Januar/Februar 2023
95. Jahrgang

CITAH 95 (1–2)
1–296 (2023)
ISSN 0009-286 X

www.CIT-journal.com

Chemie Ingenieur Technik

Verfahrenstechnik · Technische Chemie · Apparatewesen · Biotechnologie

1–2 | 2023

Themenheft:
Prof. Dr.-Ing. Joachim Werther zum 80. Geburtstag gewidmet

Gastherausgeber:
Stefan Heinrich

Herausgeber:
DECHEMA
GDCh
VDI·GVC

WILEY VCH

Partikelgrößen- und Zetapotentialmessung an verdünnten und original konzentrierten Nano-Oxidsuspensionen

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Oxidische Nanopartikel sind aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften in zahlreichen Anwendungen von großer Bedeutung. Nanoskalines Silika beispielsweise wird bei der Herstellung von Ultrahochleistungsbeton (UHPC) eingesetzt: Durch die Beimischung dieses Materials entsteht durch die Auffüllung von Lücken ein Baustoff mit erhöhter Kompaktheit und deutlich verbesserten mechanischen Eigenschaften (filler effect, [1, 2]). UHPC erzielt im Vergleich zu konventionellem Beton eine mehr als dreifach erhöhte Druck- und Biegezugfestigkeit, hat eine deutlich dichtere Oberfläche und kommt aufgrund der mechanischen Eigenschaften und besseren Feuchtigkeits-Resilienz z. B. im Brücken- und Tunnelbau zum Einsatz.

Flüssige Suspensionen mit dispergierten Nano-Silika-Partikeln sind u. a. bei der Herstellung funktionaler Schichten wichtig: Kratzfestschichten, bestehend aus einem Acryllack mit sehr feinen und bestens verteilten SiO_2-Teilchen, sorgen aufgetragen auf z. B. PMMA dafür, dass die Polymeroberfläche mechanisch sehr unempfindlich wird und seine Transparenz behält. Für immer mehr Anwendungen wird dieses Material als Glasersatz eingesetzt und bringt seine polymerspezifischen Eigenschaften (deutlich geringeres Gewicht und höhere Flexibilität) ein.

Auch keramische Oxide wie Titandioxid oder Aluminiumoxid werden häufig als Nanomaterial eingesetzt [3–5]. Eine der wichtigsten Eigenschaften des TiO_2 ist seine photokatalytische Aktivität: Durch Absorption von ultraviolettem Licht werden Elektronen aus dem Oxid herausgelöst, treten an die Materialoberfläche (photoelektrischer Effekt) und reagieren wiederum mit Molekülen in unmittelbarer Nähe. Der photoelektrische Effekt ist insbesondere in der Mineralform Anatas stark ausgeprägt und bei nanoskalinen Teilchen deutlich größer als bei Mikropartikeln. Nanoskalines Titanoxid wird deshalb z. B. als UV-Filter in transparenten Sonnencremes oder in Oberflächenschichten zur photokatalytischen Selbstreinigung verwendet. Bei dieser Anwendung sorgen Anatas-haltige Schichten auf der Materialoberfläche (z. B. Solarzellen) für die Zersetzung organischer Substanzen (Schmutzpartikel) durch Bildung von Radikalen. Ein Nebeneffekt ist dabei oftmals, dass keine Wassertropfen und damit kein Beschlag durch die erhöhte Sauberkeit der Fläche gebildet werden (superhydrophile Oberflächen). Weitere Anwendungen des photokatalytischen Effektes in Verbindung mit Anatas-Schichten sind Desinfektion im medizinischen Bereich, Wasserreinigung oder Geruchsneutralisation.

