

Mechanochemie

Stephan Kipp | Vladimir Šepelák | Klaus Dieter Becker

Die Mechanochemie stellt dem präparativ arbeitenden Festkörperchemiker ein Verfahren bereit, das eine enorme Vielfalt an potenziellen Einsatzgebieten besitzt. Einzigartig an der Methode ist die unproblematische Einstellbarkeit der Synthesebedingungen. Bei den Standardverfahren der Festkörperchemie sind oftmals hohe Temperaturen oder Drücke, definierte Gasatmosphären oder spezielle Eduktbeschaffenheiten erforderlich. In der Mechanochemie werden dagegen lediglich eine genügend leistungsfähige Kugelmühle, die entsprechenden Mahlbecher und -kugeln sowie die Edukte und gegebenenfalls geeignete Beimengungen benötigt. Anders als bei der klassischen Festkörpersynthese können auf diese Weise viele chemische Reaktionen auf nichtthermischem Wege durchgeführt werden.

Die Mechanochemie macht sich ein Verfahren zunutze, das bereits in der Zeit der Alchemie eingesetzt wurde. Das Mörsern zur Homogenisierung von Pulvern ist seit jeher gängige Präparationstechnik zum Mischen und Zerkleinern von Festkörpern. Industriell wurden bereits im 16. Jahrhundert Pochwerke, beispielsweise zur Gewinnung von Kobaltblau aus kobalthaltigen Erzen, betrieben (Abbildung 1). Heute wissen wir, dass die

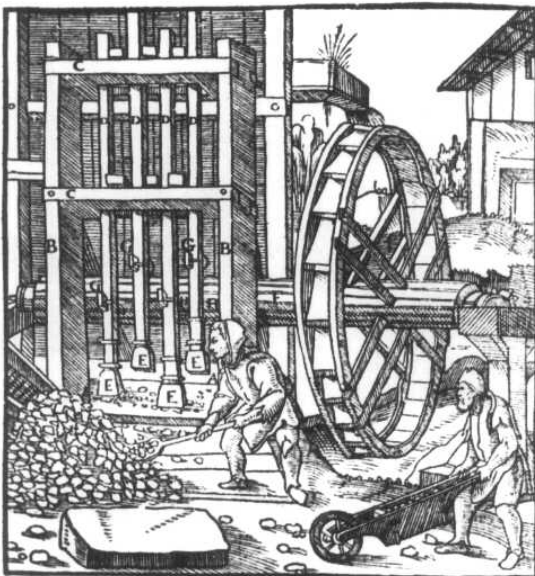


Abb. 1: Im Pochwerk wurden mittels der senkrecht stehend angeordneten Pochstempel, schweren Kante hölzern, oft an der Aufschlagstelle auch mit eisernen Pochschuhe verstärkt, die Erzbrocken zu einer möglichst staubfeinen Körnung zerkleinert, "gepocht" (links: Bild aus G. AGRICOLA, De re metallica, 1556 [1]).

Die rechte Illustration der Tätigkeiten von Apothekern zeigt ebenfalls den Prozess des Mischens und Zerkleinerns von Festkörpern (F. FLORINUS, Oeconomus prudens et legalis, Nürnberg 1722 [2]).

mechanische Einwirkung letztendlich auch Auslöser chemischer Reaktionen sein kann.

Als Begründer der Mechanochemie im eigentlichen Sinne kann M. CAREY LEA (1823 - 1897) angesehen werden. Er veröffentlichte bereits vor mehr als 120 Jahren die ersten systematischen Studien zu mechanisch induzierten Festkörperreaktionen [3]. Beispielhaft für den von ihm studierten Reaktionstyp



sind die Zersetzungsreaktionen von Silber- und Quecksilberhalogeniden sowie von Kupferchlorid [4].

In der Folgezeit wurde immer wieder vereinzelt auf diesem Gebiet gearbeitet, aber der eigentliche Durchbruch erfolgte erst ca. 90 Jahre später – als J. S. Benjamin 1970 [6] über das mechanische Legieren von Metallen zur Herstellung von *Superalloys* für Gasturbinen berichtete. Diese Untersuchungen standen aber noch nicht unter dem speziellen Aspekt des Eintrags mechanischer Energie zur Stimulierung chemischer Reaktionen. Es sollte noch weitere vierzehn Jahre dauern, bis die erste Monographie auf dem Gebiet der Mechanochemie erschien, in der die noch heute akzeptierte Definition der "Mechanochemie" von Heinicke formuliert wurde (siehe Kasten).



Historie der *Mechanochemie*

CAREY LEA, 1882 - Erste systematische Studien zum Einfluss mechanischer Einwirkungen auf Festkörperreaktionen

OSTWALD, 1919 - Einführung des Begriffes "*Mechanochemie*" in die Systematik der Chemie [5]

BENJAMIN, 1970 - Erstes mechanisches Legieren von Metallen [6]

HEINICKE, 1984 - Bis heute akzeptierte Definition der *Mechanochemie* [7]:

"Die Mechanochemie ist der Zweig der Chemie, der sich mit den chemischen und physikalischen Umwandlungen von Festkörpern beschäftigt, die durch das Einwirken mechanischer Einflüsse induziert werden."

Diese Definition umfasst auch das *Mechanische Legieren* zur Herstellung nano-homogener Mischungen. In der deutschsprachigen Literatur wird die *Mechanochemie* oft auch als *Tribochemie* bezeichnet.

1993 - Etablierung der internationalen Konferenzreihe "INCOME - International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying" erstmals in Košice/Slowakische Republik.

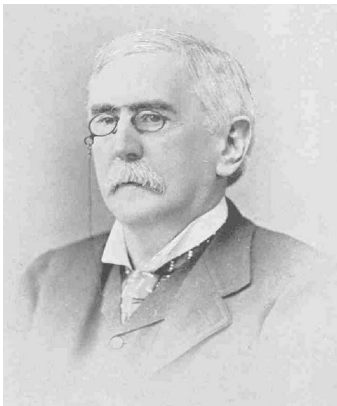


Abb. 2: (links) Der Chemiker MATTHEW CAREY LEA (1823 – 1897) gilt als der Begründer der Mechanochemie. Er führte die ersten systematischen Studien zu mechanisch induzierten Festkörperreaktionen durch. Das Hauptinteresse seiner Forschung galt stets der Photographie. So erklären sich seine Untersuchungen an Silber- und Quecksilberhalogeniden.

(rechts) WILHELM OSTWALD (1853 – 1932) lehrte an der Universität Leipzig und erhielt 1909 den Nobelpreis in Chemie für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Katalyse. Er führte 1919 erstmals den Begriff "*Mechanochemie*" neben Thermochemie, Elektrochemie und Photochemie in die Systematik der Chemie ein.



Heute ist die Mechanochemie ein etabliertes Gebiet der Materialwissenschaften und der Festkörperchemie. Interessant ist die Entwicklung der Anzahl an Publikationen auf diesem Arbeitsgebiet. Sie steigt seit Mitte der 70er Jahre stark an (siehe Abbildung 3). Dabei wurde die Forschung in den ersten drei Jahrzehnten fast ausschließlich in Osteuropa und Japan betrieben. Insbesondere in den vergangenen Jahren ist dagegen zu beobachten, dass eine Verlagerung in den englischsprachigen und asiatischen Raum stattfindet. Hier werden intensive Anstrengungen in diese Richtung unternommen, wohingegen die Aktivitäten in Deutschland als vergleichsweise gering zu bezeichnen sind.

