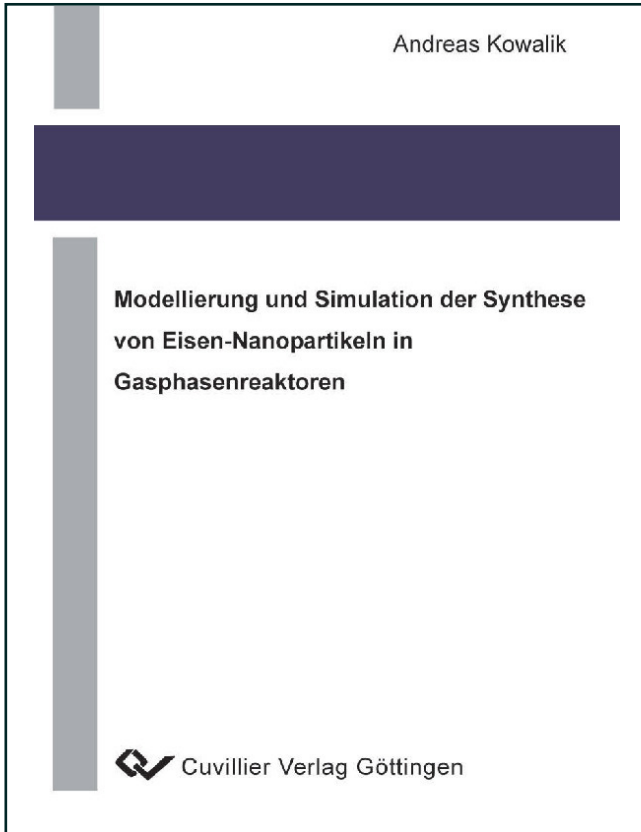




Andreas Kowalik (Autor)

## **Modellierung und Simulation der Synthese von Eisen-Nanopartikeln in Gasphasenreaktoren**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1652>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Kapitel 1

## Einleitung und Zielsetzung

Eisen ist nach Aluminium das zweithäufigste Metall in der Erdkruste und liegt vor allem als Oxid, Oxidhydroxid, Carbonat und Silikat vor [42]. Nach Erdöl sind Eisenerze die zweithäufigsten Welthandels Güter [1]. Sie werden seit Jahrtausenden vom Menschen abgebaut und sind spätestens seit Beginn der Industrialisierung aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken. Der größte Teil des Eisens wird zur Stahl- und Gußeisenherstellung eingesetzt. Aus einem geringen Anteil wird Reineisen hergestellt, das in der Magnettechnik und der Pulvermetallurgie Verwendung findet. Seit 1930 werden in der Pulvermetallurgie Eisenpartikel weiterverarbeitet [42]. Besonders die mechanischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften von Eisen werden in vielen Anwendungen ausgenutzt.

Traditionell lassen sich die Eigenschaften von Metallen durch Wärmebehandlung und Legierung variieren. Seit langem sind aber auch die größen- und formabhängigen Eigenschaften von Partikeln im Nanometerbereich (1 bis 100 nm) bekannt. In der Werkstoffentwicklung wurde dieser zusätzliche Freiheitsgrad bisher nur vereinzelt für neue Produkte genutzt, obwohl das technische Potenzial seit vielen Jahrzehnten bekannt ist. Erst in den letzten Jahren hat sich daraus ein neues Forschungsfeld entwickelt: Die *Nanotechnologie*. Sie umfasst die Eigenschaften, Anwendungen und Herstellungsverfahren von Materie im Nanometerbereich und wird als eine der Schlüsseltechnologien der kommenden Jahrzehnte angesehen [58, 152].