Die Charakterisierung der oxidischen Nanopartikel hinsichtlich Teilchengrößenverteilung ist für die meisten Anwendungen ein zentraler Parameter für die Verarbeitungs- und Endprodukteigenschaft. Da die Herstellung von funktionalen Oberflächen neben CVD- und Sol-Gelverfahren auch über die Suspensionsroute über Tauch- oder Sprühverfahren erfolgt, sind neben der Partikelgröße auch kolloidale Eigenschaften wie das Zetapotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert essenziell für die Verfahrensoptimierung. Hier ist es wichtig, die Parameter an einer möglichst unveränderten, original konzentrierten Suspension zu ermitteln. Die Herausforderungen an die Messtechnik sind unter diesen Voraussetzungen extrem hoch und der Anspruch, in möglichst original konzentrierten Proben sinnvolle Ergebnisse zu erzielen, erfordert insbesondere bei optischen Verfahren spezielle Techniken.

Das BeNano 180 Zeta Pro ist ein modernes optisches Messgerät, das exakt für solche Aufgabenstellungen prädestiniert ist und wird im Folgenden vorgestellt.

2 Partikelgrößen- und Zetapotentialmessung mit dem BeNano 180 Zeta Pro

Das BeNano 180 Zeta Pro kombiniert die drei Messmethoden „dynamische Lichtstreuung (DLS)“ zur Partikelgrößenmessung, „elektrophoretische Lichtstreuung (ELS)“ zur Zetapotentialmessung und „statische Lichtstreuung (SLS)“ zur Molekulargewichtsbestimmung [6–8]. Letzteres spielt nur bei Polymeren eine Rolle und wird im Rahmen dieses Beitrags daher nicht weiter behandelt. Abb. 1 zeigt das Messgerät mit Titrator für z. B. die automatische Messung von pH-Zetapotentialmesskurven.

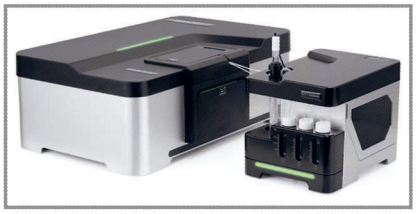

Abbildung 1. BeNano 180 Zeta Pro zur Partikelgrößen-, Zetapotential- und Molekulargewichtsbestimmung, hier mit Autotitrator BAT-1.

Die Partikelgrößenbestimmung erfolgt beim BeNano 180 Zeta Pro nach dem Prinzip der dynamischen Lichtstreuung (DLS, [6]). Abb. 2 zeigt das gerätespezifische Funktionsschema für diese Messung.

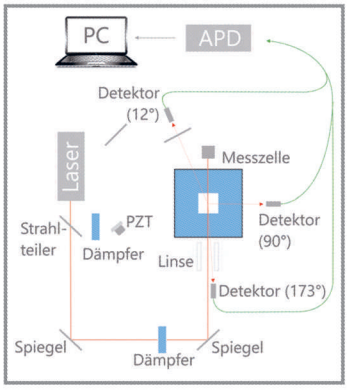

Abbildung 2. Partikelgrößenmessung mit dem BeNano 180 Zeta Pro nach dem Prinzip der dynamischen Lichtstreuung – Funktionsschema.

Als Lichtquelle wird ein hochpräziser, langlebiger 50-mW-Festkörperlaser mit 671 nm Wellenlänge verwendet. Dieser wird zunächst mithilfe von zwei Umlenkspiegeln in Position gebracht, über einen Dämpfer (Attenuator) hinsichtlich Leistung eingestellt und dann auf die Messzelle fokussiert. Je nach Eigenschaften der Probe wird deren Streuintensität in Abhängigkeit von der Zeit in 90° oder 173°, eher selten in 12° detektiert. Die Wahl des optimalen Streuwinkels ist dabei abhängig von der Probe.

© 2023 Wiley-VCH GmbH

Grundvoraussetzung für die 90°-Standarddetektion sind verdünnte, „optisch saubere“ Systeme. Bei sehr stark verdünnten Proben ist jedoch eine Messung bei 173° vorteilhaft, da bei schräger, nicht senkrechter Detektion relativ zum Einfallsstrahl der Streuquerschnitt der Probe (und damit die Signalstärke) höher ist. Neben höherer Sensitivität gegenüber sehr stark verdünnten Proben bietet die 173°- im Vergleich zur 90°-Messung einen weiteren Vorteil: In Verbindung mit einer beweglichen Linse kann der Detektionspunkt an den Rand der Messzelle verschoben und dadurch eine Mehrfachlichtstreuung auf dem Weg durch die Probe vermieden werden. Dadurch sind Messungen an konzentrierten Systemen je nach Material bis 40 Vol.-% möglich. Kernelement des Detektorsystems ist eine Avalanche-Photodiode (APD), die sich aufgrund ihrer hohen Messsensitivität hervorragend für gering konzentrierte und schwach streuende Proben eignet.

