

Liebe Leserinnen und Leser,

mit Fachbeiträgen und Neuentwicklungen präsentieren wir Ihnen unsere *Partikelwelt* Nr. 4. Brandneu ist die **QUADRASORB SI**-Gerätefamilie zur Oberflächen- und Porencharakterisierung!



Auf dem Gebiet der Makroporenanalyse gibt es beim **POREMASTER** eine Messbereichserweiterung bis 950 μm ! Seit dem 1. Juli 2004 arbeitet die QUANTACHROME GmbH mit neuer Führungsstruktur (siehe Presse-Info auf S. 9) und wir begrüßen ganz herzlich Herrn Dr. Carsten Blum, der nun vom QUANTACHROME-Büro Leipzig unser Vertriebsgebiet Nordost betreut. Dr. Blum hat an der Universität Paderborn auf dem Gebiet der Modifizierung von Nanopartikeln promoviert, seinen Beitrag zu Nanopartikeln finden Sie hier auf Seite 1 dieser *Partikelwelt*. Seit der letzten Ausgabe konnten wir viele weitere Erfolge erzielen. Hierzu zählt u.a. die Einstufung der QUANTACHROME GmbH als A/B-Lieferant eines europäischen Unternehmens mit 85 von 100 Punkten bzgl. Preisverhalten, Service, Qualität der Lieferung/Leistung und Liefertreue. Dies unterstreicht auf dem Gebiet der Partikelgrößenanalyse unsere Firmenstrategie, qualitativ hochwertigste **CILAS-Partikelgrößenmesstechnik** mit einem sehr guten Service zu kombinieren.

In den vergangenen Ausgaben der *Partikelwelt* hat dankenswerterweise Dr. Torsten Priester die Beiträge zur Partikelgrößen- und Zetapotentialmessung in konzentrierten Dispersionen erarbeitet. Dieses Mal freuen wir uns sehr über den Anwenderbeitrag »Repräsentative online Messung von Zerkleinerungsergebnissen bei der Herstellung von Nanopartikeln in Rührwerkskugelmöhlen«. Die Untersuchungen von Nanopartikeln mit dem DT-1200, auch im Vergleich zu anderen Messverfahren, wurden von Dr. Stefan Mende im Bereich von Herrn Prof. Schwedes an der TU Braunschweig durchgeführt.

Für Interessenten: Im November 2004 findet ein zusätzliches **Weiterbildungsseminar zur Oberflächen- und Porenanalyse** statt, da das erste bereits seit Juni ausgebucht ist. Nutzen Sie beiliegende Faxantwort oder kontaktieren Sie uns über www.quantachrome.de.

Alles Gute für Sie und viel Erfolg bei Ihrer Arbeit,
Ihr Dr. Dietmar Klank

D. Klank

Aspekte zur Charakterisierung von Nanopartikeln (Teil 1)



Dr. Carsten Blum, QUANTACHROME GmbH, Carsten.Blum@quantachrome.de

Nanopartikel weisen in ihren physikalischen Eigenschaften häufig signifikante Unterschiede gegenüber makroskopischen Materialien auf. Das führt zu überlegenen Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse, der Oberflächenbeschichtung (Farben, Lacke, Folien), der Optoelektronik, der Materialoptimierung sowie der Medizin. Dabei kommt Kolloidpartikeln mit sehr enger Größenverteilung eine besondere Rolle zu.

Die in dieser Serie zu Nanopartikeln vorgestellten Untersuchungen weisen Möglichkeiten der Charakterisierung dieser besonderen Partikelgruppe auf. Teil 1 beschäftigt sich mit der Untersuchung von Nanopartikeln bzgl. ihrer Oberflächenbeschaffenheit (BET-Oberfläche), der Porenverteilung sowie des Wasseraufnahmeverhaltens.

Die meisten Kugeldispersionen kristallisieren in einer hexagonal (HDP) bzw. kubisch (KDP) dichtesten Packung (Abb. 1). Aufgrund ihrer Eigenschaft zur Selbstorganisation in zwei- oder dreidimensionale Strukturen können Nanopartikel in verschiedenen Materialien und Morphologien als Grundbausteine für die Herstellung von Kolloid-

kristallen dienen. Die Oberflächencharakteristik spielt dabei eine erhebliche Rolle, denn Nanopartikel weisen aufgrund ihrer Dimensionen eine sehr große spezifische Oberfläche auf. Abb. 2 verdeutlicht die Variationsbreite von nanoskalinen Oxidpartikeln.

Genaueres zur Art und Herstellung der für die Untersuchungen verwendeten Proben ist in [1] beschrieben. Für die Untersuchungen wurden die automatischen Sorptionsanalytoren NOVA 3200e und AUTOSORB-1-MP sowie das automatische Wassersorptionsgerät HYDROSORB-1000 (Fa. QUANTACHROME) eingesetzt. Die Bestimmung der Dichte der Nanopartikel erfolgte mit dem QUANTACHROME-ULTRAPYCNOMETER-1000T. Die Stickstoff-Sorptionsisotherme eines Kolloidkristalls aus monodispersen Siliciumdioxidkugeln mit einem Durchmesser von 330 nm (Abb. 1) wurde bei 77,4 K vermessen und ist in Abb. 3 dargestellt. (Lesen Sie weiter auf Seite 2.)

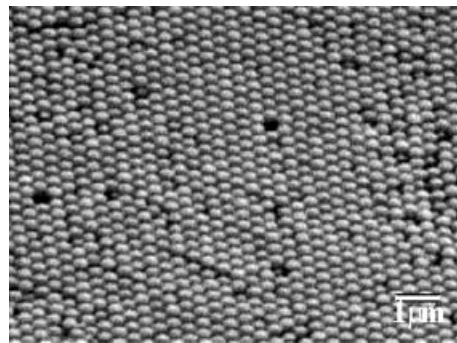


Abbildung 1 SEM-Aufnahme eines SiO_2 -Kolloidkristalls, die Kugelgröße beträgt 330 nm

Fachbeiträge in dieser Ausgabe

- Seite 1** Aspekte zur Charakterisierung von Nanopartikeln, Teil 1, (C. Blum)
- Seite 4** Die Probendispergierung als Grundlage exakter Partikelgrößenbestimmung (S. Hering)
- Seite 6** Repräsentative on-line Messung von Zerkleinerungsergebnissen bei der Herstellung von Nanopartikeln in Rührwerkskugelmöhlen (S. Mende, J. Schwedes)
- Seite 10** Oberflächen- und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gassorption und Quecksilberporosimetrie, Teil 4: Mikroporenanalyse und Sättigungsdampfdruck (D. Klank)

Lesen Sie außerdem

- Seite 3/5/9** News, Pressemitteilung
- Seite 8** Messen/Seminare und Wussten Sie schon?

Einflussparameter bei der Herstellung von Partikeln über den Sol-Gel-Prozess und damit verbundene Eigenschaftsvariationen

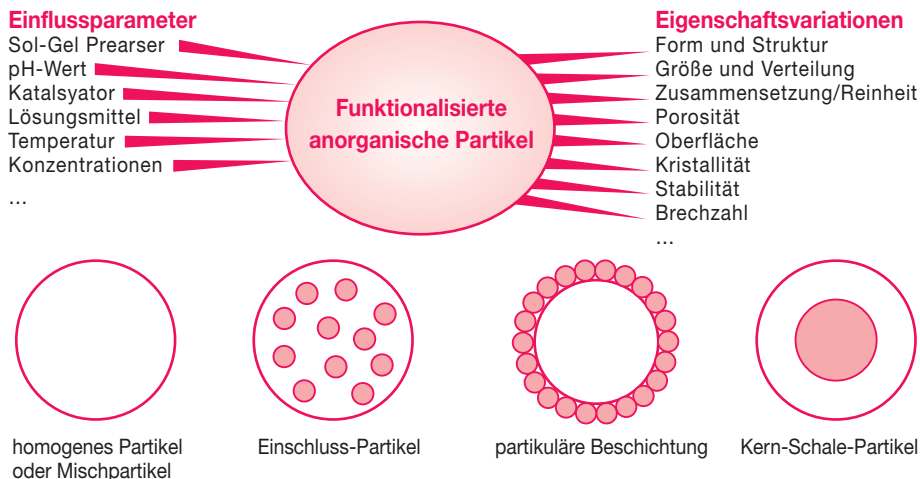


Abbildung 2 Variationsbreite der über den Sol-Gel-Prozess herstellbaren Oxid-Partikel [2]

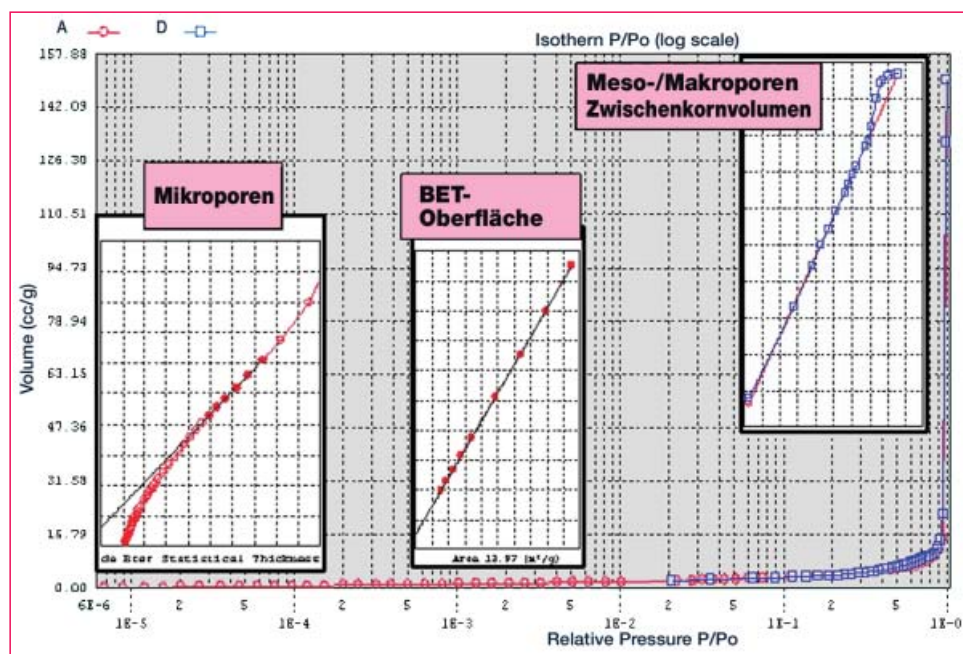


Abbildung 3 Sorptionsisotherme eines Kolloidkristalls aus monodispersen SiO₂-Kugeln mit Durchmessern von 330 nm

(Charakterisierung von Nanopartikeln... Fortsetzung von S. 1.) Die BET-Oberfläche des Kolloidkristalls beträgt 13,97 cm²/g, diese ist nur um ca. 2 m²/g größer als die geometrisch berechnete Kugeloberfläche. Dies weist auf außerordentlich kompakte Kugeln hin. Die Mikroporenauswertung der t-Methode nach de-Boer führt zu einem Mikroporenvolumen von 1,34 mm³/g und einer spezifischen Mikroporenoberfläche von 2,38 m². Neben einem sehr geringen Anteil von Mikroporen ergibt die BJH-Auswertung der Desorptionsisotherme nach DIN 66134 die in Abb. 4 dargestellte Mesoporenverteilung.

