

Erzeugen von Nanopartikeln durch Zerkleinern

Schwedes, Jörg

Veröffentlicht in:
Jahrbuch 2001 der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.43-46



J. Cramer Verlag, Braunschweig

JÖRG SCHWEDES, Braunschweig

Erzeugen von Nanopartikeln durch Zerkleinern

Braunschweig, 12.10.2001*

Das mechanische Zerkleinern ist ein Stoffwandlungsprozess und somit eine Grundoperation der Verfahrenstechnik, deren Aufgabe es immer ist, durch Stoffwandlungen ein gegenüber dem Ausgangszustand höherwertiges Produkt zu erzeugen. Klassische Beispiele für das Zerkleinern sind: Mehl aus Getreide zu gewinnen, Erze für die Verhüttung vorzubereiten, Farbpigmente für Dispersionsfarben herzustellen, Wirkstoffe in Partikelform in Pharmazeutika und Kosmetika einzuarbeiten, Kakaobohnen und Zucker für die Schokoladenherstellung zu mikronisieren, usw. Zerkleinerungsprozesse sind sehr energieintensiv. So werden ca. 4 % unserer Elektrizitätsproduktion – als Energieäquivalent – für Zerkleinerungsprozesse benötigt.

Die technische Zerkleinerung erfolgt in Maschinen, Mühlen genannt, in denen die Partikeln durch Druck, Prall oder in einer Scherströmung beansprucht werden. Bei der Grobzerkleinerung (Eingangspartikelgrößen > 10 mm) stellt das Beanspruchen kein Problem dar. Bei der Feinzerkleinerung (Ausgangspartikelgrößen < 1 mm) ergeben sich mit abnehmender Partikelgröße zunehmend Schwierigkeiten, vor allem aus zwei Gründen: Die Partikeln sind wegen ihrer kleinen Abmessungen nur schwer einzufangen. Eine auf 100m/s beschleunigte 1 mm-Partikel legt noch ein Weg von ca. 10 m zurück, ehe sie durch den Luftwiderstand auf Null abgebremst ist. Bei einer 1 μ m-Partikel beträgt der Flugweg nur noch ca. $\frac{1}{2}$ mm. Zum anderen werden reale Partikeln – anorganische wie organische Naturprodukte und gezielt hergestellte Produkte wie Keramiken – mit abnehmender Partikelgröße immer homogener und enthalten weniger Fehlstellen, die bruchauslösend sind, d.h. ihre Festigkeit nimmt mit abnehmender Partikelgröße erheblich zu und setzt der Zerkleinerung einen zunehmenden Widerstand entgegen.

Wird auf Partikelgrößen < 50 μ m zerkleinert, neigen die Partikeln dazu, zu agglomerieren, was auf van der Waals'sche Anziehungskräfte zurückzuführen ist. Diese sind der Partikelgröße proportional und ihr Einfluss nimmt gegenüber den Massenkräften, die proportional zu dritten Potenz der Partikelgröße sind, mit abnehmender Partikelgröße enorm zu. Van der Waals-Kräfte sind in Flüssigkeiten um zwei bis drei Zehnerpotenzen geringer. Dies und die Tatsache, dass bei der Naßzerkleinerung höhere Energiedichten in den Mühlen erreichbar sind, führte dazu, dass für die Feinstzerkleinerung im technischen Maßstab fast ausschließlich Nassmühlen eingesetzt werden. Weitverbreitet ist die Rührwerkskugelmühle, die am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Braunschweig intensiv untersucht wird und schon Gegenstand von über 10 Dissertationen war. Die Rührwerkskugelmühle besteht aus einem meist zylinderförmigen Behälter, in dem axial

* Vortrag vor der Plenarversammlung der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft

eine Rührerwelle angeordnet ist, die mit Scheiben, Stiften oder anderen Elementen bestückt ist. Der freie Raum wird zu ca. 80 Volumenprozent mit einer Schüttung aus gleichgroßen Mahlkörpern – meist Kugeln mit Abmessungen zwischen 0,1 und 10 mm – gefüllt. Im restlichen Volumen befindet sich eine Suspension, bestehend aus den zu zerkleinernden Partikeln und der Trägerflüssigkeit (meist Wasser). Das Rührwerk bringt die Mahlkörperschüttung in intensive Bewegung. Es werden Beschleunigungen bis 50 g erreicht. Die Partikel werden von den Mahlkörpern eingefangen und zwischen ihnen durch Druck und Schub beansprucht. Für eine vollständige Zerkleinerung ist eine Mehrfachbeanspruchung nötig, die in diesen Mühlen garantiert ist.

