

Kolloidvermahlungen

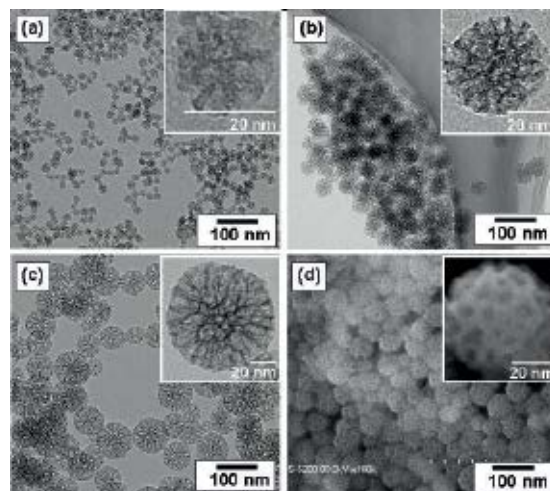
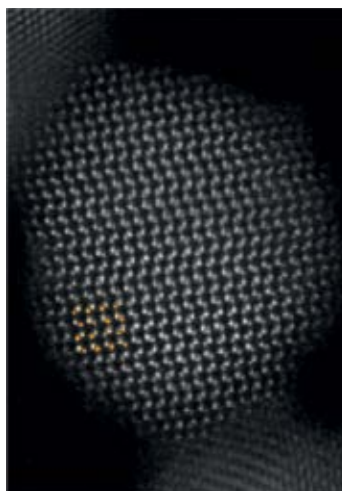
Die Erzeugung von Nanopartikeln

T. Hanke

Nanoteilchen, d.h. Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 100 Nanometer, werden intensiv von Wissenschaftlern erforscht. Zum einen lassen sie sich im „Bottom-up“ Verfahren aus Atomen oder Molekülen synthetisieren. Zum anderen im „Top-Down“ Verfahren. Hier werden größere Partikel, z. B. mit Hilfe von Labormühlen, zerkleinert.

Kolloidvermahlung

Kleine Partikel weisen durch das vergrößerte Verhältnis von Oberfläche zu Volumen erhöhte Oberflächenladungen auf, so dass die Partikel elektrostatisch zueinander gezogen werden. Daher können Nanopartikel nur durch Nassvermahlung (Kolloidvermahlung) erzeugt werden. Die Dispergierung der Partikel in Flüssigkeit neutralisiert die Oberflächenladungen bzw. vermindert die Anziehungskraft der Partikel zueinander. Je nach Probenmaterial kann Wasser oder Alkohol als Dispergens genutzt werden. In manchen Fällen ist die Neutralisierung von Oberflächenladungen erst durch Puffer wie Natriumphosphat oder durch Zugabe von Molekülen mit längeren ungeladenen Molekülschwänzen wie Diaminopimelinsäure (DAP) möglich (elektrostatische oder sterische Stabilisierung).



Wahl der Mühle

Um kleine Partikel durch mechanische Kräfte noch weiter zu zerkleinern, bedarf es eines hohen Energieeintrags, daher sind Labor-Kugelmühen am besten für diese Anwendung geeignet. Folgende Kriterien sind bei der Auswahl von Mühle und Zubehör zu berücksichtigen:

- Werkstoff der Mahlgarnitur
- Kugelgröße
- Verhältnis Kugel/Probe/Dispergens
- Mahldauer
- Energieeintrag

Ablauf einer Kolloidvermahlung

Für die Nassvermahlung kommen bevorzugt Mahlbecher und Mahlkugeln aus einem abriebfesten Material wie Zirkonoxid zum Einsatz. 60% des Mahlbechervolumens werden mit Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 0,1 – 3 mm befüllt, was eine hohe Anzahl von Reibungspunkten gewährleistet. Dabei sollten nur Kugeln gleicher Größe verwendet werden, nicht Mischungen aus verschiedenen Kugelgrößen, da kleinere Mahlkugeln unter Umständen durch die größeren „zerkleinert“

