

*Abschlussbericht an die
Max-Buchner-Forschungstiftung
Januar 2009*

Homogene Kristallisation in freischwebenden Mikrotröpfchen

(FKZ: 2688)

Prof. Dr. Reinhard Zellner
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Duisburg-Essen
45141 Essen

1 Motivation

Die gezielte Manipulation der Kristallisation wird in industriellen Prozessen unter anderem zur Steuerung der Eigenschaften kristalliner Produkte eingesetzt. So weist beispielsweise die Bioverfügbarkeit von Medikamenten oft eine deutliche Abhängigkeit von ihrer Kristallstruktur auf; eine Vielzahl chemischer Verfahren zur Herstellung hochreiner Feststoffe e.g. in Vitaminsynthesen oder Anwendungen aus der Lebensmittelchemie setzen eine genaue Kenntnis der Thermodynamik der beteiligten Kristallisationsprozesse voraus. Zusätzlich erfahren Aerosole in der Pharmaindustrie als Darreichungsform für Medikamente ein wachsendes Interesse.

Für das vorliegende Projekt wurden atmosphärisch relevante Aerosole als Modellsysteme zur Erarbeitung thermodynamischer Grundlagen herangezogen, da die Physik und Chemie der Umweltaerosole ein zentrales Thema aktueller Atmosphärenforschung ist. Eine Vielzahl der hier vorgestellten Arbeiten ist bereits veröffentlicht [1] oder die entsprechenden Manuskripte befinden sich in der Vorbereitung.

2 Aufbau und Methode

2.1 Electrodynamic Balance (EDB)

Die berichteten Experimente wurden größtenteils an einzeln levitierten Partikeln in einer Paul-Falle (Electrodynamic Balance, EDB) durchgeführt [2]. Der verwendete Aufbau ist in der Literatur beschrieben [3-7], so dass hier nur eine kurze Einführung gegeben wird. Es handelt sich um eine klassische hyperbolische EDB nach Paul [8] bestehend aus einer zentralen Ringelektrode, die an einen Kryostaten (CryoVac) angeschlossen als Klimakammer fungiert und den Zugang zum Fallen-Innenen über sechs optische Ports ermöglicht. In diese Elektrode sind Temperatur- und Feuchtigkeitssensoren integriert. Zwei hyperbolische Deckelektroden verschließen diese Klimakammer nach oben und unten. Eine AC Spannung ($\sim 2\text{kV}$, 200Hz) ermöglicht so das Fangen und Speichern geladener Partikel. Die verwendete EDB ist in Abbildung 1 mit geöffneter Aluminium-

Klimakammer gezeigt. Ein Ansyco (SycosHS) Befeuchter ermöglicht die Einstellung verschiedener Luftfeuchten innerhalb des Fallen-Innenraums. Die Temperatur ist über den angeschlossenen Kryostaten ebenfalls präzise regelbar.

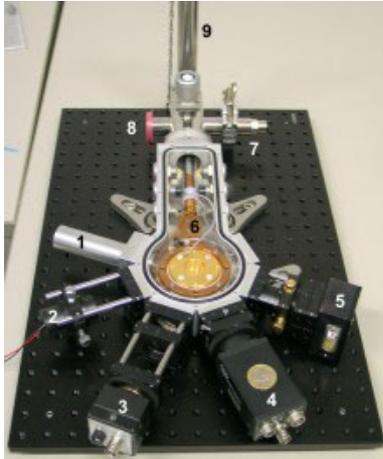


Abbildung 1: Photograph of the experimental setup used. (1) – injector port, (2) – laser-diode for droplet illumination, (3) – CCD camera for droplet imaging, (4) – CCD camera for Mie scattering detection, (5) – CCD column for automated height control, (6) – cooling finger, (7) – N₂ suction pipe of the cryostat, (8) – connection to vacuum pump, (9) – coupling for U-lifter.⁸⁹

Für die Durchführung der Deliqueszenzmessungen wird ein einzelnes Lösungströpfchen mittels eines piezoelektrischen Injektors (Gesim mbH) in den Fallenraum injiziert und die Equilibrierung abgewartet. Nun wird die relative Feuchte (RH) in kleinen Schritten verringert, bis das Tröpfchen kristallisiert. Nach dem vollständigen Abtrocknen des Tröpfchens wird die RH in kleinen Schritten erhöht, bis mit einer plötzlich einsetzenden Wasseraufnahme der Deliqueszenzpunkt erreicht ist.