Die Vorteile des mechanochemischen Verfahrens liegen auf der Hand: Soll beispielsweise Zinkferrit mit Hilfe dieser Methode hergestellt werden, so wird man versuchen, die entsprechenden Oxide direkt und ohne weitere Zwischenschritte miteinander zu vermahlen. Im genannten Fall setzen sich Fe_2O_3 und ZnO in einer Mahlung bei Raumtemperatur bereits nach 2 Stunden quantitativ zu ZnFe_2O_4 um [8]. Die Herstellung erfolgt also zumindest aus makroskopischer Sicht unter thermisch äußerst schonenden Bedingungen. Auf klassischem Weg benötigt man dagegen Temperaturen von mehr als 800°C , um bei dieser Reaktionszeit einen vollständigen Umsatz zu erreichen [9].

In den folgenden Kapiteln soll ein Einblick in die weit gespannten Anwendungsfelder der Mechanochemie gegeben werden, wobei allerdings nur ein kleiner Ausschnitt einer Vielzahl potenzieller Einsatzgebiete besprochen wird. Es werden Beispiele aus der reinen Grundlagenforschung, der Anwendungsforschung und aus der großtechnischen Anwendung vorgestellt, die von der Abfallbehandlung über die medizinische Forschung bis hin zur alternativen Energiespeicherung reichen. Dieser Artikel beschäftigt sich überwiegend mit dem Bereich der anorganischen Chemie; gar nicht angesprochen wird die Mechanochemie von Molekulkristallen, von makromolekularen Systemen oder mechanisch induzierten Phasenumwandlungen. Das aus Sicht der Materialwissenschaften bedeutendste Gebiet ist selbstverständlich die gezielte Synthese von Neuen Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften.

Technik

Die in der Mechanochemie verwendeten Synthesewerkzeuge greifen auf eine sehr einfache Technik zurück, die am Beispiel einer "planetaren Kugelmühle" kurz erläutert werden soll: Zwei Mahlbecher werden um zwei unterschiedliche Achsen gegenläufig mit hoher Geschwindigkeit gedreht (siehe Abbildung 4). Die sich in den Mahlbechern befindlichen Kugeln bewegen sich dann auf komplizierten Bahnen (siehe auch Abbildung 10) und führen die mechanische Energie dem Mahlgut durch Stoß zu. Dem gleichen Ziel dienen Vibrations-, Stift-, Rollen- und Rührwerksmühlen.

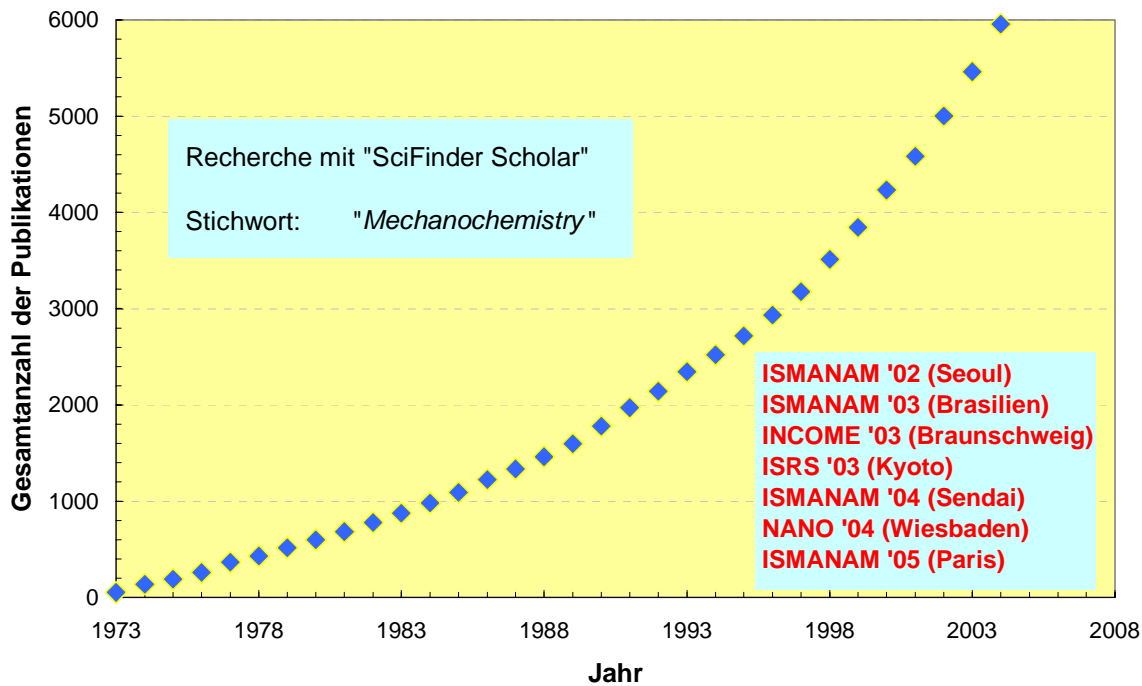


Abb. 3: Die Anzahl der Publikationen zum Thema Mechanochemie steigt seit Mitte der siebziger Jahre stark an. Dabei wurde in den Anfangsjahren ein Großteil der Arbeiten in Osteuropa und Japan abgefasst. Viele der neueren Publikationen erschienen dann anlässlich internationaler Konferenzen: ISMANAM – International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed, and Nanocrystalline Materials, INCOME – International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, ISRS – International Symposium on the Reactivity of Solids.

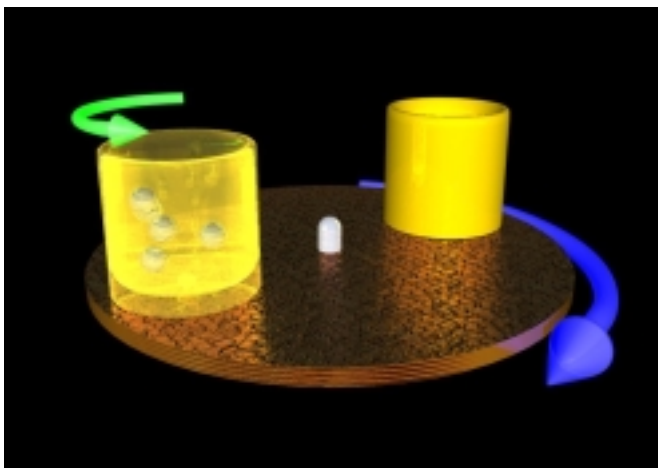


Abb. 4: Die Kugeln im Mahlbecher werden durch meist gegenläufige Drehbewegungen von Trägerplatte und Mahlbecher hohen Beschleunigungen ausgesetzt. Die beim Stoß auf die Wand auftretende Energie wird auf das Mahlgut übertragen.

Abbildung 5 zeigt eine Kugelmühle [10] für den Labormaßstab, die die Behandlung von Gramm-Mengen erlaubt. Wegen der erforderlichen hohen Durchsätze sind die z.B. zum Aufschluss von Rohstoffen und medizinischen Wirkstoffen sowie zur Abfallbehandlung eingesetzten Mühlen bedeutend größer und müssen für hohe Kräfte ausgelegt werden.