Aufgrund der größenabhängigen Eigenschaften von Nanopartikeln ergeben sich verschiedene Anwendungsmöglichkeiten, in denen überwiegend die *magnetischen* und *chemischen* Eigenschaften genutzt werden. Da reine Eisen-Nanopartikel wegen ihrer hohen Affinität zu Sauerstoff nur selten vorkommen, werden hier die Anwendungen von Eisen- und Eisenoxid-Nanopartikeln vorgestellt. Eisenoxid-Nanopartikel zeichnen sich vor allem durch ihre Beständigkeit und Biokompatibilität aus. Eisen weist gegenüber Eisenoxid verbesserte magnetische Eigenschaften auf [19]. Die Sättigungsmagnetisierung von Eisen ist größer als von Eisenoxid und sie unterscheiden sich auch im Übergang vom ferromagnetischen in den superparamagnetischen Zustand [97].

Eine mögliche Anwendung magnetischer Partikel sind *Ferrofluide*.<sup>1</sup> Die dispergierten

---

<sup>1</sup>Ferrofluide sind Dispersionen von magnetischen Partikeln in Flüssigkeiten.

Partikel ändern die Viskosität und Wärmeleitfähigkeit des Fluids [74, 149]. Sie werden zum Beispiel zur Dichtung von Wellen und zur Kühlung von Lautsprechern eingesetzt. Andere Anwendungen basieren auf den Magnetisierungsverlusten der Partikel. In einem wechselnden Magnetfeld erwärmen sich die magnetischen Partikel und damit ihre direkte Umgebung [171]. Diese lokalen Wärmequellen werden zum Beispiel zum kontrollierten Härten und Lösen von *Klebeverbindungen* [152] oder zur Erwärmung von Tumoren in der Krebstherapie (*Hyperthermie*) verwendet [158, 208]. In der Biomedizin finden sich darüber hinaus zahlreiche weitere Anwendungsfelder: So werden magnetische Nanopartikel zur *Trennung* von Stoffen, zum *Transport* von Stoffen und als *Kontrastmittel* eingesetzt [158, 208].

Neben den magnetischen sind auch die chemischen Eigenschaften von Interesse. Eisenpartikel zeichnen sich vor allem durch ihre katalytische Wirkung aus. Sie werden sowohl zur Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff (*Haber-Bosch-Verfahren*) als auch zur Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff (*Fischer-Tropsch-Verfahren*) eingesetzt [74]. Eisen-Nanopartikel und Eisencluster werden auch zur Herstellung von Galliumnitrid- (GaN) [192], Silizium- (Si) [87] und Kohlenstoff-Drähten (C) [170] sowie Kohlenstoff-Röhren [136] und Galliumarsenid-Quantenpunkten (GaAs) [29] verwendet.

Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Eisen- und Eisenoxid-Nanopartikeln erfordern geeignete Herstellungsverfahren. Eisen-Nanopartikel können im „Bottom-Up-Verfahren“ entweder aus der Gas- oder Flüssigphase hergestellt werden. In dieser Arbeit wird die Bildung aus der Gasphase untersucht, deren Vorteil die hohe Reinheit der Partikel [108] ist, die keine Stabilisierung erfordert. Zur Erzeugung von Nanopartikeln aus der Gasphase gibt es physikalische und chemische Verfahren. In einem physikalischen Verfahren wird das Ausgangsmaterial durch Verdunstung oder Sublimation in die Gasphase überführt und anschließend soweit abgekühlt, dass eine übersättigte metastabile Gasphase vorliegt, aus der sich Partikel bilden. Im Gegensatz dazu wird bei einem chemischen Verfahren die Übersättigung und damit die Partikelbildung durch chemische Umsetzung initiiert. So leitet in der vorliegenden Arbeit der thermische Zerfall von Eisenpentacarbonyl ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) zu Eisenatomen und Kohlenmonoxid die Übersättigung und damit die Partikelbildung ein. Zur Herstellung von Nanopartikeln gibt es zahlreiche *Gasphasenreaktoren* [101, 108], die sich im Wesentlichen durch die Energiezufuhr, das Strömungsfeld und die beteiligten Spezies voneinander unterscheiden. So wurden Eisen-Nanopartikel bereits in Stoßwellenreaktoren [45, 202], wandbeheizten Rohrreaktoren [21, 48, 49, 97, 98, 100, 160, 176], Mikrowellen-Plasmareaktoren [53, 69, 86] und Laserreaktoren [129, 217, 246] synthetisiert. Die erzeugten Partikel unterscheiden sich in der Größe, Morphologie und im Agglomerationsgrad voneinander. In den verschiedenen Reaktoren wurden sowohl amorphe [203] als auch kristalline Eisen-Nanopartikel in verschiedenen Kristallstrukturen wie  $\alpha$ - [21, 97, 217, 246] und  $\gamma$ -Eisen [129, 246] hergestellt. <sup>2</sup>