Aus dem aufgezeichneten, fluktuierenden Intensitätssignal wird bei der Datenanalyse die Autokorrelationsfunktion bestimmt. Die Ergebnisauswertung erfolgt final durch Anpassen der Autokorrelationskurve mit einem für die vorliegende Probe geeigneten Fitmodell. In der BeNano-Software stehen für diese Korrelationsanalyse sowohl das Kumulanten-Verfahren als auch verschiedene komplexere Verteilungsberechnungsalgorithmen (NNLS, CONTIN) zur Verfügung. Aus dem Kumulanten-Verfahren ergibt sich ein mittlerer Diffusionskoeffizient der Probe, aus der der mittlere Partikeldurchmesser X_{DLS} und der Polydispersitätsindex *PI* bestimmt werden kann. Es eignet sich daher für polydisperse, monomodal verteilte Proben. Mithilfe eines Verteilungsberechnungsalgorithmus wird für eine Teilchendispersion die Verteilung des Diffusionskoeffizienten bestimmt. Ergebnis ist bei diesen Verfahren daher eine Partikelgrößenverteilung – sie sind daher auch für mehrmodale Verteilungen geeignet. Details zu den verschiedenen Auswerteverfahren sind in [6] zu finden.

Das Zetapotential wird beim BeNano 180 Zeta Pro über elektrophoretische Lichtstreuung ermittelt, bei der darüber hinaus eine spezielle Signalverarbeitung über Phasenanalyse erfolgt (ELS-PALS, [7]). Abb. 3 zeigt das Funktionsschema für diese Messung.

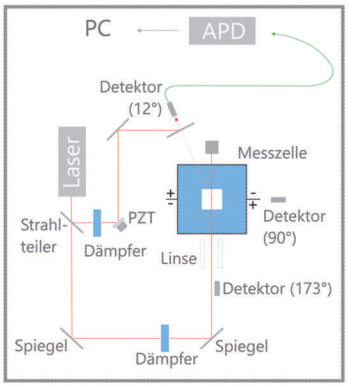

Abbildung 3. Zetapotentialmessung mit dem BeNano 180 Zeta Pro nach dem Prinzip elektrophoretische Lichtstreuung mit Phasenanalyse (ELS-PALS) – Funktionsschema.

Hier wird der Laserstrahl zu Beginn durch einen Strahlteiler in eine Haupt- und Referenzlichtwelle gleicher Frequenz gesplittet. Der Hauptstrahl wird (analog zur DLS-Messung) mithilfe der Umlenkspiegel in Position gebracht, hinsichtlich Leistung eingestellt und auf die Messzelle fokussiert. Die Messzelle ist im Grundsatz eine Elektrophoresezelle mit zwei Elektroden, in der durch Anlegen eines elektrischen Feldes die geladenen Teilchen in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode wandern. Der Hauptstrahl trifft auf die sich bewegenden Partikel und erfährt dadurch eine Phasenverschiebung (Dopplereffekt, [7]). Hinter der Messzelle wird der phasenverschobene Hauptstrahl mit dem Referenzstrahl überlagert – es entsteht eine hinsichtlich Intensität pulsartige Welle, mit einer bestimmten Schlagfrequenz. Diese Schlagfrequenz hängt direkt von der Teilchengeschwindigkeit im elektrischen Feld und damit (über die Smoluchowski-Beziehung) vom Betrag des Zetapotentials der Partikel ab, wobei das Potential-Vorzeichen mithilfe des Phasenmodulators ermittelt wird [7].