Es sind zwei diskrete Mesoporenklassen auszumachen, der größte Anteil liegt zwischen 20 und 50 nm, ein weiteres Maximum bei ca. 100 nm. Diese Verteilung wurde durch Reproduzierbarkeitsmessungen bestätigt. Interessanterweise ist dieser Mesoporenbereich genau in der Größenordnung, in welcher die Lücken zwischen den im Kristall angeordneten kugelförmigen SiO₂-Partikeln zu erwarten sind. Für beide dichtesten

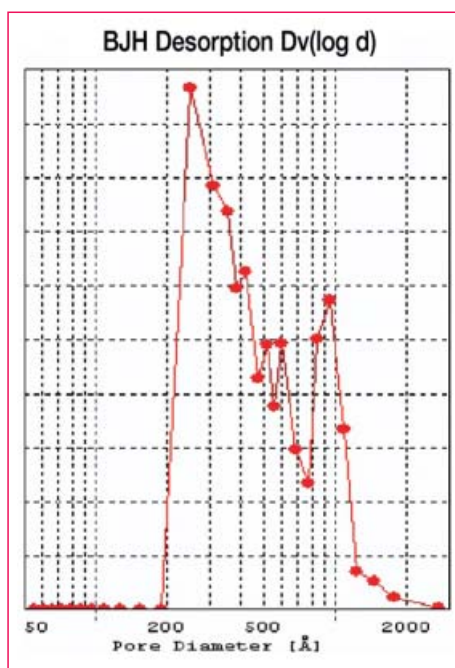


Abbildung 4 Mesoporenverteilung eines SiO₂-Kolloidkristalls

Kugelpackungen, hexagonal (HDP) bzw. kubisch (KDP) dichteste Packung, gilt: Die größten Lücken sind Oktaederlücken, welche aus dem Hohlraum zwischen 6 Kugeln gebildet werden. Die nächst kleineren Lücken sind Tetraederlücken, diese werden durch vier Kugeln gebildet. Es gibt genau so viele Oktaederlücken, bzw. doppelt so viele Tetraederlücken, wie Packungskugeln vorhanden sind. Die Mesoporenverteilung zeigt also sehr deutlich die häufigeren Tetraederlücken (20–50 nm) gegenüber den größeren, aber nicht so häufigen, Oktaederlücken.

Die Berechnung des Gesamtporenvolumens liefert zusätzliche Informationen über die Packungsdichte der Partikel. Die theoretische Raumerfüllung der Kugelpackungen liegt bei idealen Einkristallen bei 74%. Das hier gemessene Porenvolumen entspricht 0,227 cm³/g. Mit der Dichte der Partikel von 2,121 g/cm³ ergibt sich daraus eine Raumerfüllung von 67,5%! Rechnet man den geringen Anteil an Mikroporen (0,00134 cm³/g) vom Gesamtporenvolumen heraus, welche nicht auf Oktaeder- oder Tetraederlücken zurück zu führen sind, ergibt sich noch eine geringfügig größere Raumerfüllung. Dieser Wert kommt dem für die dichtesten Kugelpackungen berechneten Werten recht nahe und kann als Maß für den Kristallinitätsgrad herangezogen werden. Hier zeigen sich, zusätzlich zur BET-Oberfläche als Maß und Bestimmungsmethode für Partikelgrößen nanoskaliner Feststoffe, die Möglichkeiten hochauflösender Gassorptionsmessungen mit dem AUTOSORB-1-MP.

Der Oberflächencharakteristik von Nanopartikeln kommt bei Sedimentations- bzw. Kristallisationsprozessen von Nanopartikeln eine besondere Rolle zu. Eine Dispersion von reinen SiO₂-Partikeln ist in organischen Lösemitteln, wie auch in Wasser in Folge der Aggregation nur für eine gewisse Zeit stabil, dabei kommen sowohl elektrostatische wie auch sterische Einflüsse zum tragen. Ein geeignetes Mittel zur Stabilisierung der Partikel ist die Oberflächenbeschichtung mit Trialkoxyorganylsilanen [1], hierbei können durch geeignete Wahl des organischen Restes die unterschiedlichsten Oberflächeneigenschaften (z.B. hydrophob, hydrophil) eingestellt werden. Die Abbildung 5 zeigt die H₂O- und N₂-Sorptionsisothermen einer unbehandelten sowie einer mit Perfluorooctyltrichlorsilan (C₈H₄F₁₃SiCl₃) hydrophobisierten SiO₂-Probe. Die Partikelgröße beträgt 460 nm.

Die Wasseraufnahmefähigkeit der hydrophobisierten Probe ist um fast die Hälfte herabgesetzt. Gleichzeitig verschwindet die Niederdruckhysterese zwischen Ad- und Desorption, die bei der unbehandelten (hydrophilen) Probe sehr ausgeprägt ist. Gegenüber den H₂O-Isothermen zeigen die Stickstoffisothermen kaum Unterschiede im Adsorptionsverhalten. Dieser Aspekt wird durch den Vergleich der BET-Oberflächen bestätigt. Tabelle 1 zeigt die spezifischen Oberflächen, berechnet aus den jeweiligen Wasser-

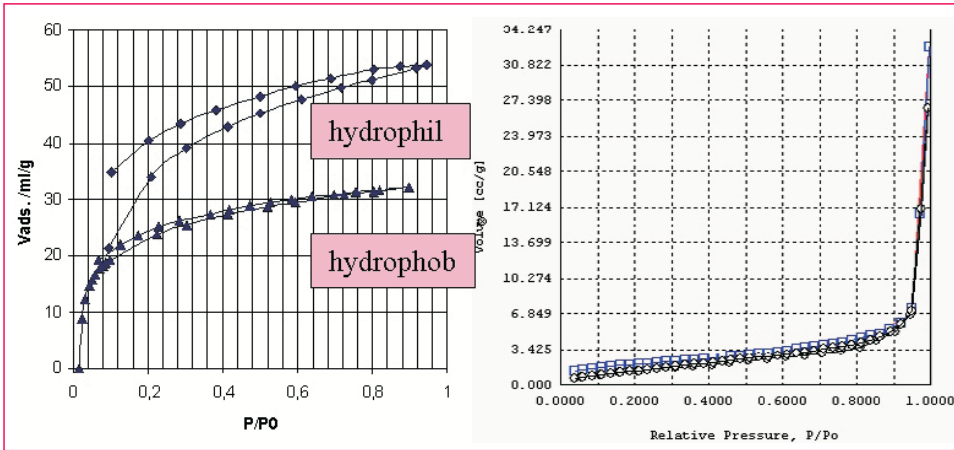


Abbildung 5 H₂O- (links) und N₂-Sorptionisothermen (rechts) von unbehandelten und oberflächenmodifizierten SiO₂-Nanopartikeln

und Stickstoffisothermen in einem Relativdruckbereich von 0,05 bis 0,3, sowie das Verhältnis von BET_{H₂O} / BET_{N₂}.

Geht man davon aus, dass die mit N₂-Adsorption bei 77 K bestimmten BET-Oberflächen die Gesamtoberflächen darstellen, wird das beson-

	N2 [m ² /g]	H2O [m ² /g]	BET _{H₂O} / BET _{N₂}
hydrophil	7,2	105,6	14,6
hydrophob	5,8	61,8	10,6

Tabelle 1 Spezifische Oberflächen aus H₂O- und N₂-Isothermen

dere Sorptionsverhalten von Wasser an den untersuchten Proben deutlich. Auch die Isothermentypen verdeutlichen dies. Die N₂-Sorption erfolgte an beiden Proben nach Isothermentyp II, während die H₂O-Sorption nach Typ I verläuft.

Fazit

Nanopartikel können durch Gas- und Wasserdampfsorption charakterisiert werden, wobei sich die Aussagen ergänzen. Aus der N₂-Sorption lassen sich Oberflächen- und Poreneigenschaften sehr gut beschreiben. Es kann aus diesen Aussagen aber nicht in jedem Fall auf alle relevanten Eigenschaften, wie Hydrophilie und Wassersorptionsverhalten der Oberflächen geschlossen werden. Hierzu sind zusätzliche H₂O-Sorptionsuntersuchungen, z.B. mit dem Hydrosorb-1000, notwendig.

[1] Blum, C. »Herstellung und Modifizierung von Nanopartikeln auf Basis von anorganischen Polykondensaten«, 2004, Dissertation, Paderborn.
 [2] Gellermann, C.; Wolter, H. GAK 2000, 10, 712-717.

News

Meso- und Makroporenanalyse bis 950 µm !

Mit der Messbereichserweiterung bis 950 µm setzt der QUANTACHROME-POREMASTER einen neuen Meilenstein. Hat sich der POREMASTER schon bisher durch waagerechte Befüllung der Messzellen an den Makroporenstationen ausgezeichnet, wird diese Möglichkeit der Erfassung großer Poren durch eine neuentwickelte Gerätesteuerung komplettiert. Die waagerechte Befüllung verhindert, dass nach dem Evakuieren der Messzellen zur Probenvorbereitung beim automatischen Befüllen der Messzellen Quecksilber in diejenigen Poren gelangt, die später gemessen werden sollen. Durch die waagerechte Anordnung der Makroporenstationen beim POREMASTER lastet keine Quecksilbersäule auf der Probe, so dass sich der hydrostatische Druck des Quecksilbers, immerhin eine Flüssigkeit mit der Dichte ρ = 13.5 g/cm³, nicht negativ auswirkt. Mit einer neuentwickelten Steuerroutine wird dieser Vorteil nun mit einer Messbereichserweiterung der Quecksilberporosimetrie bis 950 µm kombiniert!

Damit sind jetzt auch sehr große Makroporen mittels Quecksilberporosimetrie detektierbar und können bei der Ermittlung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung in die Auswertung einbezogen werden!

BET-Oberfläche und Porenanalyse: Simultan und unabhängig!

Mit der brandneuen Gerätefamilie QUADRASORB SI und QUADRASORB SI-MP erfüllen sich Wünsche von Gerätenutzern und Interessenten, deren Probendurchsatz bisher dadurch limitiert war, dass für mehrere Messzellen bei Gassorptionsmessungen nur ein Temperiergefäß (Dewar) verfügbar war. Drei Proben in einem Dewar ermöglichen nämlich keinen Neustart einer Messung, solange nicht die letzte der 3 Messungen beendet ist. BET- und Isothermenmessungen verursachen aber meist deutlich unterschiedliche Messzeiten und auch Isothermenmessungen können sehr unterschiedlich lange dauern. Beim QUADRASORB SI erfolgen 4 (!) Messungen simultan, aber jede Messzelle besitzt ein eigenes separat gesteuertes Dewar, einen eigenen Drucksensor und eine eigene Bestimmung des Sättigungsdampfdruckes. Natürlich kann somit jede Messstation des QUADRASORB SI separat programmiert und gestartet werden.

Das QUADRASORB SI-MP ist gegenüber dem QUADRASORB SI mit einem zusätzlichen 10 Torr-Sensor und einer Turbomolekularpumpe für Niederdruckmessungen zur Bestimmung sehr kleiner Oberflächen (Kryptonadsorption) und für Mikroporenanalysen ausgestattet. Der QUADRASORB SI kann mit einer CFR 21 part 11-Software ausgestattet werden und erfüllt so auch die strengen Anforderungen der pharmazeutischen Industrie.



