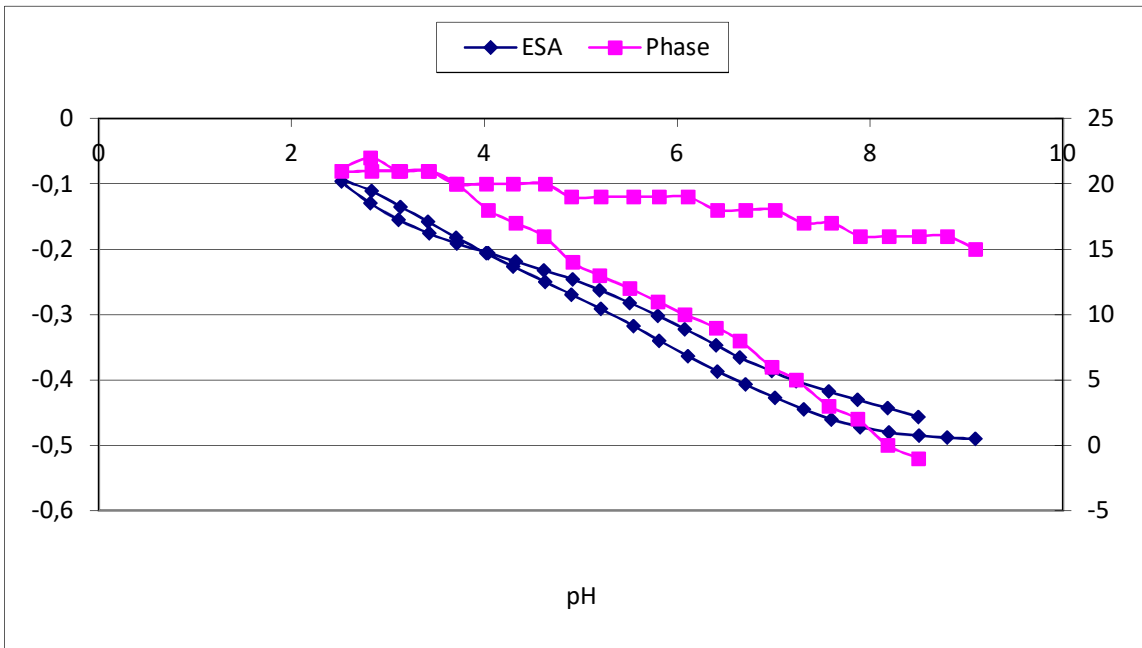


Abb. 10-23: Messprotokoll der Zetapotenzialmessung von Magnetitpartikeln bei einer Beschichtungsstärke von 2,5 mg SiO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>.

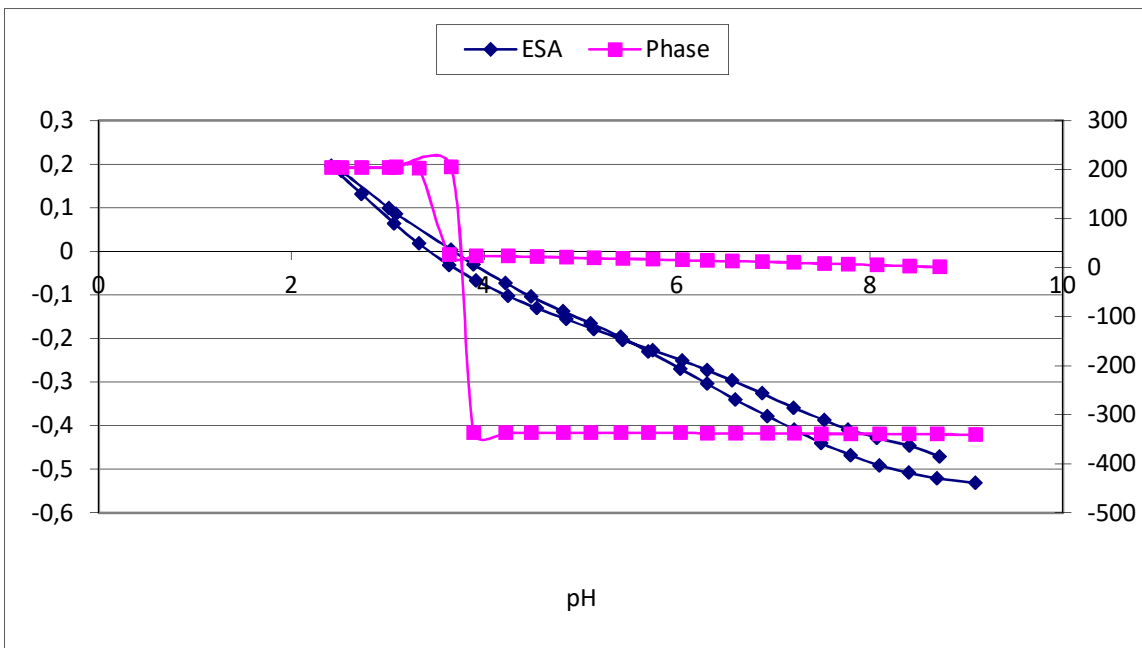
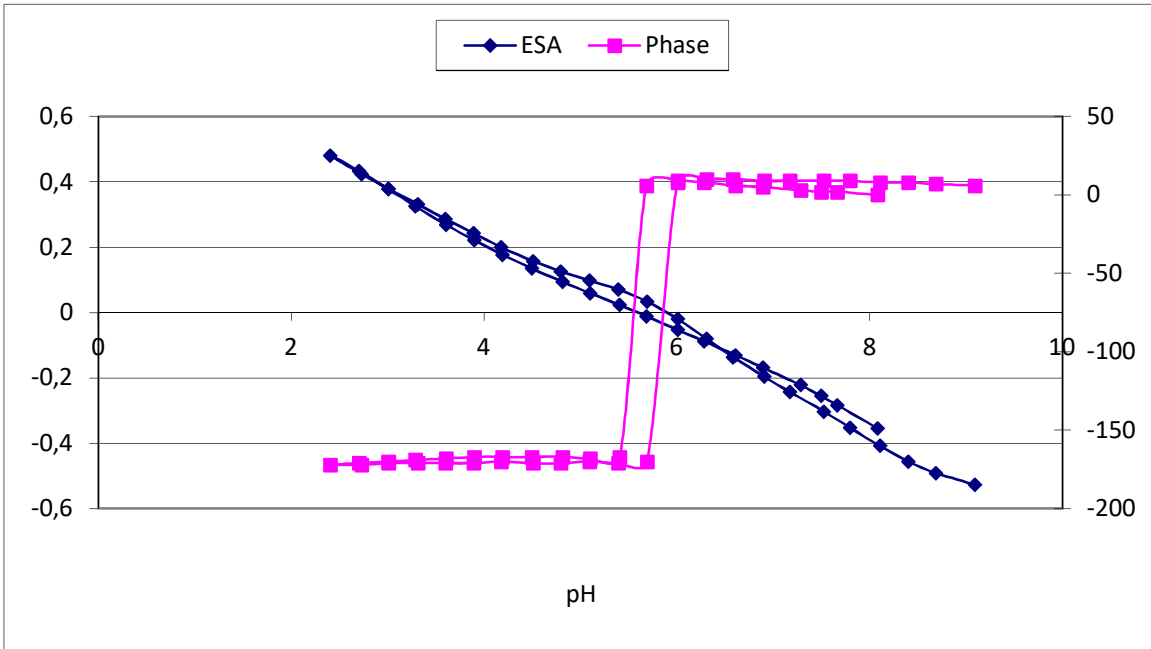
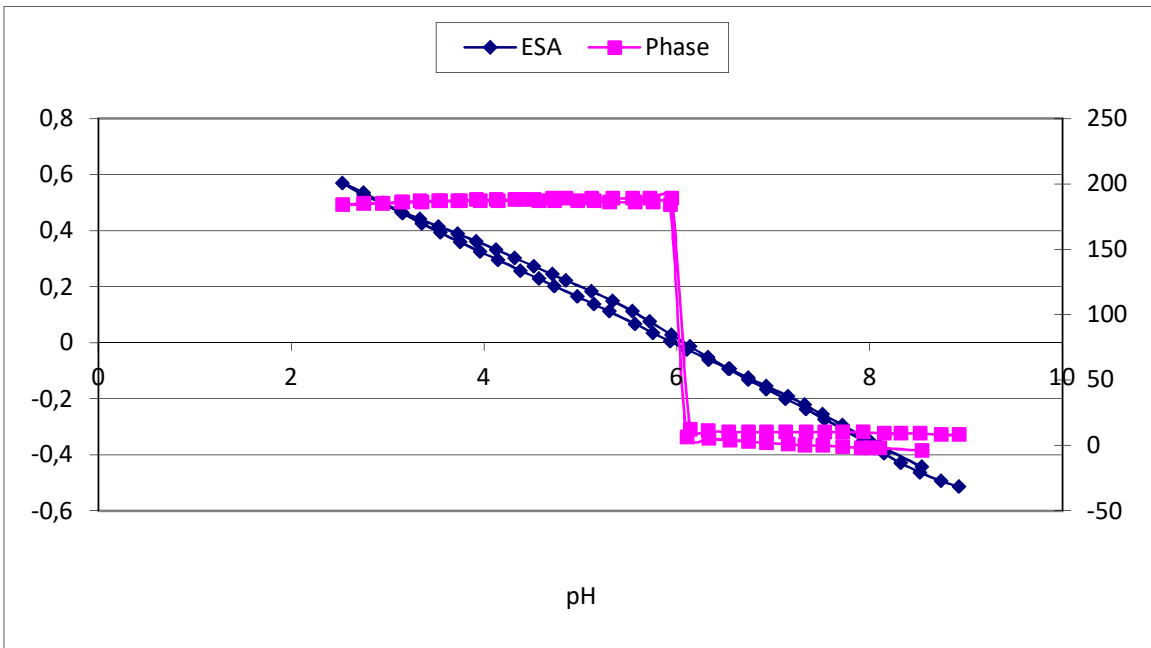