---

<sup>2</sup>In dieser Arbeit werden auch oberflächenoxidierte Eisen-Nanopartikel als Eisen-Nanopartikel bezeichnet. Die Oberfläche von Eisen-Nanopartikeln in Luft besteht je nach Herstellungsverfahren aus:  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [97, 246].

Bei den experimentellen Untersuchung der Bildungs- und Wachstumsprozesse in Gasphasenreaktoren lassen sich nur wenige Gas- und Partikeleigenschaften *in-situ* messen. Anhand der experimentellen Daten kann in der Regel nicht direkt auf den Bildungs- und Wachstumsmechanismus geschlossen werden. Deshalb sind detaillierte Modelle erforderlich, die die Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern und den Partikeleigenschaften aufzeigen. Die Schwierigkeit besteht in der hohen Anzahl gleichzeitig ablaufender Prozesse und in deren Wechselwirkung miteinander. Eine weitere Herausforderung ist die Modellierung der größenveränderlichen Partikeleigenschaften.

Bisher gibt es keine allgemeingültigen Modelle, welche die zahlreichen Partikeleigenschaften in realen Gasphasenreaktoren (Länge  $> 1$  mm und Verweilzeit  $> 1$   $\mu$ s) abbilden. Wegen der großen Zahl von Parametern sind daher Vereinfachungen unerlässlich. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem Teilaspekt der Eisen-Nanopartikelbildung: Der Modellierung und Simulation von  $\alpha$ -Eisen aus Eisenpentacarbonyl. Als Partikeleigenschaften werden das Volumen und die Partikeloberfläche simuliert; als physikalische und chemische Teilaspekte werden die Keimbildung, die Kondensation, die Verdunstung, das Oberflächenwachstum, die Koagulation, die Koaleszenz, die Partikeldiffusion und die Konvektion berücksichtigt. Die einzigen Ansätze, die zurzeit in der Lage sind, reale Gasphasenreaktoren zu simulieren, sind *aerosoldynamische Modelle*. Sie werden im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt, wobei räumlich mehrdimensionale Simulationen im Vordergrund der Untersuchung stehen.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei verschiedene Modellansätze zur Partikelbildung vergleichend diskutiert: Zum einen ein *monodisperses* und zum anderen ein *sektionales* Modell. Das monodisperse Modell hat den Vorteil, dass es wegen der geringen Rechenzeiten für große industrielle Anlagen geeignet ist. Das sektionale Modell berücksichtigt hingegen auch Verteilungsfunktionen, wobei die benötigten Rechenzeiten wesentlich größer sind. Mit beiden Modellen werden drei Gasphasenreaktoren untersucht, die am *Institut für Verbrennung und Gasdynamik* der *Universität Duisburg-Essen* betrieben werden: Ein **Stoßwellenreaktor**, ein **wandbeheizten Rohrreaktor** und ein **Mikrowellen-Plasmareaktor**. Der Reiz dieser drei Gasphasenreaktoren liegt in den unterschiedlichen Prozessbedingungen und Einsatzfeldern. Im Stoßwellenreaktor können nur geringe Mengen hergestellt werden; dafür ist der Gaszustand in einem definierten Zeitraum bekannt und der Transport der Partikel ist vernachlässigbar. Im wandbeheizten Rohrreaktor und im Mikrowellen-Plasmareaktor sind solche Vereinfachungen nicht zulässig, allerdings können mit ihnen größere Mengen für eine detaillierte Charakterisierung der Produkte hergestellt werden. Insbesondere der wandbeheizte Rohrreaktor ist darüber hinaus auch für großtechnische Anlagen von Bedeutung und wird in dieser Arbeit detailliert dargestellt.