POREMASTER



QUADRASORB SI

Die Probendispergierung als Grundlage exakter Partikelgrößenbestimmung: CILAS-Lasergranulometer mit der Lösung für (fast) alle Applikationen



Steffen Hering, QUANTACHROME GmbH, Steffen.Hering@quantachrome.de

Zweck der Charakterisierung von Einzelpartikeln und Partikelkollektiven ist es meist, eine ordnende Unterscheidung treffen zu können. Größe und Form sind dabei gebräuchliche und wichtige Unterscheidungskriterien. Oft besteht ein Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und den Anwendungseigenschaften eines Rohstoffes oder Endproduktes. Unregelmäßig geformte Partikeln lassen sich durch Angabe eines Längenmaßes zwar nur eingeschränkt, aber trotzdem meist sinnvoll beschreiben. Für die Praxis sind diese Angaben meist völlig ausreichend. Allerdings muss bekannt sein, mit welchem Messverfahren und mit welchen Messparametern eine Analyse durchgeführt wurde.

Die Probennahme ist die wichtigste Voraussetzung jeder Partikelanalyse. Dabei muss die Probenmenge die Gesamtmenge repräsentieren d.h. die Probenmenge muss die gleiche Partikelzusammensetzung wie die Gesamtmenge haben. Eine willkürlich genommene Probe wird auch durch eine spätere Probenteilung nicht repräsentativer. Der bereits vor einer Analyse eingebrachte Fehler setzt sich zusammen aus dem Probennahmefehler und dem Dispergierfehler. In *Abbildung 2* ist schematisch dargestellt, wie durch Erfahrungen mit einer Aufgabenstellung

bzw. Kenntnissen aus Testmessungen die richtigen Dispergierbedingungen gewählt werden können.

Viele Anwender der Laserbeugung messen ihre Proben aus gutem Grund in Wasser oder anderen Flüssigkeiten, wie Isopropanol. Bei Messungen in Wasser kann bei CILAS-Messtechnik meist Leitungswasser verwendet werden, so dass bei Anschluss an eine normale Wasserversorgung ein vollautomatisches Arbeiten mit frei wählbaren Füll- und Spülzyklen gewährleistet ist. CILAS-Dispergiertechnik ist für stabile und äußeren Einflüssen gegenüber unempfindliche Messergebnisse bekannt und geschätzt.

Natürlich gibt es für das Arbeiten mit alternativen Flüssigkeiten oder der Anwendung der Trockendispergierung auch bewährte CILAS-Lösungen. Genannt sei an dieser Stelle die Verwendung von Isopropanol für Messungen von wasserlöslichen oder sich in Wasser verändernden Pulvern, z.B. im Baustoffbereich. Mit der CILAS-Alkoholaufbereitungsanlage spart man ca. 97% Flüssigkeit! Dabei muss nicht auf den Komfort der Gerätebedienung mit vollautomatischen Füll- und Spülzyklen verzichtet werden, da mit der Anlage weit mehr als 1000 Messungen

durchgeführt werden, ohne den Alkohol wechseln zu müssen oder die Anlage zu reinigen.

Abbildung 1 verdeutlicht die Vorgehensweise bei der Auswahl von Messbedingungen für die bewährte Nassdispergierung, welche die Möglichkeit bietet, auch schwierigste Dispergiertaufgaben, wie die Dispergierung im Submikrometerbereich, die Dispergierung von feucht zusammenhaftenden oder stark verklumpten Proben, zu lösen.

CILAS-Lasergranulometer

Für diejenigen, die mit den Namen CILAS möglicherweise noch nicht vertraut sind:

Die französische Firma CILAS wurde im Jahre 1964 gegründet und steht allgemein für Lasertechnik. Aus dem know-how der Herstellung und Anwendung von Lasertechnik resultierte durch CILAS die Einführung der Laserbeugung zum Zwecke der Korngrößenanalyse am Ende der 1960er Jahre. Im Laufe der Zeit wurde eine Familie von CILAS-Lasergranulometern entwickelt, die für fast jede Applikation eine Lösung bietet. Verbunden mit den verschiedenen Gerätemodellen sind unterschiedliche Messbereiche und, zum Glück für hunderte von Gerätenutzern, auch unterschiedliche Preise.

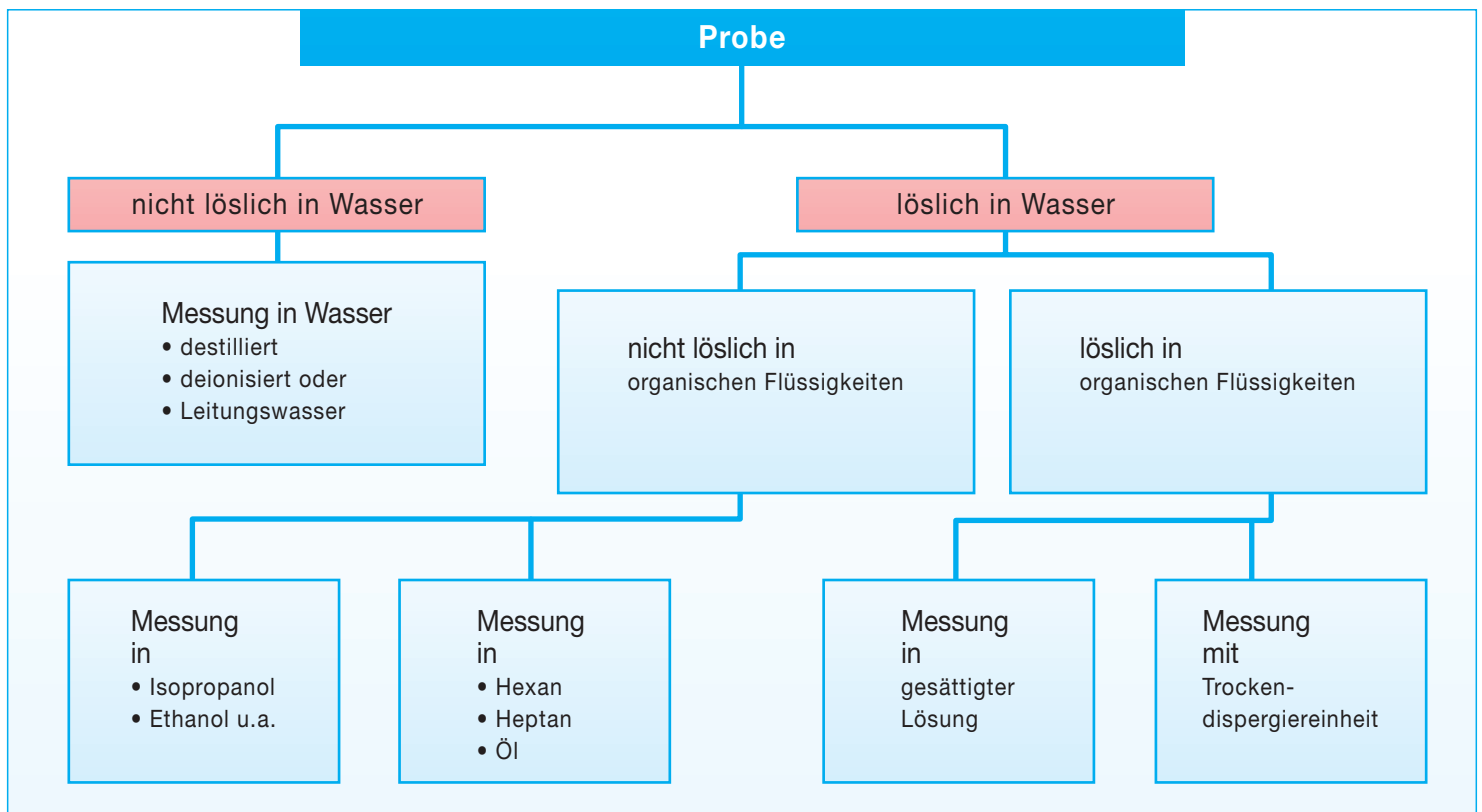


Abbildung 1 Partikelgrößenanalyse mit CILAS-Granulometer

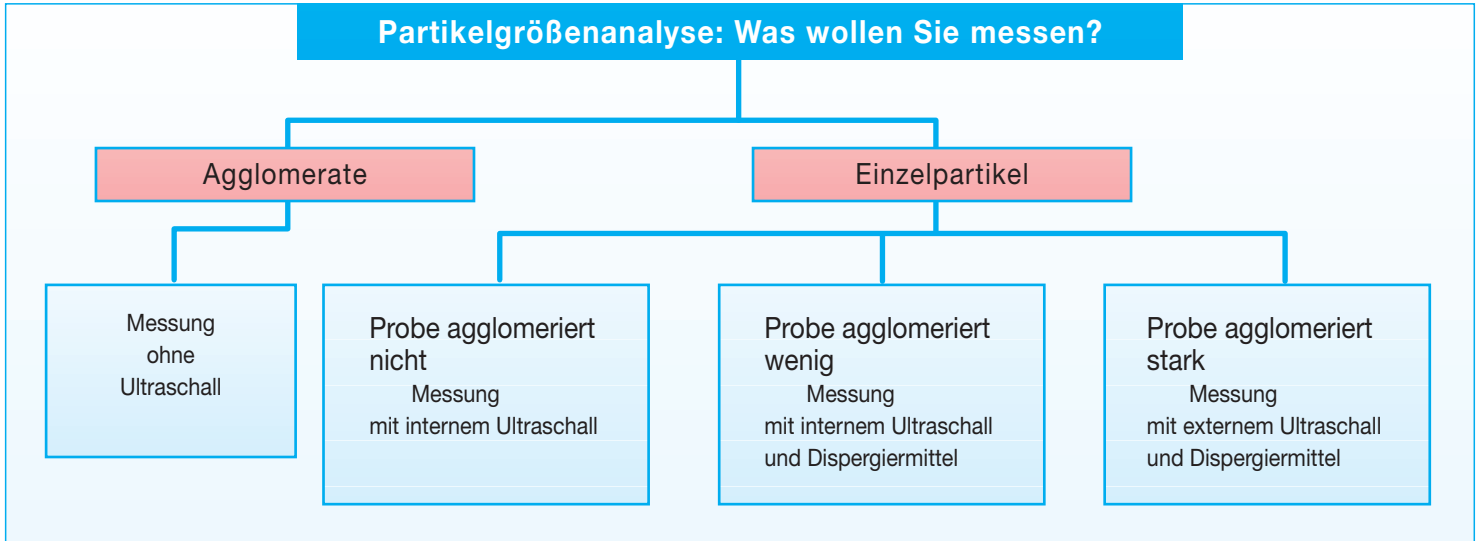


Abbildung 2 Nassdispersion in Abhängigkeit von der Aufgabenstellung

Nur wer den maximalen Messbereich benötigt, muss bei CILAS die hierfür erforderliche Technik erwerben. Wer jedoch seine Pulver im eingegrenzten Messbereich zu charakterisieren hat, braucht Labor und Budget nicht unnötig belasten – zumal er CILAS-Granulometer jederzeit zu höheren Geräteversionen aufrüsten kann!

In *Tabelle 1* sind die Messbereiche und Analysegeräte von QUANTACHROME Partikelmess-technik dargestellt. Sprechen Sie uns einfach zwecks weiterer Informationen an oder nutzen Sie unsere beiliegende Faxantwort.