Neue Materialien / Eigenschaften

Mischen unmischbarer Stoffe: Durch mechanisches Legieren gelingt die Herstellung nanoskaliger Kompositmaterialien, metallischer Gläser und amorpher metalli-

scher Legierungen. Dies gilt insbesondere auch für makroskopisch unmischbare Substanzen mit positiver Mischungsenthalpie. So konnten z.B. Eisen und Indium, sowie Bismuth mit Kupfer oder Eisen legiert werden [11]. Infolge der lokal erhöhten Temperaturen während einer Mahlung (s.u.) kann eines der Metalle zum Teil in geschmolzener Form vorliegen und so die nanoskaligen Körner des zweiten Metalls benetzen. Inzwischen gibt es auch theoretische Arbeiten [12], die sich mit der Vorhersagbarkeit der "Vermischung unmischbarer Substanzen" beschäftigen. Ziel dieser Bemühungen ist natürlich stets die gezielte Einstellung gewünschter, ungewöhnlicher Materialeigenschaften [13].



Abb. 5: Laborkugelmühle: "Pulverisette 7" der Firma Fritsch. Zu sehen ist neben dem mechanisch gesicherten Mahlbecher auch das zur Kompensation der enormen Fliehkräfte erforderliche Gegengewicht.

Dotierung: Die Gruppe um Saito hat gezeigt, dass durch Mahlung von Titandioxid mit Ammoniumnitrat eine Stickstoff-Dotierung des TiO_2 erreicht werden kann [14]. Das entstehende Produkt ist hinsichtlich seiner photokatalytischen Eigenschaften (bei Verwendung von sichtbarem Licht) beim Abbau von NO_x -Verbindungen bis zu 5x wirksamer als das undotierte Material. Dies

verleiht diesen Untersuchungen also auch erhebliche wirtschaftliche Bedeutung. Ermöglicht wird diese hohe Effektivität durch die von 3,0 eV auf 2,2 eV verschobene Absorptionskante des dotierten Materials, wodurch Sonnenlicht im sichtbaren Bereich weitaus wirksamer absorbiert werden kann (siehe Abbildung 6).

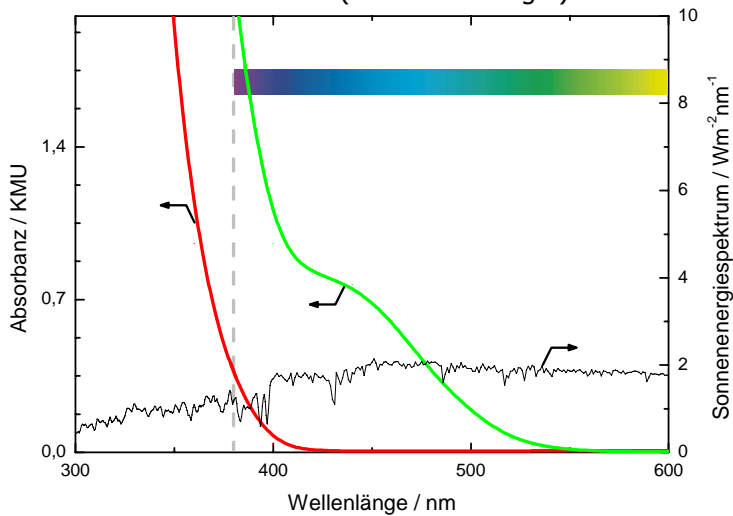


Abb. 6: Die rot dargestellte Kurve zeigt das Absorptionsverhalten von unbehandeltem TiO_2 .

Deutlich zu erkennen ist die Verschiebung der Absorptionskante in den sichtbaren Bereich, die durch die Stickstoff-Dotierung erzielt wird (grün).

Zum Vergleich ist das Spektrum des auf die Erdoberfläche auftreffenden Sonnenlichts "AM 1.5" [15] dargestellt.

Magnetische Eigenschaften: Durch die mechanochemische Behandlung können in komplexen Oxiden die magnetischen Eigenschaften stark verändert werden [16,17]. Man beobachtet z.B., dass in Normal-Spinellen durch die Mahlung ein Platzwechsel der Eisenatome vom tetraedrisch auf den oktaedrisch koordinierten Platz erreicht wird, was zur Ausbildung einer inversen Spinell-Struktur führt (s. u.). Dies kann zu einem drastischen Anstieg der NÉEL-Temperaturen der Materialien um mehrere hundert Grad führen. Das Beispiel Zinkferrit zeigt, dass die Magnetisierung sich gegenüber dem konventionellen Bulk-Material in einem breiten Temperaturbereich (4 K bis 210 K) nahezu verzehnfacht [18].

Superharte Materialien: Verblüffend ist, dass es auf mechanochemischem Weg relativ einfach gelingt, Verbindungen wie Widia (WC) zu synthetisieren [19], obwohl das Produkt deutlich härter ist als die Mahlwerkzeuge. Es ist zu hoffen, dass auf diese Weise auch neue Hartstoffe hergestellt werden können, die mit klassischen Methoden nur schwer zugänglich sind.

Herstellung nanoskaliger Pulver

Ein wichtiger und charakteristischer Aspekt der Behandlung in Kugelmühlen ist, dass die meisten Materialien die Kugelmühle als nanoskalige Pulver mit typischen Dimensionen von 1 bis 100 nm verlassen. Mit einem einfachen Modell harter Kugeln kann ein nanokristallines Metall wie in Abbildung 7 (nach [20]) gezeigt, beschrieben werden. Man erkennt sowohl Gitterbausteine inner-

halb der Körner (blau, rot) als auch in den Korngrenzen (gelb).

Allein infolge der stark vergrößerten Oberfläche sind die gemahlenen Pulver in der Regel deutlich reaktiver als unbehandeltes Material und weisen gegenüber "Bulk-Material" oft ungewöhnliche Eigenschaften auf. Ein Fernziel ist es, durch die Wahl geeigneter Mahlbedingungen einen gezielten Einfluss auf die Nanostruktur auszuüben. Dies könnte im Idealfall sogar die kontrollierte Einstellbarkeit von Produkteigenschaften auf makroskopischer Skala erlauben [21].

Aufschlussreich ist hier der Vergleich von mechanochemisch und "klassisch" synthetisiertem Material (Sintern, Sol-Gel-Methoden, Elektrospray, Fällung etc.) [22]. Während die röntgenographisch bestimmten mittleren Korngrößen der mechanochemisch erhaltenen Produkte die geringsten Werte aufweisen, ist ihre spezifische Oberfläche deutlich kleiner als erwartet [23]. Das ist auf die in der Mahlung begründete starke Neigung zur Agglomeration der nanoskaligen Körner zurückzuführen. Dies zeigen die rasterelektronen- (REM) und transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Bilder von mechanosynthetisiertem Nickelferrit in Abbildung 8 [24]. Wird "nicht-agglomeriertes" Produkt benötigt, so sind Kombinationsverfahren einzusetzen. Entweder wird das Produkt noch ultraschallbehandelt oder für kurze Zeit mit geringen Mengen unpolarem Lösemittel gemahlen [25].