Zunächst werden in Kapitel 2 die Bildungs- und Wachstumsprozesse der Partikel und in Kapitel 3 die aerosoldynamischen Modelle und deren numerische Lösung vorgestellt. Anschließend werden in Kapitel 4 experimentelle Daten des Stoßwellenreaktors anhand des sektionalen und des monodispersen Modells verifiziert. Dafür werden räumlich null-dimensionale Simulationen durchgeführt und zwei Partikelbildungsmodelle vorgestellt:

Das eine Modell basiert auf der klassischen Keimbildungstheorie, während dem anderen Modell ein reaktionskinetischer Ansatz zu Grunde liegt. Danach werden in Kapitel 5 die Bildung, das Wachstum und der Transport von Partikeln im wandbeheizten Rohrreaktor untersucht. Für die räumlich mehrdimensionale Simulationen liegt der Schwerpunkt auf der räumlichen Verteilung der Partikelparameter. Anhand von dimensionslosen Kennzahlen wird eine allgemeine Darstellung der Bildungs- und Wachstumsprozesse vorgenommen. Anschließend werden die Partikelbildung und das Wachstum untersucht und ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten durchgeführt sowie die Modellannahmen überprüft. Zum Schluss werden in Kapitel 6 mit beiden Modellen die Bildung und das Wachstum der Partikel im Mikrowellen-Plasmareaktor untersucht. Es werden wieder räumlich mehrdimensionale Simulationen durchgeführt und die Simulationsergebnisse mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

Mit diesen Untersuchungen ist es möglich, zwischen den verschiedenen Bildungs- und Wachstumsprozessen von Eisen-Nanopartikeln aus Eisenpentacarbonyl zu unterscheiden und wichtige Prozessparameter zur Synthese von Eisen-Nanopartikeln aufzuzeigen. Die entwickelten Modelle liefern die Basis für die gezielte Herstellung von Eisen-Nanopartikeln mit definierten Primär- und Agglomeratdurchmessern. Darüber hinaus sind die entwickelten Modelle sicherlich auch gut geeignet, die Bildung und das Wachstum von anderen *reinen* Metall-Nanopartikeln zu simulieren.

# Kapitel 2

## Grundlagen der Bildungs- und Wachstumsprozesse von Partikeln

Die Bildung und das Wachstum von Nanopartikeln in der Gasphase wird durch viele, gleichzeitig ablaufende chemische und physikalische Teilvorgänge beeinflusst. Je nachdem, welche Wachstumsprozesse dominieren, unterscheiden sich die Partikel in ihrer Größe, ihrer geometrischen Struktur und ihren chemischen sowie physikalischen Eigenschaften [37, 101]. Die gezielte Erzeugung von Partikeln mit bestimmten Eigenschaften ist eine Aufgabe der *Nanotechnologie*. Dies setzt Modelle voraus, die die Eigenschaften der Partikel unter Berücksichtigung aller relevanten Prozesse vorhersagen. Von besonderem Interesse sind hier Stofftransporte in der Gas- und in der Partikelphase sowie Phasenübergänge. In diesem Kapitel werden die Phänomene einzeln betrachtet und abschnittsweise zunächst deren theoretische Grundlagen und die verwendeten Modelle dargestellt, bevor sie in Kapitel 3 zusammengesetzt auftreten.

Zur Veranschaulichung des gesamten Syntheseprozesses sind in Abbildung 2.1 schematisch alle relevanten Bildungs- und Wachstumsprozesse eines Einkomponentensystems dargestellt [164]. Von oben nach unten wird der bevorzugte Wachstumspfad vom gasförmigen Precursor über Atome, Moleküle und Cluster zu agglomerierten sowie nicht agglomerierten Partikeln gezeigt. Der Übergang von einer Wachstumsphase zur nächsten wird durch Pfeile und Bezeichnungen der chemischen oder physikalischen Teilvorgänge veranschaulicht. Die Bildung und das Wachstum der Partikel ist hier chronologisch in Einzelschritten angegeben. Tatsächlich laufen die meisten Prozesse parallel ab und erfordern daher eine komplexere Beschreibung als die der Einzelschritte.

