

1 Einleitung

Aufgrund seiner vielfältigen Eigenschaften beschäftigen sich Tausende von Veröffentlichungen mit der Erforschung von Zinkoxid (ZnO) Nanopartikeln (Web of Science 2014), denn einerseits findet dieses Material bereits viele verschiedene nützliche Anwendungen (Moezzi et al. 2012), hat aber vor allem noch Potential für neue, zukünftige Anwendungen und es gibt auch immer noch unverstandene Phänomene die ZnO Nanopartikel betreffend. Gleichzeitig ist ZnO ein biokompatibler Stoff (Ramani et al. 2013), der relativ günstig in der Synthese ist und dessen Elemente Zink (Mineral Commodity Summaries - Zinc 2013) und Sauerstoff ein großes natürliches Vorkommen aufweisen.

Die Eigenschaften von ZnO Nanopartikeln und damit auch mögliche Anwendungen, können sehr unterschiedlich sein. So kommen ZnO Nanopartikel zum Beispiel für die Anwendung in LED's (light emitting diode) in Frage. Es hängt jedoch von der Art, Anzahl und Position der Defekte im ZnO Kristallgitter ab, ob diese im UV-Bereich oder im sichtbaren Bereich Licht emittieren können (Tsukazaki et al. 2005). Zusätzlich spielt die Größe der Partikel eine Rolle, vor allem dann, wenn die Partikel kleiner als 4 nm sind und der Quantengrößeneffekt wirkt (Gu et al. 2004). Sogar die Form und die Dotierung verändern die optischen Eigenschaften der Partikel (Djurisic and Leung 2006). Eine weitere interessante Anwendung für Zinkoxid Nanopartikel sind sogenannte TCO's (transparent conducting oxides), die in photovoltaischen Zellen (Hyung et al. 2008) und Displays eingesetzt werden. Durch die Dotierung kann dabei die nötige elektrische Leitfähigkeit erreicht werden und durch die Verringerung von Defekten kann die Absorption von Licht im sichtbaren Bereich verringert werden, also die notwendige Transparenz erreicht werden (Fortunato et al. 2007). Eine Anwendung, die in eine ganz andere Richtung führt, sind chemische Gassensoren. Da die sensorischen Eigenschaften durch physikalische und chemische Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Gas und ZnO Nanopartikel hervorgerufen werden, spielt hierfür einerseits die Oberflächenchemie und andererseits die Größe der spezifischen Oberfläche für die Wirksamkeit eine Rolle, d.h. je kleiner die Nanopartikel sind, desto mehr aktive Oberfläche steht zur Verfügung (Liao et al. 2007). Die Größe der ZnO Nanopartikel beeinflusst auch deren Leitfähigkeit, genauso wie deren Form und Dotierung. Dies ist wichtig für die Anwendung in Feldeffekttransistoren (Suh et al. 2008) und für thermoelektrische Anwendungen (Jood et al. 2011).

Darüber hinaus sind ZnO Nanopartikel auch für photokatalytische Anwendungen (Barnes et al. 2013) und als UV-Absorber (Salla et al. 2012) gefragt.

Die vorangegangene, unvollständige Aufzählung macht deutlich, wie vielfältig einsetzbar ZnO Nanopartikel sind, wenn die Eigenschaften kontrolliert eingestellt werden können. Dies erfolgt bereits bei der Synthese der Nanopartikel. Es gibt viele nasschemische Methoden (z.B. Lin et al. 2005; Hartlieb et al. 2007; Liu und Zeng 2003) oder die chemische Gasphasensynthese (CVS) (Ali et al. 2009; Reuge et al. 2009), die hier genauer untersucht wird. Je nach späterer Anwendung haben sicherlich beide Synthesemethoden ihre Berechtigung. Bei CVS ist es möglich, sehr reine Partikel in einem kontinuierlichen Prozess herzustellen und somit auch zu skalieren, als auch die Partikeleigenschaften durch die Synthesebedingungen zu steuern (Kleinwechter et al. 2002) und Nanopartikel mit schmaler Größenverteilung herzustellen (Friedlander und Wang 1966).