Abbildung 3 CILAS-Lasergranulometer im Einsatz: Genau, reproduzierbar, robust und platzsparend

Partikelgrößenverteilung (0,04 – 2500 µm)	Laserbeugung nach ISO 13320	CILAS 1180 0,04 – 2500 µm	CILAS 930e 0,2 – 500 µm
		CILAS 1064 0,04 – 500 µm	CILAS 920 0,3 – 400 µm
Partikelgrößenverteilung (> 5 nm) konzentrierter Dispersionen	Ultraschall-Spektroskopie	DT-1200 (mit Zetapotenzial)	DT-100

Tabelle 1 Messverfahren und Analysegeräte zur Partikelgrößenbestimmung vom Nano- über den Mikrometer- in den Millimeterbereich

News

Exakte Oberflächenbestimmung pharmazeutischer Stoffe und anderer Produkte mit kleinen Oberflächen in Forschung/Entwicklung und Qualitätskontrolle

Stefan Balbach und Christian Korn, beide Aventis Pharma Deutschland GmbH, Frankfurt a. M., weisen für BET-Messungen, vorgestellt in *Pharmaceutical evaluation of early development candidates »the 100 mg approach«*, International Journal of Pharmaceutics, 275 (2004), S. 1-12, die Leistungsfähigkeit des **MONOSORB** (Fa. QUANTACHROME) für die Bestimmung sehr kleiner spezifischer Oberflächen nach.



Monosorb

Es wurden Vergleichsmessungen mit der **NOVA 2000** von QUANTACHROME durchgeführt, was für die weite Verbreitung von QUANTACHROME-Oberflächenmesstechnik spricht. Die Autoren weisen nach, dass für das im **MONOSORB** von QUANTACHROME realisierte dynamische Messverfahren bereits 0,1 m² absolute Oberfläche zur sicheren Oberflächenbestimmung ausreichen. Dies hat wesentliche Vorteile im Falle teurer pharmazeutischer Produkte, die nur in sehr begrenztem Maße zur Verfügung stehen, aber auch für viele andere Feststoffe mit kleinen spezifischen Oberflächen. Ihr Interesse am Artikel von S. Balbach und C. Korn vermerken Sie gerne auf der Faxantwort unter Anfragen/Bemerkungen.

News

Workshop zur Charakterisierung feinteiliger und poröser Feststoffe

Im März 2004 fand an der Freien Universität Berlin ein (kostenloser) Workshop zu Charakterisierungsmethoden feinteiliger und poröser Feststoffe statt. Teilnehmer waren ca. 30 Doktoranten und promovierte Mitarbeiter. Der Workshop beschäftigte sich mit der Gassorption und Quecksilberporosimetrie zur Oberflächen- und Porencharakterisierung, CILAS-Lasergranulometrie zur Partikelgrößenbestimmung, Zetapotential- und Nanopartikelbestimmung in konzentrierten Dispersionen, Wassersorption, Gaspyknometrie zur Dichtebestimmung u.a. und wurde von einem Referenten der QUANTACHROME GmbH durchgeführt.

Das Seminar war ein großer Erfolg und wurde in einem Dankschreiben vom Fachgruppenleiter folgendermaßen bewertet: »Der Workshop war übereinstimmend die beste Vortragsveranstaltung, die wir seit langem hatten. ...es war wirklich eine »Klasse« Veranstaltung«.

Sollten Sie Interesse an der Durchführung eines ähnlichen Fachseminars/Workshops in Ihrer Firma oder Ihrem Institut haben, so können Sie dies auf Seite 2 der beiliegenden Faxantwort vermerken.

Repräsentative on-line Messung von Zerkleinerungsergebnissen bei der Herstellung von Nanopartikeln in Rührwerkskugelmühen

Dr.-Ing. Stefan Mende², Prof. Dr.-Ing. Jörg Schwedes¹

Einleitung

Die Herstellung von Produkten immer höherer Homogenität, Löslichkeit oder Festigkeit erfordert oftmals den Einsatz immer feinerer Partikel als Rohstoff. Für die Herstellung feinsten Partikeln durch mechanische Beanspruchung und Zerkleinerung grober Partikeln müssen hohe Energiedichten zur Verfügung gestellt werden, wie sie z.B. in Rührwerkskugelmühen realisiert werden können. Rührwerkskugelmühen werden vorwiegend nass betrieben. Sie werden unter anderem zur Zerkleinerung von Rohstoffen für die

chemische und pharmazeutische Industrie, die Keramikindustrie, die Mikroelektronikindustrie, die Lebensmittelindustrie sowie zur Dispergierung feiner Pigmente in der Farben- und Lackindustrie eingesetzt.

In einem gemeinsamen DFG-Forschungsprojekt mit dem Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der TU München wurde das Zerkleinerungsverhalten im Nanometer-Bereich untersucht [1,2]. Ein wesentliches Problem bei der Nasszerkleinerung in Rührwerkskugelmühen stellen die mit zunehmender Mahl-
gutmahl-

feinheit steigenden interpartikulären Wechselwirkungen dar. Diese Wechselwirkungen beeinflussen die Stabilität der Mahl-
gutsuspension gegenüber Koagulation sowie deren rheologische Eigenschaften. Daher ist für die Zerkleinerung im Nanometer-Bereich die Stabilisierung der Feststoffpartikeln in der Suspension zwingend erforderlich. Zu diesem Zweck wurden auftretende Agglomerationserscheinungen durch die elektrostatische Stabilisierung der Mahl-
gutsuspension unterbunden. Ein weitere wichtige Aufgabe ist die repräsentative Bestimmung des Zerkleinerungsergebnisses. Hierzu ist in vielen Fällen eine Probenahme und eine Probenpräparation erforderlich. Ist für die Probenpräparation eine Verdünnung der Mahl-
gutsuspension erforderlich, kann dabei nicht ausgeschlossen werden, dass das Ergebnis durch Agglomerationserscheinungen verfälscht wird.

Weiterhin führen Partikelgrößenanalysen realer Suspensionen im Nanometerbereich in der Regel bei der Anwendung unterschiedlicher Analysemethoden zu voneinander abweichenden Ergebnissen. Zum Vergleich wurden aus einem Zerkleinerungsprozess Mahl-
gutsuspensionen nach verschiedenen Energieeinträgen mit unterschiedlichen Analysemethoden vermessen. Die Ergebnisse dieser Analysen werden miteinander verglichen und diskutiert.

Versuchsaufbau und verwendete Materialien

Für die Zerkleinerungsversuche wurde eine Labormühle der Firma DRAIS mit einer Antriebsleistung von 3,3 kW eingesetzt (s. *Abbildung 1*). Diese Mühle besteht im Wesentlichen aus einem feststehenden Mahlbehälter mit einem Mahlraumvolumen von 0,9 l, in dem zentrisch ein schnell laufendes Rührwerk angeordnet ist. Das Lochscheibenrührwerk ist mit 5 Rührscheiben aus Polyurethan (PU) ausgerüstet. Die Durchführung von der Antriebseinheit der Maschine in den Mahlraum ist als doppelwirkende Gleitringdichtung ausgeführt. Um eine gute Kühlung des verarbeiteten Produktes zu ermöglichen, ist der Mahlbehälter doppelwandig ausgeführt. Um den Mahlraum bei gleichzeitiger Erhaltung einer guten Wärmeleitung vor Verschleißerscheinungen zu schützen, wurde er mit einem Mantel aus SiSiC ausgekleidet.

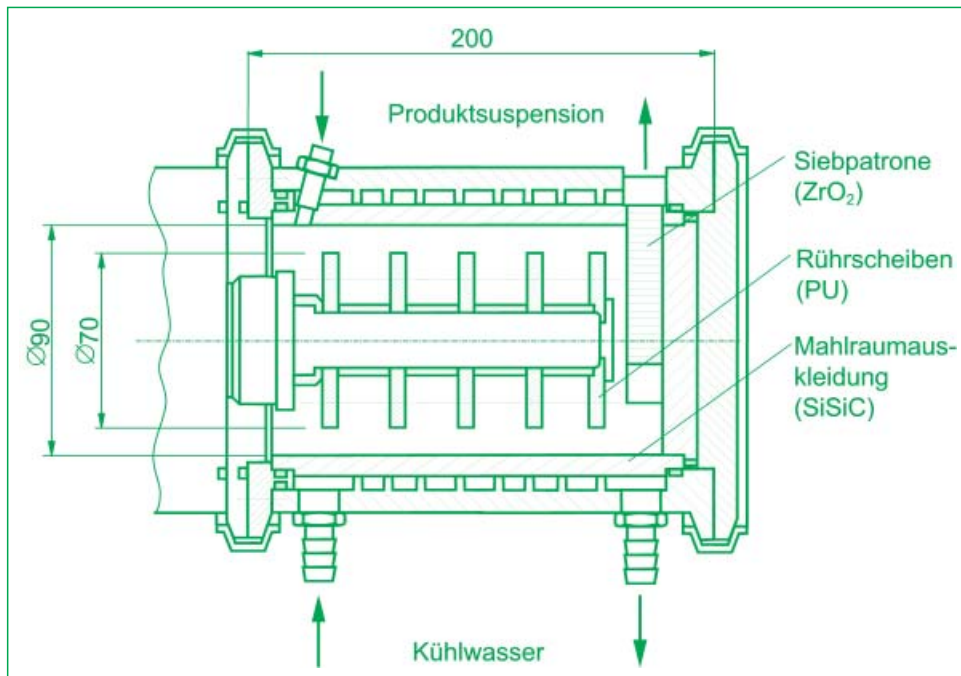


Abbildung 1 Laborrührwerkskugelmühle

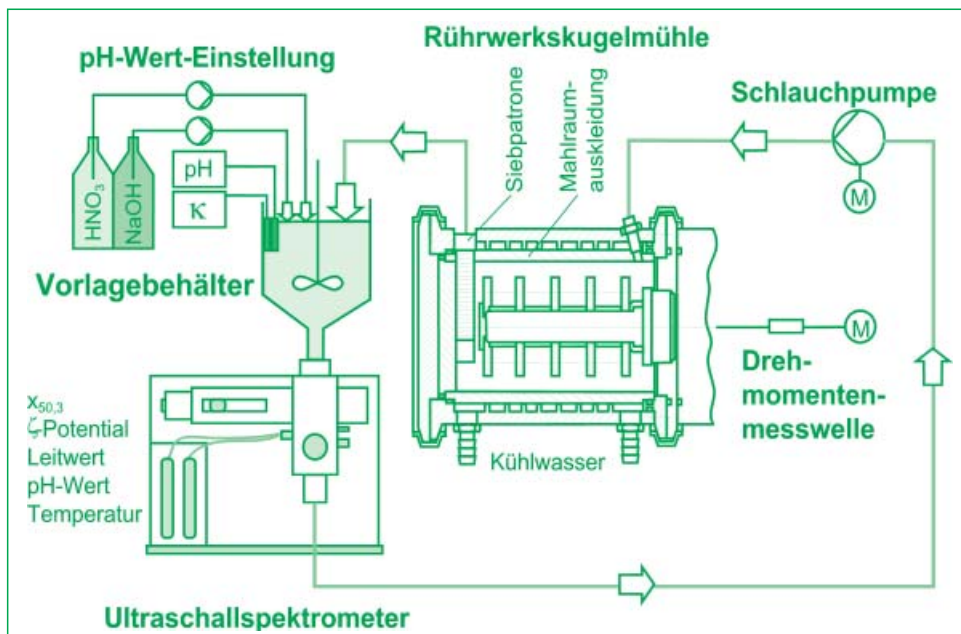


Abbildung 2 Versuchsaufbau mit on-line Messung

1 Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, TU Braunschweig, Volkmaroder Straße 4-5, 38104 Braunschweig
2 seit 01.07.2004 NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH, Sedanstraße 70, 95100 Selb/Bayern, Tel.: 09287/797-215; E-mail: stefan.mende@nft.netzsch.com

Antriebseinheit, Mahlraum und Deckel sind über Schnellverschlüsse miteinander verbunden, so dass sie schnell montiert und demontiert werden können.

