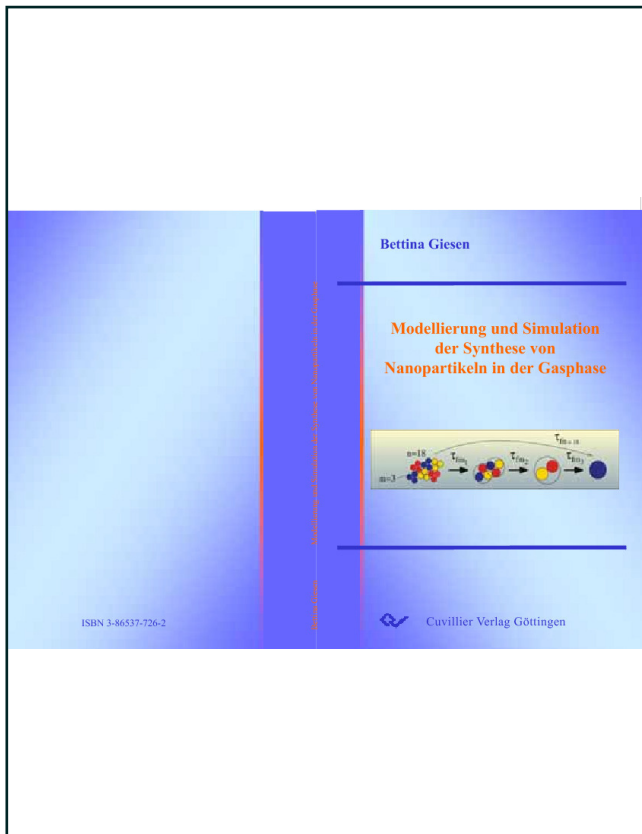




Bettina Giesen (Autor)

Modellierung und Simulation der Synthese von Nanopartikeln in der Gasphase

Untersuchungen zur Wechselwirkung von Koagulation und Koaleszenz



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2353>

Copyright:

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

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

Kapitel 1

Einleitung

Die physikalischen Eigenschaften von Primärpartikeln und Partikelagglomeraten im Nanometerbereich sind größenabhängig und können sich wesentlich von den Eigenschaften des *Bulk*-Materials unterscheiden [1, 2]. Dies ermöglicht die Erzeugung von Funktions- und Konstruktionsmaterialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Nanokristalline Materialien, deren Korngröße unterhalb 10 nm liegt, haben besonders interessante mechanische, magnetische, elektronische und optische Eigenschaften [3]. Die konsequente Ausnutzung der Nanotechnologie erfordert die gezielte Erzeugung kleinster Partikel mit einer vordefinierten, normalerweise engen, Größenverteilung. Zusätzlich hat der Grad der Agglomeration oder Aggregation der so erzeugten Partikel einen entscheidenden Einfluss auf die nachgeschalteten Prozessschritte und die Qualität des Endproduktes. Ein bereits großtechnisch erprobtes Verfahren ist die Partikelerzeugung in der Gasphase. Hierbei werden gasförmige Precusoren zur Reaktion gebracht und das dabei entstehende, kondensierbare Produkt in Form von Partikeln abgeschieden. Produkte wie Ruß oder anorganische Pulver (z.B. Titandioxid, Zinkoxid) werden bereits routinemäßig so hergestellt. Trotz der komplizierten chemischen und physikalischen Prozesse, die das Partikelkollektiv beeinflussen, werden diese Reaktoren überwiegend empirisch optimiert und weiterentwickelt. Für ein besseres Verständnis des komplexen Zusammenspiels von Gas- und Partikelphase, besonders während der Phase der Partikelbildung, sind detaillierte Simulationen unerlässlich.