2.2 Surface Aerosol Microscope (SAM)

Weitere Experimente zur gezielten Überprüfung des Einflusses von Oberflächen auf die Deliqueszenz wurden an einem im Rahmen dieses Projekts entwickelten Surface Aerosol Microscope (SAM) System durchgeführt. Der Aufbau ist in Abbildung 2 ebenfalls kurz skizziert. Zentraler Bestandteil des SAM Systems ist ein optisches Mikroskop (Nikon, Optiphot 2) mit einer monochromen CCD Kamera (The ImagingSource, DMK21F04). Hierfür wurde eine spezielle Messzelle entwickelt und gebaut, die die Deposition von Aerosolen auf gezielt präparierten hydrophoben Oberflächen ermöglicht und in der Temperatur, ebenso wie die Luftfeuchtigkeit, mit hoher Präzision automatisiert eingestellt und gemessen werden können. Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau dieser Apparatur.

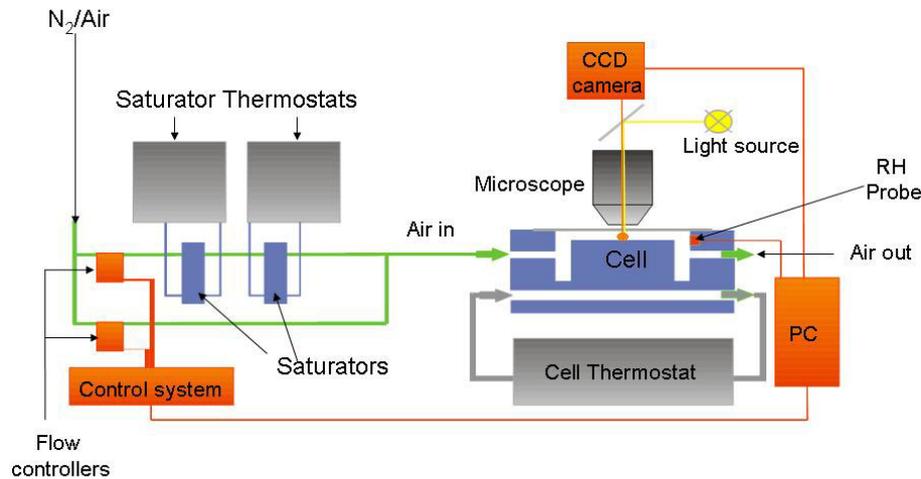


Abbildung 2 Surface Aerosol Microscope (SAM) System

Während der Messungen werden alle 10s Bilder aufgenommen und mit einem Vermerk versehen abgespeichert, um sie im Nachhinein den Luftfeuchtigkeitswerten zuordnen zu können. Für die Datenerfassung und die Auswertung wurde ein LabView* Programm entwickelt.

3 Ergebnisse

Im Rahmen des geförderten Projektes wurden in der ersten Förderperiode Deliqueszenzmessungen an intern gemischten Ammoniumsulfat / Dicarbonsäure-Lösungströpfchen durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit des Deliqueszenzpunktes anorganischer Salze durch den gezielten Zusatz von Dicarbonsäuren wurde konzentrationsabhängig bestimmt.

Die Deliqueszenz intern gemischter Lösungströpfchen ist ein komplexer Prozess und die hier durchgeführten Arbeiten tragen zu einem verbesserten Verständnis des Einflusses bei, den Dicarbonsäuren auf die Deliqueszenz von Ammoniumsulfat ausüben. Die verwendeten Dicarbonsäuren, Maleinsäure und Glutarsäure, wurden aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften und der atmosphärischen Relevanz ausgewählt.