Bevor Partikel aus der Gasphase entstehen können, muss ein übersättigter, metastabiler Zustand vorliegen. Dies ist durch physikalische oder chemische Zustandsänderungen möglich. In der vorliegenden Arbeit werden Synthesereaktoren untersucht, die durch den thermischen Zerfall eines Precursors einen übersättigten Gasphasenzustand erreichen. Als Folge der hohen Übersättigung kommt es zur homogenen Keimbildung von Eisenclustern, die aus wenigen Eisenatomen bestehen. Sie verhalten sich wie große Moleküle und wachsen durch Koagulation zu Nanopartikeln an. Neben der Koagulation ist die Koaleszenz ein weiterer

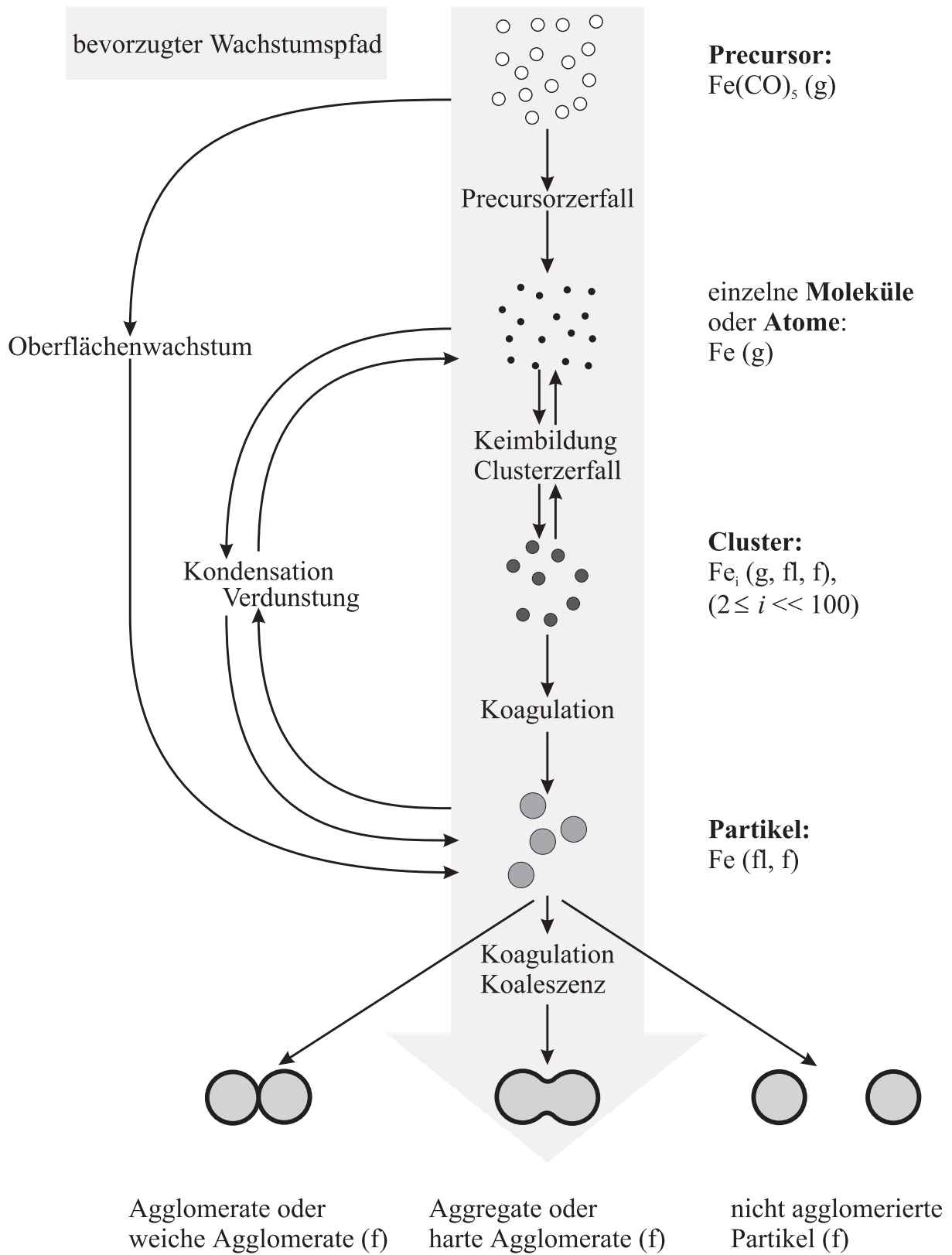


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Partikelbildungs- und Wachstumsprozesses in der Gasphase. Der bevorzugte Wachstumspfad vom gasförmigen Precursor über Moleküle und Cluster zum Feststoffpartikel ist grau hinterlegt.

wichtiger Wachstumsprozess [32]. Die Koaleszenz beinhaltet alle Stofftransportprozesse innerhalb eines Partikels und an deren Grenzflächen. Falls die charakteristischen Koaleszenzzeiten klein gegenüber den Koagulationszeiten sind, entstehen einzelne, kompakte Partikel. Andernfalls bilden sich Agglomerate. Sie werden als „weiche“ Agglomerate bezeichnet, wenn sie nur durch van-der-Waals Kräfte aneinander haften und keine Sinterhalse aufweisen. Zwischen diesen beiden Extremfällen können sich auch „harte“ Agglomerate mit ausgeprägten Sinterhälsen bilden. Neben dem bevorzugten Wachstumspfad gibt es auch noch weitere Wachstumsprozesse. So können Precursormoleküle mit bereits gebildeten Partikeln oder Clustern kollidieren und an der Partikeloberfläche reagieren. Dieser Prozess wird als Oberflächenwachstum bezeichnet. In ähnlicher Weise können auch Eisenatome an Partikeloberflächen kondensieren oder verdunsten und somit zum Wachstum beitragen.