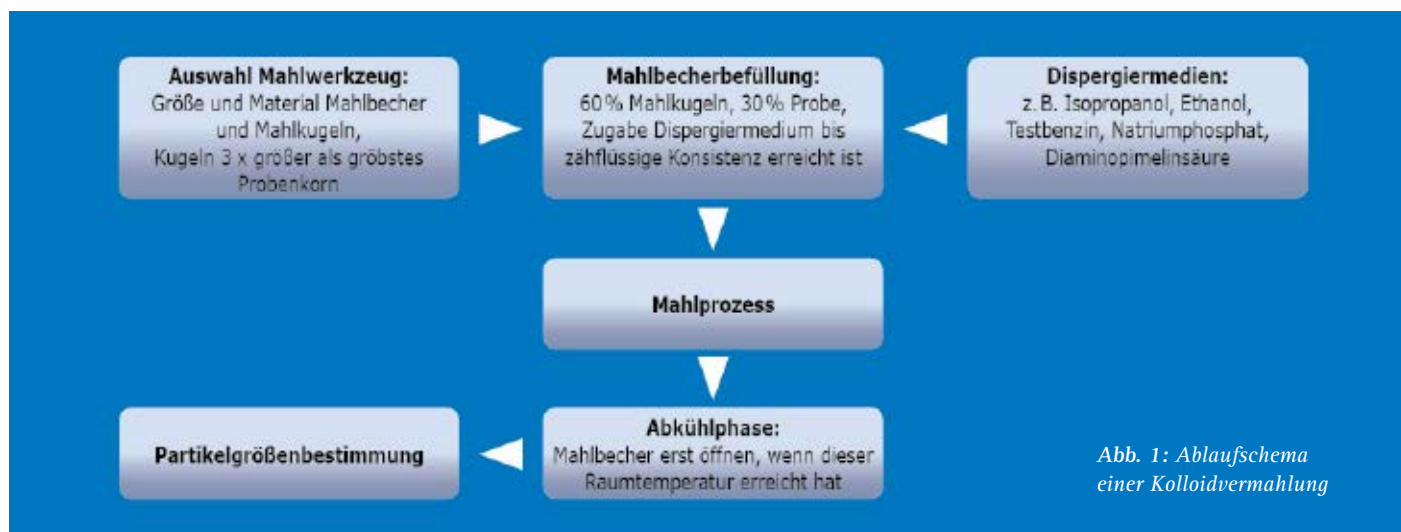


Abb. 1: Ablaufschema einer Kolloidvermahlung

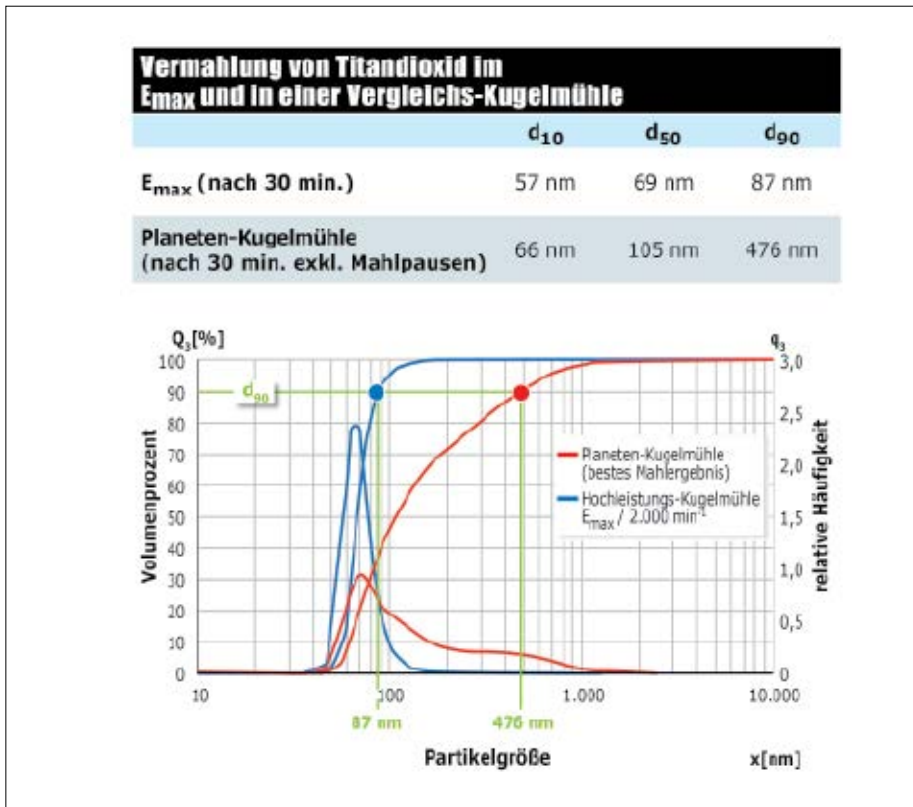


Abb. 2: Die Probe wurde in der Hochleistungskugelmühle schneller und feiner vermahlen und liefert eine deutlich engere Partikelgrößenverteilung.