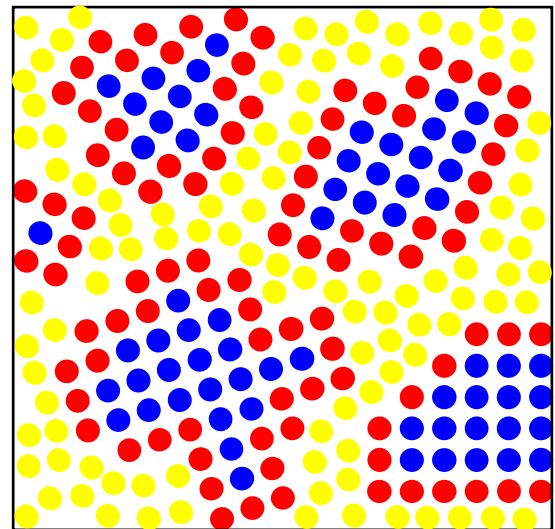


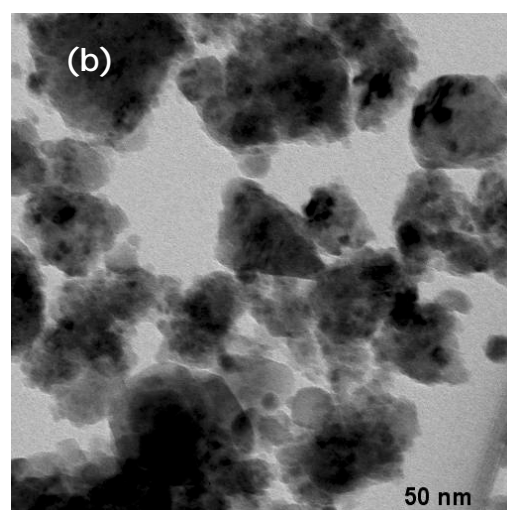
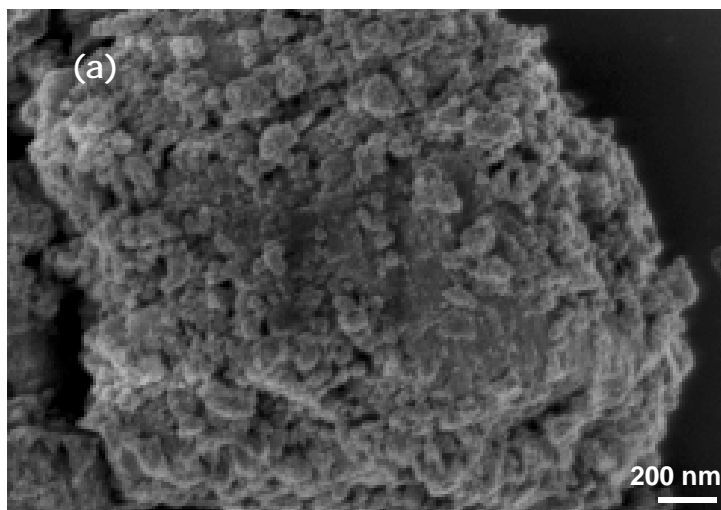
Abb. 7: In blau dargestellt sind die Atome innerhalb eines Kornes. Im Randbereich (rot) sind die Atome nur teilweise von einer geordneten Struktur umgeben.

Die gelben Kreise bezeichnen Atome in Bereichen ohne Nahordnung, also in der *Korngrenze*.

Als "*Partikel*" werden größere Agglomerate einer Vielzahl von Körnern bezeichnet.

Aber unabhängig von der experimentell ermittelten spezifischen Oberfläche ist der Anteil der Teilchen in und an Korngrenzen dennoch außerordentlich hoch. Nimmt man Körner mit einem Durchmesser von 5 nm (10 nm) an, so befinden sich bereits 50-60% ($\approx 30\%$) aller Teilchen in den Korngrenzen [26].

Abb. 8: Man erkennt auf dem REM Bild (a) deutlich die Agglomeration der Nanokörner von NiFe_2O_4 zu Partikeln mit einigen μm Kantenlänge. Dennoch ist ebenfalls klar zu sehen, dass diese Körner Größen von deutlich unter 100 nm aufweisen, was durch die viel höher aufgelöste TEM-Aufnahme (b) bestätigt wird.



Katalyse

Ein besonders relevantes Anwendungsgebiet mechanochemischer Methoden ist die Herstellung und die Effizienzsteigerung von Katalysatoren. So können Eigenschaften von Katalysatoren bzw. von Trägern modifiziert und erhöhte katalytische Aktivitäten sowie verbesserte Sorptionseigenschaften erzielt werden. Inzwischen wird sogar ein gezieltes "*defect engineering*" beschrieben [27], beispielsweise für die selektive Oxidation von Propen zu Acrolein. Diese Reaktion ist technisch von großem Interesse, da das Acrolein u. a. als Vorstufe zur Glycerinherstellung benötigt wird. Auch das Katalysatormaterial Vanadiumpentoxid kann durch mechanochemische Behandlung in seiner Effizienz hinsichtlich der Oxidationsreaktion von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid verbessert werden [28], welches in großen Mengen in der Lack- oder Kunststoffindustrie weiterverarbeitet sowie zu Herstellung von Insektiziden benötigt wird.

Ähnliche Untersuchungen wurden auch an verschiedensten Vanadiumoxiden durchgeführt. So ist bekannt, dass z.B. FeVO_4 ein sehr wirksamer und selektiver Katalysator für die partielle Oxidation primärer Alkohole und Kohlenwasserstoffe ist. Die mechanochemische Synthese dieses Katalysators gelingt bei Temperaturen, die 300 K unterhalb der klassischen Methode liegen. Sie stellt daher eine viel versprechende Alternative zur Herstellung eines Katalysators für eine der wichtigen chemischen Grundoperationen dar [29].

Es ist sogar möglich, katalytische Reaktionen unter mechanischer Einwirkung, also innerhalb der Kugelmühle, durchzuführen. Führt man beispielsweise eine hochenergetische Mahlung von NiZrH_x , ZrH_x , NiZr , Zr , Ni oder $\text{Zr}+\text{Ni}$ in Anwesenheit von $\text{CO}+\text{H}_2$, CO oder Graphit durch, so findet man bei geeigneter Kombination eine Konversion zu Methan und Ethan [30,31]. Ein umgekehrtes Verhalten zeigen die aromatischen Kohlenwasserstoffe Biphenyl, Naphthalin, Anthracen und Phenantren, die bei gleicher Behandlung zu Kohlenstoff abgebaut werden können [32].

Abfallbehandlung

Im Zusammenhang mit der Behandlung kontaminierter Abfälle treten oft zwei Probleme gemeinsam auf: Aufgrund ihres molekularen "Designs" sind mehrfach halogenierte Verbindungen kinetisch häufig extrem stabil und darüber hinaus noch sehr stark an Trägermaterialien sorbiert, wie dies z.B. bei polychlorierte Biphenylen (PCBs) in Lehmböden oder Dioxinen in Filterstäuben der Fall ist.

In Deutschland wurde das DMCR-Verfahren ("Dehalogenation by Mechanochemical Reaction") entwickelt, mit dessen Hilfe in einem einzigen Schritt Schadstoffe wie "Lindan", "DDT" oder "PCBs" direkt innerhalb der kontaminierten Matrix, praktisch unabhängig von der Zustandsform unter Zugabe von Dehalogenierungsreagenzien (unedle Metalle, Wasserstoffdonoren) in harmlose oder leichter entsorgbare Verbindungen umgewandelt werden können [33,34].

In Italien wird derzeit eine Technologie zur Behandlung von Hausmüll entwickelt [35]. Das "THOR"-Projekt (Total Household Waste Recycling) hat das ehrgeizige Ziel, den Abfall durch "intelligente" mechanochemische Behandlung in verwertbare, halogenfreie Brennstoffe umzuwandeln, die darüber hinaus einen Schwefelgehalt unterhalb der europäischen Normen aufweisen sollen.

Extraktion

Denkt man an Extraktionsverfahren, so richtet sich das Interesse aus verständlichen Gründen zumeist auf die Gewinnung von Edelmetallen aus Mineralien, in denen die zu extrahierenden Metalle lediglich in geringer Konzentration vorliegen. Die klassische Cyanid-Bleichung gelingt jedoch insbesondere in sulfidischen Mineralen häufig nur mit Ausbeuten zwischen 5% und 10% [36]. Behandelt man die genannten Minerale dagegen mechanochemisch, so wird die Kristallstruktur teilweise amorphisiert, die Mineralien werden aktiviert und die Ausbeute deutlich erhöht.