Während des Gasphasenprozesses werden die Partikel durchweg aus einem übersättigten Dampf durch homogene Nukleation gebildet. Diese Phase des Prozesses ist gekennzeichnet durch eine hohe Konzentration kleinster Partikel, die rasch koagulieren. Die Ober-

fläche, der so gebildeten Agglomerate wird durch Koaleszenz verringert. In der Reaktionszone ist die Temperatur normalerweise hoch und die Partikel klein. Dies führt zu einer kurzen charakteristischen Sinterzeit und es werden kugelförmige Partikel gebildet. Wenn im weiteren Verlauf des Reaktors die Temperatur abnimmt, werden die charakteristische Sinterzeit und die charakteristische Kollisionszeit vergleichbar. Folglich werden ungleichmäßig geformte Partikel (Agglomerate oder Aggregate)¹ gebildet.

Ulrich und Subramanian [5] haben als erste die Wechselwirkung zwischen Koagulation und Koaleszenz bei der Partikelerzeugung in der Gasphase beschrieben. Sie nahmen an, dass ein Agglomerat aus einer Vielzahl von Primärpartikeln besteht. Koch und Friedlander [6, 7] integrierten die Koaleszenzrate direkt in die aerosoldynamische Gleichung und beschrieben die einzelnen Agglomerate durch ihr Volumen und ihre Oberfläche. Es wurde angenommen, dass die Koaleszenzrate direkt proportional zur überschüssigen Oberfläche ist. Dieser Zusammenhang wurde später für die Endphase des Sinterprozesses bestätigt [8]. Auf diesem Ansatz basieren eine ganze Reihe von erfolgreichen Modellen, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Xiong und Pratsinis [9, 10] entwickelten ein aufwendiges sektionales Modell zur Lösung der zweidimensionalen Partikelgrößenverteilung in Volumen und Oberfläche. Im Gegensatz zu Koch und Friedlander [6] wurde die höhere Kollisionsrate von Agglomeraten gegenüber sphärischen Partikeln auf der Grundlage einer erreichbaren Oberfläche berücksichtigt. Dieses Modell haben sie auf die Erzeugung von Titandioxid, Siliziumdioxid und Borcarbid angewendet [11, 12]. Nakaso et al. [13] erweiterten dieses Modell durch Hinzunahme von diskreten Klassen, die allerdings aufgrund ihrer geringen Sinterzeit nur sphärische Partikel enthalten. Zur Beschreibung der Kollisionsfrequenz wurde der Ansatz von Rogak und Flagan [14] verwendet.

Seto et al. [15] haben das Sinterverhalten von Titandioxid–Agglomeraten untersucht. Durch Lösen der allgemeinen Sintergleichung konnten sie ihre experimentellen Ergebnisse erklären. In einer nachfolgenden Veröffentlichung [16] wurde das Modell auf der Basis eines sektionalen Modells auf polydisperse Systeme erweitert und auf die Sinterung von Titandioxid und Siliziumdioxid angewendet.

¹Laut DIN 53 206 Blatt 1 unterscheiden sich Aggregate und Agglomerate in der Stärke der Bindung zwischen den Primärpartikeln. Während die Primärpartikel in Aggregaten flächig oder kantenförmig zusammengewachsenen sind und sich folglich nicht ohne weiteres trennen lassen, hängen die Primärpartikel in Agglomeraten punktförmig lose aneinander. Im englischen werden die Begriffe zwar analog definiert [4], in der einschlägigen Literatur jedoch nicht streng nur in der jeweiligen Bedeutung verwendet. Deshalb wird im Folgenden dieser Arbeit auch nur von Agglomeraten gesprochen.

Vemury et al. [17] entwickelten ein sektionales Modell auf der Basis des Modells von Kruis et al. [18]. Hierfür verwendeten sie das Diskretisierungsschema von Batterham et al. [19]. Die Kollisionsfrequenz wurde durch eine konstante fraktale Dimension bestimmt.