Wie häufig in der Technik war auch bezüglich des Einsatzes von Rührwerkskugelmühlen für die Feinstzerkleinerung die technische Anwendung der wissenschaftlichen Durchdringung weit voraus. Die Mühle wurde als „black box“ betrachtet. Mehr oder weniger gezielte Variationen von Parametern ergaben einen mehr zufälligen Zusammenhang zwischen beeinflussenden Größen und der zu erzielenden Feinheit. Eine Veröffentlichung aus den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts nennt 44 Einflussgrößen. Diese haben sicherlich nicht alle einen großen Einfluss. Die Zahl weist aber eindeutig auf die Vielschichtigkeit der Aufgabenstellung hin. Die Braunschweiger Untersuchungen – experimentell wie theoretisch – ergaben, dass die zu erzielende Feinheit eine Funktion der spezifischen Energie ist, die sich aus dem Energieeintrag in die Mühle dividiert durch die in der Mühle befindliche Produktmasse ergibt. Die spezifische Energie ihrerseits ist dem Produkt aus Beanspruchungsenergie und Beanspruchungszahl proportional, wobei die Beanspruchungsenergie die Energie darstellt, die beim Stoß zweier Mahlkugeln auf die eingefangene zu zerkleinernde Partikel übertragen wird, und die Beanspruchungszahl die Gesamtzahl aller Beanspruchungsvorgänge wiedergibt. Ist die Beanspruchungsenergie zu klein, kommt es nicht zum Bruch. Es existiert eine optimale Beanspruchungsenergie, bei der die bereitgestellte Energie gerade zum Bruch ausreicht. Ist die Beanspruchungsenergie noch größer, wird die Energieausnutzung wieder schlechter und es wird bei identischem spezifischen Energieeintrag ein gröberes Produkt erzielt. Die Beanspruchungsenergie der Mahlkörper entspricht dem Produkt aus Mahlkörperdurchmesser zur dritten Potenz, Mahlkörperdichte und Rührerumfangsgeschwindigkeit zur zweiten Potenz. Unabhängig von der Wahl dieser drei Einzelgrößen ergeben sich bei identischer Beanspruchungsenergie der Mahlkörper und identischem spezifischen Energieeintrag in die Mühle immer die gleichen Zerkleinerungsergebnisse.

Erreichen die Bruchstücke Größen von kleiner ungefähr 500 nm (0,0005 mm), wird der Einfluss van der Waals'scher Anziehungskräfte wieder dominant und die Partikel neigen auch in Flüssigkeiten zum Agglomerieren, womit der weiteren Zerkleinerung scheinbar eine Grenze gesetzt ist. Das Agglomerieren kann jedoch verhindert werden, wenn die Suspension stabilisiert wird, d.h. die Partikel nicht agglomerieren können. Dies kann über sterische Stabilisierung – Einsatz von Polymeren als Abstandhalter – oder über elektrostatische Stabilisierung geschehen. Bei der elektrostatischen Stabilisierung werden durch entsprechende Ionenzugabe in die Suspension Abstoßungskräfte zwischen den Partikeln erzeugt, die in Konkurrenz zu den van der Waals'schen Anziehungskräften stehen und eine Agglomeration verhindern, solange sie größer als diese sind. Die elektrostatische

Stabilisierung, die sich über das sogenannte Zetapotential beschreiben, beeinflussen und messtechnisch erfassen lässt, ist wesentlich schneller als die sterische Stabilisierung, hat daher zunehmende Vorteile bei abnehmenden Partikelgrößen und wurde deshalb bei unseren Versuchen eingesetzt. Die bisherigen Zerkleinerungsversuche wurden mit Schmelzkorund (Al_2O_3) als Zerkleinerungsgut und Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (ZrO_2) als Mahlkörper in Wasser durchgeführt. Für die Zerkleinerung in den Nanometerbereich hinein sind kleine Mahlkörper ($< 0,5$ mm) nötig. Diese gibt es in der gewünschten Größe und mit der nötigen Festigkeit gegenwärtig nur aus ZrO_2 . Das System Al_2O_3 und ZrO_2 mit Yttrium-Ionen machte eine Stabilisierung über eine entsprechende pH-Wert-Anpassung nötig. Bislang konnte eine Endpartikelgröße von 30 nm erreicht werden. Dazu waren in einem absatzweisen Versuch in einer Labormühle allerdings 16 Stunden und 200.000 kJ/kg nötig.