Inzwischen hat sich das Einsatzgebiet dieser extraktiven Methode deutlich erweitert. So wurden in der Slowakischen Republik Pilotanlagen zur Kupfer-, Arsen- und Antimongewinnung entwickelt und bereits patentiert [37]. Kritiker des Einsatzes der Mechanochemie auf diesem Arbeitsgebiet weisen darauf hin, dass die Rohstoffpreise in der Vergangenheit stark nachgegeben haben und damit eine aufwendige und somit preisintensive Extraktion überflüssig machen. Im Hinblick auf die Nachhaltigkeit der eingesetzten Verfahren sollte man sich jedoch nicht derartig kurzfristig ausgerichteten Argumenten anschließen. Denn es zeigt sich, dass Erkenntnisse oft auf ganz andere Einsatzgebiete übertragen werden können.

So wurde kürzlich über ein in der Mongolei eingesetztes Verfahren zur Aufbereitung phosphoritischer Minerale zu aktivierten Düngemitteln berichtet. Diese werden infolge des Mahlprozesses in ihrer Struktur verändert, damit besser löslich und in letzter Konsequenz wirksamer. Man beobachtet die Teil-Zersetzung von Fluor-Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ in die anorganischen Grundbestandteile wie CaF_2 , CaO und P_4O_{10} [38]. Für die Mongolei, die reich an Mineralvorkommen dieser Art ist, ergibt sich damit ein industrielles Arbeitsfeld, das auch ohne eine chemische Hochtechnisierung rentabel betrieben werden kann.

Wasserstoff-Speicherung

Eines der derzeit drängendsten Umweltprobleme ist der durch die CO_2 -Anreicherung in der Atmosphäre verursachte Treibhauseffekt. Dieser kann nur durch den Ersatz der kohlenstoffhaltigen Brennstoffe, beispielsweise durch Wasserstoff, abgeschwächt werden. Die Mechanochemie kann hier möglicherweise einen wichtigen Beitrag zur Lösung des Teilproblems der Wasserstoffspeicherung liefern. Durch mechanochemische Modifikation der Speichermaterialien wird sowohl eine Erhöhung der Kapazität als auch eine Beschleunigung der Sorptionskinetik erzielt. Diese Studien werden von mehreren europäischen Gruppen durchgeführt. Bei den verwendeten Speichermaterialien handelt es sich stets um mechanochemisch behandelte, dotierte Stoffe, die große Mengen H_2 aufnehmen können, wie beispielsweise:

Ti + C (16 Gew.%)	[39]
$\text{Mg}_2\text{Ni}/\text{Ni}$ – Nano-Komposite	[40]
$\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$	[40]
Mg + WO_3 (10 Gew.%)	[41]
Mg + Cr_2O_3 (5 Gew.%)	[41]

Medikamenten-Nachbehandlung

Die mechanochemische Behandlung führt zu einer Akkumulierung von Defekten, zu Verzerrungen im Gitter, zu einer Umordnung von Atomen und letztlich zu einer kompletten Veränderung von Atompositionen. Dies kann beispielsweise eine Amorphisierung oder eine Umwandlung in ein anderes Polymorph zur Folge haben, was für die pharmazeutische Industrie von erheblicher Bedeutung ist, da oft nur bestimmte Polytypen biologisch wirksam sind [42].

Daneben sind natürlich auch ganz einfache Aspekte wie die Löslichkeit und die Stabilität beim Lagern von Bedeutung. Die Steigerung der Wirksamkeit und die Vereinfachung und Verbilligung der Herstellungsprozesse sind oft Argumente für den Einsatz mechanochemischer Methoden in der pharmazeutischen Industrie.

In systematischen Screening-Versuchen gelang es, Beispiele für alle genannten Einsatzgebiete zu finden [42]. Beispielhaft sind einige der bekannteren Medikamente / Wirkstoffe wie Barbital, Coffein, Campher, Ampicillin, Benzoesäure, Cyclodextrin, Ibuprofen u.v.m. zu nennen. Es wird auch berichtet, dass durch die mechanochemische Behandlung von Ascorbin- und Salicylsäure eine bessere Verträglichkeit dieser Mittel mit der Magenschleimhaut erzielt werden kann [43].

Festkörper-Batterien

Das Thema der Energiespeicherung in Batterien und wieder aufladbaren Akkus hat insbesondere angesichts der ständigen Miniaturisierung und wachsenden Ansprüche an höhere Energiedichten stetig an Bedeutung gewonnen. Die Mechanochemie kann zu diesen Entwicklungen auf verschiedene Weisen beitragen. So konnte beispielsweise für LiBO_2 gezeigt werden, dass durch die infolge der mechanischen Aktivierung erhöhte Korngrenzen-Konzentration eine gesteigerte ionische Leitfähigkeit erzielt werden kann [44].

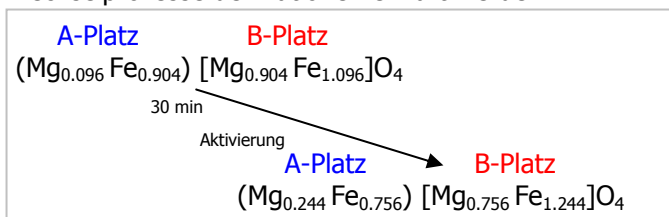
Bei Lithium-Akkus besitzt das Elektrodenmaterial einen entscheidenden Einfluss auf die Speicherkapazität. Diese kann durch geeignete Morphologien (glasartig, nanokristallin) verbessert werden; andererseits können auch Elektrodenmaterialien synthetisiert werden, die in unbehaltener Form gar nicht stabil sind [45,46] (siehe auch den Abschnitt: *Neue Materialien*). Der Einsatz von nanokristallinen TiFe- und Mg_2Ni Nicht-Gleichgewichtsliegierungen als Elektrodenmaterialien wurde erst kürzlich vorgestellt [47]. Dabei konnte neben anderen Verbesserungen auch die Anzahl der Ladezyklen erhöht werden.

Von atomaren Änderung zu makroskopischen Materialeigenschaften

Im Folgenden soll ein Beispiel vorgestellt werden, das zeigt, wie der mechanische Einfluss zu Veränderungen im Atomaren führt, die ihrerseits Änderungen makroskopischer Eigenschaften nach sich ziehen. Es handelt sich um Ferrite mit der Spinell-Struktur, die die Summenformel: MeFe_2O_4 (mit $\text{Me} = \text{z.B. Ni, Cu, Mn, Zn, Mg, ...}$) besitzen. Als Besonderheit der Struktur stehen für die beiden Kationensorten zwei verschieden koordinierte Plätze zur Verfügung: tetraedrisch vom Sauerstoff koordinierte A- und oktaedrisch koordinierte B-Plätze im Verhältnis von 1:2. Somit lässt sich eine detaillierte Strukturformel $(\text{Me}_{1-\lambda}\text{Fe}_\lambda) [\text{Me}_\lambda\text{Fe}_{2-\lambda}]\text{O}_4$ angeben. Dabei stehen die Kationen auf A-Plätzen in runden, die auf B-Plätze in eckigen Klammern. Der "normale Spinell" besitzt einen Inversionsgrad von $\lambda=0$, der "inverse Spinell" von $\lambda=1$.