Tsantilis und Pratsinis [20] verwendeten ein vereinfachtes sektionales Modell. Sie nahmen an, dass die Agglomerate innerhalb einer Volumensektion gleichgroße Primärpartikel besitzen. Die Diskretisierung erfolgte mit der Methode von Hounslow et al. [21]. Simulationen zur Titandioxid Herstellung in einem wandbeheizten Rohrreaktor wurden durchgeführt und mit den experimentellen Ergebnissen von Akhtar et al. [22] verglichen. Rogak [23] benutzten eine ähnliche Annahme zur Entwicklung eines diskret-sektionalen Modells. Hierfür wurde das Diskretisierungsschema von Wu und Flagan [24] verwendet. Simuliert wurde das Oberflächenwachstum bei der Erzeugung von Titandioxid und Siliziumdioxid aus den jeweiligen Chloriden. Zur Bestimmung der Kollisionsfrequenz bei Brownscher Molekularbewegung wurde der Ansatz aus der kinetischen Gastheorie auf der Basis eines Kollisionsdurchmessers erweitert [14].

Jeong und Choi [25] verwendeten eine Oberflächen-fraktale Dimension zur Korrelation von Partikelvolumen und -oberfläche in einem gegebenen Größenintervall und reduzierten so das detaillierte zweidimensionale sektionale Modell von Xiong und Pratsinis [9] auf zwei eindimensionale sektionale Gleichungen für Volumen und Oberfläche der Partikel. Mit diesem Ansatz ist es ihnen gelungen die Rechenzeit um drei Größenordnungen zu reduzieren, ohne die Genauigkeit ihrer Rechnungen deutlich herabzusetzen. Dies ermöglichte die Anwendung des Modells auf die Produktion nicht-sphärischer Partikel in einem (räumlich) zweidimensionalen Rohrreaktor [26].

Basierend auf dem Modell von Kumar und Ramkrishna [27] entwickelten Tsantilis et al. [28] ein zweidimensionales sektionales Modell mit beweglichen Stützstellen. Dies ermöglichte eine Minimierung der numerischen Diffusion bei der Berechnung von Oberflächenreaktionen. Die Koagulation nicht-sphärischer Partikel wurde mit Hilfe des Trägheitsradiuses bestimmt [18]. Die fraktale Dimension wurde dabei als konstant angenommen.

Die bisher beschriebenen Modelle beruhen auf einer sektionalen Darstellung der Partikelgrößenverteilung und sind damit sehr rechenintensiv. Kruis et al. [18] beschreiben hingegen ein eher simples Modell. Durch die Annahme einer monodispersen Verteilung der Partikel werden lediglich drei Differentialgleichungen zur Beschreibung von Anzahl, Volumen und Oberfläche der Partikel benötigt. Dies ermöglicht es, auch den Einfluss zwei- oder dreidimensionaler Strömungs- und Temperaturfelder auf die Partikelpopulation zu

untersuchen. Dieses Modell wurde schon mehrfach zusammen mit dem kommerziellen Strömungslöser Fluent verwendet [29–33]. Die Einbindung sektionaler 1D Modelle in CFD Programme wurde zwar auch schon durchgeführt [26, 34], ihre Anwendung in technischem Maßstab bleibt aber weiterhin sehr rechenintensiv.

Das Modell von Kruis et al. [18] wurde von Jeong und Choi [35] um eine Nukleationsmode erweitert. Dies ermöglicht eine bessere Vorhersage des Koagulationsprozesses bei gleichzeitig stattfindender Nukleation.

Wright et al. [36] haben die Momentenmethode von McGraw [37] auf zwei Variablen erweitert. Dieses Modell ermöglicht es, vordefinierte gemischte Momente der zweidimensionalen Partikelgrößenverteilung – ohne Kenntnis der Form der Verteilungsfunktion – zu bestimmen. Die Schließung des Gleichungssystems erfolgt über Gauss'sche Quadratur Schemata. Später wurde das Modell auf die Synthese von Aluminium-Nanopartikeln angewendet [38].

Ungewöhnlich ist der von Artelt et al. [39] gewählte Ansatz. Zur Abschätzung der Partikelmorphologie wird anstelle einer zweidimensionalen Verteilungsfunktion, die fraktale Dimension direkt aus dem Verhältnis von Kollisions- und Sinterzeit bestimmt. Die Größe der Partikel ergibt sich aus der eindimensionalen aerosoldynamischen Gleichung, die mit Hilfe von PARSIVAL, einem kommerziellen Löser für Integro-Differentialgleichungen, gelöst wird. Die Größe der Primärpartikel ergibt sich aus der bekannten Sintergleichung [6].