Abb. 10-24: Messprotokoll der Zetapotenzialmessung von Magnetitpartikeln bei einer Beschichtungsstärke von 2,0 mg SiO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>.



**Abb. 10-25:** Messprotokoll der Zetapotenzialmessung von Magnetitpartikeln bei einer Beschichtungsstärke von 1,5 mg SiO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>.



**Abb. 10-26:** Messprotokoll der Zetapotenzialmessung von Magnetitpartikeln bei einer Beschichtungsstärke von 1,0 mg SiO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>.

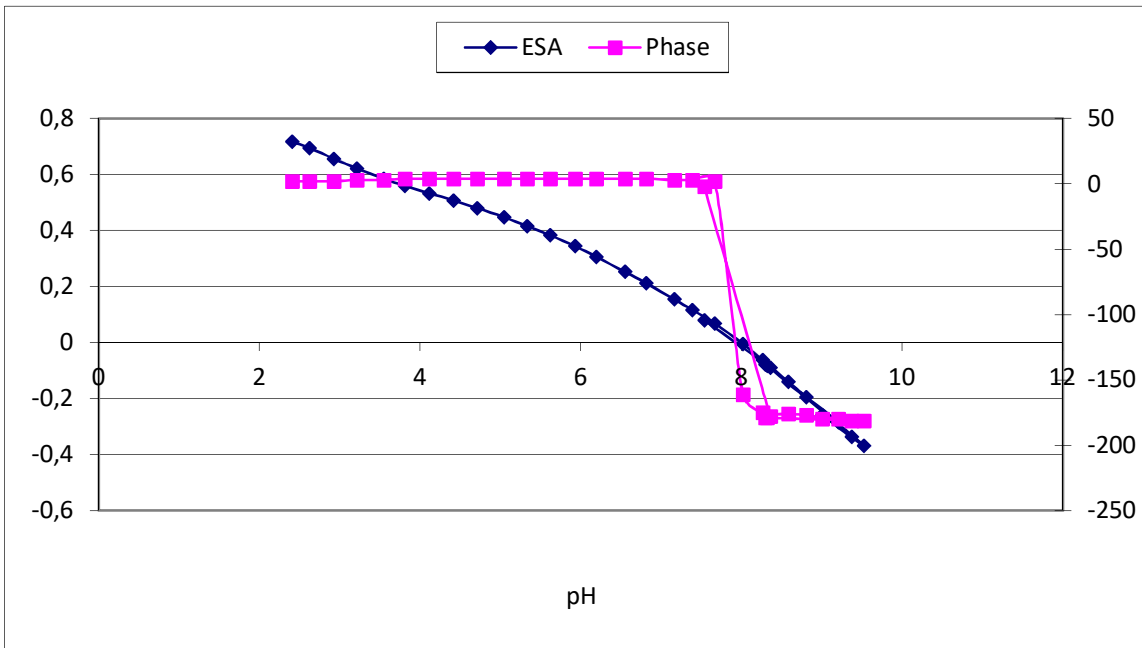


Abb. 10-27: Messprotokoll der Zetapotenzialmessung von Magnetitpartikeln bei einer Beschichtungsstärke von 0,5 mg SiO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>.

### 10.5 Ergänzende Abbildung zum DNA-Bindungstest

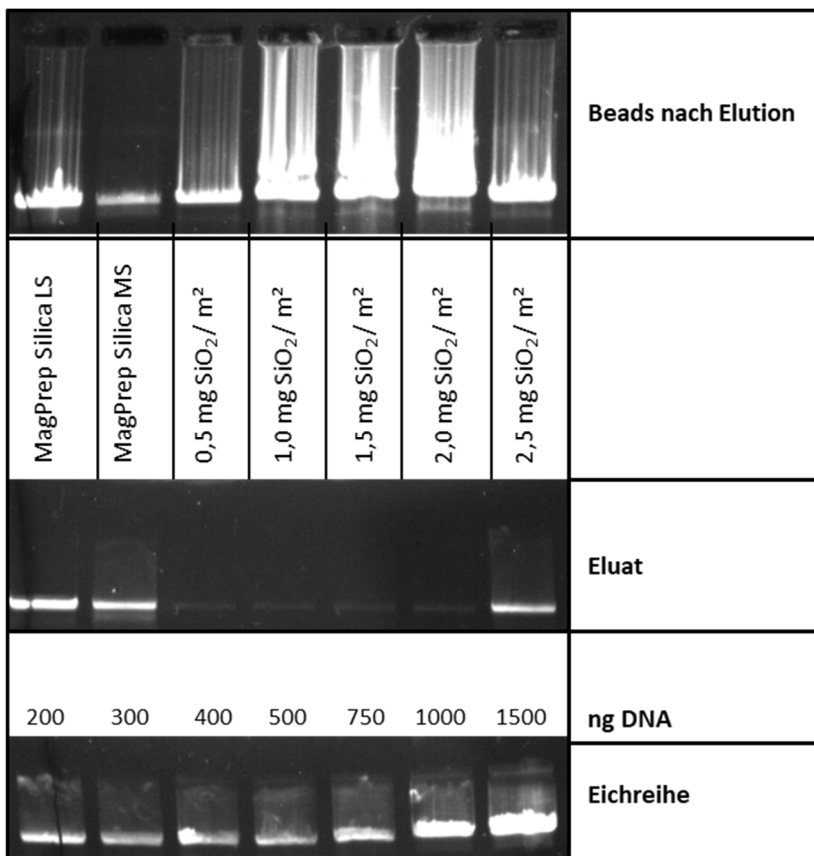


Abb. 10-28: Auswertung der Gelelektrophorese von Silika-Beschichteten Magnetipartikeln nach dem DNA-Bindungstest.