Abbildung 9 zeigt die Mössbauerspektren der Eisenionen in MgFe_2O_4 vor und nach einer mechanischen Behandlung. Das Spektrum besteht aus zwei überlagerten Sextetten, die von den Kationen auf (A)- und [B]-Plätzen hervorgerufen werden und in der Abbildung rot und blau gekennzeichnet sind. Um die Verteilung der Eisenionen auf die (A)- und [B]-Plätze exakt bestimmen zu können, müssen die Linien deutlich voneinander zu trennen sein. Dies gelingt durch Messungen bei sehr niedrigen Temperaturen und unter Hinzunahme eines hohen externen Magnetfeldes.

Aus der quantitativen Auswertung der Mössbauerspektren ergibt sich als Folge der 30-minütigen mechanochemischen Behandlung von Magnesiumferrit (MgFe_2O_4) eine Umlagerung der Kationen vom nahezu "inversen Spinell" zum fast statistisch verteilten Spinell ($\lambda = 2/3$). Diese Beobachtung kann nur durch Platzwechselprozesse der Kationen erklärt werden.



Da der Magnetismus der Ferrit-Spinelle empfindlich von der Verteilung der Kationen auf den tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Plätzen abhängt, können ihre magnetischen Eigenschaften durch mechanische Aktivierung erheblich beeinflusst werden [18].

Eine weitere Nutzung mechanochemisch modifizierter Spinelle könnte auch in der Rauchgasentschwefelung gelingen. So konnte z.B. gezeigt werden, dass mechanochemisch synthetisiertes Zinkferrit eine um den Faktor x 20 erhöhte Kapazität zur Schwefel-Absorption gegenüber unbehandeltem, klassisch synthetisiertem ZnFe_2O_4 aufweist [48]. Diese Steigerung ist jedoch nur teilweise auf die vergrößerte Oberfläche zurückzuführen. Die bei hohen Temperaturen gesteigerte Kationen-Beweglichkeit, verbunden mit der veränderten, metastabilen Oberflächenstruktur der Körner wird als Hauptursache für den beobachteten Effekt angesehen [48]. Auch bei der Oxidation von Kohlenmonoxid weist mechanochemisch synthetisiertes Zinkferrit eine deutlich erhöhte Reaktivität auf [49].

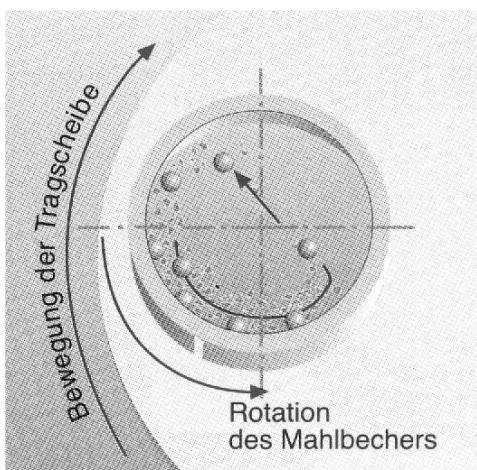


Abb. 10: Wenn die Winkelgeschwindigkeit von Trägerscheibe und Mahlbecher bei umgekehrtem Drehsinn gleich groß sind, bewegen sich die Kugeln auf einer verhältnismäßig einfach zu beschreibenden Trajektorie. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich die mittlere Geschwindigkeit der Kugeln und damit auch die Aufprallenergien einfach vorhersagen, was zu einem vertieften Verständnis der beobachteten Reaktionen beiträgt.

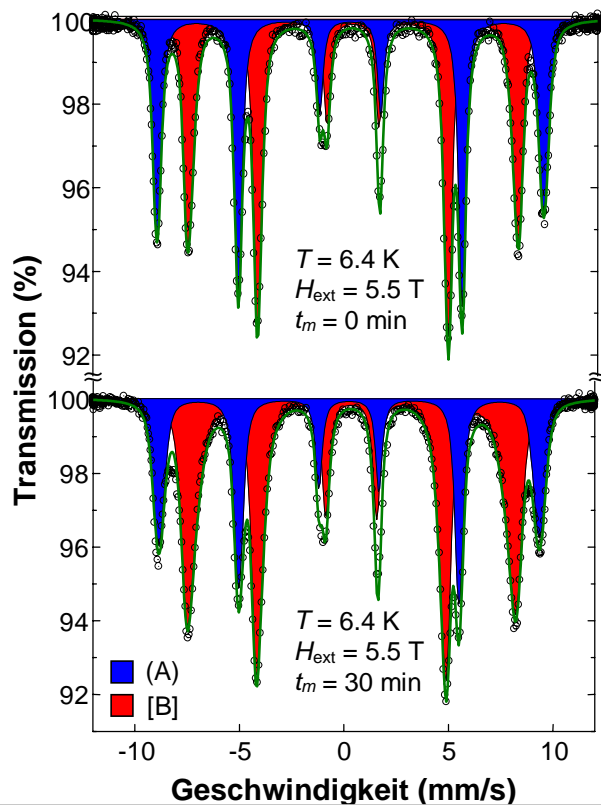


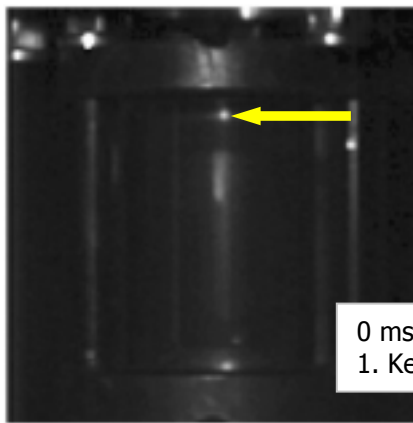
Abb. 9: Zur Unterscheidung der Eisen-Ionen auf den beiden verschiedenen Kationen-Plätzen müssen die Mössbauer-Spektren bei tiefen Temperaturen und hohem externen Magnetfeld aufgenommen werden.

Die Verwendung tiefer Temperaturen dient der Unterdrückung von Relaxationseffekten (Superparamagnetismus); das externe Magnetfeld bedingt die unterschiedlich starke Aufspaltung der Sextette.

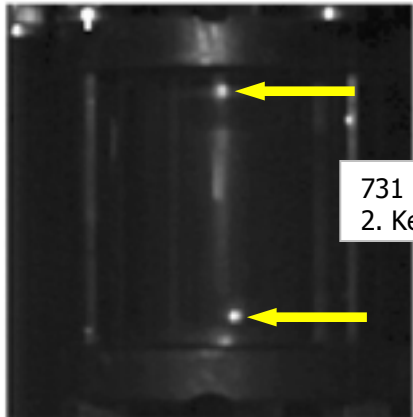
Nach einer Mahldauer $t_m = 30$ min erkennt man eine deutliche Zunahme der integralen Intensität des rot gezeichneten Subspektrums, das durch Eisenionen auf [B]-Plätzen hervorgerufen wird.

Phänomenologie vs. Theorie

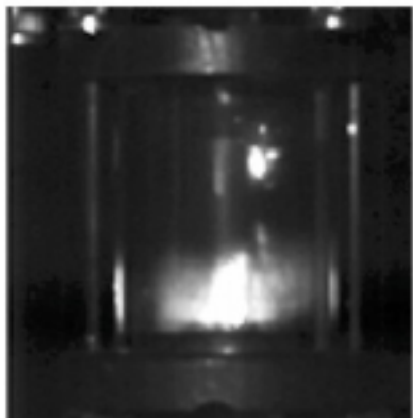
In vieler Beziehung stellt die Kugelmühle einen *black box* Reaktor dar, der keine Beobachtung der in ihm ablaufenden Vorgänge gestattet. Lange Zeit war die Mechanochemie daher ein stark empirisch bestimmtes Arbeitsgebiet. Erst in jüngster Zeit hat die theoretische Modellierung der mechanochemischen Vorgänge verstärkt Beachtung gefunden. Besonderes Interesse gilt hierbei der Frage nach den beim Auftreffen der Kugeln auf Wand und Mahlgut kurzfristig auftretenden Temperatur- und Drucksprüngen. Ein sehr umfassender Modellansatz wurde im Jahr 2000 von Urakaev [50,51] publiziert und ermöglicht unter Annahme sinnvoller Parameter eine realistische Abschätzung der Temperaturen und Drücke, die während eines Stoßes innerhalb einer Kugelmühle zu erwarten sind.