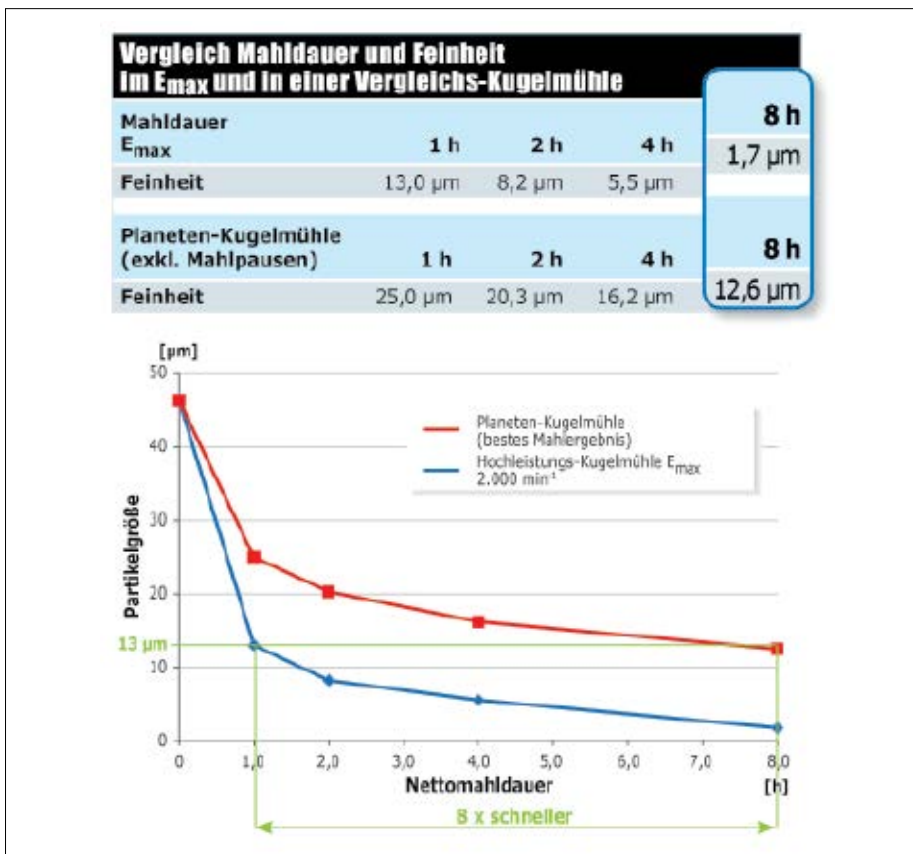


Abb. 3: Leistungsvergleich bei der Vermahlung von Graphit. Aufmacher: CdSe Nanopartikel (Maßstab= 1nm) in atomarer Auflösung. Teilweise farblich hervorgehoben um die Anordnung der Cd und Se Partikel zu verdeutlichen © Robert Hovden