Ein Nachteil dieses Aufbaus ist, dass bei Proben mit geringen Teilchenmobilitäten, z. B. organischen Lösungsmitteln, Nanopartikeln oder hohen elektrischen Leitfähigkeiten, die Frequenzverschiebung des Hauptstrahls durch die sich bewegenden Partikel so gering ist, dass sie kaum detektiert werden kann. Hier kommt die PALS-Technik ins Spiel: In der Elektrophorese-Messzelle wird dabei das angelegte elektrische Feld permanent in einer bestimmten Frequenz umgepolt (alternierende Spannung) und die Phasenverschiebung zwischen Haupt- und Referenzwelle über die Zeit gemessen. Aus dieser lässt sich dann rechnerisch über einen Phasenplot, wesentlich präziser als auf direktem Wege, die Frequenzverschiebung ermitteln.

Im Folgenden werden die Möglichkeiten des BeNano 180 Zeta Pro für die Charakterisierung von Nano-Oxidsuspensionen an ausgewählten Beispielen demonstriert.

3 Partikelgrößen- und Zetapotentialbestimmung an Nano-Oxidsuspensionen

3.1 Nano-Silika

Für die folgenden Tests wurden drei, mit unterschiedlichen Additiven stabilisierte, wässrige Nano-Silika Suspensionen untersucht. Das gleiche Ausgangspulver wird dabei im Bereich Oberflächenbehandlung eingesetzt. Die Systeme unterschieden sich neben der Additivchemie insbesondere in pH-Wert, elektrischer Leitfähigkeit und darüber hinaus im Feststoffgehalt (s. Tab. 1). Alle Proben zeigten keine Sedimentationserscheinungen.

Die Partikelgrößenmessung wurde ohne Probenbehandlung im Originalzustand mit dem BeNano 180 Zeta Pro jeweils in einer Standard-PS-Küvette durchgeführt. Aufgrund der relativ hohen

Tabelle 1. Ergebnisse Partikelgröße mittels DLS – BeNano 180 Zeta Pro.

Probe	Feststoffanteil [Gew.-%]	pH	Detektionswinkel [°]	X_{DLS} [d, nm]	*PI*
Silika 1	10	10,68	173	69,10	0,062
Silika 2	4	1,00	173	53,60	0,101
Silika 3	12	7,11	173	73,75	0,165

© 2023 Wiley-VCH GmbH

Feststoffkonzentration wurde bei 173° als Detektionswinkel gemessen. Auch die Zetapotentialmessungen konnten aufgrund der hohen Transluzenz der Proben ohne Präparation durchgeführt werden. Als Messzellentyp wurde die gefaltete Standard-Kapillarzelle verwendet. Alle Partikelgrößen- und Zetapotentialmessungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Abb. 4 zeigt die Korrelationsfunktionen $g^{(2)}(\tau)-1$ der drei Proben im Vergleich. Alle drei Kurven zeigen einen stetig abfallenden und glatten Verlauf, sind von guter Qualität. Reproduktionsmessungen zeigten eine sehr gute Wiederholbarkeit und damit Stabilität der Suspensionen bzgl. Sedimentation oder Agglomeration. Silika 2 zeigt den steilsten Abfall, ist daher in dieser Reihe sicherlich das feinste bzw. am besten dispergierte Produkt, es folgen Silika 1 und 3.

In Tab. 1 sind neben den wichtigsten Probeneigenschaften die Resultate der Partikelgrößenmessung in Form des Z-Average-Wertes (X_{DLS}) und Polydispersitätsindex (*PI*) zusammengefasst (Details zu den Größenangaben und zur Auswertung siehe [6]). Abb. 5 zeigt die Intensitätsverteilung der drei Suspensionen (General-Auswertemodell). Die Ergebnisse bestätigen die aus den Messdaten postulierte Reihenfolge der Größe der drei Nano-Silika-Suspensionen.

Tab. 2 gibt die Ergebnisse der gemessenen kolloidalen Eigenschaften wieder: Bei Silika 2 liegt der pH-Wert im Gegensatz zu den beiden anderen Suspensionen im stark sauren Bereich, darüber hinaus ist die elektrische Leitfähigkeit extrem hoch. Trotzdem hat diese Dispersion die geringste mittlere Teilchengröße und Polydispersität, also die im Vergleich beste Dispergierung.