Lehtinen et al. [40] führten die Methode der charakteristischen Zeiten ein. Durch Integration wurde die aerosoldynamische Gleichung soweit vereinfacht, dass der Einfluss von charakteristischer Kollisionszeit und Sinterzeit auf die Entwicklung der Primärpartikelgröße direkt ersichtlich ist. Es wurden Beispielrechnungen an Titandioxid durchgeführt.

Werden die genannten Modelle auf die Produktion von Nanopartikeln angewendet, zeigt sich vielfach, dass die Größe der Primärpartikel deutlich unterschätzt wird [41–43]. Aus diesem Grund erweiterten Xing und Rosner [44] die Sinterzeit für den Nanometerbereich durch Einführung einer größenabhängigen Aktivierungsenergie für den Festkörperdiffusionskoeffizienten. Mit dieser Korrektur konnten experimentelle Ergebnisse für die Bildung von Aluminium- und Titandioxid-Nanopartikeln beschrieben werden. Ein ähnlicher Ansatz wurde von Tsantilis et al. [45] für die Sinterung von Siliziumdioxid durch viskoses Fließen vorgeschlagen.

Zachariah und Carrier [46] führten Molekulardynamik (MD) Simulationen zur Sinterung

von Silizium-Nanopartikeln durch. Dabei stellten sie eine deutliche Temperaturerhöhung der Partikel während des Koaleszenzprozesses fest. Diese Temperaturerhöhung wurde durch die Energiefreisetzung beim Sinterprozess erklärt. Lehtinen und Zachariah [47, 48] banden diesen Ansatz in die bekannte Sintergleichung von Koch und Friedlander [6] ein und konnten so die MD Simulationen von Zachariah und Carrier, sowie experimentelle Daten zur Sinterung von Aluminium reproduzieren. Kürzlich wurde dieser Effekt von Mukherjee durch Monte Carlo Simulationen bestätigt [49].

Ehrman [50] versuchte die hohen Koaleszenzraten kleinster Partikel (< 10 nm) durch deren erhöhten Innendruck zu beschreiben. Dieser könnte die Beweglichkeit des Materials und damit die Koaleszenzrate beeinflussen. Für die Bildung von Siliziumdioxid-Nanopartikeln sagt das Modell aber weiterhin zu kleine Primärpartikel voraus.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Modell zur Beschreibung von Bildung und Wachstum von Nanopartikeln aus der Gasphase vorgestellt. Das Partikelmodell berücksichtigt Nukleation, Koagulation, Koaleszenz und Konvektion. Unregelmäßig geformte Agglomerate werden durch ihr Volumen und ihre Oberfläche charakterisiert. So ist eine Abschätzung der äußeren Form der Partikel auf der Basis einer Oberflächen-fraktalen-Dimension möglich. Zur Beschreibung der Volumenverteilung der Partikel kommen ein monodisperses Modell und ein Momentenmodell auf Basis einer logarithmischen Normalverteilung zum Einsatz. Zusätzlich wird jeweils eine unabhängige Differentialgleichung (DGL) für die Oberflächenkonzentration gelöst.

Das Modell zur Beschreibung des Koaleszenzprozesses berücksichtigt die Größe und die äußere Form der Partikel. Es wird angenommen, dass zunächst kleine Gruppen von Primärpartikeln zu Kugeln verschmelzen. Dies hat zur Folge, dass größere Agglomerate schrittweise sintern. Der Einfluss der Oberflächen-fraktalen-Dimension auf den Koagulationsprozess wird auf der Grundlage einer oberflächenäquivalenten Kugel bestimmt. So kann weiterhin der bekannte Koagulationskoeffizient für sphärische Partikel verwendet werden.