ZnO Nanopartikel wurden bereits erfolgreich durch chemische Gasphasensynthese hergestellt (Brehm et al. 2006; Polarz et al. 2005; Tani et al. 2002). Dabei kommen sowohl verschiedene Präkursoren zum Einsatz, als auch verschiedene Synthesebedingungen, wie Druck, Temperatur und verwendete Gase. Trotz dieser experimentellen Untersuchungen bleiben noch unverstandene Phänomene dieses Prozesses, wie zum Beispiel die Entstehung komplexer Nanopartikelstrukturen oder die Beeinflussbarkeit der Festkörperdiffusion über die Prozessparameter. Für die Voraussagbarkeit von ZnO Partikeleigenschaften ist das Verstehen der zugrundeliegenden Vorgänge und ihrer Auswirkungen auf die Partikel jedoch unbedingt notwendig. Deshalb widmet sich diese Arbeit der Gasphasensynthese von ZnO, sowohl von der experimentellen als auch von der theoretischen Seite, um ein tieferes Verständnis zu ermöglichen.

Da aufgrund der Bandbreite der verschiedenen Gasphasenprozesse zur Herstellung von ZnO, z.B. durch verschiedene Präkursoren, Trägergase und Prozessbedingungen, nicht alle untersucht werden können, wurde eine Auswahl getroffen. Der hier verwendete Präkursor Diethylzink wurde ausgewählt, weil er bei Raumtemperatur flüssig ist, einen niedrigen Dampfdruck hat und bei der Zersetzung mit Sauerstoff außer ZnO nur Wasser und CO₂ entstehen, also ein sehr reines Produkt (Ali und Winterer 2010). Außerdem wird die Synthese bei niedrigen Drücken untersucht, da die hier erzeugten Partikel von hoher Kristallinität sind und mit gut kontrollierbaren Eigenschaften hergestellt werden können (Ali et al. 2009).

Um einen Prozess wirklich verstehen und Erklärungsansätze validieren zu können, ist es vorteilhaft diesen nicht nur experimentell durchzuführen, sondern auch

zu simulieren. Auf dem Gebiet der Simulation der Partikelsynthese aus der Gasphase gibt es bereits sehr gute Ansätze (Muhlenweg et al. 2002; Pratsinis 1988; Pratsinis et al. 1986; Schild et al. 1999; Tsantilis und Pratsinis 2000), die hier als Grundstock für ein erweitertes Simulationsmodell dienen. Die Vorgänge des Partikelwachstums durch Koagulation und Sintern sind bereits gut erforscht, ebenso wie die homogene Nukleation und deren zugrundeliegenden Gesetze. Die Kombination eines solchen Partikelmodells mit den strömungsmechanischen Vorgängen im Reaktor wurde bereits verschiedentlich eindrucksvoll gezeigt (Grohn et al. 2012; Schild et al. 1999). Die Simulation lehnt sich hier besonders an die von Buesser et. al. beschriebene Simulation an, der ein Modell formulierte, welches die Beschichtung von Partikeln im Gasphasenreaktor simulieren kann (Buesser and Pratsinis 2011b, a). Doch dieses Modell auf ZnO zu übertragen reicht nicht aus, um die Vorgänge im CVS Reaktor zu beschreiben. Einerseits spielt in dem hier betrachteten Reaktor auch noch die Thermophorese eine entscheidende Rolle (Opiolka et al. 1994; Pratsinis und Kim 1989), denn nur die Einbeziehung dieses physikalischen Vorgangs ermöglicht die Simulation und somit die Voraussage von Produktionsraten. Andererseits hat ZnO unter Synthesebedingungen bereits einen beträchtlichen Dampfdruck (Ali et al. 2009), so dass das Verdampfen und Kondensieren miteinbezogen werden muss, was bisher für die Simulation von ZnO nicht berücksichtigt wurde. Auf diese Weise entsteht ein Modell, das über bisherige hinausgeht und auch zusätzliche Erklärungen und Vorhersagen liefern soll.