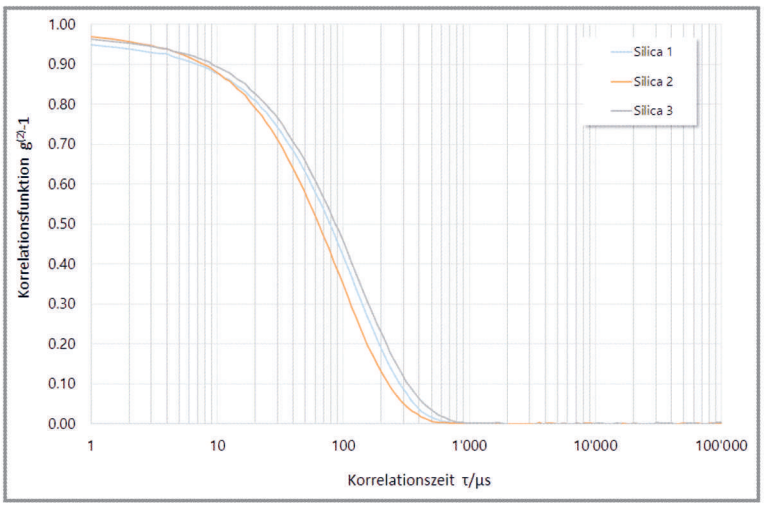

Abbildung 4. Korrelationsfunktionen der Proben Silica 1–3.

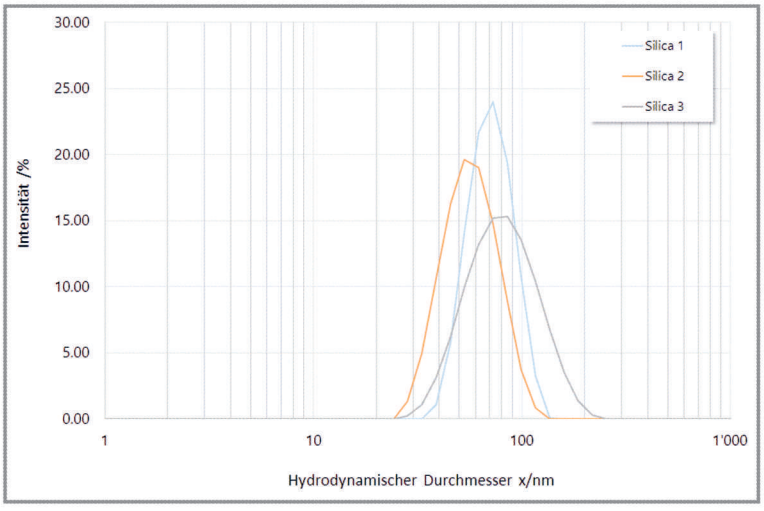

Abbildung 5. Intensitätsverteilung der Proben Silica 1–3.

Tabelle 2. Ergebnisse Zetapotential mittels ELS – BeNano 180 Zeta Pro.

Probe	pH	Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [mS cm^{-1}]	el. Mobilität [(µm s^{-1})/(V cm^{-1})]	Zetapotential [mV]
Silika 1	10,68	23	1,28	–2,81 ± 0,02	–36,05 ± 0,31
Silika 2	1,00	23	46,18 ± 0,07	1,91 ± 0,10	25,53 ± 1,30
Silika 3	7,11	23	1,06 ± 0,00	–2,19 ± 0,10	–29,14 ± 1,32