## 10.6 Ergänzende Tabellen zur numerischen Simulation

Tab. 10-9: Parameter der numerischen Simulation.

Bezeichnung	Wert	Einheit
Maximale Gesamtzahl an Fe-Atomen der Simulation	$1 \cdot 10^{19}$	-
Diffusionskoeffizient Lösung Fe(II)	$4,19 \cdot 10^{-9}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Diffusionskoeffizient Lösung Fe(III)	$3,9210^{-9}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Oberflächenspannung	0,1	$\text{N m}^{-2}$
$\alpha$ (Schale->Lösung)	0,1	-
ideale Gaskonstante	8,31	$\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Avogadrokonstante	$6,02 \cdot 10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$
Maximale Anzahl an Spezies	302	-
Molares Volumen Fe(III)	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
Molares Volumen Fe(II)	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
Vielfaches von Sigma	4	
k-Diss Kern->Schale Fe(II)	411,54	$\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$
k-Diss Schale->Lösung Fe(II)	411,54	$\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$
k-Ads. Lösung-> Schale Fe(II)	13,01	$\text{m s}^{-1}$
k-Ads. Schale->Kern Fe(II)	$3,12 \cdot 10^{-2}$	$\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$
k-Diss Kern->Schale Fe(III)	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$
k-Diss Schale->Lösung Fe(III)	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$
k-Ads. Lösung-> Schale Fe(III)	11,40	$\text{m s}^{-1}$
k-Ads. Schale->Kern Fe(III)	$2,91 \cdot 10^{-2}$	$\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$
$\alpha$ (Kern->Schale)	1	-
Diffusionskoeffizient Kern Fe(II)	$10^{-13}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Diffusionskoeffizient Kern Fe(III)	$10^{-13}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Diffusionskoeffizient Schale Fe(II)	$10^{-11}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Diffusionskoeffizient Schale Fe(III)	$10^{-11}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Molares Volumen $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$3,85 \cdot 10^{-5}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
Volumen $\text{Fe}_3\text{O}_4$ Einheit	$6,4 \cdot 10^{-29}$	$\text{m}^3$
Volumen Fe(III) Einheit	$2,13 \cdot 10^{-29}$	$\text{m}^3$
Volumen Fe(II) Einheit	$1,75 \cdot 10^{-29}$	$\text{m}^3$
Durchmesser $\text{Fe}_3\text{O}_4$ Einheit	$4,96 \cdot 10^{-10}$	m
Durchmesser Fe(II) Einheit	$3,22 \cdot 10^{-10}$	m
Durchmesser Fe(III) Einheit	$3,44 \cdot 10^{-10}$	m
Simulationsvolumen	$7,55 \cdot 10^{-8}$	$\text{m}^3$
Geschwindigkeitskonstante -Oxidation	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$\text{m}^6 \text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
Stöchiometrischer Koeffizient der Oxidation	9	-
Mittelwert Anfangsverteilung	3	nm
Standardabweichung Anfangsverteilung	0,5	nm
Anfangskonzentration Fe (II)	0,2	$\text{mol L}^{-1}$
Anfangskonzentration Fe (III)	0,02	$\text{mol L}^{-1}$
Anfangskonzentration $\text{NO}_3^+$	0,1	$\text{mol L}^{-1}$
Temperatur	75	$^{\circ}\text{C}$

**Tab. 10-10:** Mittelwert und Variationskoeffizient verschiedener Durchmesser / nm aus der numerischen Simulation.

t/s	Variationskoeffizient			Mittelwert		
	Kern	Magneti	Partikel	Kern	Magnet	Partikel
8,2E-07	2,2E-01	1,8E-01	6,4E-02	2,31	0,23	5,59
1,5E-06	2,2E-01	1,8E-01	6,1E-02	2,31	0,29	5,94
2,3E-06	2,2E-01	1,9E-01	6,5E-02	2,31	0,34	6,02
2,4E-05	2,2E-01	4,5E-01	2,4E-01	2,31	0,61	5,77
7,1E-05	2,2E-01	5,2E-01	3,7E-01	2,30	0,79	5,40
1,2E-04	2,2E-01	5,2E-01	4,1E-01	2,30	0,90	5,23
1,6E-04	2,2E-01	5,0E-01	4,4E-01	2,29	0,98	5,13
2,1E-04	2,2E-01	4,8E-01	4,6E-01	2,29	1,06	5,03
2,6E-04	2,3E-01	4,7E-01	4,7E-01	2,28	1,13	4,96
3,2E-04	2,3E-01	4,5E-01	4,8E-01	2,28	1,22	4,92
3,7E-04	2,3E-01	4,5E-01	4,9E-01	2,27	1,26	4,85
4,2E-04	2,3E-01	4,4E-01	5,0E-01	2,27	1,31	4,81
5,0E-04	2,3E-01	4,5E-01	5,0E-01	2,26	1,38	4,75
5,5E-04	2,4E-01	4,4E-01	5,1E-01	2,26	1,43	4,71
6,2E-04	2,4E-01	4,4E-01	5,1E-01	2,26	1,46	4,69
6,8E-04	2,4E-01	4,4E-01	5,1E-01	2,26	1,52	4,66
7,5E-04	2,5E-01	4,4E-01	5,1E-01	2,26	1,58	4,64
8,3E-04	2,5E-01	4,5E-01	5,2E-01	2,26	1,63	4,60
9,1E-04	2,6E-01	4,5E-01	5,1E-01	2,26	1,68	4,60
1,0E-03	2,6E-01	4,5E-01	5,1E-01	2,26	1,73	4,58
1,1E-03	2,7E-01	4,5E-01	5,1E-01	2,27	1,78	4,58
1,2E-03	2,7E-01	4,4E-01	5,1E-01	2,28	1,84	4,56
1,3E-03	2,8E-01	4,4E-01	5,1E-01	2,28	1,88	4,54
1,4E-03	2,8E-01	4,4E-01	5,1E-01	2,29	1,92	4,54
1,5E-03	2,9E-01	4,4E-01	5,1E-01	2,30	1,96	4,52
1,6E-03	2,9E-01	4,4E-01	5,1E-01	2,31	1,99	4,51
1,7E-03	3,0E-01	4,4E-01	5,1E-01	2,33	2,01	4,49
1,9E-03	3,1E-01	4,3E-01	5,0E-01	2,34	2,04	4,49
2,0E-03	3,1E-01	4,2E-01	5,0E-01	2,35	2,06	4,47

t/s	Variationskoeffizient			Mittelwert		
	Kern	Magneti	Partikel	Kern	Magnet	Partikel
2,1E-03	3,2E-01	4,2E-01	5,0E-01	2,37	2,08	4,46
2,3E-03	3,2E-01	4,1E-01	5,0E-01	2,39	2,11	4,45
2,4E-03	3,3E-01	4,1E-01	5,0E-01	2,41	2,13	4,43
2,4E-03	3,3E-01	4,0E-01	5,0E-01	2,41	2,14	4,44
2,7E-03	3,3E-01	3,9E-01	5,0E-01	2,44	2,19	4,42
2,8E-03	3,4E-01	3,9E-01	5,0E-01	2,46	2,21	4,41
2,9E-03	3,4E-01	3,8E-01	5,0E-01	2,47	2,22	4,41
3,0E-03	3,4E-01	3,8E-01	5,0E-01	2,50	2,26	4,39
3,3E-03	3,5E-01	3,7E-01	5,0E-01	2,53	2,30	4,38
3,4E-03	3,5E-01	3,7E-01	5,0E-01	2,55	2,32	4,37
3,4E-03	3,5E-01	3,6E-01	5,0E-01	2,56	2,34	4,36
3,6E-03	3,5E-01	3,5E-01	4,9E-01	2,59	2,38	4,37
3,9E-03	3,5E-01	3,3E-01	5,0E-01	2,64	2,44	4,33
4,2E-03	3,6E-01	3,4E-01	4,9E-01	2,70	2,48	4,32
4,4E-03	3,6E-01	3,3E-01	4,9E-01	2,73	2,52	4,30
4,7E-03	3,5E-01	3,2E-01	4,9E-01	2,79	2,56	4,28
4,9E-03	3,5E-01	3,2E-01	4,9E-01	2,84	2,59	4,27
5,5E-03	3,5E-01	3,1E-01	4,9E-01	2,94	2,66	4,25
1,8E-02	2,5E-01	2,0E-01	3,6E-01	4,11	3,02	4,82
3,0E-02	2,5E-01	2,0E-01	3,1E-01	4,49	3,03	5,18
4,0E-02	2,5E-01	1,9E-01	2,9E-01	4,65	3,04	5,32
4,8E-02	2,5E-01	1,9E-01	2,8E-01	4,74	3,09	5,41
5,2E-02	2,5E-01	1,7E-01	2,7E-01	4,79	3,15	5,46
5,5E-02	2,5E-01	1,7E-01	2,6E-01	4,85	3,18	5,51
5,8E-02	2,4E-01	1,6E-01	2,5E-01	4,91	3,19	5,57
6,2E-02	2,3E-01	1,6E-01	2,5E-01	4,97	3,19	5,63
6,6E-02	2,3E-01	1,6E-01	2,4E-01	5,02	3,20	5,68
7,0E-02	2,2E-01	1,6E-01	2,3E-01	5,07	3,20	5,72
7,4E-02	2,2E-01	1,6E-01	2,2E-01	5,11	3,20	5,76