Neben der Frage, welche physikalischen Vorgänge grundsätzlich wirksam werden und ob bestehende Modelle zur Beschreibung der Gasphasensynthese von ZnO ausreichen, gibt es noch weitere Fragen, die bisher unbeantwortet geblieben sind, zum Beispiel, ob es möglich ist den Prozess auf industriellen Maßstab zu skalieren und entscheidende Partikeleigenschaften beizubehalten. Es gibt einerseits sehr viele Studien, die ZnO Nanopartikeln besondere Eigenschaften auf dem Labormaßstab nachweisen (Bacsa et al. 2009; Meulenkamp 1998; Neshataeva et al. 2009; Ozgur et al. 2005) und andererseits Studien, ob und wie Nanopartikel in großem Maßstab aus der Gasphase hergestellt werden können (Wegner und Pratsinis 2003, 2005; Buesser und Grohn 2012). Doch dazwischen bleibt offen, welche Art der Skalierung welche Folgen für die Produkteigenschaften hat. Deshalb widmet sich ein Kapitel der Frage, was eine Veränderung der Prozessparameter, die üblicherweise zur Skalierung verwendet werden, im Prozess und für die entstehenden ZnO Nanopartikel bewirkt. Um mögliche Anwendungsgebiete in wirkliche Produkte zu verwandeln, ist die Erforschung dieses Bindegliedes zwischen Labormaßstab und industrieller Produktion von zentraler Bedeutung.

Ein weiterer interessanter Aspekt der Gasphasensynthese von ZnO ist, ob neben normalen Partikeln auch komplexe Strukturen wie Hohlkugeln erzeugt werden können und welche Bildungsmechanismen dahinterstecken. ZnO Hohlkugeln sind aufgrund möglicher Anwendungen in Sensoren, Solarzellen und Photodetektoren von besonderem Interesse (Wang et al. 2010a; Wang et al. 2012; Zhao und Qi 2012; Dong et al. 2012). Dass die Herstellung dieser Strukturen aus der Gasphase möglich ist, ist zwar bereits bekannt (Fu et al. 2007; Wang et al. 2010b), allerdings herrscht keine Einigkeit über die zugrundeliegenden Bildungsmechanismen. Dies erschwert die gezielte Herstellung und Steuerung von Eigenschaften der ZnO Hohlkugeln, was jedoch ausschlaggebend für die jeweilige Anwendung ist. Es konnte zum Beispiel nachgewiesen werden, dass stachelige ZnO Hohlkugeln eine höhere photokatalytische Aktivität aufweisen als glatte (Wang et al. 2007) und dass die Photolumineszenz Spektren der ZnO Hohlkugeln von deren Schalenstruktur abhängen (Shen et al. 2005). Deshalb ist es wichtig, zu untersuchen, welche Hohlkugelstrukturen möglich sind und wie sie entstehen.