Zur vollständigen Modellierung des Syntheseprozesses müssen neben der Partikelphase auch die Strömungs- und Reaktionsprozesse beschrieben werden. Dies erfolgt mit Hilfe des kommerziellen Strömungslösers Fluent. Eine Programmierschnittstelle erlaubt die gleichzeitige Lösung der DGLs zur Beschreibung der Partikelphase. Das Modell wird auf die Erzeugung von Silizium- und Eisen-Nanopartikeln angewendet. Hier kommen zwei wandbeheizte Rohrreaktoren und ein Mikrowellenreaktor zum Einsatz. Für zwei dieser Reaktoren liegen experimentelle Ergebnisse vor, anhand derer die Validierung des vorge-

stellten Modells erfolgt.

Kapitel 2

Grundlagen: Partikelerzeugung in der Gasphase

Aerosolprozesse zur Partikelsynthese sind seit langem etabliert. Sie eignen sich besonders zur Erzeugung von Pulvern, die in großen Mengen benötigt werden, wie z.B. Ruß oder Titandioxid. Zurzeit werden mehrere Millionen Tonnen Pulver pro Jahr produziert [51]. Trotz der Größe des Industriezweiges werden Aerosolreaktoren bis heute meist auf der Basis von empirischen Erkenntnissen ausgelegt. Eine theoretische Beschreibung bleibt, ungeachtet beträchtlicher Bemühungen, Modelle zur Vorhersage von Partikelbildungs- und -wachstumsprozessen zu entwickeln, eine Herausforderung [52]. Dies liegt zu einem großen Teil daran, dass die Partikel mit einem sehr hohen Durchsatz von bis zu 100 t/d bei hohen Temperaturen und extrem kurzer Verweilzeit (unter 1 Sekunde) hergestellt werden. Diese Bedingungen machen den Prozess experimentell schwer zugänglich und beeinträchtigen damit die Prozesskontrolle sowie die Modellentwicklung [51]. Tatsächlich wurden die meisten Prozesse entwickelt, lange bevor das wissenschaftliche Basiswissen aufgebaut wurde [53].

Die Nanotechnologie stellt neue Anforderungen an die bewährten Verfahren. Die Größenverteilung und Morphologie – und damit die Eigenschaften der erzeugten Partikel – müssen genau kontrollier- und einstellbar werden. Dabei ist es ganz entscheidend den Einfluss der Prozessparameter auf die einzelnen Partikelbildungs- und wachstumsprozesse zu kennen. Da letztere experimentell nicht unabhängig voneinander untersucht werden können, sind Simulationen ganz entscheidend. Sie ermöglichen die Betrachtung von Teilprozessen und können so maßgeblich zum Verständnis des komplexen Wechselspiels der

einzelnen physikalischen und chemischen Prozessen beitragen.

Im folgenden werden kurz die wichtigsten Prozesse, die Einfluss auf Partikelgrößenverteilung und –morphologie nehmen, erläutert (Kapitel 2.1) und ein Überblick über verschiedene Modellansätze zur Beschreibung von Partikelpopulationen gegeben (Kapitel 2.2). Im Anschluss wird das in dieser Arbeit verwendete Partikelmodell vorgestellt (Kapitel 2.3). Neben der Partikelphase muss die Strömung innerhalb des Reaktors beschrieben werden. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird ein kurzer Abriss der Erhaltungsgleichungen der Fluidmechanik und deren numerische Lösung gegeben (Kapitel 2.4). Ziel der vorliegenden Arbeit ist die gekoppelte Lösung des Partikelmodells und der Strömungsgleichungen. Dazu wird das kommerzielle CFD-Programm Fluent eingesetzt. In Kapitel 2.5 wird der Strömungslöser und seine Programmierschnittstelle kurz erläutert.

2.1 Theorie der Partikelbildung und des Partikelwachstums

Die Partikeldynamik in Aerosolprozessen ist sehr komplex und teilweise noch unverstanden. Es laufen eine ganze Reihe von physikalischen und chemischen Prozessen gleichzeitig ab, die einen Einfluss auf die Eigenschaften des späteren Produktes haben können. Hauptsächlich werden die im Folgenden beschriebenen Einzelprozesse unterschieden. Sie finden im realen Prozess allerdings überwiegend gleichzeitig statt.