3.2 Keramische Nanooxide

Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen waren Aluminiumoxid- und Titandioxidnanopulver, die für oberflächenaktive Substanzen (Aluminiumoxid für Verschleißschutzschichten, Titandioxid als photokatalytisches Material) eingesetzt werden. In rein wässrigen, aber auch lösemittelhaltigen Suspensionen ist es meistens das Ziel, möglichst stabile Suspensionen, d. h. Systeme mit geringer Tendenz zur Agglomeration und Sedimentation, zu schaffen. In rein elektrostatisch oder elektrosterisch stabilisierten Dispersionen sind hierbei wesentliche Parameter das Zetapotential der Partikel und die elektrische Leitfähigkeit des Gesamtsystems. Charakteristisch ist dabei der isoelektrische Punkt (IEP) als der pH-Wert, bei dem das Zetapotential den Wert Null annimmt. Für ein gut stabilisiertes System gilt die Regel, ein Zetapotential mit möglichst hohem Betrag bei gleichzeitig möglichst geringer elektrischer Leitfähigkeit zu erzielen. Das bedeutet, es ist ein pH-Wert anzustreben, der möglichst weit vom IEP entfernt ist. Darüber hinaus spielt für ein spezifisches System natürlich auch der eingestellte pH-Bereich selbst eine wesentliche Rolle:

© 2023 Wiley-VCH GmbH

Oxidische Systeme tendieren in starken Säuren und Basen dazu, sich zu lösen. Es empfiehlt sich daher, eher einen moderaten pH-Wert in der finalen Suspension einzustellen.

Das jeweils vorliegende Aluminium- und Titanoxid wurde in reines Wasser in relativ geringer Konzentration (ca. 0,1 Gew.-%) mit einem Labor-Magnetrührer dispergiert. Der sich einstellende Ausgangs-pH-Wert bei Titanoxid war 5,4, bei Aluminiumoxid 6,4 – d. h. beide leicht sauer. Aluminiumoxid wurde mithilfe des Autotitrators BAT-1 unter Verwendung einer NaOH-Lösung ins Basische titriert und mit dem BeNano 180 Zeta Pro hinsichtlich Zetapotential und elektrischer Leitfähigkeit vermessen. TiO_2 wurde mit dem gleichen Setup analysiert, als Titrationsflüssigkeit wurde HCl verwendet, d. h. die Titration erfolgte ins Saure.

Die Kurvenverläufe sind in Abb. 6 zu sehen, darüber hinaus sind charakteristische Messpunkte mit Zahlen hervorgehoben. Für die Titandioxidsuspension ergibt sich ein IEP bei pH = 3,5. Im Sauren zeigt sich zwischen pH 2,3 und pH 1,8 ein Plateau des Zetapotentials bei ca. 24 mV, d. h. betragsmäßig wird der Zetapotentialwert der Ausgangssuspension (–30,76 mV) nicht erreicht. Die Stabilisierung erfolgt daher idealerweise im neutralen bis schwach basischen Bereich.

Das Zetapotential der Aluminiumoxidsuspension weist im Ausgangszustand (pH 6,4) ein positives Vorzeichen auf und befindet sich nahe am IEP (pH 6,8), d. h. durch die Titration mit NaOH wird unmittelbar ein Vorzeichenwechsel ins Negative erreicht. Die optimale Stabilität erreicht diese Dispersion bei pH 10,28. Hier erreicht das Zetapotential ein Plateau (–47,21 mV) und gleichzeitig ist die elektrische Leitfähigkeit gering (0,098 mS m^{-1}). Bei weiterer Zugabe von NaOH steigt diese sprunghaft an (9,68 mS m^{-1} bei pH 11,28), das Zetapotential zeigt dabei kaum Veränderung (–48,29 mV).

4 Zusammenfassung und Fazit

Nano-Silika- und nano-oxidische Stoffe sind für verschiedene Anwendungen von großem Interesse. Oftmals werden sie über die Suspensionsroute verarbeitet, daher sind neben der Partikelgrößenverteilung der Stoffe auch ihre kolloidalen Eigenschaften, insbesondere das Zetapotential, entscheidend. Mithilfe des BeNano 180 Zeta Pro können solche Nano-Oxide hervorragend hinsichtlich ihrer Teilchengröße, Zetapotential und weiterer Suspensionseigenschaften wie pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit einfach und reproduzierbar – auch im originalen Zustand – charakterisiert werden.