Im letzten Kapitel wird die Beeinflussung der ZnO Partikeleigenschaften durch gezielte Dotierung mit Fremdatomen in der Gasphase betrachtet (Kim et al. 2011; Brehm et al. 2006). Hier soll auf die Dotierung mit Aluminium eingegangen werden, da Aluminium dotierte ZnO Nanopartikel (AZO) als Kandidaten für optoelektronische Anwendungen gehandelt werden und bereits intensiv untersucht werden (Ellmer 2008; Rahman et al. 2012). Dabei wurden bereits der Einfluss der Dotierstoffkonzentration (Kadam et al. 2008) auf die Partikeleigenschaften, die elektrischen (Ghosh and Pal 2011), optischen (Zhang et al. 2011) und thermoelektrischen (Nam et al. 2012) Eigenschaften studiert. Ein Vergleich zeigt die Bandbreite möglicher Eigenschaften, aber gleichzeitig auch, dass sich AZO Nanopartikel stark voneinander unterscheiden können, selbst dann, wenn sie die gleiche Dotierstoffkonzentration aufweisen. Ursache ist der unterschiedliche Einbau des Aluminiums in das ZnO Wirtsgitter (Roberts et al. 1998), welcher die Variation der Eigenschaften hervorruft. Eine umfangreiche Festkörper ^{27}Al -NMR-Studie an AZO Nanopartikeln aus der Flüssigphase konnte zeigen, welche unterschiedlichen lokalen Umgebungen für Aluminium in ZnO möglich sind und wie sich dies auf deren Eigenschaften wie zum Beispiel die elektrische Leitfähigkeit auswirkt (Avadhut et al. 2012). Es bleibt jedoch die Frage, ob die sich in der Gasphase bildenden AZO Nanopartikel Strukturen sich von denen unterscheiden, welche in der Flüssigphase gefunden wurden und ob diese über die Prozessparameter beeinflusst werden können. Dieses Verständnis ermöglicht es letztlich, gezielt Produkteigen-

schaften über den Gasphasensyntheseprozess zu beeinflussen und wird deshalb im letzten Kapitel genau untersucht.

Zusammengenommen soll so ein tieferes Verständnis der Gasphasensynthese von ZnO über bisherige Erkenntnisse hinaus ermöglicht werden und die Vielfältigkeit dieses Prozesses und seiner interessanten Produkte aufgezeigt werden.

2 Grundlagen

Die Partikelbildung im CVS Prozess findet über mehrere physikalische Teilprozesse statt, die alle für die späteren Partikeleigenschaften eine Rolle spielen. Diese Teilprozesse, schematisch dargestellt in Abbildung 2.1, sind zunächst die Verdampfung, dann die Zersetzung des Präkursors im Reaktor und die Reaktion zu ZnO Molekülen, des weiteren die Keimbildung und das Wachstum der ZnO Monomere und schließlich die Koagulation und Koaleszenz der Partikel. Gleichzeitig findet ein Verdampfen/Kondensieren von ZnO auf der Partikeloberfläche statt und es wirkt eine thermophoretische Kraft auf die Partikel, welche dann auch zur Abscheidung der Partikel im Sammler genutzt wird. Alle diese Teilprozesse werden überlagert und beeinflusst durch das Temperatur- und Geschwindigkeitsprofil der Gasphase und wirken ebenfalls umgekehrt auf das Temperatur- und Geschwindigkeitsprofil der Gasphase. Es kommt so zu Wechselwirkungen.

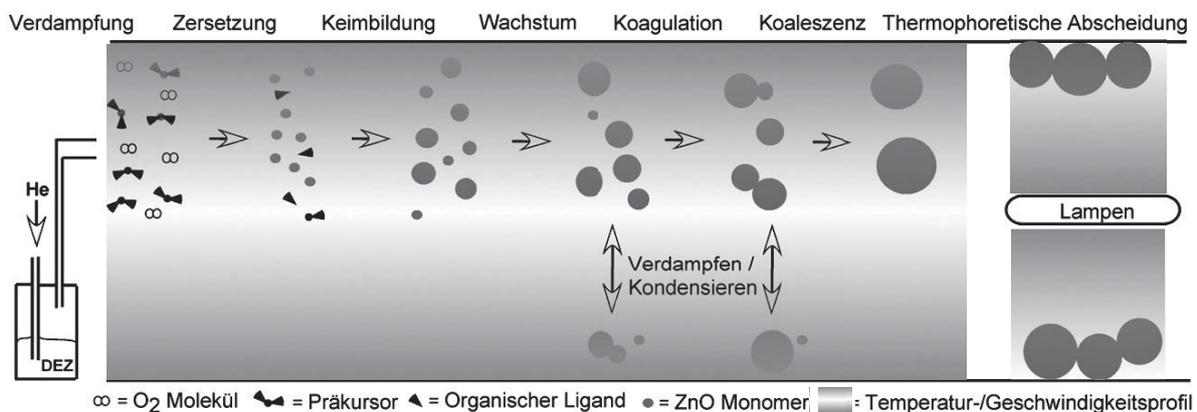


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der für die Partikelbildung relevanten Prozesse