**Tab. 10-11:** Relative Häufigkeit p des Partikeldurchmessers in nm aus der numerischen Simulation zu verschiedenen Zeitpunkten.

p	4,8E-08	1,3E-06	1,8E-05	4,2E-04	6,8E-04	1,0E-03
4,9E-06	1,17	1,05	1,05	1,04	1,04	1,04
5,4E-06	1,23	3,48	1,06	1,06	1,05	1,05
6,0E-06	1,28	3,83	1,08	1,07	1,07	1,07
6,7E-06	1,33	3,99	1,09	1,09	1,08	1,08
7,4E-06	1,37	4,10	1,11	1,10	1,10	1,10
8,2E-06	1,41	4,18	1,12	1,12	1,12	1,11
9,1E-06	1,45	4,24	1,14	1,13	1,13	1,13
1,0E-05	1,48	4,29	1,15	1,15	1,15	1,15
1,1E-05	1,51	4,33	1,17	1,17	1,16	1,16
1,2E-05	1,54	4,37	1,19	1,18	1,18	1,18
1,3E-05	1,57	4,40	1,20	1,20	1,20	1,19
1,5E-05	1,59	4,43	1,22	1,21	1,21	1,21
1,6E-05	1,60	4,44	1,23	1,23	1,23	1,23
1,8E-05	1,63	4,45	1,25	1,25	1,24	1,24
2,0E-05	1,65	4,48	1,27	1,26	1,26	1,26
2,2E-05	1,67	4,50	1,29	1,28	1,28	1,28
2,4E-05	1,69	4,53	1,30	1,30	1,29	1,29
2,6E-05	1,71	4,55	1,32	1,31	1,31	1,31
2,9E-05	1,73	4,57	1,34	1,33	1,33	1,33
3,1E-05	1,75	4,59	1,35	1,35	1,34	1,34
3,4E-05	1,76	4,61	1,37	1,36	1,36	1,36
3,8E-05	1,78	4,62	1,39	1,38	1,38	1,38
4,1E-05	1,80	4,64	1,41	1,40	1,40	1,40
4,5E-05	1,82	4,66	1,43	1,42	1,41	1,41
4,9E-05	1,83	4,67	1,44	1,43	1,43	1,43
5,4E-05	1,85	4,69	1,46	1,45	1,45	1,45
5,8E-05	1,86	4,70	1,48	1,47	1,47	1,47
6,4E-05	1,87	4,70	1,50	1,49	1,48	1,48
6,9E-05	1,89	4,71	1,52	1,51	1,50	1,50
7,5E-05	1,91	4,73	1,54	1,52	1,52	1,52
8,2E-05	1,92	4,74	1,56	1,54	1,54	1,54
8,9E-05	1,94	4,76	1,58	1,56	1,56	1,56
9,7E-05	1,95	4,77	1,60	1,58	1,58	1,58
1,0E-04	1,96	4,78	1,62	1,60	1,59	1,59
1,1E-04	1,98	4,80	1,64	1,62	1,61	1,61
1,2E-04	1,99	4,81	1,66	1,63	1,63	1,63
1,3E-04	2,01	4,82	1,68	1,65	1,65	1,65
1,4E-04	2,02	4,83	1,70	1,67	1,67	1,67
1,6E-04	2,04	4,85	1,72	1,69	1,69	1,69
1,7E-04	2,05	4,86	1,74	1,71	1,71	1,71
1,8E-04	2,06	4,87	1,76	1,73	1,72	1,73
2,0E-04	2,08	4,88	1,78	1,75	1,74	1,75
2,1E-04	2,09	4,88	1,80	1,77	1,76	1,76
2,3E-04	2,10	4,89	1,82	1,79	1,78	1,78
2,4E-04	2,11	4,91	1,84	1,81	1,80	1,80
2,6E-04	2,13	4,92	1,86	1,83	1,82	1,82
2,8E-04	2,14	4,93	1,88	1,85	1,84	1,84
3,0E-04	2,15	4,94	1,90	1,87	1,86	1,86
3,3E-04	2,17	4,95	1,92	1,89	1,88	1,88

p	4,8E-08	1,3E-06	1,8E-05	4,2E-04	6,8E-04	1,0E-03
3,5E-04	2,18	4,96	1,95	1,91	1,90	1,90
3,8E-04	2,19	4,97	1,97	1,93	1,92	1,92
4,0E-04	2,21	4,98	1,99	1,95	1,94	1,94
4,3E-04	2,22	5,00	2,01	1,97	1,96	1,96
4,6E-04	2,23	5,01	2,03	1,99	1,98	1,98
4,9E-04	2,25	5,02	2,06	2,01	2,00	2,00
5,2E-04	2,26	5,03	2,08	2,03	2,02	2,02
5,6E-04	2,27	5,04	2,10	2,05	2,04	2,04
6,0E-04	2,28	5,04	2,12	2,07	2,06	2,06
6,4E-04	2,29	5,05	2,14	2,09	2,08	2,09
6,8E-04	2,31	5,06	2,17	2,11	2,10	2,11
7,2E-04	2,32	5,07	2,19	2,13	2,12	2,13
7,7E-04	2,33	5,08	2,21	2,15	2,14	2,15
8,2E-04	2,35	5,09	2,24	2,17	2,16	2,17
8,7E-04	2,36	5,10	2,26	2,19	2,18	2,19
9,2E-04	2,37	5,11	2,28	2,21	2,21	2,21
9,7E-04	2,38	5,12	2,31	2,24	2,23	2,23
1,0E-03	2,40	5,13	2,33	2,26	2,25	2,25
1,1E-03	2,41	5,14	2,35	2,28	2,27	2,27
1,2E-03	2,42	5,15	2,38	2,30	2,29	2,30
1,2E-03	2,43	5,16	2,40	2,32	2,31	2,32
1,3E-03	2,45	5,17	2,43	2,34	2,33	2,34
1,4E-03	2,46	5,18	2,45	2,36	2,35	2,36
1,4E-03	2,47	5,18	2,49	2,39	2,37	2,38
1,5E-03	2,48	5,19	2,54	2,41	2,40	2,40
1,6E-03	2,49	5,20	2,60	2,43	2,42	2,43
1,7E-03	2,51	5,21	2,67	2,45	2,44	2,45
1,8E-03	2,52	5,22	2,75	2,47	2,46	2,47
1,9E-03	2,53	5,23	2,83	2,49	2,48	2,49
2,0E-03	2,54	5,24	2,92	2,52	2,50	2,51
2,1E-03	2,56	5,25	3,01	2,54	2,53	2,54
2,2E-03	2,57	5,26	3,11	2,56	2,55	2,56
2,3E-03	2,58	5,27	3,20	2,58	2,57	2,58
2,4E-03	2,59	5,28	3,29	2,61	2,59	2,60
2,5E-03	2,61	5,29	3,37	2,63	2,62	2,63
2,6E-03	2,62	5,30	3,45	2,65	2,64	2,65
2,7E-03	2,63	5,31	3,54	2,67	2,66	2,67
2,8E-03	2,64	5,32	3,62	2,70	2,68	2,69
3,0E-03	2,65	5,33	3,67	2,72	2,70	2,72
3,1E-03	2,67	5,34	3,74	2,74	2,73	2,74
3,2E-03	2,68	5,35	3,81	2,76	2,75	2,76
3,4E-03	2,69	5,36	3,88	2,79	2,77	2,79
3,5E-03	2,70	5,37	3,95	2,81	2,80	2,81
3,6E-03	2,72	5,38	4,02	2,83	2,82	2,83
3,8E-03	2,73	5,38	4,08	2,86	2,84	2,86
3,9E-03	2,74	5,39	4,14	2,88	2,87	2,88
4,1E-03	2,75	5,40	4,20	2,90	2,89	2,90
4,2E-03	2,77	5,41	4,26	2,93	2,91	2,93
4,4E-03	2,78	5,42	4,31	2,95	2,94	2,95