Für die DRH von Ammoniumsulfat (Abbildung 3) zeigt sich eine negative Temperaturabhängigkeit in guter Übereinstimmung mit der Literatur [9, 10]

* LabView (**L**aboratory **V**irtual **I**nstrumentation **E**ngineering **W**orkbench) ist eine Plattform und Entwicklungsumgebung für eine Programmiersprache von National Instruments.

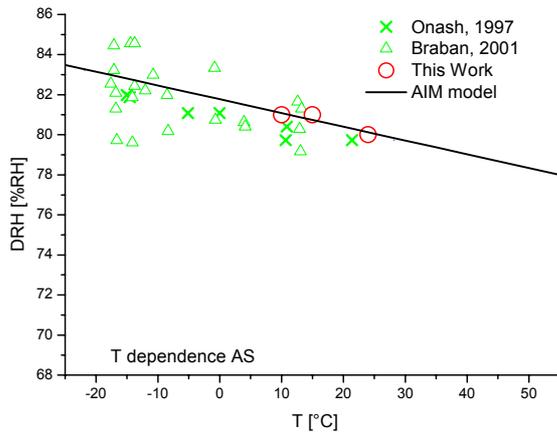


Abbildung 3: Vergleich experimenteller und modellierter Daten für die Temperaturabhängigkeit der DRH von reinem Ammoniumsulfat.

Die Temperaturabhängigkeiten der intern gemischten Aerosole aus Ammoniumsulfat mit Glutarsäure und Maleinsäure zeigen ein unterschiedliches Verhalten. Während die Zugabe von Glutarsäure zwar den Deliqueszenzpunkt der Mischung im Vergleich zum reinen Ammoniumsulfat herabsetzt, führt sie nicht zu einer Änderung der Temperaturabhängigkeit (Abbildung 4, links). Der Zusatz von Maleinsäure senkt hingegen nicht nur den Deliqueszenzpunkt erheblich weiter ab, sondern beeinflusst auch die Temperaturabhängigkeit der Deliqueszenz deutlich (Abbildung 4, rechts).

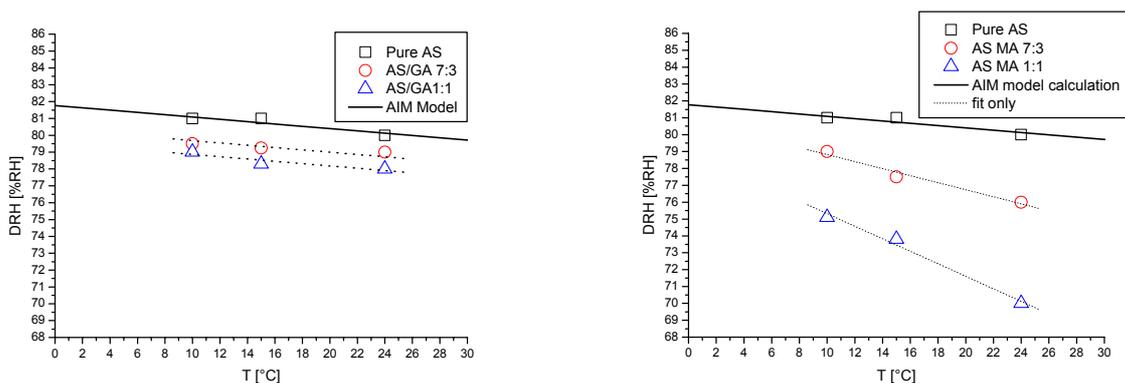


Abbildung 4: Temperaturabhängigkeiten der DRH für Ammoniumsulfat / Glutarsäure (links) und Ammoniumsulfat/Maleinsäure (rechts) Gemische. Vergleich experimenteller und modellierter Daten.