Der in *Abbildung 2* dargestellte Versuchsaufbau sieht eine Zerkleinerung der Mahlgutsuspension in Kreisfahrweise vor. Die Mahlgutsuspension wird aus der Mühle in einen Rührbehälter gepumpt, von dort gelangt sie direkt in die Messzelle des Ultraschallspektrometers (DT 1200). Dieses Messgerät wurde speziell für Feststoffkonzentrationen in einem Bereich von 1-50 Vol.% entwickelt und ist in der Lage, mit Hilfe verschiedener Sensoren die Temperatur, die Leitfähigkeit, den pH-Wert, die Partikelgrößenverteilung sowie das Zetapotenzial zu messen [3, 6]. Bevor die Suspension in die Messzelle gepumpt wird, kann über die Zugabe von potentialbestimmenden Ionen (Säure oder Base) im Rührbehälter der pH-Wert der Mahlgutsuspension, somit das Zetapotenzial und damit die Stabilität der Suspension eingestellt werden. Nachdem die Produktsuspension die Messzelle des Ultraschallspektrometers passiert hat, wird sie wiederum der Mühle zugeführt.

Die Bestimmung des aufgenommenen Drehmoments sowie der Drehzahl bzw. der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit erfolgt über eine in den Mühlenantrieb installierte Drehmomentenmesswelle. Der pH-Wert und die Leitfähigkeit wurden über zusätzliche Messgeräte im Rührbehälter on-line gemessen.

Verwendete Mahlkörper

Für die Zerkleinerungsversuche wurden Mahlkörper verschiedener Größen, Materialien und Zusammensetzungen verwendet (siehe *Tabellen 1 und 2*).

Mahlkörper	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
Mahlkörperdurchmesser	900 bis 1300 µm	100 bis 1300 µm
Mahlkörperdichte	3300 kg/m ²	6065 kg/m ²
Elastizitätsmodul	220 GPa	263 GPa

Tabelle 1 Größen, Dichten und Zusammensetzungen der verwendeten Mahlkörper

Versuchsmaterialien und Analysemethoden

Als Versuchsmaterial wurde aufgrund der nachfolgend erklärten Vorteile ein hochreines Schmelzkorund der in *Tabelle 3* beschriebenen Zusammensetzung eingesetzt. Die physikalischen Eigenschaften dieses für die Herstellung von Schleifkörpern bzw. Schleifmitteln eingesetzten Materials sind in *Tabelle 4* aufgeführt. Der mittlere Partikeldurchmesser des Versuchsmaterials beträgt ca. 34 µm.

Mahlkörper	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	andere
ZrO ₂	-	94,5	~5	-	-	-	-	-	-	-	0,5
Al ₂ O ₃	86,5	-	-	10,5	0,29	0,15	0,57	0,12	0,26	1,5	-

Tabelle 2 Prozentuale Zusammensetzung der verwendeten Mahlkörper

Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	Fe löslich
99,61 %	0,01 %	0,04 %	0,04 %	0,01 %	0,03 %	0,26 %	0,01 %

Tabelle 3 Chemische Zusammensetzung des eingesetzten Versuchsmaterials [4]

Kristallisationsstruktur	α-Aluminiumoxid, trigonal, makrokristallin
Härte (HV100)	22000 N/mm ²
Reindichte	3930 kg/m ²
Schmelzpunkt	2000 °C
Partikelgröße	5 – 60 µm (x _{50,3} = 33,6 µm)

Tabelle 4 Physikalische Eigenschaften des eingesetzten Versuchsmaterials [4]

α-Al₂O₃ zeichnet sich durch sehr geringe Löslichkeiten aus. Weiterhin besteht eine, für die elektrostatische Stabilisierung günstige, große Flexibilität bei der Ausbildung positiver (pH 3) oder negativer (pH 11) Oberflächenladungen mit hohen Zetapotenzialen. *Abbildung 3* zeigt Ergebnisse aus Titrationsversuchen, die mit Hilfe des Ultraschallspektrometers DT 1200 am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der TU München an Suspensionen mit einer Feststoffmassenkonzentration von c_m = 0,2 sowohl in den sauren als auch in den basischen Bereich durchgeführt wurden. Das für SiO₂ und Al₂O₃ gemessene Zetapotenzial ist als Funktion des pH-Wertes dargestellt. Der entsprechende pH-Wert wurde dabei durch Zugabe konzentrierter Salpetersäure (HNO₃) und Natronlauge (NaOH) eingestellt.

Abbildung 3 zeigt neben dem Einfluss des pH-Wertes auf die Ausbildung des Zetapotenzials deutliche Unterschiede bei der Zetapotenzialausbildung für beide Materialien. Während für SiO₂ im gemessenen pH-Wert-Bereich ausschließlich

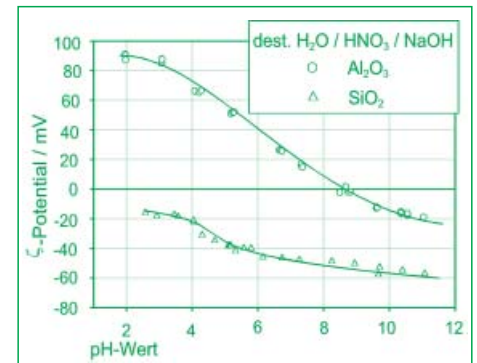


Abbildung 3 Zetapotenzial als Funktion des pH Wertes für SiO₂ und Al₂O₃

Als Charakterisierung der Mahlprozesse anhand der Partikelgrößenverteilungen wurden die folgenden Analysemethoden angewendet:

- Ultraschallextinktion und Elektroakustik
- Laserbeugung
- dynamische Lichtstreuung
- Sedimentation und Sedimentation im Zentrifugalfeld
- Transmissionselektronenmikroskopie.

Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Analysemethoden

Zur Einstellung des pH-Wertes der Mahlgutsuspensionen wurde ausschließlich Salpetersäure (HNO₃) eingesetzt. Die Diskussion von Ergebnissen aus Partikelgrößenanalysen von Suspensionen mit zum Teil breit und in einzelnen Fällen sogar polymodal verteilten nichtsphärischen Partikeln ist sehr schwierig und führt immer wieder zu Missverständnissen und Fehlinterpretationen. Daher wurden Proben aus Zerkleinerungsversuchen zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Projektes mit unterschiedlichen Verfahren der Partikelgrößenmesstechnik analysiert und bewertet. Im folgenden werden zunächst optische Messverfahren der Ultraschallspektroskopie gegenübergestellt. Anschließend erfolgt ein Vergleich der Ultraschallspektroskopie mit Sedimentationsverfahren. (Lesen Sie weiter auf S. 8.)

negative Werte erreicht werden, durchläuft das Zetapotenzial von Al₂O₃ den isoelektrischen Punkt bei pH 8,8. Maximale Zetapotenziale von 90 mV werden für Al₂O₃ um pH 3 erzielt, bei SiO₂ liegen diese im basischen Bereich bei - 60 mV. Die gemessenen Werte stimmen mit Daten aus der Literatur gut überein [5]. Ein weiterer Vorteil des Stoffsystems Al₂O₃ ist die kommerzielle Verfügbarkeit von Mahlraumauskleidungen, Rührscheiben und Mahlkörpern aus Al₂O₃.

Laserbeugung, Dynamische Lichtstreuung, Ultraschallspektroskopie

Für die Anwendung der optischen Messverfahren ist eine Verdünnung der Suspensionsproben notwendig. Daher wurde in Voruntersuchungen in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der TU München die folgende Vorschrift für die Probenpräparation entwickelt:

- Verdünnung einer 3 ml-Probe der Mahlgutsuspension mit 15 ml deionisiertem und durch Zugabe von HNO₃ auf einen pH-Wert von pH 3 eingestelltem Wasser.
- Minutenweise Dispergierung bei konstantem pH-Wert (Nachregelung!) mit einem Ultraschallfänger (200 W), bis nach der Ultraschallbehandlung keine Änderung des pH-Wertes mehr erfolgt und eine konstante Partikelgrößenverteilung analysiert werden kann.

In Voruntersuchungen wurden für die Dispergierung der Suspensionsproben auch pH-Werte von pH 7 und pH 12 auf ihre Eignung für die Probenpräparation getestet. Dabei zeigte sich, dass eine gute Dispergierung bei pH 3 und pH 12 möglich ist. Ein pH-Wert von pH 7 reicht dagegen für eine Stabilisierung während der Dispergierung nicht aus. Da oxidische Minerale in vielen Fällen im alkalischen Bereich eine erhöhte Löslichkeit aufweisen, wurde die Dispergierung im sauren Bereich vorgezogen.

In *Abbildung 4* ist der Medianwert der Partikelgrößenverteilung, welcher mittels Laserbeugung, dynamischer Lichtstreuung und Ultraschallspektroskopie bestimmt wurde, für verschiedene Versuchsreihen über der eingetragenen spezifischen Energie dargestellt. Während der Zerkleinerung unterliegen Mahlkörper verschiedener Zusammensetzung einem unterschiedlich hohen Verschleiß. Die durch Verschleiß an den Mahlkörpern entstandenen Partikeln werden zusammen mit dem ursprünglichen Mahlgut weiter zerkleinert und verbleiben im Produkt. Daher wurde bei der Berechnung der spezifischen Energie $E_{m,v}$ der Mahlkörperverschleiß Δm_{MK} zusätzlich berücksichtigt (s. Gl. (1)). Hierbei wurde davon ausgegangen, dass der Mahlkörperverschleiß proportional zur eingetragenen Leistung N zunimmt. Die eingewogene Produktmasse m_p wurde deshalb um $0,5 \cdot \Delta m_{MK}$ erweitert.

$$E_{m,v} = \frac{\int_0^t N(\tau) d\tau}{m_{MG} + 0,5 \cdot \Delta m_{MK}}$$

Bei den in *Abbildung 4* dargestellten Versuchsreihen wurde Schmelzkorund bei Rührscheibenumfangsgeschwindigkeiten zwischen 8 und 12 m/s mit Al₂O₃-Mahlkörpern mit Mahlkörperdurchmessern zwischen 900 µm und 1100 µm in diskontinuierlicher Fahrweise zerkleinert. Während bei der Analyse mit dem Ultraschallspektrometer mit zunehmender spezifischer Energie ein immer größerer Zerkleinerungsfortschritt beobachtet werden kann, erreicht der Medianwert bei der Analyse mittels Laserbeugung (MS 2000) ein Plateau bei 150 nm und mittels dynamischer Lichtstreuung (UPA) bei 250 nm.

Im folgenden Abschnitt werden unterschiedliche TEM-Aufnahmen gezeigt, die verdeutlichen, dass durch die Zerkleinerung in der Rührwerkskugelmühle Partikeln im Bereich kleiner 50 nm hergestellt werden können. Diese TEM-Aufnahmen zeigen aber auch Grobpartikeln und Agglomerate, die in geringer Anzahl in der Mahlgutsuspension vorliegen, jedoch in der Volumenverteilung einen erheblichen Beitrag zum dargestellten Medianwert $x_{50,3}$ liefern. Die Ultraschallspektroskopie (DT 1200) scheint also sensibler für die Primärpartikelgröße zu sein, während das Messsignal der Laserbeugung (MS 2000) und der dynamischen Lichtstreuung (UPA) bereits durch einen geringen Anteil grober Partikeln negativ beeinflusst wird.