Literatur

[1] F. Lopez Gayarre, I. Lopez Boadella, J. Suarez Gonzaleza, C. Lopez-Colina, M. Serrano Lopez, F. Stochino, Waste for aggregates in ultrahigh performance concrete (UHPC), in *Waste and Byproducts in Cement-Based Materials*, Woodhead Publishing, Swaston **2021**, 29–51.

[2] A. Lazaro, Q. L. Yu, H. J. H. Brouwers, Nanotechnologies for sustainable construction, in *Sustainability of Construction Materials*, Woodhead Publishing, Swaston **2016**, 55–78.

[3] S. Greßler, U. Fiedeler, M. Simkó, A. Gazsó, M. Nentwich, *Selbstreinigende, schmutz- und wasserabweisende Beschichtungen auf Basis von Nanotechnologie*, Nanotrust dossiers 20, Institut für Technikfolgen-Abschätzung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Wien **2010**.

[4] R. Fries, M. Simkó, *Nano-Titandioxid – Teil 1: Grundlagen, Herstellung, Anwendung*, Nanotrust dossiers 33, Institut für Technikfolgen-Abschätzung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Wien **2012**.

[5] L. Ding, N. Yan, S. Zhang, R. Xu, T. Wu, F. Yang, Y. Cao, M. Xiang, Low-Cost and Large-Scale Fabricating Technology for High-Performance Lithium-Ion Battery Composite Separators with Connected Nano-Al2O3 Coating, *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 615–626.

[6] ISO 22412:2017, *Particle Size Analysis – Dynamic light scattering (DLS)*, International Organization for Standardization, Genf **2017**.

[7] ISO 13099-2:2012, *Colloidal systems - Methods for zeta-potential determination – Part 2: Optical methods*, International Organization for Standardization, Genf **2012**.

[8] S. Zhang, Z. Guo, H. Ning, *Measuring Molecular Weight with the BeNano 90 Zeta Using Static Light Scattering*, Bettersize Application Notes BN009, Dandong Bettersize Instruments, Dandong **2021**.

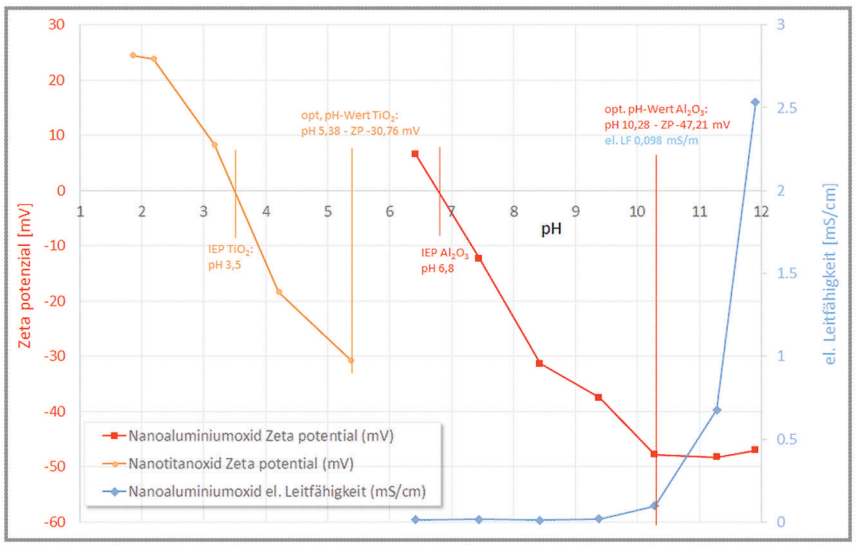

Abbildung 6. Zetapotential-vs.-pH der Titandioxidsuspension sowie Zetapotential und elektrische Leitfähigkeit der Nano-Aluminiumoxidsuspension vs. pH.

3P Instruments GmbH & Co. KG
Dr. Christian Oetzel, Dr. Marion Ferner, Dr. Frederik Schleife
Rudolf-Diesel-Straße 12
85235 Odelzhausen
christian.oetzel@3P-instruments.com,
marion.ferner@3P-instruments.com,
frederik.schleife@3P-instruments.com
www.3P-instruments.com

© 2023 Wiley-VCH GmbH