**Tab. 10-11 (Fortsetzung):** Relative Häufigkeit p des Partikeldurchmessers in nm aus der numerischen Simulation zu verschiedenen Zeitpunkten.

p	4,8E-08	1,3E-06	1,8E-05	4,2E-04	6,8E-04	1,0E-03
4,5E-03	2,79	5,43	4,37	2,97	2,96	2,97
4,7E-03	2,80	5,44	4,42	3,00	2,98	3,00
4,9E-03	2,81	5,45	4,47	3,02	3,01	3,02
5,0E-03	2,83	5,46	4,52	3,04	3,03	3,05
5,2E-03	2,84	5,47	4,56	3,07	3,06	3,07
5,3E-03	2,85	5,48	4,60	3,09	3,08	3,09
5,5E-03	2,86	5,48	4,65	3,12	3,10	3,12
5,7E-03	2,87	5,49	4,70	3,14	3,13	3,14
5,9E-03	2,89	5,50	4,74	3,16	3,15	3,17
6,0E-03	2,90	5,51	4,79	3,19	3,18	3,19
6,2E-03	2,91	5,52	4,83	3,21	3,20	3,22
6,4E-03	2,92	5,53	4,87	3,24	3,23	3,24
6,5E-03	2,94	5,54	4,92	3,26	3,25	3,27
6,7E-03	2,95	5,55	4,96	3,29	3,27	3,29
6,9E-03	2,96	5,56	5,00	3,31	3,30	3,32
7,1E-03	2,97	5,57	5,04	3,33	3,32	3,34
7,2E-03	2,99	5,58	5,08	3,36	3,35	3,37
7,4E-03	3,00	5,59	5,11	3,38	3,37	3,39
7,6E-03	3,01	5,60	5,15	3,41	3,40	3,42
7,7E-03	3,02	5,60	5,17	3,43	3,42	3,44
7,9E-03	3,03	5,61	5,21	3,46	3,45	3,47
8,1E-03	3,05	5,62	5,25	3,48	3,47	3,49
8,2E-03	3,06	5,63	5,28	3,51	3,50	3,52
8,4E-03	3,07	5,64	5,31	3,54	3,52	3,54
8,5E-03	3,08	5,65	5,35	3,56	3,55	3,57
8,7E-03	3,10	5,66	5,38	3,59	3,57	3,59
8,8E-03	3,11	5,67	5,42	3,61	3,60	3,62
9,0E-03	3,12	5,68	5,45	3,64	3,63	3,64
9,1E-03	3,13	5,69	5,48	3,66	3,65	3,67
9,2E-03	3,14	5,70	5,51	3,69	3,68	3,70
9,4E-03	3,16	5,71	5,54	3,72	3,70	3,72
9,5E-03	3,17	5,72	5,58	3,74	3,73	3,75
9,6E-03	3,18	5,73	5,61	3,77	3,75	3,77
9,7E-03	3,19	5,74	5,64	3,80	3,78	3,80
9,8E-03	3,21	5,75	5,67	3,82	3,81	3,83
9,9E-03	3,22	5,76	5,70	3,85	3,83	3,85
1,0E-02	3,23	5,77	5,73	3,88	3,86	3,88
1,0E-02	3,24	5,78	5,76	3,90	3,89	3,90
1,0E-02	3,26	5,79	5,78	3,93	3,91	3,93
1,0E-02	3,27	5,80	5,81	3,96	3,94	3,96
1,0E-02	3,28	5,81	5,84	3,98	3,97	3,98
1,0E-02	3,29	5,82	5,87	4,01	3,99	4,01
1,0E-02	3,30	5,83	5,90	4,04	4,02	4,04
1,1E-02	3,32	5,84	5,93	4,07	4,05	4,07
1,1E-02	3,33	5,85	5,95	4,09	4,07	4,09
1,1E-02	3,34	5,86	5,98	4,12	4,10	4,12
1,1E-02	3,35	5,87	6,01	4,15	4,13	4,14
1,1E-02	3,37	5,88	6,03	4,18	4,16	4,17
1,1E-02	3,38	5,89	6,06	4,21	4,18	4,20

p	4,8E-08	1,3E-06	1,8E-05	4,2E-04	6,8E-04	1,0E-03
1,1E-02	3,39	5,90	6,08	4,24	4,21	4,23
1,1E-02	3,40	5,91	6,11	4,26	4,24	4,25
1,1E-02	3,42	5,92	6,14	4,29	4,27	4,28
1,1E-02	3,43	5,93	6,16	4,32	4,29	4,31
1,1E-02	3,44	5,94	6,18	4,35	4,32	4,34
1,1E-02	3,45	5,95	6,21	4,38	4,35	4,36
1,1E-02	3,47	5,96	6,23	4,41	4,38	4,39
1,0E-02	3,48	5,97	6,26	4,44	4,41	4,42
1,0E-02	3,49	5,99	6,28	4,47	4,44	4,46
1,0E-02	3,50	6,00	6,31	4,50	4,47	4,48
1,0E-02	3,51	6,01	6,33	4,53	4,50	4,51
1,0E-02	3,53	6,02	6,35	4,56	4,52	4,54
1,0E-02	3,54	6,03	6,38	4,59	4,55	4,57
1,0E-02	3,55	6,04	6,40	4,62	4,58	4,60
9,9E-03	3,56	6,05	6,42	4,65	4,61	4,63
9,8E-03	3,58	6,06	6,44	4,68	4,64	4,66
9,7E-03	3,59	6,07	6,47	4,71	4,67	4,69
9,6E-03	3,60	6,08	6,49	4,74	4,70	4,72
9,5E-03	3,61	6,09	6,51	4,77	4,73	4,75
9,4E-03	3,63	6,10	6,53	4,80	4,76	4,78
9,2E-03	3,64	6,11	6,56	4,83	4,78	4,81
9,1E-03	3,65	6,12	6,58	4,86	4,81	4,83
9,0E-03	3,66	6,13	6,60	4,89	4,84	4,86
8,8E-03	3,68	6,14	6,62	4,93	4,87	4,89
8,7E-03	3,69	6,15	6,64	4,96	4,90	4,92
8,5E-03	3,70	6,16	6,66	4,99	4,93	4,95
8,4E-03	3,71	6,17	6,69	5,02	4,96	4,98
8,2E-03	3,73	6,18	6,71	5,06	4,99	5,01
8,1E-03	3,74	6,19	6,73	5,09	5,02	5,04
7,9E-03	3,75	6,20	6,75	5,12	5,05	5,07
7,7E-03	3,76	6,21	6,77	5,16	5,09	5,09
7,6E-03	3,78	6,22	6,79	5,19	5,12	5,12
7,4E-03	3,79	6,23	6,81	5,22	5,15	5,15
7,2E-03	3,80	6,24	6,83	5,26	5,18	5,18
7,1E-03	3,81	6,25	6,85	5,29	5,21	5,21
6,9E-03	3,83	6,26	6,87	5,33	5,24	5,23
6,7E-03	3,84	6,27	6,89	5,36	5,27	5,26
6,5E-03	3,85	6,28	6,91	5,40	5,30	5,29
6,4E-03	3,86	6,29	6,93	5,43	5,33	5,32
6,2E-03	3,88	6,30	6,95	5,47	5,36	5,35
6,0E-03	3,89	6,31	6,97	5,50	5,39	5,37
5,9E-03	3,90	6,32	6,99	5,54	5,43	5,40
5,7E-03	3,91	6,33	7,01	5,58	5,46	5,43
5,5E-03	3,93	6,34	7,03	5,65	5,49	5,46
5,3E-03	3,94	6,35	7,05	5,76	5,52	5,48
5,2E-03	3,95	6,36	7,07	5,95	5,56	5,51
5,0E-03	3,96	6,37	7,09	6,26	5,59	5,54
4,9E-03	3,98	6,37	7,11	6,68	5,62	5,57
4,7E-03	3,99	6,38	7,12	7,18	5,65	5,60