Diese Zunahme des Temperatureinflusses für verschiedene relative Ammoniumsulfat/Maleinsäure Konzentrationen ist ein überraschendes Ergebnis. Die Tatsache, dass der Effekt für Glutarsäure nicht beobachtet werden konnte, deutet auf stärkere Interaktion des anorganischen Systems mit der Maleinsäure hin. Das dies der Fall sein könnte, legen die pKs Werte beider Säuren (pKs (Maleinsäure) = 1.91 [11], pKs (Glutarsäure) = 3.77 [11]) nahe, aus denen eine deutlich stärkere Dissoziation der Maleinsäure und dadurch eine größere Ionenkonzentration ersichtlich wird.

Um die sich hieraus neu ergebenden Fragestellungen nach dem Einfluss der Temperatur und des pKs Wertes erfolgreich bearbeiten zu können, wurde die Entscheidung zur Entwicklung des SAM Systems getroffen. Neben der Entwicklung des SAM Systems stand die Validierung dieses Systems im Fokus der Arbeiten in der zweiten Förderperiode. Dabei galt dem Einfluss der Oberflächen auf das Verhalten der darauf deponierten Aerosole ein besonderes Interesse. Zunächst wurden die Wechselwirkungen zwischen Tropfen und präparierter Oberfläche über Kontaktwinkelmessungen quantifiziert. Für Wasser konnte dabei ein Kontaktwinkel von $\sim 103^\circ$ ermittelt werden was den deutlich hydrophoben Charakter der präparierten Oberflächen bestätigt.

Zur weiteren Validierung des Systems wurden Messungen aus EDB Experimenten gezielt auf dem SAM System reproduziert. Beispielhaft sind die Ergebnisse solcher Messungen in Abbildung 5:

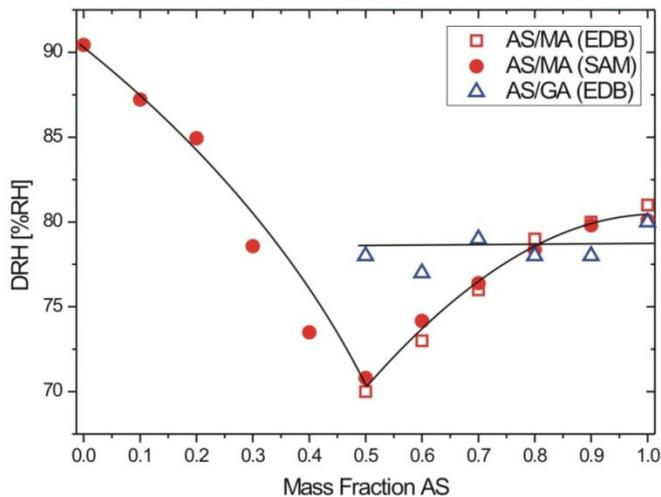


Abbildung 5: Vergleich der EDB und SAM Messungen

Die Datenpunkte in Abbildung 5 zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der Deliquescenzdaten aus beiden Messsystemen. Der Einfluss der Oberfläche auf die Deliquescenz, der in der EDB systembedingt völlig ausgeschaltet ist konnte auch durch die gezielte Präparation hydrophober Oberflächen ausgeschaltet werden. Es steht somit ein System zur Verfügung mit Hilfe dessen ein weiter Temperaturbereich mit einem robusten Messsystem zuverlässig zugänglich ist.