Eine Schwierigkeit bei der Modellierung der Bildungs- und Wachstumsprozesse sind die größenabhängigen Eigenschaften von Nanopartikeln. In Tabelle 2.1 sind einige mechanische, thermodynamische, magnetische und chemische Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln - insbesondere von Eisen - aufgeführt. Die Härte von Eisen-Nanopartikeln nimmt aufgrund des *Hall-Petch-Effektes* mit kleiner werdender Korngröße zunächst zu [76]. Es wird vermutet, dass sie anschließend durch den *Anti-Hall-Petch-Effekt* wieder abnimmt. Die Phasenumwandlungen finden für Nanopartikel bei niedrigeren Temperaturen als für das Bulk-Material statt. Weiterhin werden für Nanopartikel oft höhere Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen als für größere Partikel. Auch die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln unterscheiden sich gegenüber dem von Bulk-Material. Die Koerzitivfeldstärke von Eisen-Nanopartikeln nimmt mit kleiner werdender Partikelgröße zunächst von 600 Oe (55 nm) auf 1500 Oe (25 nm) zu und anschließend wieder auf 900 Oe (13 nm) ab [176]. Die Sättigungsmagnetisierung von Eisen-Nanopartikeln nimmt stetig von 175 emu/g (50 nm) auf 75 emu/g (11 nm) ab [176]. Für sehr kleine Nanopartikel können die Eigenschaften auch nicht stetig sein [14, 104]. Da einige größenabhängige Eigenschaften von Eisen-Nanopartikeln nicht bekannt sind, müssen Annahmen getroffen werden. In dieser Arbeit werden größenabhängige Stoffdaten für die Oberflächenspannung, den Dampfdruck, die Schmelztemperatur und den Oberflächendiffusionskoeffizienten angenommen. Sie sind wesentlicher Bestandteil der entwickelten Modelle und werden im vorliegenden Kapitel vorgestellt.