**Tab. 10-11 (Fortsetzung):** Relative Häufigkeit p des Partikeldurchmessers in nm aus der numerischen Simulation zu verschiedenen Zeitpunkten.

p	4,8E-08	1,3E-06	1,8E-05	4,2E-04	6,8E-04	1,0E-03
4,5E-03	4,00	6,38	7,13	7,68	5,69	5,63
4,4E-03	4,01	6,39	7,14	8,11	5,72	5,66
4,2E-03	4,03	6,39	7,15	8,14	5,75	5,69
4,1E-03	4,03	6,40	7,16	8,46	5,78	5,72
3,9E-03	4,05	6,40	7,17	8,52	5,82	5,75
3,8E-03	4,06	6,41	7,18	8,90	5,86	5,78
3,6E-03	4,07	6,41	7,18	9,25	5,89	5,81
3,5E-03	4,08	6,42	7,20	9,57	5,93	5,84
3,4E-03	4,10	6,42	7,22	9,86	6,00	5,87
3,2E-03	4,11	6,43	7,23	10,14	6,26	5,90
3,1E-03	4,12	6,44	7,25	10,40	6,88	5,94
3,0E-03	4,13	6,45	7,27	10,64	7,75	5,96
2,8E-03	4,15	6,46	7,29	10,86	8,62	6,00
2,7E-03	4,16	6,47	7,31	11,08	9,39	6,03
2,6E-03	4,17	6,48	7,33	11,28	10,05	6,08
2,5E-03	4,19	6,49	7,34	11,47	10,62	6,11
2,4E-03	4,20	6,50	7,36	11,65	11,12	6,15
2,3E-03	4,21	6,51	7,38	11,82	11,57	6,31
2,2E-03	4,22	6,52	7,40	11,99	11,97	7,28
2,1E-03	4,24	6,53	7,42	12,15	12,33	8,81
2,0E-03	4,25	6,54	7,43	12,30	12,66	10,11
1,9E-03	4,26	6,55	7,45	12,45	12,97	11,12
1,8E-03	4,27	6,56	7,47	12,59	13,25	11,95
1,7E-03	4,29	6,57	7,49	12,72	13,51	12,63
1,6E-03	4,30	6,58	7,51	12,85	13,76	13,22
1,5E-03	4,31	6,59	7,52	12,98	13,99	13,74
1,4E-03	4,32	6,60	7,54	13,10	14,21	14,20
1,4E-03	4,34	6,61	7,56	13,22	14,42	14,61
1,3E-03	4,35	6,63	7,58	13,34	14,62	14,98
1,2E-03	4,36	6,64	7,59	13,45	14,81	15,32
1,2E-03	4,37	6,65	7,61	13,56	14,99	15,64
1,1E-03	4,39	6,66	7,63	13,66	15,16	15,93
1,0E-03	4,40	6,67	7,64	13,77	15,33	16,21
9,7E-04	4,41	6,68	7,66	13,87	15,48	16,47
9,2E-04	4,42	6,69	7,68	13,96	15,64	16,71
8,7E-04	4,44	6,70	7,70	14,06	15,78	16,94
8,2E-04	4,45	6,71	7,71	14,15	15,92	17,16
7,7E-04	4,46	6,72	7,73	14,24	16,06	17,36
7,2E-04	4,48	6,73	7,75	14,33	16,19	17,56
6,8E-04	4,49	6,74	7,76	14,42	16,32	17,75
6,4E-04	4,50	6,75	7,78	14,50	16,45	17,93
6,0E-04	4,51	6,76	7,80	14,59	16,57	18,10
5,6E-04	4,53	6,77	7,81	14,67	16,68	18,27
5,2E-04	4,54	6,78	7,83	14,75	16,80	18,43
4,9E-04	4,55	6,79	7,85	14,82	16,91	18,59
4,6E-04	4,56	6,80	7,86	14,90	17,01	18,73
4,3E-04	4,58	6,81	7,88	14,98	17,12	18,88
4,0E-04	4,59	6,82	7,90	15,05	17,22	19,02
3,8E-04	4,60	6,83	7,91	15,12	17,32	19,15
3,5E-04	4,62	6,85	7,93	15,19	17,42	19,28
3,3E-04	4,63	6,86	7,95	15,26	17,51	19,41

p	4,8E-08	1,3E-06	1,8E-05	4,2E-04	6,8E-04	1,0E-03
3,0E-04	4,64	6,87	7,96	15,33	17,61	19,53
2,8E-04	4,65	6,88	7,98	15,40	17,70	19,65
2,6E-04	4,66	6,89	7,99	15,46	17,79	19,77
2,4E-04	4,68	6,90	8,01	15,53	17,87	19,88
2,3E-04	4,69	6,91	8,03	15,59	17,96	19,99
2,1E-04	4,70	6,92	8,04	15,66	18,04	20,10
2,0E-04	4,72	6,93	8,06	15,72	18,12	20,21
1,8E-04	4,73	6,94	8,08	15,78	18,20	20,31
1,7E-04	4,74	6,95	8,09	15,84	18,28	20,41
1,6E-04	4,75	6,96	8,11	15,90	18,36	20,51
1,4E-04	4,77	6,97	8,12	15,96	18,44	20,60
1,3E-04	4,78	6,98	8,14	16,02	18,51	20,70
1,2E-04	4,79	6,99	8,16	16,07	18,58	20,79
1,1E-04	4,81	7,00	8,17	16,13	18,66	20,88
1,0E-04	4,82	7,01	8,19	16,18	18,73	20,97
9,7E-05	4,83	7,02	8,20	16,24	18,80	21,05
8,9E-05	4,84	7,04	8,22	16,29	18,86	21,14
8,2E-05	4,86	7,05	8,23	16,35	18,93	21,22
7,5E-05	4,87	7,06	8,25	16,40	19,00	21,30
6,9E-05	4,88	7,07	8,26	16,45	19,06	21,38
6,4E-05	4,89	7,08	8,28	16,50	19,13	21,46
5,8E-05	4,91	7,09	8,30	16,55	19,19	21,54
5,4E-05	4,92	7,10	8,31	16,60	19,25	21,61
4,9E-05	4,93	7,11	8,33	16,65	19,32	21,69
4,5E-05	4,95	7,12	8,34	16,70	19,38	21,76
4,1E-05	4,96	7,13	8,36	16,75	19,44	21,84
3,8E-05	4,97	7,14	8,37	16,80	19,50	21,91
3,4E-05	4,98	7,15	8,39	16,85	19,56	21,98
3,1E-05	5,00	7,16	8,40	16,89	19,61	22,05
2,9E-05	5,01	7,17	8,42	16,94	19,67	22,11
2,6E-05	5,02	7,18	8,43	16,99	19,73	22,18
2,4E-05	5,03	7,19	8,45	17,03	19,78	22,25
2,2E-05	5,05	7,21	8,47	17,08	19,84	22,31
2,0E-05	5,06	7,22	8,48	17,12	19,89	22,38
1,8E-05	5,07	7,23	8,49	17,16	19,94	22,44
1,6E-05	5,09	7,24	8,51	17,21	20,00	22,51
1,5E-05	5,10	7,25	8,53	17,25	20,05	22,57
1,3E-05	5,11	7,26	8,54	17,29	20,10	22,63
1,2E-05	5,12	7,27	8,55	17,34	20,15	22,69
1,1E-05	5,13	7,28	8,57	17,38	20,20	22,75
1,0E-05	5,15	7,29	8,58	17,42	20,25	22,80
9,1E-06	5,16	7,30	8,60	17,46	20,30	22,86
8,2E-06	5,17	7,31	8,62	17,50	20,35	22,92
7,4E-06	5,19	7,32	8,63	17,54	20,40	22,98
6,7E-06	5,20	7,33	8,64	17,58	20,45	23,03
6,0E-06	5,21	7,34	8,66	17,62	20,50	23,09
5,4E-06	5,22	7,35	8,67	17,66	20,54	23,14
4,9E-06	5,24	7,36	8,69	17,70	20,59	23,20
4,4E-06	5,25	7,37	8,70	17,74	20,64	23,25
4,0E-06	5,26	7,39	8,72	17,78	20,68	23,30
3,6E-06	5,28	7,40	8,73	17,82	20,73	23,35