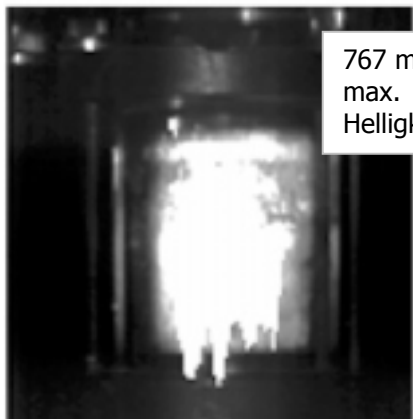
0 ms
1. Keim



731 ms
2. Keim



767 ms
max.
Helligkeit



977 ms
Abkühlung

Verwendet man planetare Kugelmühlen und stellt für die Becherrotation und die Rotation des Tellers die gleiche Winkelgeschwindigkeiten – lediglich mit umgekehrtem Drehsinn – ein, so bewegen sich die Kugeln auf der in Abbildung 10 eingezeichneten Trajektorie [10].

Für die weiteren Berechnungen müssen dann nur noch diverse Parameter wie Winkelgeschwindigkeit, Kugelanzahl, Kugelradius, Pulvermasse, Pulverdichte, Kugeldichte, Becherradius etc. bekannt sein. Unter Verwendung der HERTZschen Stoßtheorie lassen sich alle für die Berechnung der Temperatur beim Stoß interessierenden Größen berechnen, sofern die "Nachgiebigkeit" Φ des verwendeten Pulver bekannt ist. Diese beschreibt die bei einem Stoß auftretende, effektive Durchdringung der Pulver, die an der Wand und der Kugel anhaften.

Die im Prinzip einfache, aber umfängliche Gleichung zeigt, dass die bei der Mahlung zu erwartende lokale Temperaturerhöhung sich auf folgende Weise beeinflussen lässt:

Drehfrequenz der Mühle	$\uparrow \Rightarrow T \uparrow$
Dichte, Radius und Anzahl der Kugeln	$\uparrow \Rightarrow T \uparrow$
Masse und Wärmekapazität des Pulvers	$\downarrow \Rightarrow T \uparrow$
Nachgiebigkeit des Pulvers	$\downarrow \Rightarrow T \uparrow$

Setzt man in die Gleichungen die Parameter ein, die typisch für den Einsatz von Kugelmühlen im Laboratorium sind, so berechnen sich lokale Temperaturen zwischen 700 K und 1800 K sowie "lokale Druckspitzen" von mehreren tausend Atmosphären. Es darf jedoch nie außer Acht gelassen werden, dass es sich hierbei um Extrembedingungen handelt, die nur für äußerst kurze Zeit einwirken – ein echtes Gleichgewicht stellt sich nicht ein. Das hat zur Folge, dass bei der Mahlung erhaltene Endzustände eher als "eingefrorene Nichtgleichgewichtszustände" beschrieben werden können.

Für die Kugeln in einer Labor-Mühle berechnen sich z.B. mittlere Geschwindigkeiten von knapp 40 km/h beim Auftreffen auf die Wand und das Mahlgut. Das entspricht der Geschwindigkeit, die die Kugel bei einem ungebremsten Fall aus einer Höhe von mehr als 6 m hätte. Dieses "Einzelereignis" findet im Experiment in sehr großer Zahl statt, und die Maximalgeschwindigkeiten können weit höher liegen.

Der direkte Blick ins Innere der *black box* gelang kürzlich durch Verwendung von Mahlbechern aus Quarz. In Kombination mit einer Hochgeschwindigkeitskamera konnte so eine sich selbst verstärkende, mechanisch induzierte Verbrennung/Explosion direkt beobachtet und verfolgt werden [52,53]. Ein Beispiel ist in der in Abbildung 11 gezeigten Bildabfolge zu sehen. Die mittels der genannten Methoden gewonnenen Erkenntnisse haben zu einem deutlich verbesserten theoretischen Verständnis geführt und erlauben es nun, die ablaufenden Prozesse und ihre Kinetik modellhaft besser zu beschreiben. Insbesondere können die erhaltenen Werte für die Stoßfrequenzen und die Aufschlagenergien auf verwandte Systeme übertragen und beispielsweise zur Berechnung/Abschätzung von chemischen Umsätzen und entsprechender Umsatzraten herangezogen werden [54].

Quo vadis Mechanochemie

In der Zukunft wird die Mechanochemie sicherlich auch weiterhin von ihrer breiten, anwendungsorientierten Ausrichtung dominiert werden. Besonders aber sollten auch theoretische Arbeiten weiter in den Vordergrund rücken. Dies wird zu einem verbesserten Verständnis und zu vertieften Einblicken in die mechanochemischen Prozesse und ihre atomaren Mechanismen führen.

Abb. 11: Serie von Fotos, die mit einer Hochgeschwindigkeitskamera während einer Mahlung in einem Mahlbecher aus Quarz aufgenommen wurden.

Beobachtet wurde die Bildung von Tantalcarbid. Es handelt sich um eine sich selbst verstärkende chemische Reaktion, die letztendlich zur Explosion führt. Die Pfeile markieren Orte, an denen die Reaktion startet.

Gegenwärtig zeichnet sich als ein vielversprechendes Forschungsgebiet die "*soft mechanochemistry*" [55] ab. Hier werden Hydroxide oder Kristallhydrate als Edukte eingesetzt. Auf diese Weise können Energieeinträge gezielt herabgesetzt und mechanisch mildere Synthesebedingungen realisiert werden.

Schlagworte

Mechanochemie, Tribochemie, Mechanosynthese, mechanisches Legieren, mechanische Aktivierung, Pulver, Nanomaterialien, Kugelmühle