werden können. Die eigentliche Probe macht ungefähr ein Drittel des Bechervolumens aus. Mit Zugabe eines geeigneten Dispergens (z. B. Wasser, Isopropanol, Puffer) sollte eine leicht zähflüssige Konsistenz erreicht werden. Dann sind optimale Bedingungen für eine Kolloidvermahlung gegeben. Bei einer sehr hohen angestrebten Endfeinheit kann es sinnvoll sein, eine zweite Kolloidvermahlung mit Ø 0,1 – 0,5 mm Kugeln anzuschließen, besonders wenn in der ersten Kolloidvermahlung Ø 2 – 3 mm Kugeln eingesetzt wurden (Kugel muss 3 x größer sein als die größten Ausgangspartikel). Um die Kugeln nach der Vermahlung vom Probenmaterial zu trennen, wird die Proben-Kugel-Mischung auf ein geeignetes Sieb (Maschenweite 20 – 50 % kleiner als die Kugeln) mit Aufgangboden gegeben. Für die anschließende Kolloidvermahlung wird der Mahlbecher wiederum zu 60% mit den kleineren Mahlkugeln befüllt. Die Suspension aus der Vorzerkleinerung wird vorsichtig unter die Mahlkugeln gemischt, bis wieder eine leicht zähflüssige Konsistenz erreicht ist, eventuell muss nochmals Dispergens zugegeben werden. Manche Proben werden während der Nassvermahlung zähflüssiger, so dass eine optimale Bewegung der Kugeln in der Flüssigkeit verhindert und eine weitere Zerkleinerung erschwert wird oder gar nicht mehr stattfindet. Daher sollte die Konsistenz von unbekanntem Proben während des Mahlprozesses kontrolliert werden. Bei Bedarf lässt sich das Proben-Kugel-Gemisch durch Zugabe von Dispergiermedium weiter verdünnen. Ist bekannt, dass die Probe sehr stark zum Verdicken neigt, sollte sie vor der Vermahlung dünnflüssiger angesetzt werden, z. B. die Hälfte der üblichen Probenmenge mit dem gleichen Volumen des Dispergiermediums. Eine weitere Option stellt die Zugabe von geeigneten Tensiden dar, welche die Konsistenz stabil halten.

Erzeugung von Nanopartikeln

Die Firma Retsch entwickelte eine Kugelmühle speziell für die Hochleistungsvermahlung (E-max). Die in einer Kugelmühle bislang unerreichte Drehzahl von 2.000 min⁻¹ in Verbindung mit der speziellen Form der Mahlbecher erzeugt eine extrem hohe Zerkleinerungsenergie. Die im Funktionsprinzip umgesetzte Kombination aus Prall, Reibung und kreisenden Mahlbecherbewegungen resultiert in ultrafeinen Partikelgrößen, die sehr schnell erreicht werden. Durch die neuartige Wasserkühlung wird überschüssige Wärmeenergie abgeführt, so

Optische Partikelanalytoren

dass Proben auch bei längerer Mahldauer nicht überhitzt.

Der Zerkleinerungsmechanismus basiert auf einer Kombination von hochfrequentem Prall und intensiver Reibung, welche durch die ovale Form und die kontrollierte, kreisende Bewegung der Mahlbecher erzeugt wird, wobei die Mahlbecher nicht wie bei einer Planeten-Kugelmühle um die eigene Achse rotieren. Das Zusammenspiel von Bechergeometrie und Bewegungsmechanik ermöglicht eine deutlich bessere Durchmischung der Partikel mit höheren Endfeinheiten und engeren Partikelgrößenverteilungen als es bisher in Kugelmühlen möglich war.

Dies wird in einem Versuch deutlich, bei dem das Pigment Titandioxid vermahlen wurde (50 ml Mahlbecher aus Zirkonoxid, 110 g Mahlkugeln 0,1 mm Zirkonoxid, 10 g Probe und 15 ml 1% Natriumphosphat). Nach 30 Minuten Mahldauer lag der d90-Wert bei 87 nm. In dieser Zeit (exklusive Mahlpausen) konnte die Probe in der stärksten Planeten-Kugelmühle nicht bis in den unteren Nanometerbereich zerkleinert werden, es wurde lediglich eine Endfeinheit von 476 nm erzielt. Damit wurde in der Hochleistungs-Kugelmühle im Vergleich eine 5-fach höhere Endfeinheit erreicht (Abb. 2).