---

Stephan Urfels  
Paul-Ehrlich-Str. 18  
60596 Frankfurt am Main

20. Juni 2018

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Frankfurt am Main, den 20.06.2018

---

Unterschrift

---

Stephan Urfels  
Paul-Ehrlich-Str. 18  
60596 Frankfurt am Main

20. Juni 2018

### **Erklärung der Übereinstimmung**

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Frankfurt am Main, den 20.06.2018

---

Unterschrift

---

---

## Lebenslauf

---

### Zur Person

Name: Urfels  
Vorname: Stephan  
Akad.Grad/Titel: Dipl.-Ing.  
Geburtsdatum/Ort (Land): 28.12.1977 Groß-Gerau  
Anschrift: Paul-Ehrlich-Str. 18  
60596 Frankfurt  
Festnetznummer: 069-27272415  
Mobilnummer: 0170-5198897  
Email: stephan.urfels@gmail.com

### Berufserfahrung

07/2017- dato **Heraeus Sensor Technology GmbH**

**Funktion: Projektingenieur F&E**

Aufgabenbereich:

Leitung von Projekten zur Entwicklung elektronischer Bauelemente.

Während der Zeit ausgeführte Tätigkeiten:

- Design und Validierung elektronischer Bauelemente und Überführung in die Serienfertigung:
  - Projektmanagement
  - Erstellen von Arbeitsplänen und Stücklisten
  - Beurteilung und Auswahl geeigneter Analysemethoden
  - Prozessbegleitung der Prototypenfertigung
  - Planung der Validierungstests für Produkte- und Prozesse
  - Erstellen des Pflichtenhefts
  - Auslegung und Auswahl geeigneter Materialien
  - Fachliche Beteiligung bei der Durchführung der Design- und Prozess-FMEA
  - Weiterentwicklung der Aufbau- und Verbindungstechnik im Bereich der Sintertechnologie

- 
- Mitwirkung bei Erfindungen sowie deren Patent- oder Gebrauchsmusteranmeldung

09/2015 – 06/2017

**Brunel GmbH**

**Einsatzort: Heraeus Sensor Technology GmbH**

**Funktion: Projektingenieur F&E**

Aufgabenbereich:

Entwicklung keramischer Vergussmassen und Granulate für Hochtemperatursensoren zum Einsatz im Automotive-Bereich

während der Zeit ausgeführte Tätigkeiten:

- Entwicklung einer keramischen Vergussmasse und deren Überführung in die Serienfertigung:
  - Identifikation der Vergusseigenschaften im Hinblick auf die Anforderungen nachfolgender Verarbeitungsprozesse und im Endprodukt
  - Beurteilung und Auswahl geeigneter Analysesysteme
  - Aufbau und Inbetriebnahme von Analysegeräten
  - Erstellung, Durchführung und Auswertung von Versuchsplänen zur Optimierung der Produktqualität und des Ressourcenbedarfs
  - Definition der Produkt- und Eduktspezifikationen
  - Beurteilung und Auswahl der Prozessführung bei der Herstellung und der Schnittstellen zum Verarbeitungsprozess
  - Planung, Beschaffung, Aufbau und Inbetriebnahme einer Pilotanlage zur Vergussmassenherstellung
  - Erstellen von Arbeitsanweisungen und Fertigungsvorschriften
  - Fertigung von Vergussmasse im kg Maßstab zur Musterserienfertigung und zu Testversuchen
  - Fachliche Beteiligung bei der Durchführung der Prozess-FMEA
  - Auslegung der Serienanlage und ihrer Komponenten
  - Erstellung des Lastenhefts zur Serienfertigung
  - Beurteilung und Auswahl von Lieferanten im In- und Ausland
  - Optimierung der Parametereinstellung nachfolgender Verarbeitungsprozesse hinsichtlich Produktqualität und Ressourcenbedarf
  - Planung-, Aufbau und Durchführung von Validierungsprüfungen

- 
- Erstellen von Vorträgen und Berichten zur Präsentation der Ergebnisse gegenüber dem Management und Kunden
  - Anleitung und Führung von Mitarbeitern
  
  - Entwicklung eines Granulats zur Herstellung uniaxial gepresster Keramikteile und dessen Überführung in die Serienfertigung
    - Identifikation und Analyse sensibler Edukteigenschaften bezüglich der Anforderungen des Endprodukts
    - Beurteilung und Auswahl geeigneter Ausgangsmaterialien
    - Festlegung der Eduktspezifikationen
    - Beschaffung, Aufbau und Inbetriebnahme einer Pilotanlage zur Granulatherstellung
    - Erstellen von Arbeitsanweisungen und Fertigungsvorschriften
    - Fertigung von Granulaten im kg Maßstab zur Musterserienfertigung und zu Testversuchen
    - Aufbau von Testmustern und Durchführung von Validierungstest
    - Durchführung und Auswertung von Prinzipuntersuchungen zur Granulat Verarbeitbarkeit
    - Fachliche Unterstützung bei der Durchführung der Prozess-FMEA

10/2010 – 06/2014

**Merck KGaA**

***Doktorand***

Aufgabenbereich:

Thema: „Synthese und Funktionalisierung magnetischer Nanopartikel“

während der Zeit ausgeführte Tätigkeiten:

- Planung, Aufbau und Inbetriebnahme einer automatisierten Versuchsanlage im Labormaßstab zur Untersuchung der kontinuierlichen Synthese magnetischer Nanopartikel:
  - Erstellen von R&I-Fließbildern
  - Erstellen von Konstruktionszeichnungen mittels CAD-3D Software
  - Beauftragung von Werkstätten

