



Hermann Sieger (Autor)

## **Chemische Gasphasensynthese und Spraypyrolyse hochdisperser Oxide**

Hermann Sieger

---

**Chemische Gasphasensynthese und  
Spraypyrolyse hochdisperser Oxide**

---



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2851>

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>

# Einleitung

Die Synthese von Nanopartikeln kann sowohl in der Gasphase als auch in Lösung erfolgen. Beide Verfahren werden industriell verwendet, um große Mengen von nanoskaligen Pulvern zu erzeugen. Der wohl bekannteste industriell verwendete Gasphasenprozeß zur Produktion von hochdispersen Oxiden im Tonnenmaßstab ist der von der Firma Degussa erstmals in den fünfziger Jahren in den Großmaßstab übertragene Aerosil-Prozeß (Degussa (1998)). Es handelt sich hierbei um eine kontinuierliche Hochtemperaturhydrolyse von Metallchloriden in einer Knallgasflamme zu sehr reinen und feinteiligen Oxiden (z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Die wichtigsten und mengenmäßig größten Anwendungen sind die Verstärkung von Kautschuk sowie die Verdickung und Thixotropierung von Flüssigkeiten ( $\text{SiO}_2$ ), die UV-Absorption in Kosmetika ( $\text{TiO}_2$ ) sowie die Fließregulierung und der Zusatz in Leuchtstoffröhren ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Degussa (1989)).

Neuere Anwendungen finden Nanopartikel z.B. als abrasive Teilchen in Suspensionen zum Chemisch Mechanischen Planarisieren (CMP) in der Halbleiterproduktion, in transparenten antistatischen Lacken, in optischen Systemen als Quantenpunkte oder in Ferrofluiden. Hier werden im Vergleich zu den schon länger etablierten Anwendungen höhere Ansprüche an die Pulvermorphologie gestellt (Friedlander (1999)). Dabei werden häufig eine enge Partikelgrößenverteilung, ein niedriger Agglomerationsgrad und kleine Primärpartikelgrößen im Bereich von 1 bis 50 nm gewünscht (Rössler et al. (2001)).

Weitere Anwendungen finden nanostrukturierte Materialien z.B. in der Katalyse, der Sensorik und in Adsorptionsprozessen. Die entscheidenden Anforderungen an das Material sind hier häufig eine hohe spezifische Oberfläche und eine offene Mikrostruktur, da bei diesen Anwendungen Adsorptionen und/oder chemische Reaktionen an der Oberfläche der Materialien stattfinden. Da viele Reaktionen erst bei hohen Temperaturen optimal ablaufen, ist außerdem eine thermische

Stabilität der Mikrostruktur sehr wichtig, um Kornwachstum und Verdichtung der Materialien zu verhindern.

In dieser Arbeit werden zwei Gasphasenverfahren zur Herstellung nanostrukturierter Materialien untersucht, (1) die Chemische Gasphasensynthese zur Herstellung von Pulvern mit enger Partikelgrößenverteilung und geringem Agglomerationsgrad und (2) die Spraypyrolyse zur Herstellung von Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche und offener, thermisch stabiler Mikrostruktur.

