

Modellierung und Simulation der Synthese von Nanopartikeln in der Gasphase

Untersuchungen zur Wechselwirkung von Koagulation und Koaleszenz

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEURIN

genehmigte Dissertation

von

Bettina Giesen

aus

Oberhausen

Referent: Prof. Dr.-Ing. Paul Roth
Korreferent: Prof. Dr. rer. mat. Markus Winterer
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Oktober 2005

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2006

Zugl.: Duisburg-Essen, Univ., Diss., 2005

ISBN 3-86537-726-2

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2006

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2006

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-726-2

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Assistentin am Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Universität Duisburg-Essen. Diese wurde wesentlich durch den Sonderforschungsbereich 445 „Nano-Partikel aus der Gasphase: Entstehung, Struktur, Eigenschaften“ und den Verbund „Vermos: Modellbildung und Simulation in der Produktionslinie chemischer Produkte“ unterstützt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Paul Roth, für die Themenstellung und das stete Interesse, mit dem er den Fortgang der Arbeit verfolgt und gefördert hat. Seine Erfahrung und sein Engagement waren mir eine große Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Markus Winterer danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferates.

Nicht zuletzt möchte ich allen Freunden, Mitarbeitern und Studenten im Institut für Verbrennung und Gasdynamik danken. Sie alle haben durch ihre freundschaftliche Zusammenarbeit wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Duisburg im September 2005

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	1
1 Einleitung	5
2 Grundlagen: Partikelerzeugung in der Gasphase	11
2.1 Theorie der Partikelbildung und des Partikelwachstums	12
2.2 Modelle zur Beschreibung von Partikelpopulationen	19
2.3 Entwickeltes Partikelmodell	25
2.4 Modellierung der Gasphase	33
2.5 Umsetzung im Strömungslöser Fluent	37
3 Synthese von Silizium-Nanopartikeln aus Silan	38
3.1 Simulation eines wandbeheizten Rohrreaktors	39
3.2 Simulation eines Mikrowellenreaktors und Vergleich mit Experimenten .	55
3.2.1 Beschreibung der Experimente	55
3.2.2 Modellierung von Gas und Partikelphase	57
3.2.3 Ergebnisse von Modellierung und Experiment	59
4 Synthese von Eisen-Nanopartikeln aus Eisenpentacarbonyl	64
4.1 Beschreibung der Experimente	65
4.2 Modellierung von Gas- und Partikelphase	69
4.3 Ergebnisse von Modellierung und Experiment am Reaktoraustritt	73

4.3.1	<i>Bulk</i> -Sintermodell	73
4.3.2	Erweiterung des Sintermodells in den Nanometerbereich	75
4.4	Weiterführende Ergebnisse der Modellierung	82
5	Zusammenfassung	87
	Literaturverzeichnis	89
A	Anhang	100
A.1	Herleitung des Momentenmodells	100

Nomenklatur

Symbol	Einheit	Bedeutung
a, \bar{a}	[m ²]	Oberfläche
a_{sph}	[m ²]	Oberfläche der volumengleichen Kugel
A	[1/m]	Gesamtoberfläche der Partikel pro Volumeneinheit
A_{min}	[1/m]	minimale Gesamtoberfläche der Partikel pro Volumeneinheit
B	[1]	Konstante
c	[mol/m ³]	Konzentration
d	[m]	Durchmesser
$d_{pp,min}$	[m]	Parameter des Eisen-Sintermodells, unterhalb dieses Durchmessers wird instantane Koaleszenz angenommen
d_0	[m]	Durchmesser bei dem alle Atome eines Partikels auf der Oberfläche liegen
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
D_s	[1]	Oberflächen–Fraktale Dimension
E	[1]	Konstante
E	[J/mol]	Aktivierungsenergie
\vec{f}_{FL}	²	Flussfunktion der „user defined scalar“ in Fluent
J	[kg/m ³ s]	Nukleationsrate
l	[m]	mittlere freie Weglänge
k	[1]	Anzahl der Sinterschritte eines Agglomerates
k	[1/s]	Reaktionskoeffizient
k_B	[J/K]	Boltzman Konstante
Kn	[1]	Knudsen Zahl
m	[kg]	Masse
m	[1]	Anzahl der Primärpartikeln, die in einem Schritt sintern
M_k	[m ^{3(k-1)}]	k -tes Moment der Partikelvolumenverteilung
n_{pp}	[1]	gemittelte Anzahl der Primärpartikel in einem Agglomerat