Wozu werden überhaupt Nanopartikeln benötigt? Man spricht heute von Nanopartikeln, wenn die Partikeln Abmessungen von kleiner als 100 nm (0,0001 mm) haben. Einer Mitteilung aus dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie folgend erwarteten die Marktforscher für die Nanotechnik im Jahre 2001 weltweit ein Umsatzpotential von fast 55 Mrd. EUR, Tendenz steigend. In der VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC) wurde ein Fachausschuss "Molekulares Engineering: Nanotechnik" ins Leben gerufen. Dieser führt aus:

- Katalysatoren werden gezielt hergestellt, mit höherer Effizienz und Selektivität.
- Für die Korrosionsforschung eröffnen Nano-Strukturen neue Horizonte.
- In die Werkstofftechnik werden außer durchsichtigen auch duktile Keramiken Einzug halten.
- Die Vision der wasserklaren Body-Lotion wird Wirklichkeit.
- Die nicht-beschlagende Scheibe wird jeden Brillenträger begeistern und ist dennoch nur ein Abfallprodukt auf dem Wege zur selbstreinigenden Oberfläche.
- Die Anzahl und Verträglichkeit von biokompatiblen Werkstoffen werden erhöht.
- Die Resorption von Nanopartikeln durch die Haut präzisiert die Anwendung von Pharmazeutika.
- Übergang von der Mikro- zur Nanoelektronik revolutioniert die mobile Telekommunikation und Informationsverarbeitung.
- An den Grenzen des physikalisch Machbaren wird das Photon das Elektron ergänzen und vielleicht sogar ersetzen.

Als Anwendungsfelder sind zu nennen: Datenverarbeitung, Fahrzeugtechnik, Feinmechanik, Fertigungstechnik, Informatik, Kosmetik, Lebensmitteltechnik, Maschinenbau, Medizin, Mikroelektronik, Nanoelektronik, Optik, Pharmazie, Robotik, Sensorik, Solartechnik, Umwelttechnik, Werkstoffe. Die Produktionsmengen reichen vom kg-Maßstab bei pharmazeutischen Wirkstoffen bis zu großen Mengen bei z.B. feinem Kalkstein als Füllstoff für die Papier- und Kunststoffindustrie (20 Mill. Jahrestonnen). Bei normalem Autolack befinden sich auf dem 0,8 mm dicken Karosserieblech 5 Lackierungsschichten mit einer Gesamtdicke von 0,1 mm. Diese Schichten enthalten u.a. feinste Partikeln, die Festigkeit gegen Steinschlag garantieren, dem Lack die gewünschte Farbe geben, metallisch

glänzende Eigenschaften erzeugen und die eigentliche Farbe vor der ultravioletten Lichtstrahlung schützen – ähnlich den Pigmenten in Sonnenschutzmitteln.

Nanopartikeln werden nicht nur durch Zerkleinern hergestellt. Alternative Prozesse sind chemische Reaktionen, Gasphasenreaktionen, unvollständige Verbrennung, Verdampfen und Desublimieren, Sol/Gel-Prozesse und Fällung. Beispiele hierfür sind Keramikpartikeln, Aerosil (SiO_2), technischer Ruß und Titandioxid (TiO_2), von denen weltweit zum Teil mehr als 1 Mill. t pro Jahr produziert werden. Wenn Nanopartikeln hergestellt werden, geht es immer um die Eigenschaftsfunktionen dieser Partikeln bzw. der Suspension, in der die Partikeln dispergiert sind. Diese „Eigenschaften“ hängen von der Partikelgröße, eventuell der Partikelform und auch vom Herstellungsverfahren ab. So gibt es Anwendungen, bei denen Nanopartikeln gleicher Größe, aber aus unterschiedlichen Herstellungsprozessen erzeugt, unterschiedliche „Eigenschaften“ erhalten. Die Eigenschaften bestimmen damit sowohl das Herstellungsverfahren wie die zu erzielenden Feinheiten.

Prof. Dr.-Ing. Jörg Schwedes
Fasanenstraße 17
D-38102 Braunschweig