Die Chemische Gasphasensynthese ist ein im Labormaßstab etabliertes Verfahren und wird bei niedrigen Drücken (5-100 mbar), hohen Temperaturen (850-1750 °C) und kurzen Verweilzeiten (10-100 ms) durchgeführt (Winterer (2002)). Bei geeigneter Prozeßführung lassen sich Pulver mit sehr kleinen Partikelgrößen (3-100 nm), enger Partikelgrößenverteilung und geringem Agglomerationsgrad herstellen. Diese mikrostrukturellen Eigenschaften sind vorteilhaft für viele Anwendungen, die niedrige Produktionsrate von ca. 1 g/h schränkt eine Verwendung dieser Pulver jedoch ein.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist, die Chemische Gasphasensynthese unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Aspekte auf einen produktionsnahen Maßstab zu skalieren, mit dem Ziel, Pulver bei deutlich gesteigerter Produktionsrate herzustellen. Die Pulver sollen kleine Primärpartikelgrößen ( $< 100$  nm), eine enge Partikelgrößenverteilung sowie einen geringen Agglomerationsgrad aufweisen. Die Arbeit beginnt daher mit der Auslegung eines Reaktors zur Herstellung nanoskaliger Pulver bei gesteigerter Produktionsrate. Es folgen experimentelle Untersuchungen zur Herstellung hochdispenser  $\text{SiO}_2$ -Pulver aus dem Precursor Tetraethylorthosilikat (TEOS). Um den Prozeß bei geänderten Prozeßparametern gezielt zu optimieren, werden neben den experimentellen Untersuchungen aerosoldynamische Simulationen durchgeführt.

Neben der gezielten Einstellung der Mikrostruktur stellt die Modifikation durch eine Dotierung oder Beschichtung der Nanoteilchen eine weitere Möglichkeit dar, deren Eigenschaften zu verändern. Oberflächenmodifikationen sind in der Kolloidtechnik gut beherrschbar (Caruso (2001)), stellen aber in Aerosolprozessen aufgrund der hohen Synthesetemperaturen eine Herausforderung dar. Ein weiterer Schwerpunkt ist daher die Herstellung nanoskaliger  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Mischoxide

mit der neu entwickelten Pilotanlage. Ziel dabei ist, die Elementverteilung in den Nanopartikeln über die Prozeßparameter zu steuern, um so die Oberflächeneigenschaften gezielt zu beeinflussen.

Die Spraypyrolyse ist eine etablierte Methode zur Herstellung keramischer Pulver, sowohl im Labor- als auch im Produktionsmaßstab. Ein Vorteil dieser Synthesemethode ist, daß die Precursoren mechanisch versprüht werden. Dies ermöglicht die Synthese von Materialien, die mit der Chemischen Gasphasensynthese oder Flammenhydrolyse nicht herstellbar sind, und die Verwendung sehr kostengünstiger Ausgangsmaterialien. Bei der Verwendung von Metallsalzen entstehen in der Regel dichte oder hohle Partikel im Größenbereich bis zu einigen Mikrometern, die aus nanoskaligen Primärpartikeln aufgebaut sein können. Die gezielte Einstellung einer nanoskaligen Mikrostruktur ist jedoch sehr komplex und wenig erforscht. In dieser Arbeit wird die Synthese von nanostrukturiertem  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -MgO-Pulvern untersucht. Die Zielsetzung dabei ist, Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche und offener, thermisch stabiler Mikrostruktur herzustellen.