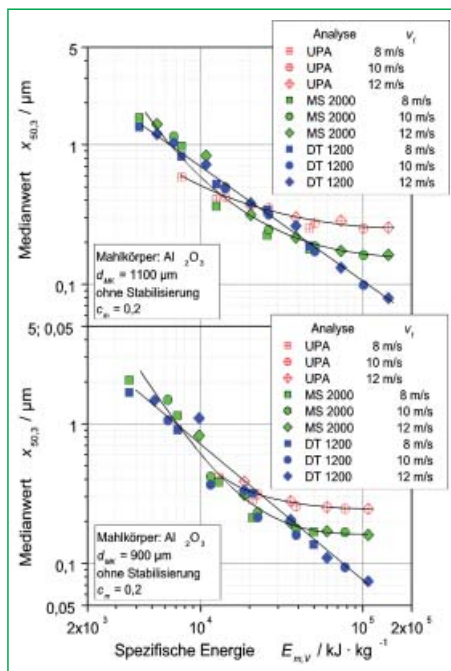


Abbildung 4 Ermittelte Medianwerte $x_{50,3}$ über der spezifischen Energie $E_{m,v}$: Dynamische Lichtstreuung (UPA), Laserbeugung (MS 2000) und Ultraschallspektroskopie (DT-1200)

TEM-Aufnahmen nach unterschiedlicher Probenpräparation

Abbildung 5 zeigt die TEM-Aufnahme einer Al₂O₃-Mahlgutsuspension, die zuvor 16 Stunden bei einer Umfangsgeschwindigkeit $v_t = 12$ m/s bei pH 7 mit Y₂O₃-stabilisierten ZrO₂-Mahlkörpern mit einem Durchmesser von 800 µm zerkleinert wurde. Die Suspension wurde nach der bereits beschriebenen Gefrierbruchtechnik im Originalzustand mit einer Feststoffmassenkonzentration c_m von 23,37 Ma% präpariert. Mit dem

Ultraschallspektrometer DT 1200 wurde zuvor ein Medianwert $x_{50,3}$ von 52,6 nm und ein Zetapotenzial von 27,46 mV gemessen. Der Leitwert κ betrug 1,6 mS/cm bei pH 7.

In *Abbildung 6* sind zwei TEM-Aufnahmen einer am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der TU München bei einem konstanten pH-Wert von 5 zerkleinerten Probe dargestellt. Für die Zerkleinerung wurde eine spezifische Energie von ca. 214.000 kJ·kg⁻¹ in die Mühle eingetragen.

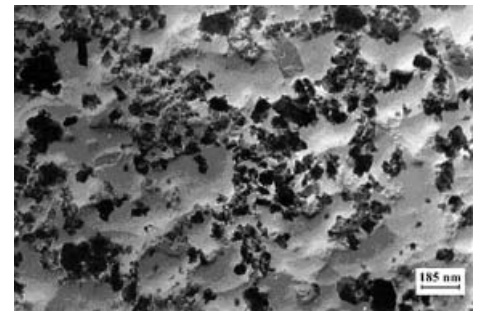


Abbildung 5 TEM-Aufnahme einer mit der Gefrierbruchtechnik präparierten Mahlgutsuspension mit dem Philips EM 300

Diese Probe wurde auch mit den anderen hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung analysiert. Die dabei gemessenen Medianwerte der Partikelgrößenverteilung der identischen Suspensionsprobe sind in der folgenden Tabelle (siehe unten) angegeben.

Die Gegenüberstellung der in *Abbildung 6* (siehe Seite 9) dargestellten TEM-Aufnahmen macht klar, dass die Messung der Partikelgrößenverteilung schwierig ist. Die linke Aufnahme zeigt jedoch deutlich, dass ein großer Anteil an Primärpartikeln < 100 nm erzeugt wurde. Die rechte Aufnahme dagegen zeigt einige größere Partikeln, wobei hier in den meisten Fällen eine Unterscheidung zwischen einzelnen Partikeln und Agglomeraten schwierig ist und weiterhin unklar ist, ob vorhandene Agglomerate erst durch die Probenpräparation entstanden sind.

Sedimentationsverfahren, Ultraschallspektroskopie

In *Abbildung 7* sind die mit Sedimentationsverfahren und Ultraschallspektroskopie gemessenen Partikelgrößenverteilungen einer mit ZrO₂-Mahlkörpern mit einem Durchmesser von 200 µm zerkleinerten und bei pH 5 stabilisierten Al₂O₃-Suspension nach verschiedenen Zerkleinerungszeiten aufgetragen.

Messverfahren	Analysegerät	gemessener $x_{50,3}$
Laserbeugung	MS 2000	0,154 µm
dynamische Lichtstreuung	UPA	0,115 µm
Ultraschallspektroskopie	DT 1200	0,032 µm

Tabelle 5 Mit verschiedenen Analysegeräten gemessener Medianwert der Partikelgrößenverteilung einer identischen Suspensionsprobe

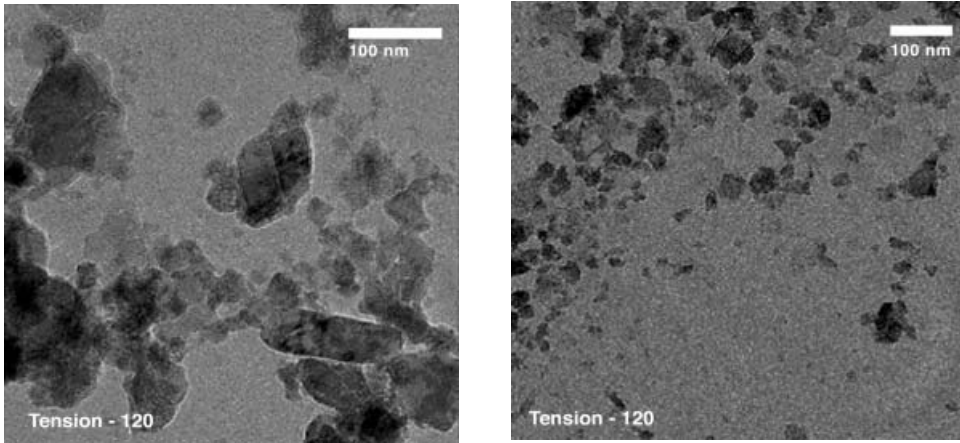


Abbildung 6 TEM-Aufnahme einer Mahlgutsuspension mit dem JEOL 2010

Für die Analysen mit dem Sedigraph 5100 (SG) sowie mit der Röntgen-Scheiben-Zentrifuge BIC-XDC (SZ) ist eine Verdünnung der Originalsuspension und somit eine Probenpräparation mit anschließender Ultraschalldispersion erforderlich. Hierbei wurden 10 ml der Originalsuspension mit 60 ml deionisiertem auf pH 3 eingestelltem Wasser verdünnt. Ansonsten wurde die bereits beschriebene Präparationsvorschrift befolgt. Vergleicht man die Ergebnisse aus Analysen mit Sedimentationsverfahren mit denen des Ultraschallspektrometers (DT-1200), ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Partikelgrößenverteilungen über den gesamten Messbereich auch bei unterschiedlichen Zerkleinerungszeiten.

Zusammenfassung

In diesem Beitrag wurden Ergebnisse unterschiedlicher Analysemethoden an einer realen Suspension verglichen und diskutiert. Zu diesem Zweck wurden Mahlgutsuspensionen aus einem Zerkleinerungsprozess nach verschiedenen Energieeinträgen mit unterschiedlichen Analysemethoden vermessen.

Während bei der Analyse mit dem Ultraschallspektrometer mit zunehmender spezifischer Energie ein immer größerer Zerkleinerungsfortschritt beobachtet werden kann, erreicht das analysierte Zerkleinerungsergebnis bei der Messung mit dynamischer Lichtstreuung sowie mit einem Laserbeugungsspektrometer ein Plateau.

TEM-Aufnahmen beweisen jedoch, dass bei der Zerkleinerung ein großer Anteil an Primärpartikeln < 100 nm erzeugt wurde. Es werden aber auch einige größere Partikeln, sichtbar, wobei hier in den meisten Fällen eine Unterscheidung zwischen einzelnen Partikeln und Agglomeraten schwierig ist. Weiterhin ist unklar, ob vorhandene Agglomerate erst durch die Probenpräparation entstanden sind.

Vergleicht man hingegen die Ergebnisse aus Analysen mit Sedimentationsverfahren mit denen des Ultraschallspektrometers, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Partikelgrößenverteilungen auch bei unterschiedlichen Zerkleinerungszeiten.

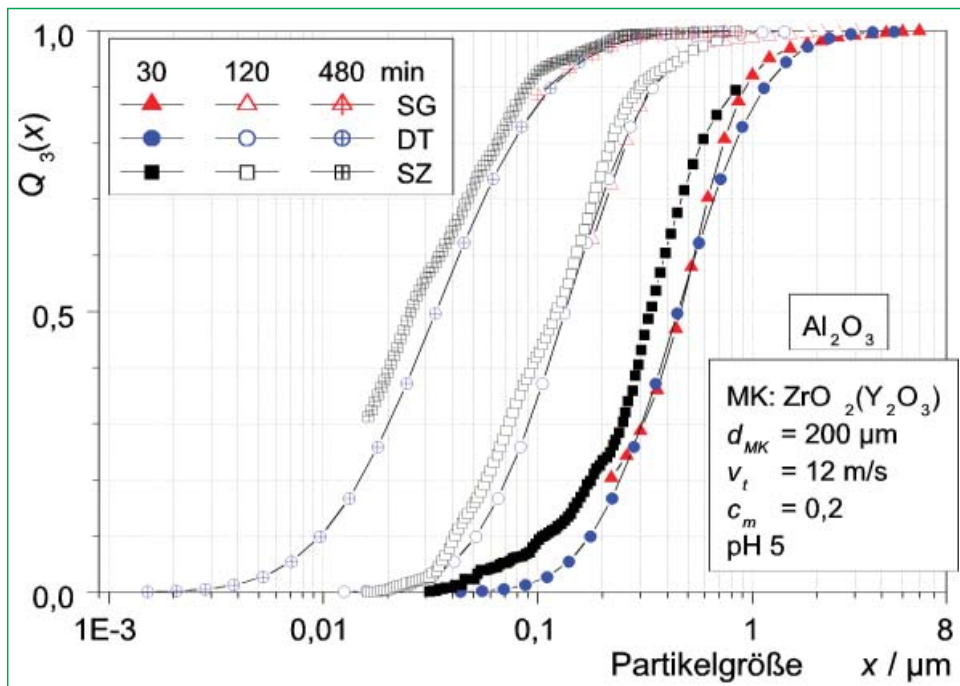


Abbildung 7 Nach unterschiedlichen Zerkleinerungszeiten gemessene Partikelgrößenverteilungen: Sedigraph (SG), Röntgenscheibenzentrifuge (SZ) und Ultraschallspektrometer (DT)

- [1] S. Mende, F. Stenger, W. Peukert, J. Schwedes, Mechanische Erzeugung und Stabilisierung von Nanopartikeln in Rührwerkskugelmöhlen, Chemie Ingenieur Technik (74) 7, 2002, S. 994-1000
- [2] S. Mende, Mechanische Erzeugung von Nanopartikeln in Rührwerkskugelmöhlen, Dissertation, TU Braunschweig, 2004
- [3] Partikelgrößen- und Zetapotentialmessung mit einem Gerät, Aufbereitungstechnik 40, 1999, 12, S. 612
- [4] Technisches Merkblatt zum Stoffsystem Edelkorund ABRAMAX, LONZA-Werke GmbH
- [5] M. Kosmulski, Chemical properties of material surfaces, Marcel-Dekker, New York, 2001
- [6] Zetapotential und Partikelgröße: Der Weg zu optimierten Keramikaufschlämmungen, Partikelwelt 1, Aktuelle Fachbeiträge der Quantachrome GmbH, September 2002

Pressemitteilung der QUANTACHROME GmbH vom 20.7.2004:

QUANTACHROME Partikelmesstechnik mit neuer Führungsstruktur

Seit Beginn des Geschäftsjahres 2004/2005 arbeitet die QUANTACHROME GmbH, ein führender Anbieter von Analysemesstechnik zur Charakterisierung feinteiliger und poröser Feststoffe, mit einem zweiten Geschäftsführer.