- 
- Einholen von Angeboten und Durchführung von Bestellungen
  - Programmierung der Schnittstellenanbindung zu Aktoren und Sensoren
  - Programmierung der Messdatenerfassung und Anlagensteuerung, sowie einer Ablaufsteuerung
  - Programmierung der Reglersysteme
  - Weiterentwicklung der Versuchsanlage zur kontinuierlichen Synthese von Core-Shell-Nanopartikeln
  - Planung, Aufbau und Inbetriebnahme von Ionenchromatographie-Anlagen zur quantitativen Analyse der Reaktionsprodukte
    - Methodenentwicklung  
Software: EZChrom (Agilent)
    - Erstellen von Betriebsanweisungen
  - Planung und Durchführung von Synthesen magnetischer Nanopartikel
    - Durchführung von Batchversuchen
    - Anweisung und Anleitung von Praktikanten und Masterstudenten
    - Vorbereitung und Durchführung quantitativer Messungen (Ionenchromatographie, Magnetometrie, BET-Messung, XRD, REM, STEM, DNA-Bindungstests)
  - Entwicklung und Patentierung eines neuen Verfahrens zur Probenpräparation für quantitative Mikroskopie
    - Ideenfindung und Durchführung erster Testansätze
    - Planung und Aufbau einer Laborapparatur zur Durchführung systematischer Untersuchungen
    - Quantitative Auswertung mikroskopischer Aufnahmen mittels computergestützter Bildauswertung.  
Software analySIS (Fa. Olympus)
    - Erstellen von Betriebsanweisungen
    - Patentrecherche sowie erstellen der Erfindungsmeldung und Patentunterlagen
  - Mitarbeit in verschiedenen Projekten zu den Themen: Security Pigments, Drug Delivery, Biosensoren
    - Bereitstellung von magnetischen Nanopartikeln im kg-Maßstab
    - Charakterisierung von Probenmaterialien
    - Planung, Aufbau und Inbetriebnahme von Versuchs- und Messapparaturen
    - Erstellen von Konstruktionszeichnungen mittels CAD-3D Software
    - Planung und Herstellung von Prototypen

- 
- Durchführung von Analysen

02/2010 – 09/2010

**Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare  
Chemie der TU Darmstadt**

**Wissenschaftlicher Mitarbeiter**

Thema: Neuaufbau und Neukonzeption der Versuchsanlagen zu den Themen Katalyse und Automatisierungstechnik

Im Rahmen dieses Projektes ausgeführte Tätigkeiten:

- Planung, Montage und Inbetriebnahmen (mechanisch, elektrisch, verfahrenstechnisch) von Versuchsaufbauten
- Überarbeitung und Erstellung von Betriebsanweisungen
- Erstellen von R&I Fließbildern  
Software: MS-Visio
- Installation neuer Messsysteme
- Arbeiten mit Gaschromatographen (Fa. Shimadzu)  
Software: Shimadzu GCsolutions
- Programmierung der Messwerterfassung  
Software: LabVIEW
- Planung und Inbetriebnahme der Steuerungs- und Messelektronik (Fa. Beckhoff)  
Software: TwinCAT
- Beauftragung von Werkstätten
- Erstellen von Konstruktionszeichnungen mittels CAD 3D Software
- Einholen von Angeboten und Durchführung von Bestellungen

10/2009 – 12/2009

**LONZA AG Standort Visp (Schweiz)**

**Praktikant**

Thema: Kinetische Untersuchung von Reaktionen in Nah- und überkritischen Medien

- Planung eines kontinuierlich betriebenen Strömungsrohrreaktors im Labormaßstab für Versuche in nah- und überkritischen Medien.
- Erstellen von Konstruktionszeichnungen mittels CAD 3D-Software
- Beauftragung von Werkstätten
- Einholen von Angeboten und Durchführung von Bestellungen



- 
- Aufbau und Inbetriebnahme der Versuchsanlage (mechanisch, elektrisch, verfahrenstechnisch)
  - Durchführung und Auswertung von Versuchen in nah- und überkritischen Medien
  - Auswertung von GC-MS Analysen
  - Auswertung von NMR-Analysen  
Software: NUTS von Acorn NMR Inc.
  - Quantitative Analyse von Gaschromatogrammen
  - Erstellen eines Forschungsberichts
  - Interner Vortrag über die Ergebnisse

01/2009 – 10/2009

**Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare  
Chemie der TU Darmstadt**

**Wissenschaftlicher Mitarbeiter**

Thema: Neuaufbau und Neukonzeption der Versuchsanlagen zu den Themen Reaktionstechnik, Extraktion, Rektifikation, Strömungslehre und Wärmetausch

Im Rahmen dieses Projektes ausgeführte Tätigkeiten:

- Planung und Montage von Versuchsaufbauten
- Überarbeitung von Betriebsanweisungen
- Erstellen von R&I Fließbildern  
Software: MS-Visio
- Installation neuer Messsysteme
- Arbeiten mit Gaschromatographen (Fa. Shimadzu)  
Software: Shimadzu GCsolutions
- Arbeiten mit FTIR-Spektrometer (Fa. Bruker)  
Software: Opus
- Programmierung der Messwerterfassung  
Software: LabVIEW
- Inbetriebnahme von Versuchsanlagen (mechanisch, elektrisch, verfahrenstechnisch)
- Beauftragung von Werkstätten
- Erstellen von Konstruktionszeichnungen  
mittels CAD 3D Software
- Einholen von Angeboten und Durchführung von Bestellungen

---

04/2008 – 11/2008

**Diplomarbeit**

**TU Darmstadt**

Thema: Synthese von 3-Methylpyridin aus Acrolein in wässrigen

Lösungen bei hohen Temperaturen und hohem Druck

- Literaturrecherche  
Software: Reaxys, Scifinder
- Wiederinbetriebnahme einer kontinuierlichen Miniplant für Versuche in nah- und überkritischen Medien
- Durchführung und Auswertung von Versuchen im Batch- und Rohrreaktor
- Arbeiten mit Gaschromatographen (Methodenentwicklung, Betrieb, Auswertung)  
Software: Varian Galaxy
- Auswertung von GC-MS Analysen
- Software: Excalibur
- Dokumentation mittels PC
- Vortrag im Rahmen des Arbeitskreiseminars

## Softwarekenntnisse

+ Grundkenntnisse; ++ Erweiterte Grundkenntnisse; +++ Gute Kenntnisse; ++++ Sehr gute Kenntnisse

Überbegriff	Programm	Dauer	Niveau
<b>Betriebssysteme</b> (z.B. Linux, Windows, ..)	Windows 7	>12	++++
<b>Datenbanken</b> (z.B. SQL, Oracle...)	MS-Access	2	+
<b>Software</b> (z.B. MS-Office, MS-Projekt,SAP)	MS-Office 2007	>12	++++
<b>CAD- Programme</b> <b>Mechanische Konstruktion</b> (z.B. Catia V5, Autocad...)	Google SketchUp 7	>12	++++
<b>FEM / Visualisierung</b> <b>/Simulation)</b> (z.B. Ansys, WinCC, Matlab)	Matlab 7.0.1	2	+
<b>Programmierung</b> (z.B. JAVA, C/C++, C# ...)	LabVIEW 2010	>12	++++
<b>SPS – Programmierung</b> (z.B. S5/S7, Beckhoff...)	TwinCAT	3	++

---

## Sprachkenntnisse

Englisch: fließend

Deutsch: Muttersprache

Französisch: Grundkenntnisse

---

## Bildungsweg

10/1998 – 11/2008

TU-Darmstadt

**Abschluss:** *Diplom-Ingenieur*

Fachrichtung: *Chemie*

Studienschwerpunkt: *Technische Chemie, Makromolekulare Chemie*

Titel der Abschlussarbeit:

„Synthese von 3-Methylpyridin aus Acrolein in wässrigen Lösungen bei hohen Temperaturen und hohem Druck“

08/1994 – 06/1997

Schuldorf Bergstraße -Gymnasialer Zweig-

**Abschluss:** *Abitur*

Schwerpunktfächer: *Chemie, Mathematik*

## Weiterbildung und Kurse

05/2018

Statistische Versuchsplanung mit MiniTab

09/2012

ConNeCat Ringvorlesung „Katalyse“

08/2011

LabVIEW Core 3 Softwareentwicklung

Frankfurt am Main, 20.06.2018

---

Unterschrift