2.1 Simulation der Gasphase und Partikelbildung des CVS Prozesses

Die Partikelphase, ihr Wachstum und ihre Eigenschaften, wird geprägt durch die umgebende Gasphase im CVS Prozess und damit durch die strömungsmechanischen und thermodynamischen Bedingungen im CVS System. Aus diesem Grund wird zunächst eine Strömungssimulation der Gasphase durchgeführt, auf deren Ergebnissen dann die Partikelsimulation aufbaut bzw. welche die Umgebungsbedingungen als Ergebnis liefert, die dann das Partikelmodell vorfindet.

Die Strömungssimulation beruht auf den Erhaltungssätzen für Masse, Impuls und Energie. Da in der Gasphase auch chemische Reaktionen stattfinden, muss dieses Gleichungssystem, auch konservative Navier-Stokes-Gleichungen genannt, noch um die partiellen Massenerhaltungssätze der einzelnen Spezies erweitert werden und führt zu dem zu lösenden Gleichungssystem (Oertel and Laurien 1995; Giesen 2005):

$$\text{Massenerhaltung: } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{w}) = 0 \quad (2.1)$$

$$\text{Impulserhaltung: } \frac{\partial \rho \vec{w}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{w} \vec{w}) = \sum_i \vec{f}_{V,i} + \sum_i \nabla \cdot (\vec{f}_{A,i}) \quad (2.2)$$

$$\text{Energieerhaltung: } \frac{\partial (\rho h_0)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho h_0 \vec{w}) = \frac{\partial p}{\partial t} + \vec{w} \cdot \left(\sum_i \vec{f}_{V,i} + \sum_i \nabla \cdot (\vec{f}_{A,i}) \right)$$

$$\text{Spezie } i: \quad \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \vec{w} + j_i) = u_i \quad (2.4)$$

Hierbei ist ρ die temperaturabhängige Dichte, \vec{w} der Geschwindigkeitsvektor, $\vec{f}_{V,i}$ der spezifische Volumenkraftvektor, $\vec{f}_{A,i}$ der spezifische Oberflächenkraftvektor, h_0 die spezifische Gesamtenthalpie, u_i der spezifische, chemische Quellterm und j_i der Diffusionsstrom. Die freiwerdende Reaktionswärme wird dabei über die Differenz der Standardbildungsenthalpien der einzelnen Spezies automatisch in der spezifischen Gesamtenthalpie mitberücksichtigt.

Für derart komplexe, gekoppelte und nichtlineare Differentialgleichungssysteme sind nur in Sonderfällen analytische Lösungen überhaupt möglich, weshalb numerische Lösungsansätze herangezogen werden müssen. Das bedeutet, dass die eigentlich kontinuierlichen Gleichungen diskretisiert werden müssen bzw. nur an einer begrenzten Anzahl von Punkten in Raum und Zeit gelöst werden, während dazwischen für die Erhaltungsgleichungen vereinfachte Annahmen getroffen werden. Hierzu wird ein Rechengitter über den betrachteten Raum, ein Netz, gespannt auf welchem mit Hilfe unterschiedlicher Methoden die Zustandsparameter dieser

Punkte im Raum berechnet werden. In dieser Arbeit wird die Finite-Volumen-Methode angewandt auf welcher das verwendete, kommerziell erhältliche Programm FLUENT basiert.

Dabei wird der zu berechnende Raum in ein hauptsächlich tetraedrisches Gitter aufgeteilt, in welchem in jedem Zellmittelpunkt die Zustandsgrößen der Gasphase durch die Integration der Differentialgleichungen über das Zellvolumen berechnet werden.