Herr Dr. Dietmar Klank leitet als neuer Geschäftsführer seit 1. Juli 2004 die Geschicke der im Jahre 1990 gegründeten QUANTACHROME GmbH, Odelzhausen, gemeinsam mit dem Geschäftsführer und Firmengründer Karl-Jürgen Rath.

Dr. Dietmar Klank hat 1992 an der Universität Leipzig als Chemiker promoviert (Spezialgebiet: Gassorption und Porenanalyse kohlenstoffhaltiger Adsorbentien) und ist seit 12 Jahren beruflich auf dem Gebiet der Partikelmesstechnik tätig. Seit 1998 arbeitet Herr Dr. Klank für die QUANTACHROME GmbH. Als Gebietsbetreuer des Vertriebsgebietes Nordost, als Produktspezialist für die Produkte von Dispersion Technology und seit 2002 als Marketingleiter war er auf verschiedenen Positionen im Unternehmen tätig.

Das bisherige Vertriebsgebiet von Dr. Klank wird seit 1. Juli 2004 von Herrn Dr. Carsten Blum vom QUANTACHROME-Büro Leipzig aus betreut. Herr Dr. Blum hat 2004 an der Universität Paderborn auf dem Gebiet der Modifizierung von Nanopartikeln promoviert und begann seine berufliche Tätigkeit bei der QUANTACHROME GmbH im April 2004. Dr. Dietmar Klank steht natürlich weiterhin sehr gerne seinen bisherigen Kunden und Interessenten zur Verfügung. Auch auf dem Gebiet des Marketings bleibt er der Ansprechpartner in der QUANTACHROME GmbH.

Oberflächen- und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gassorption und Quecksilberporosimetrie Teil 4: Mikroporen und Sättigungsdampfdruck

Dr. Dietmar Klank, QUANTACHROME GmbH, Dietmar.Klank@quantachrome.de

Dieser Beitrag beschreibt Besonderheiten von Mikroporen und den Sättigungsdampfdruck p_0 , welcher im Relativdruck p/p_0 in die Ergebnisse der Oberflächen- und Porenanalyse eingeht. Die Ausführungen zum Sättigungsdampfdruck, welcher den Relativdruckbereich der Isothermen bestimmt, verdeutlichen die Messgrenzen der Gassorption in Abhängigkeit von den Messbedingungen und der Geräteausstattung.

In der nächsten Partikelwelt wird diese Beitragsreihe mit Tipps und Besonderheiten der Anwendung von alternativen Messgasen (Argon, Krypton, Kohlendioxid u.a.) zur Lösung bestimmter Problemstellungen fortgeführt.

Mikroporosität

Mikroporen unterscheiden sich von anderen Poren dadurch, dass man sich mit dem Porendurchmesser in Richtung des atomaren Maßstabs bewegt. Damit verbunden sind energetische Besonderheiten, welche diese kleinsten Poren von den Meso- und Makroporen abgrenzen. Gemäß IUPAC-Nomenklatur bezeichnet man mit Mikroporen diejenigen Poren, deren Durchmesser kleiner als 2 Nanometer ist. Verdeutlicht man sich die kritischen Moleküldurchmesser von Wasser (ca. 0,26 nm), Stickstoff (ca. 0,3 nm) oder n-Butan (ca. 0,49 nm), so wird deutlich, dass sich in Mikroporen nur sehr wenige Schichten von Molekülen an einer Porenwand bis zum Füllen der Pore aufbauen können.

Adsorptives Füllen von Mikroporen

Die energetischen Besonderheiten der Mikroporen gehen aus *Abbildung 1* hervor. Hier sind unterschiedliche Porengrößen mit ihrem energetischen Potential (Lennard-Jones-Potential) schematisch dargestellt. In *Abbildung 1a* ist eine etwas größere Pore, gebildet aus senkrechten Porenwänden und ihrem Energiepotential, zu sehen. Erkennbar sind zwei Energieminima in bestimmtem Abstand zu den Porenwänden. In

diesem Abstand von der Porenwand würden sich die ersten Adsorbatmoleküle anlagern. Schiebt man schematisch die Porenwände zusammen (schematisch von *Abb. 1a* über *1b* nach *1c*), so verschmelzen die beiden Energieminima, so dass das resultierende Energieminimum energetisch noch ausgeprägter, d.h. noch bevorzugter, wird. Lagen in einem Feststoff alle 3 Porenarten der *Abbildung 1* vor, so würden die ersten Adsorptivmoleküle am Ort des niedrigsten Energiepotentials, also in den engsten Mikroporen, adsorbiert werden. Die Adsorption in sehr engen Mikroporen erfolgt bei sehr niedrigen Relativdrücken.

Hat man statt der Porenweite aus *Abbildung 1c* ausschließlich etwas größere Poren vorliegen, z.B. Porenweiten aus *Abbildung 1b*, so würde die Adsorption erst bei etwas höheren Relativdrücken beginnen. Im Falle noch größerer Poren bilden sich Oberflächenbedeckungen (siehe Potentialminima *Abbildung 1a*). Der verbleibende Porenkern, mit nicht so bevorzugten energetischen Gegebenheiten, wird erst später, z.B. durch einen sekundären Mikroporenfüllprozess oder im Falle von Mesoporen durch die so genannte Kapillarkondensation, gefüllt. Insgesamt liegen also Abhängigkeiten der oft parallel ablaufenden

Porenfüll- und Oberflächenbedeckungsprozesse vom Relativdruck p/p_0 vor, welche mit Auswertemodellen möglichst exakt erfasst werden müssen, um von den Sorptionsisothermen zu texturbeschreibenden Aussagen zu gelangen.

Sättigungsdampfdruck p_0

Der Sättigungsdampfdruck p_0 ist der maximale Dampfdruck des Messgases bei Messtemperatur und bestimmt natürlich den Relativdruck p/p_0 mit. Man stelle sich ein geschlossenes System mit einer Flüssigkeit vor, über der sich am Anfang Vakuum befindet. Es werden Wassermoleküle in die gasförmige Phase übergehen, bis sich irgendwann ein dynamisches Gleichgewicht mit konstantem Druck einstellt. Den über der Flüssigkeit stehenden Dampf bezeichnet man als gesättigten Dampf, seinen Druck als Sättigungsdampfdruck. Steigt der Druck aus irgendeinem Grund, z.B. durch eine Gasdosierung von außen, über den Sättigungsdampfdruck hinaus, so erfolgt die Kondensation eines Teil des Messgases. Auf diese Weise stellt sich im Gleichgewicht immer wieder der Sättigungsdampfdruck ein. Als Flüssigkeit im System kann man sich sowohl Wasser vorstellen, aber auch verflüssigte Gase von Stickstoff, Argon oder Krypton. Es ergibt sich z.B. die Möglichkeit, den p_0 -Wert in einer Messzelle mit Stickstoff bei Flüssigstickstofftemperatur folgendermaßen zu messen: 120 kPa (900 Torr) Stickstoff werden in eine leere Messzelle dosiert. Ein Teil des Stickstoffs kondensiert, es stellt sich ein Druck von 100,5 kPa (754 Torr) ein. Wird erneut Stickstoff in die Messzelle gegeben, so kondensiert wiederum Stickstoff und im Gleichgewicht ist der Enddruck wieder bei 100,5 kPa. Der Sättigungsdampfdruck beträgt in diesem Fall 100,5 kPa. Sobald dieser Druck überschritten wird, beginnt eine unerwünschte, da von der Adsorption nicht unterscheidbare, Kondensation von Messgas in der Messzelle.

Welche Poren können mit der Gassorptionsmethode erfasst werden?

Die untere Porengröße der Gassorption wird quasi durch den Moleküldurchmesser des verwendeten Messgases bestimmt. Da Mikroporen, wie oben dargestellt, bei sehr niedrigen Relativdrücken gefüllt werden, spielt die Ausstattung des verwendeten Analysegerätes eine wesentliche Rolle. Für Messungen bei niedrigen Relativdrücken von Stickstoff werden Messgeräte mit Turbomolekularpumpe und Drucksensoren für niedrige Drücke benötigt (Messgeräte der AUTOSORB-MP-Serie oder das neue QUADRASORB SI-MP).

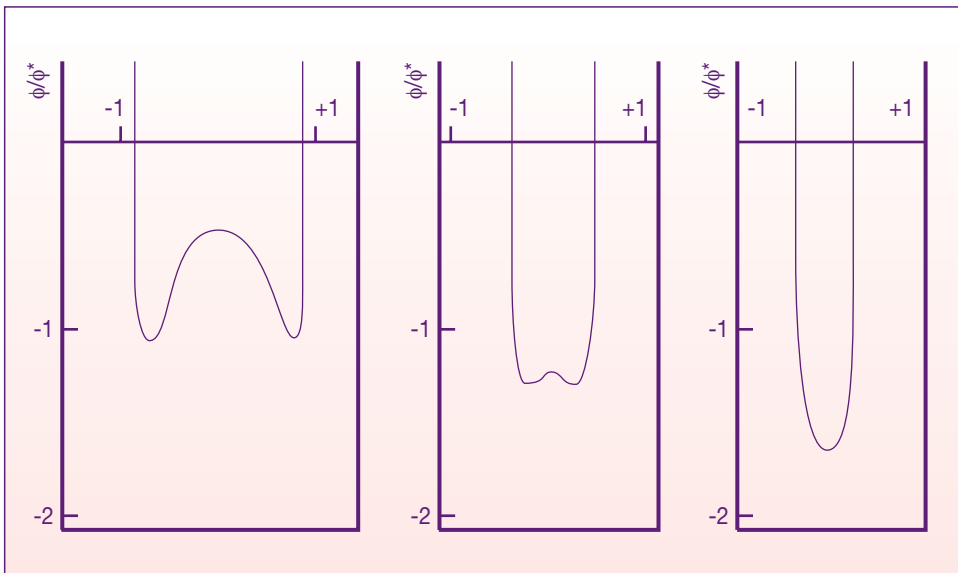


Abbildung 1a, 1b, 1c Porenpotentiale kleiner werdender Mikroporen (von links nach rechts)

Die Begrenzung nach oben, bei Porendurchmessern von ca. 400 nm, ergibt sich aus dem so genannten Sättigungsdampfdruck p_0 des Messgases bei Messtemperatur. Befindet man sich unterhalb des Sättigungsdampfdruckes, so bleibt das ins Messsystem dosierte Gas gasförmig und es kann der Prozess der Gasadsorption verfolgt werden. Wenn der Sättigungsdampfdruck p_0 erreicht ist, beginnt die unerwünschte Kondensation des Messgases in der Messzelle. Es ist also einerseits notwendig, bei der Messung unterhalb des Sättigungsdampfdruckes p_0 zu bleiben, sich diesem p_0 -Wert andererseits im Rahmen der Meso- und Makroporenanalyse sehr stark zu nähern, um möglichst große Poren beschreiben zu können. *Tabelle 1* verdeutlicht, wie in engen Relativdruckbereichen nahe dem Sättigungsdampfdruck große Porenbereiche gefüllt werden. Für eine exakte Analyse dieser Porenbereiche sind eine genaue Bestimmung des Sättigungsdampfdruckes und eine ausreichend große Messpunktdichte im relevanten Relativdruckbereich notwendig.