Literatur

- [1] <http://www.schneeberg.de/sights/pochwerk1.htm> aus: Agricola, G., De re metallica, 1556.
- [2] Cowen, D. L., Helfand, W.H., in: "Pharmacy an Illustrated History", Harry N. Abrams, Inc., New York, 1990, 102.
- [3] Carey Lea, M., Phil. Mag. 1882, 34, 46.
- [4] Takacs, L., Bull. Hist. Chem. 2003, 28, 26.
- [5] Ostwald, W., in: "Handbuch der Allgemeinen Chemie", Band 1, Akademische Verlagsgesellschaft mbH., Leipzig 1919, 70.
- [6] Benjamin, J. S., Metall. Trans. 1970, 1, 2943.
- [7] Heinicke, G., Tribochemistry, 1984, Akademie Verlag, Berlin.
- [8] Sepelak, V., Steinike, U., Uecker, D.C., Wißmann, S., Becker, K.D., J. Solid State Chem. 1998, 135, 52.
- [9] Halikia, I., Milona, E., Canadian Metallurg. Quarterly 1994, 33, 99.
- [10] Firma Fritsch, Katalog zur "Pulverisette 7".
- [11] Lyakhov, N.Z., Grigorieva, T.F., Barinova, A.P., Lomayeva, S., Yelsukov, E., Ulyanov, A., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5421.
- [12] Liu, B.X., Gong, H.R., Guo, H.B., Kong, L.T., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5067.
- [13] Freudenberger, J., Botcharova, E., Schultz, L., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5343.
- [14] Yin, S., Yamaki, H., Zhang, Q., Komatsu, M., Wang, J., Tang, Q., Saito, F., Sato, T., Solid State Ionics 2004, 172, 205.
- [15] <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5>
- [16] Bhowmik, R.N., Ranganathan, R., Sarkar, S., Bansal, C., Nagarajan, R., Phys. Rev. B 2004, 68, 134433.
- [17] Šepelák, V., Baabe, D., Litterst, F.J., Becker, K.D., Scripta Mater. 2003, 48, 961.
- [18] Šepelák, V., Ann Chim. Sci. Mater. 2002, 27, 61.
- [19] Övecoglu, M.L., Özkal, B., Key Eng. Mater. 2004, 264-268, 89.
- [20] Gleiter, H., Progress in Materials Sciences 1989, 33, 223.
- [21] Roco, M. C., Bainbridge, W.S., in: "Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
- [22] Suryanarayana, C., Int. Mater. Rev. 1995, 40, 41.
- [23] Guigue-Millot, N., Bégin-Colin, A., Champion, Y., Hýtch, M. J., Le Caër, G., Perriat, P., J. Solid State Chem. 2003, 170, 30.
- [24] Šepelák, V., Menzel, M., Bergmann, I., Wiebcke, M., Krumeich, F., Becker, K.D., J. Magn. Magn. Mater. 2004, 272-276, 1616.
- [25] Tkáčová, K., Števelová, N., Bastl, Z., Stopka, Z., Bálintová, M., J. Mater. Res. 1995, 10, 2728.
- [26] Greneche, J.M., Czech. J. Phys. 2002, 52, 139.
- [27] Schlögl, R., pers. Mitteilung.
- [28] Su, D.S., Roddatis, V., Willinger, M., Weinberg, G., Kitzelmann, E., Schlögl, R., Knötzinger, H., Catalysis Letters 2001, 74, 169.
- [29] Klissurski, D., Iordanova, R., Radev, D., Kassabov, S., Milanova, M., Chakarova, K., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5375.
- [30] Streletskii, A.N., Morozova, O.S., Berestetskaya, I.V., Borunova, A.B., Butyagin, P.J., Mater. Sci. Forum 1996, 225-227, 539.
- [31] Streletskii, A.N., Morozova, O.S., Berestetskaya, I.V., Borunova, A.B., Mater. Sci. Forum 1998, 269-272, 283.
- [32] Field, L.D., Sternhell, S., Wilton, H.V., Tetrahedron 1997, 53, 4051.
- [33] Birke, V., Mattik, J., Runne, D., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5111.
- [34] <http://www.mechanochemistry.de>
- [35] Plescia, P., Gizzi, D., Mauro, E., Benedetti, S., Rifiuti Solidi 2001, XV.
- [36] Balaz, P., Extractive Metallurgy of Activated Minerals, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [37] Ivanov, E., Suryanarayana, J. Mater. Synth. Proc. 2000, 8, 235.
- [38] Amgalan, J., Mongolische Akademie der Wissenschaften, persönliche Mitteilung.
- [39] Borchers, C., Leonov, A.V., Khomenko, T.I., Morozova, O.S., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5259.

- [40] Mulas, G., Schiffini, L., Tanda, G., Cocco, G., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5251
- [41] Bobet, J.-L., Chevalier, B., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5243.
- [42] Boldyrev, V.V., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5117.
- [43] Vorsina, I., Tarasova, V., Barinova, A., Lyakhov, N.Z., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5357.
- [44] Heitjans, P., Indris, S., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5091.
- [45] Kosova, N., Devyatkina, E., Osintsev, D., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5031.
- [46] Hayashi, A., Nakai, M., Morimoto, H., Minami, T., Tatsumisago, M., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5361.
- [47] Jurczyk, M., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5271.
- [48] Druska, P., Steinike, U., Sepelak, V., J. Solid State Chem. 1999, 146, 13.
- [49] Molchanov, V.V., Buyanov, R.A., Pavlyukhin, Y.T., Kinetics and Catalysis 2003, 44, 788.
- [50] Urakaev, F.K., Powder Technol. 2000, 107, 93.
- [51] Urakaev, F.K., Powder Technol. 2000, 107, 197.
- [52] Deidda, C., Delogu, F., Cocco, G., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5315.
- [53] Manai, G., Delogu, F., Schiffini, L., Cocco, G., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5319.
- [54] Delogu, F., Deidda, C., Mulas, G., Schiffini, L., Cocco, G., J. Mater. Sci. 2004, 39, 5121.
- [55] Avvakumov, E., Senna, M., Kosova, N., in: "Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies". Kluwer Academic Publishers, Boston, 2001.

Die Autoren



Dr. Stephan Kipp, Jahrgang 1967, studierte Chemie an der Technischen Universität Braunschweig und promovierte dort 1995 auf dem Gebiet der Raster-sondenmikroskopie in der Arbeitsgruppe von Prof. Lacmann. Diese Untersuchungsmethode zeigt bereits seine Nähe zu den Eigenschaften von Kristallen und nanoskaligen Systemen. 1997 wechselte er in die *Festkörperchemie*, in die Gruppe von Prof. Becker.



Dr. habil. Vladimir Šepelák, Jahrgang 1962, erhielt seine Ausbildung zum Master in Solid State Physics 1986 an der P.J. Šafárik University in Košice (Slowakische Republik). Zur Promotion, die er 1995 beendete, wechselte er an die Russische Akademie der Wissenschaften in Novosibirsk. Danach besuchte er als Stipendiat der Alexander von Humboldt Stiftung die Technische Universität Braunschweig. Zeitgleich schloss er seine Habilitation (2002) an der TU Košice ab. Parallel dazu baute er am Institute of Geotechnics der Slowakischen Akademie der Wissenschaften eine eigene Arbeitsgruppe auf und ist dort seit 2000 Head of the Department of Mechanochemistry. Sein Hauptinteresse gilt dem Zusammenhang zwischen der Struktur und den Eigenschaften nanoskaliger, komplexer Oxide. Dieser Aspekt stellte den Ursprung der Zusammenarbeit mit der Braunschweiger Gruppe dar. Seit August 2004 hat er eine Mercator-Gastprofessur an der Universität Hannover inne.



Prof. Dr. Klaus Dieter Becker, Jahrgang 1944, absolvierte die Ausbildung zum Diplom Physiker an der Universität Göttingen. Nach der Promotion (1972) wechselte er an die Ruhr-Universität Bochum, wo er sich 1979 habilitierte. Von 1981 bis 1995 war er als Akademischer Rat/Oberrat an der Universität Hannover tätig und folgte 1995 dem Ruf der Universität Braunschweig auf eine C4-Professur am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie (Arbeitsgruppe: *Festkörperchemie*). Er macht sich bei seinen Arbeiten überwiegend spektroskopische Methoden zunutzen, wobei die Untersuchungen nahezu immer unter in-situ Bedingungen erfolgen. Im Vordergrund stehen Defekte, sowie die Mikrokinematik und Reaktivität von Festkörpern. Spezielles Interesse gilt Mineralen und Oxidkeramiken mit potenziell technisch relevanten Eigenschaften. Dies erklärt auch die Nähe seiner Arbeiten zur hier vorgestellten *Mechanochemie*.