Durch den Einsatz vieler kleiner Mahlkugeln bei der Kolloidvermahlung entsteht vor allem Reibungsenergie, welche durch eine hohe Umdrehungszahl von 2.000 min^{-1} noch verstärkt wird. Ohne effektive Kühlung würden sich sowohl die Probe als auch die Mühle zu stark erwärmen. Aus diesem Grund wird bei vergleichbaren Planeten-Kugelmühlen eine Einhaltung von ca. 60% Pausenzeiten im Gesamtmahlprozess empfohlen. Die neue Mühle kann kontinuierlich betrieben werden.

Abbildung 3 zeigt das Ergebnis einer Vermahlung von Graphit in der Hochleistungs-Kugelmühle bei 2.000 min^{-1} (50 ml Mahlbecher aus Zirkonoxid mit 5 g Probe, 110 g Mahlkugeln \emptyset 1 mm Zirkonoxid und 13 ml Isopropanol). Da es sich bei Graphit um ein Schmiermittel handelt, erfordert die Zerkleinerung einen besonders hohen Energieeintrag. Bereits nach 1 Stunde Mahldauer wiesen 90% der Probe eine Feinheit von $13 \mu\text{m}$ auf, ein Wert, der von der Vergleichsmühle erst nach 8 Stunden Mahldauer (exklusive Pausen) erreicht wurde. Nach 8 Stunden reiner Mahldauer wurde mit einem d90 von $1,7 \mu\text{m}$ ein 7 x feineres Ergebnis erzielt als mit der Planeten-Kugelmühle ($12,6 \mu\text{m}$).

Fazit

Die mechanische Herstellung von Teilchen mit einer Größe unterhalb 100 Nanometer erfolgt nach dem „Top-Down“ Verfahren, d.h. durch Zerkleinerung größerer Partikel. Am besten geeignet für diese Anwendung sind Kugelmühlen, da sie über den erforderlichen hohen Energieeintrag verfügen. Mit der neuen optimierten Technologie und Wasserkühlung, wie sie in der hier vorgestellten Kugelmühle umgesetzt werden, können Zerkleinerungsergebnisse im Nanometerbereich bereits nach sehr kurzer Mahldauer erreicht werden, was im Vergleich zu konventionellen Kugelmühlen eine deutliche Zeitersparnis bedeutet.

KONTAKT |

Dr. Tanja Hanke
Produktmanagement
Retsch GmbH
Haan
Tel.: 02104/2333-100
t.hanke@retsch.com

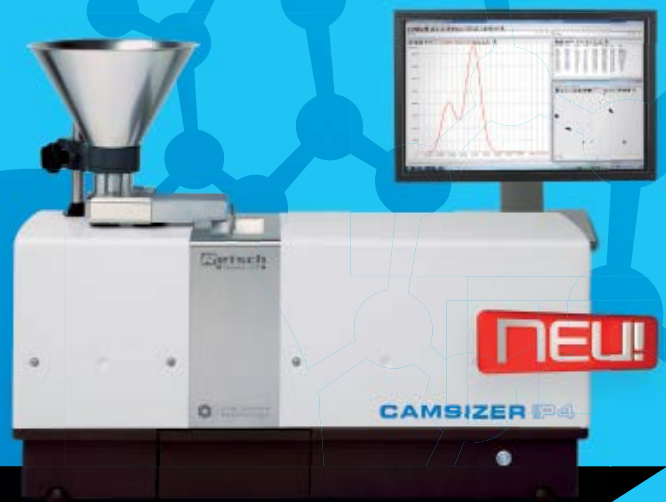
RETSCH TECHNOLOGY

part of **VERDER**
scientific



Der neue CAMSIZER P4 ist die konsequente Weiterentwicklung des bewährten CAMSIZER Systems mit einzigartiger Dual Camera Technologie und ermöglicht die Analyse in einem extrem weiten Messbereich bei gleichzeitig sehr hoher Auflösung.

- Erweiterter Messbereich von $20 \mu\text{m}$ bis 30 mm
- Schnellere Hard- und Software erfassen mehr Partikel pro Sekunde
- Partikelbibliothek und 3D-Cloud Software



Weitere Beiträge zum Thema: <http://bit.ly/Partikelanalytik>



Video zur Funktionsweise: <http://bit.ly/Webcast-Emax>