Symbol	Einheit	Bedeutung
\vec{n}	[1]	Normalenvektor
N_p	[m ⁻³]	Partikelanzahlkonzentration
$N(v_p)$	[1/m ⁶]	Partikelvolumenverteilung
$N(v_p, a_p)$	[1/m ⁸]	zweidimensionale Partikelverteilungsfunktion in Volumen und Oberfläche
N_{xy}	[1/m ³ s]	Anzahl der Stöße von Partikeln mit Volumen $v_{p,x}$ und $v_{p,y}$
p	[Pa]	Druck
p_s	[Pa]	Sattdampfdruck über einer ebenen Oberfläche
p_d	[Pa]	Sattdampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche mit Durchmesser d
P_k	[m ^{3(k-1)} /s]	Kollisionsintegral des k-ten Momentes
P_{MW}	[W]	Leistung der Mikrowelle
R	[J/molK]	allgemeine Gaskonstante
R	[mol/m ³ s]	Reaktionsrate
s	[1]	Kollisionsfaktor
s^*	[1]	Zugänglichkeit der Oberfläche eines Partikels
S	[1]	Übersättigung
S_{FL}	²	Quellterm der „user defined scalars“ in Fluent
T	[K]	Temperatur
T_m	[K]	Schmelztemperatur
\vec{u}_G	[m/s]	Relativgeschwindigkeit der Gasphase
v, \bar{v}	[m ³]	Volumen
\tilde{v}	[m ³]	mittleres Volumen
v_{eq}	[m ³]	Volumen einer Kugel mit derselben zugänglichen Oberfläche wie ein mittleres Agglomerat
v_g	[m ³]	geometrischer Mittelwert des Partikelvolumens
w	[m]	Länge der Korngrenze
\vec{w}	[m/s]	Geschwindigkeit
\vec{w}_p	[m/s]	massengemittelte Geschwindigkeit der Partikel
V_{MW}	[m ³]	Volumen in das die Mikrowellen eingekoppelt werden
x	[m]	axiale Koordinate des simulierten Reaktors
α	[1]	Maß für die Anzahl von Primärpartikeln auf der Oberfläche eines Agglomerates
α_{msd}	[1]	Verhältnis der mittleren Auslenkung der Atome an der Oberfläche und im Innern eines Partikels
β	[m ³ /s]	Kollisionskoeffizient

Symbol	Einheit	Bedeutung
γ	[J/m ²]	Oberflächenspannung
δ	¹	Dirac Funktion
δ	[m]	Schichtdicke
η	[m ³ /s]	Koagulationskoeffizient
μ	[Pas]	dynamische Viskosität der Gasphase
ξ	[m ³ /s]	Koagulationskoeffizient
ϕ	²	skalare Größe
ρ	[kg/m ³]	Dichte
σ	[1]	Geometrische Standardabweichung
τ_f	[s]	Charakteristische Sinterzeit
τ_c	[s]	Charakteristische Koagulationszeit
Ω	[m ³ /mol]	Molares Volumen der diffundierenden Spezies
Θ		Heavyside Funktion

Indizes

a_p	Partikel mit Oberfläche a_p
C	Kontinuum
FL	Fluent
FM	frei molekularer Bereich
G	Gasphase
gb	Korngrenzdiffusion
i	Komponente
p	Partikel
$p0$	Monomer
p^*	kritischer Keim
pp	Primärpartikel
qs	über den Querschnitt (eines Reaktors) summiert
sd	Oberflächendiffusion
vd	Volumendiffusion
v_p	Partikel mit Volumen v_p

¹Die Dirac Funktion erhält ihren Wert durch Integration. Ihre Dimension entspricht dem Kehrwert der Einheit der Integrationsvariablen.

² Die Einheiten in Gleichung 2.70 hängen von der zu lösenden Gleichung ab.