P/P ₀	r _k (nm)	t (nm)	D (nm)
0.9	9.1	1.3	20.8
0.95	18.7	1.6	40.4
0.98	47.4	1.8	98.2
0.99	95.3	1.9	194
0.995	191	2.0	386

Tabelle 1 Porenfüllen nahe dem Sättigungsdampfdruck (r_k - Radius des Porenkerns, t - an der Porenwand aufgebaute Adsorbatschicht, D - beim angegebenen Relativdruck gerade gefüllter Porendurchmesser)

Sowohl bei der BET-Auswertung als auch Auswerteverfahren zur Berechnung von Porengrößenverteilungen geht der Sättigungsdampfdruck in Form des Relativdrucks nicht nur auf der x-Achse, sondern auch auf der Ordinate (y-Achse) in die Ergebnisse ein. Bei Stickstoff (77,35 K) entspricht eine Änderung der Siedetemperatur von 0,1 K immerhin einer Änderung des Sättigungsdampfdruckes p_0 von ca. 1.3 kPa (10 Torr). Wodurch aber verändert sich die Siedetemperatur, die Messtemperatur und damit auch der Sättigungsdampfdruck p_0 während der Messung (entgegen dem Wortsinn »Isotherme«)?

Die Siedetemperatur ist abhängig von der Reinheit des Flüssigstickstoffs zur Einstellung der Messtemperatur. Der Anteil von Verunreinigungen kann auch mit der Messzeit zunehmen, indem sich z.B. Kohlendioxid aus der Umgebungsluft im Flüssigstickstoff löst.

Hauptursache für Änderungen der Siedetemperatur und damit des p_0 -Wertes während einer Messung sind meist Luftdruckänderungen. Die Siedetemperatur von Flüssigkeiten ist abhängig vom Umgebungsdruck und variiert entsprechend bei Luftdruckänderungen. So paradox es klingen mag, eine Porenanalyse kann vom Wetter abhängig sein, was man natürlich durch Auswahl des Messgerätes und der Messbedingungen verhindern sollte!

Der Sättigungsdampfdruck des flüssigen Stickstoffs (77,35 K) liegt meist ca. 1.3 kPa (10 Torr) über dem Luftdruck. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, den p_0 -Wert empirisch aus dem Luftdruck zu bestimmen. Die Abweichung vom Luftdruck resultiert aus geringen Verunreinigungen des Flüssigstickstoffs, d.h. die Siedetemperatur des Flüssigstickstoffs weicht geringfügig von der Siedetemperatur von reinem Stickstoff ab. Bei BET-Messungen mit der NOVA wird die Option der Berechnung des p_0 -Wertes aus der Luftdruckmessung oft angewendet. Das Messgerät ermittelt dann automatisch den Luftdruck und berechnet daraus den Sättigungsdampfdruck p_0 . Wie gewöhnliche Luftdruckschwankungen zeigen, ist diese Methode genauer, als nur einmal täglich den Sättigungsdampfdruck zu bestimmen und diesen als konstant anzunehmen und sie ist ausreichend genau, da sich während der kurzen BET-Messungen der Luftdruck kaum ändert.

Relativdruck p/p_0 von Adsorptiven bei unterschiedlichen Temperaturen

In den meisten Isothermendarstellungen ist der Relativdruck auf der x-Achse aufgetragen und geht als wichtige Größe in die verschiedensten Auswertungen ein. Bei Stickstoff 77,4 K ergibt sich ein Sättigungsdampfdruck, welcher im Bereich des Umgebungsdruckes mit volumetrischen Sorptionsmessgeräten, z.B. der NOVA-Serie, erfasst werden kann. Problematisch ist die Analyse des Relativdruckbereichs, bei dem die kleinsten Mikroporen gefüllt werden. Auch Turbomolekularpumpe, 1 Torr-Drucksensor und lange Gleichgewichtszeiten reichen bei manchen mikroporösen Stoffen nicht aus, den Anfangsbereich einer Isotherme zufrieden stellend zu erfassen. In *Tabelle 2* sind mögliche Alternativen zur Stickstoffsorption bei 77,4 K aufgeführt.

Mit Sorptionsmessgeräten kann für diejenigen Adsorptive aus *Tabelle 2* bei den angegebenen Temperaturen eine vollständige Isotherme gemessen werden, wenn der Sättigungsdampfdruck nicht höher als 107 kPa (800 Torr) liegt. Wird z.B. mit n-Butan bei 273 K eine Isotherme bis nahe dem Druck $p = 104$ kPa gemessen, so resultiert eine Gesamtisotherme bis ca. $p/p_0 = 104/104,66 = 0,994$, d.h. eine vollständige Iso-

therme kann ausgewertet werden. Dies betrifft z.B. auch Argon bei 77,4 K, nur dass die Isotherme bereits bei ca. 29,9 kPa (224 Torr) vollständig vermessen ist, darüber würde Messgas in der Messzelle einfach kondensieren.

Betrachten wir dagegen Kohlendioxid bei 273 K, so ist, wie bei anderen Gasen ja auch, der maximale Druck im Messgerät ca. 105 kPa. Aus $p/p_0 = 105/3485 = 0,03$ folgt, dass die Isotherme nur bis zu einem Relativdruck von 0,03 erfasst werden kann. Dies bedeutet, dass mit CO₂-Messungen bei 273 K das Füllen der Mikroporen auch ohne Turbomolekularpumpe, 1 Torr-Drucksensor und ohne lange Gleichgewichtszeiten verfolgt werden kann, nicht jedoch das Füllen der Mesoporen, da bei diesen Messbedingungen keine hohen Relativdrücke erreicht werden. Ausführlicher wird die Verwendung alternativer Messgase, wie Kohlendioxid, Krypton oder Argon, für bestimmte Aufgabenstellungen in der nächsten PARTIKELWELT fortgeführt. Sollten Sie jedoch zum Thema zwischendurch Informationen benötigen, können Sie gerne über Dietmar.Klank@quantachrome.de Kontakt aufnehmen.



Abbildung 2 AUTOSORB-1-MP für hochauflösende Gassorptionsmessungen

Adsorptiv	Temperatur [K]	Sättigungsdampfdruck p_0 [kPa]
Stickstoff	77	101,32
	87	101,32
Argon	77	29,881
	87	101,32
Krypton	77,4	0,3533
	195	187,98
Kohlendioxid	273	3485,3
	273	104,66
n-Butan	273	104,66
Wasser	298	3,173

Tabelle 2 Sättigungsdampfdruck in Abhängigkeit von der Messtemperatur

Characterisation of Fine Powders and Porous Solids



Particle Size
Zetapotential
BET Surface Area
Pore Analysis
Density
Sample Divider



HYDROSORB 1000



Messen

Nachdem wir 2003/2004 auf der POWTECH, der ANALYTICA und einer Vielzahl von Tagungen präsent waren, begrüßen wir Sie gerne an unseren Ausstellungsständen zur

Ilmac 24.-27. Mai 2005 in Basel

POWTECH 10.-13. Oktober 2005 in Nürnberg

Bis dahin werden Sie uns wieder auf vielen Fachtagungen treffen!

Weiterbildungskurse

Der bereits in der Partikelwelt 3 angekündigte **Weiterbildungskurs zur Oberflächen- und Porenanalyse (Gasadsorption und Quecksilberporosimetrie)**, in Augsburg ist bereits seit Juni ausgebucht. Aus diesem Grund findet neben dem Kurs I am 23./24. November 2004 ein zweiter statt, für den (bei Redaktionsschluss) noch Anmeldungen möglich sind:

Weiterbildungskurs zur Oberflächen- und Porenanalyse (Gasadsorption und Quecksilberporosimetrie) II in Augsburg am 25. November 2004 (mit zusätzlichem Praxisteil am 26. November 2004). Weitere Informationen senden wir Ihnen auf Anfrage (s. Faxantwort).

Workshop

zur Messtechnik von Dispersion Technology: **Charakterisierung konzentrierter Dispersionen und Emulsionen durch Zetapotential und Partikelgröße – Akustische Spektroskopie und Elektroakustik**

Informationen und Anmeldeunterlagen können per Faxantwort angefordert werden.

Wussten Sie schon...?

- dass normale Doppelfenster oft als Trockenmittel einen 3 A-Zeolithen zur Adsorption der Feuchtigkeit enthalten, dass die Fenster aber zerbersten könnten, wenn ein 4 A-Zeolith verwendet würde? (da dann nicht nur die Feuchtigkeit, sondern auch die Luft adsorbiert wird...)
- dass CILAS nicht nur exzellente Lasergranulometer zur Partikelgrößenanalyse produziert, sondern selbst Hersteller von Lasern höchster Qualität ist?
- dass die Adsorptionsisothermen unterschiedlicher Messgase in der Einheit cm^3 STP (y-Achse) für einen Feststoff normalerweise nicht übereinander liegen?
- dass das weit verbreitete Lasergranulometer CILAS 715 vor 25 Jahren auf den Markt gebracht wurde? Seit Jahren wird dieses Modell nicht mehr gebaut: Heute noch betriebene Geräte aus der Anfangszeit sprechen für die exzellente CILAS-Technik und der heute für dieses Modell noch angebotene Service für eine kundenfreundliche Servicepolitik der QUANTACHROME GmbH!
- dass der Relativdruck des Wassers nicht gleich der relativen Feuchte ist?
- dass wohl weltweit kein Zetapotentialmessgerät leichter zu reinigen ist als eine Zetapotentialsonde von Dispersion Technology?
- dass Quecksilberporosimeter von QUANTACHROME aufgrund des waagerechten Befüllens der Messzellen und anderer Weiterentwicklungen einen Messbereich bis $950 \mu\text{m}$ erreichen?
- dass die QUANTACHROME-Serviceabteilung unsere Kunden mit 6 Mitarbeitern von den Standorten Odelzhausen, Leipzig, Limburg/Diez und Düsseldorf betreut?
- dass die STSA-Methode zur Bestimmung der externen Oberfläche von Rußen auf Messungen mit einem QUANTACHROME Autosorb-6 basiert und in alle Softwareversionen der QUANTACHROME-Sorptionsgeräte implementiert wurde?
- dass die Partikelwelt 5 im März 2005 erscheint?

PARTIKELWELT

Aktuelle Fachbeiträge der QUANTACHROME GmbH, Nr. 4, September 2004

Rudolf-Diesel-Straße 12, 85235 Odelzhausen, Telefon +49-81 34-93 24 - 0, Telefax +49-81 34-93 24 25, www.quantachrome.de

Redaktion: Dr. Dietmar Klank, Abbildungen: QUANTACHROME GmbH,

Redaktionsschluss: 09. August 2004