Vom Gas zum Partikel

In den betrachteten Reaktoren wird eine gasförmige Spezies thermisch zersetzt und auch die Reaktionsprodukte sind zunächst gasförmig. Die Umwandlung vom Gas zum Partikel erfolgt im übersättigten System, d.h. $S > 1$. Die Übersättigung S :

$$S = \frac{p_i}{p_{s,i}} \quad (2.1)$$

ist das Verhältnis aus Partialdruck p_i und Sättigungsdampfdruck $p_{s,i}$ der betrachteten Komponente i und beschreibt das thermodynamische Ungleichgewicht des Systems. Ist S wesentlich größer als 1, so können Partikel gebildet werden. Dieser Vorgang wird als homogene Nukleation bezeichnet. Bei Übersättigungen nahe 1 findet lediglich eine Kondensation auf bereits vorhandenen Partikeln statt. Dies nennt man heterogene Nukleation oder auch Oberflächenwachstum. Beide Prozesse werden im Folgenden näher beschrieben.

Oberflächenwachstum Sind bereits Partikel im System vorhanden, findet eine Kondensation auf deren Oberfläche statt. Diesen Prozess nennt man heterogene Nukleation oder Oberflächenwachstum. Die Geschwindigkeit, mit der dieser Prozess abläuft, ist abhängig von der Knudsen-Zahl:

$$Kn = \frac{l_p}{d_p}, \quad (2.2)$$

wobei l_p die mittlere freie Weglänge der kondensierenden Spezies und d_p der Partikeldurchmesser ist. Im Kontinuum ($Kn \ll 1$) ist der Transport der Monomere zur Partikeloberfläche F_C durch ihre Diffusion bestimmt:

$$F_C = \frac{2\pi d_p D (p_1 - p_{d,1})}{k_B T}. \quad (2.3)$$

Hier ist F_C der Fluss der Moleküle zur Partikeloberfläche; p_1 und $p_{d,1}$ sind der Partieldruck der kondensierenden Spezies in großem Abstand zur Partikeloberfläche und im Gleichgewicht mit der Partikeloberfläche; D ist ihr Diffusionskoeffizient.

Im frei molekularen Bereich ($Kn > 1$) kann die Kondensationsrate aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet werden:

$$F_{FM} = \frac{\alpha (p_1 - p_{d,1}) \pi d_p^2}{(2\pi m_{p0} k_B T)^{1/2}}. \quad (2.4)$$

Der Akkomodationskoeffizient α kann als Wirkungsgrad des jeweiligen Prozesses interpretiert werden. Häufig werden für Verdampfung und Kondensation unterschiedliche Koeffizienten eingeführt. In Gleichung (2.4) wurde angenommen, dass beide Werte gleich groß sind. Um Berechnungen im gesamten Knudsen-Zahl Bereich durchführen zu können, sind diverse Interpolationsformeln entwickelt worden, siehe z.B. [54]. Neben den beschriebenen Transportprozessen können auch chemische Reaktionen auf der Partikeloberfläche zum Oberflächenwachstum beitragen. Das Wachstum erfolgt dabei durch Anlagerung von Reaktionsprodukten an der Partikeloberfläche.

Der Einfluss des Oberflächenwachstums auf die Partikelgrößenverteilung wird mit Wachstumsraten charakterisiert. Diese beschreiben die Änderung der Partikelgröße mit der Zeit abhängig vom jeweiligen Wachstumsmechanismus.

Homogene Nukleation Befinden sich keine Nukleationskeime im System, entstehen stabile Partikel aus Clustern. Dies sind thermodynamisch instabile Molekülgruppen, die durch Kondensation und Verdampfung von Monomeren ihre Größe ändern. Sie existieren auch in ungesättigten Systemen. Ist $S > 1$ nimmt ihre Zahl deutlich zu und sie können die