In weiteren Experimenten wurden mit Hilfe von Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) und Powder X-Ray diffraction (P-XRD) die aus der Effloreszenz ternärer Systeme entstehenden Kristallstrukturen eingehend untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen werden derzeit für eine Veröffentlichung vorbereitet.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen der Förderung durch die Max-Buchner-Forschungstiftung sind in diesem Projekt eine Vielzahl aussagekräftiger Ergebnisse entstanden. Deliqueszenzpunkte für Ammoniumsulfat und dessen Mischungen mit Maleinsäure und Glutarsäure wurden ermittelt. Insbesondere wurden dabei Konzentrations und Temperaturabhängigkeiten gemessen wobei eine starke stoffabhängige Varianz in diesen Abhängigkeiten gefunden wurde. Als eines der Hauptergebnisse konnte festgestellt werden, dass die DRH von Ammoniumsulfat durch die Gegenwart von Glutar- und Maleinsäure signifikant gesenkt wird. Die Atmosphärische Relevanz dieser Ergebnisse zeigt einen früheren Beginn der Deliqueszenz gemischter Partikel verglichen mit reinen Ammoniumsulfat-Teilchen. Die Effekte solcher Aerosolteilchen auf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre sind nicht nur eine Funktion ihrer Größe sondern auch ihres Brechungsindex. Da in erster Näherung die Brechungsindices solcher Partikel additiv sind könnte der Einfluss dieses Effekts überwiegen.

Die Temperaturabhängigkeiten von Gemischen verschiedener relative Konzentrationen wurden in der ersten Förderperiode erstmals gemessen und inzwischen publiziert [1]. Für ein tiefergehendes Verständnis dieses Effektes ist es unerlässlich Experimente in einem größeren Temperaturbereich durchführen zu können, was durch die Neuentwicklung des SAM Systems nun möglich ist.

Die aus der Effloreszenz stark übersättigter ternärer Lösungen entstehenden Kristalle wurden hinsichtlich Ihrer Kristallstruktur erstmals untersucht. Die Ergebnisse werden aktuell zur Publikation vorbereitet.

5 Literatur

1. Treuel, L., S. Schulze, T. Leisner and R. Zellner, Deliquescence behaviour of single levitated ternary salt / carboxylic acid / water microdroplets, in *Faraday Discussions* 137, 265, **(2008)**.
2. Davis, E.J., A History of Single Aerosol Particle Levitation. *J Aerosol Science and Technology*, 26(3), 212 **(1997)**.
3. Stöckel, P., Homogene Nukleation in levitierten Tröpfchen aus stark unterkühltem H₂O und D₂O, in Department of Physics, FU Berlin: Berlin **(2001)**.
4. Stockel, P., H. Vortisch, T. Leisner and H. Baumgärtel, Homogeneous nucleation of supercooled liquid water in levitated microdroplets. *Journal Of Molecular Liquids*, 96, 153 **(2002)**.
5. Weidinger, I., J. Klein, P. Stockel, H. Baumgartel and T. Leisner, Nucleation Behavior of n-Alkane Microdroplets in an Electrodynamic Balance. *J. Phys. Chem. B*, 107(15), 3636, **(2003)**.
6. Stöckel, P., I.M. Weidinger, H. Baumgärtel and T. Leisner, Rates of Homogeneous Ice Nucleation in Levitated H₂O and D₂O Droplets. *J. Phys. Chem. A*, 109(11), 2540, **(2005)**.
7. Kramer, B., O. Hübner, H. Vortisch, L. Wöste, T. Leisner, M. Schwell, E. Rühl and H. Baumgartel, Homogeneous nucleation rates of supercooled water measured in single levitated microdroplets. *The Journal of Chemical Physics*, 111(14), 6521, **(1999)**.
8. Paul, W. and M. Raether, Das elektrische Massenfilter. *Zeitschrift für Physik*, 140(1), 262, **(1955)**.
9. Onasch, T.B., R.L. Siefert, S.D. Brooks, A.J. Prenni, B. Murray, M.A. Wilson and M.A. Tolbert, Infrared spectroscopic study of the deliquescence and efflorescence of ammonium sulfate aerosol as a function of temperature. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D17), 21317, **(1999)**.
10. Braban, C.F., J.P.D. Abbatt and D.J. Cziczo, Deliquescence of ammonium sulfate particles at sub-eutectic temperatures. *Geophysical Research Letters*, 28(20), 3879, **(2001)**.
11. Dean, J.A., *Lange's Handbook of Chemistry*. 15 ed., New York: McGraw-Hill. 1424 **(1998)**.