Nach der Berechnung des Strömungsfeldes, kann dann das Partikelmodell über eine Schnittstelle in FLUENT als skalare Transportgrößen angehängt werden. Die Gleichung für diese Transportgrößen Φ_k lautet (ANSYS 2009)

$$\frac{\partial \rho \phi_k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho w_i \phi_k - D_k \frac{\partial \phi_k}{\partial x_i}) = S_{\phi_k} \quad (2.5)$$

wobei D_k und S_{ϕ_k} der Diffusionskoeffizient und der Quellterm der skalaren Größe, k der Index der Transportgröße und i der Zellindex sind. Auf diese Weise kann die Partikelanzahl-, Partikelflächen- und Partikelvolumenkonzentration berechnet werden.

2.1.1 Partikelmodell

Um die Partikeleigenschaften wie Partikelgröße und Agglomerationsgrad berechnen zu können, wird ein bimodales, monodisperses Modell aus vier gekoppelten Differentialgleichungen für jede Zelle des Simulationsgitters gelöst, das die ZnO Molekülanzahlkonzentration, die Partikelanzahlkonzentration, die Partikeloberflächenkonzentration und die Partikelvolumenkonzentration berechnet (Jeong and Choi 2003):

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{1}{2} \beta_{11} N_1^2 \left(\frac{r}{r-1} \right) - \beta_{12} N_1 N_2 + I \quad (2.6)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{1}{2} \beta_{11} N_1^2 \left(\frac{1}{r-1} \right) - \frac{1}{2} \beta_{22} N_2 N_2 \quad (2.7)$$

$$\frac{dA_2}{dt} = \frac{1}{2} \beta_{11} N_1^2 \left(\frac{r}{r-1} \right) a_1 + \beta_{12} N_1 N_2 a_1 - \frac{1}{\tau} (A_2 - N_2 a_{2s}) \quad (2.8)$$

$$\frac{dV_2}{dt} = \frac{1}{2} \beta_{11} N_1^2 \left(\frac{r}{r-1} \right) v_1 + \beta_{12} N_1 N_2 v_1 \quad (2.9)$$

β_{11} entspricht dabei dem Koagulationskoeffizienten zwischen ZnO Molekülen (Mode 1), β_{12} dem Koagulationskoeffizienten zwischen ZnO Molekülen und ZnO Partikeln (Mode 2), β_{22} dem Koagulationskoeffizienten zwischen ZnO Partikeln, I dem Quellterm für die ZnO Moleküle aus der chemischen Reaktion, a und v der Oberfläche und dem Volumens eines Partikels, τ der charakteristischen Sinterzeit und r dem Quotienten aus dem Volumen eines Partikels zum molekularen Volumen.

Dieses Modell wird dann durch einen Verdampfungs-/Kondensationsterm entsprechend Widiyastuti et al. (2009) erweitert, das den Koagulationsterm zwischen Mode 1 und 2 ersetzt:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\beta_{12} \left(N_1 - \frac{p_s}{\rho k_B T} \right) N_2 \quad (2.10)$$

Hierbei ist p_s der Dampfdruck der ZnO Partikel, ρ die Dichte und T die Temperatur. Die hier verwendeten Werte für den Dampfdruck stützen sich auf Ali und Winterer (2010) und Koumoto et al. (1980).

Dies wird dann auch auf die Oberflächen- und Anzahlkonzentration erweitert und zusätzlich noch ein weiterer Term für das Oberflächenwachstum nach Jeong et al. (2005) eingeführt, so dass sich die Differentialgleichungen insgesamt wie folgt darstellen lassen:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} = & -\frac{1}{2} \beta_{11} N_1^2 \left(\frac{r}{r-1} \right) - \beta_{12} \left(N_1 - \frac{p_s}{\rho k_B T} \right) N_2 + I \\ & - \frac{G(v_1, a_1)}{v_1} N_1 \frac{1}{r-1} \end{aligned} \quad (2.11)$$