# Kapitel 1

## Chemische Gasphasensynthese hochdisperser $\text{SiO}_2$ -Pulver im produktionsnahen Maßstab

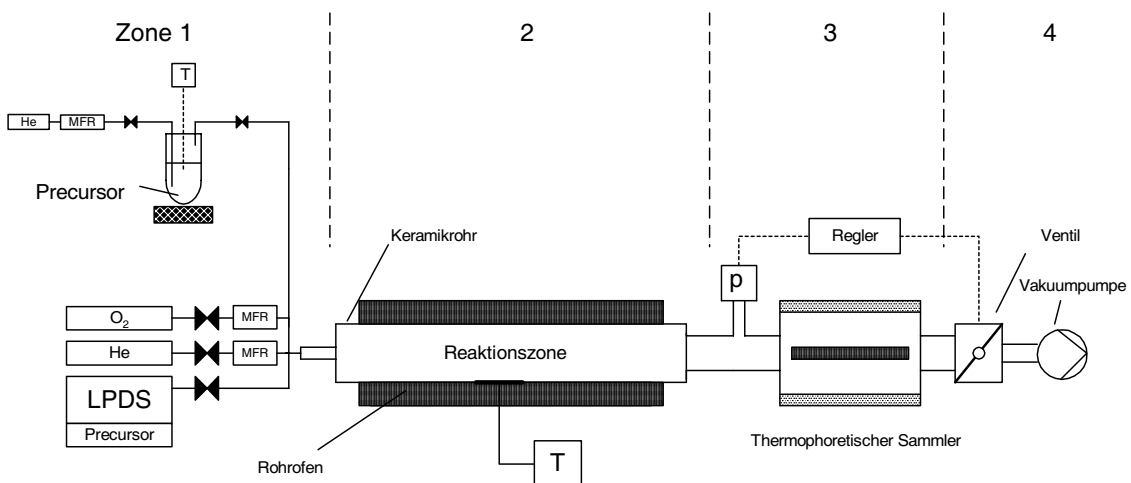
### 1.1 Reaktorauslegung

Ein Ziel dieser Arbeit ist, die Chemische Gasphasensynthese nanoskaliger Pulver im produktionsnahen Maßstab zu untersuchen. Dabei sollen im Vergleich zum etablierten Laborverfahren wesentlich höhere Produktionsraten unter wirtschaftlich vertretbaren Bedingungen erzielt werden. Mittlere Produktionsraten von ca. 50 g/h, was dem 50fachen des bisher möglichen entspricht, sind bei der Reaktorauslegung vorgesehen. In diesem Abschnitt wird erläutert, nach welchen Kriterien die chemische Gasphasensynthese in den produktionsnahen Maßstab übertragen wird.

Die Chemische Gasphasenabscheidung (CVD, Chemical Vapor Deposition) ist eine technologisch weit verbreitete Methode für die Schichtabscheidung aus der Gasphase (Hitchman und Jensen (1993)). Die zur Schichtbildung parallel ablaufende Partikelbildung in der Gasphase ist unerwünscht. Insbesondere in der Mikroelektronik führt die Partikelabscheidung zu ungewünschten Filmeigenschaften (Breiland und Ho (1993)). Bei der Chemischen Gasphasensynthese (CVS, Chemical Vapor Synthesis) wird der Prozeß so betrieben, daß die bei der CVD unerwünschte Partikelbildung dominiert und die Schichtabscheidung unterdrückt wird. Der CVS-Prozeß kann daher auch als modifizierter CVD-Prozeß gesehen

werden. Die Partikelbildung überwiegt bei hohen Temperaturen sowie hohen Precursorpartialdrücken. Hier dominiert die homogene Keimbildung gegenüber der Schichtbildung durch heterogene Keimbildung auf einem Substrat (siehe z.B. Kodas und Hampden-Smith (1994), Bryant (1977)).

Abbildung 1.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau des CVS-Reaktors. Die modular ausgelegte Anlage gliedert sich grob in vier Zonen: (1) die Precursor- und Trägergaszufuhr, (2) die Reaktionszone, (3) der Pulversammler und (4) die Vakuumpumpe mit Regelventil. Der Precursor wird zunächst verdampft und dann mit dem Trägergasstrom vermischt, welcher durch Massenflußregler genau dosiert werden kann. Daraufhin strömt das Precursor-Trägergasgemisch in die Reaktionszone ein. Die zur Reaktion notwendige Energie wird über einen Heißwandreaktor eingebracht. In der Reaktionszone findet die thermische Zersetzung des Precursors, die Partikelbildung sowie das Partikelwachstum statt. Der thermophoretische Sammler besteht aus Kanälen, in deren Mitten sich Quarzlampen befinden. Die Wände der Kanäle sind mit einer Wasserkühlung versehen. Getrieben durch den Temperaturgradienten zwischen heißer Quarzlampe und kühler Wand werden die Partikel in Richtung Wand beschleunigt (Thermophorese) und bleiben dort haften. Tabelle 1.1 zeigt den Parameterbereich, in dem der CVS-



**Abbildung 1.1:** Laborreaktor zur Herstellung nanokristalliner Pulver