



Omid Manouchehr Feroughi (Autor)
Laserinduzierte Fluoreszenz zur abbildenden In-situ-Messung der Gastemperatur, Eisen- und Siliziumoxidkonzentration in Nanopartikelsynthesereaktoren



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/7174>

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>

1 Einleitung

1.1 Motivation

Nanopartikel werden aufgrund ihres enormen Anwendungspotentials in vielen wichtigen Zweigen der Industrie eingesetzt. Ihre Entwicklung wird die Nutzbarkeit vieler Produkte bestimmen, seien es superharte Materialien und superschnelle Computer, schmutzabweisende Oberflächen und neue Krebstherapien, oder kratzfeste Beschichtungen und umweltfreundliche Brennstoffzellen mit hoch wirksamen Katalysatoren. Eine Reihe weiterer Anwendungsbeispiele können u.a. in der Kosmetik-, Nahrungs- und Lebensmittel-, Automobil-, Pharma- und Medizinindustrie, in der Informations- und Kommunikationstechnik oder in der Landwirtschaftsbranche gefunden werden.

Das auffälligste Merkmal nanoskaliger Materialien ist, dass ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sich deutlich von denen der makroskopischen Partikel des gleichen Materials unterscheiden. U.a. können Nanopartikel einen tieferen Schmelzpunkt aufweisen, die Absorption von Licht erfolgt erst bei kürzeren Wellenlängen, oder sie zeigen andere mechanische, elektronische und magnetische Eigenschaften. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Effekte, die mit abnehmender Partikelgröße auftreten. Die Ursachen für dieses Verhalten können auf zwei Grundphänomene zurückgeführt werden. Zum einen folgt mit sinkender Größe der Partikel die Zunahme ihrer spezifischen Oberfläche. Physikalische und chemische Eigenschaften, die üblicherweise durch die atomare bzw. molekulare Gitterstruktur bestimmt werden, werden zunehmend durch die Defektstruktur der Oberfläche geprägt. Das zweite Phänomen tritt nur in nanoskaligen Metallen und Halbleitern auf: Die Partikeldurchmesser besitzen dieselbe Größenordnung wie die Dimensionen eines Elektron-Loch-Paares [1].

Die gezielte Nanopartikelsynthese mit vordefinierter Größe und Morphologie ermöglicht über die chemische Zusammensetzung hinaus einen weiteren Freiheitsgrad zur Erzeugung von Materialien mit ‚maßgeschneiderten‘ Eigenschaften. Deren Einsatz als Bausteine ermöglicht das Ausnutzen dieser besonderen Eigenschaften auch für makroskopische Materialien.

Zur Synthese hochspezifischer Nanopartikel mit den angestrebten Eigenschaften ist ein umfassendes Detailverständnis im Labor und – wenn möglich – eine theoretische Beschreibung des gesamten Systems erforderlich, um den Prozess hin zu den gewünschten Produkten zu lenken, ihre Effizienz zu optimieren und den



Prozess möglicherweise vom Labormaßstab zunächst in den Pilot- und anschließend in den Industriemaßstab zu skalieren.

Je kleiner die Partikel, desto ...

- höher die katalytische Aktivität (z.B. Pt@Al₂O₃)
 - höher die mechanische Verstärkung (z.B. Ruß in Kautschuk)
 - höher die elektrische Leitfähigkeit von Keramiken (z.B. CeO₂)
 - geringer die elektrische Leitfähigkeit von Metallen (z.B. Cu, Ni, Fe, Co, Cu-Legierungen)
 - stärker verändert sich die magnetische Koerzitivkraft, was schließlich zum superparamagnetischen Verhalten führt (z.B. Fe₂O₃)
 - höher die Härte und Festigkeit von Metallen und Legierungen
 - höher die Duktilität, Härte und Formbarkeit von Keramiken; desto niedriger die Sinter- und superelastische Formgebungstemperatur von Keramiken (z.B. TiO₂)
 - höher die Blauverschiebung optischer Spektren von Quantenpunkten (z.B. Quantum-Confinement von Si)
 - stärker die Lumineszenz von Halbleitern (z.B. Si, GaAs, ZnS:Mn²⁺)
-

Tabelle 1: Allgemeine Auswirkungen abnehmender Partikelgröße im Nanometermaßstab nach [2].

Die Herstellung von Nanomaterialien kann in der Flüssig- oder Gasphase erfolgen und basiert auf der schrittweisen Bildung aus einzelnen Atomen oder Molekülen nach der Zersetzung eines Prekursors. Die Eignung des jeweiligen Herstellungsprozesses richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften und Mengen der herzustellenden Nanopartikeln. Die in dieser Arbeit betrachtete Gasphasensynthese ermöglicht neben der Herstellung hochreiner Nanopartikeln eine kontinuierliche Prozessführung. Zudem ist bei vielen Gasphasenprozessen das Scale-up einfacher zu realisieren und sie sind gut für die Entwicklung von Modellen zur Prozesssimulation für die Optimierung von Prozessen und die Auslegung von Reaktoren geeignet.

Zur Untersuchung der Prozesse zur Entstehung nanoskaliger Materialien während der Synthese hochspezifischer Nanopartikel im Labormaßstab haben sich optische In-situ-Messtechniken der relevanten Größen als sehr hilfreich erwiesen. Sie ermöglichen die räumlich aufgelöste, nicht-invasive Messung von Temperatur und Spezieskonzentration innerhalb des Prozesses. Die Informationen aus optischen Messtechniken (kombiniert mit Informationen aus anderen experimentellen Ansätzen) werden verwendet, um die Weiterentwicklung von Modellen zu unterstützen und zu validieren, die auf Basis von CFD-Simulationen (*Computational Fluid Dynamics – numerische Fluidodynamik*) erlauben, den ge-



samten Prozess zu beschreiben. Das Ziel ist die Entwicklung von Modellen mit Vorhersagekraft sowohl für die Materialeigenschaften als auch für den Prozess und das Reaktordesign – auch in skalierten Anlagen.

Die aus dem Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse können allerdings nicht ohne weiteres auf hochskalierte Anlagen übertragen werden. Zwar ist die Synthese von Standardmaterialien wie SiO_2 , TiO_2 oder Ruß im industriellen Maßstab bereits Routine [3]. Jedoch erfolgt die Weiterentwicklung mangels ausreichenden Detailverständnisses häufig auf empirischer Basis und lediglich durch geringfügige Variation der Prozessparameter. Dementsprechend sind auch die Zusammensetzung der Materialien und ihre Morphologie geringfügig veränderbar. In der industriellen Produktion soll vorrangig die Partikelproduktion stabil und zweckerfüllend stattfinden. Die Modifikation der Partikeleigenschaften ist dort nicht möglich. Pilotanlagen im Technikumsmaßstab eignen sich dagegen in der Regel sehr gut, um Veränderungen in den erzeugten Materialien durch gezielte Variation der Prozessparameter zu studieren.

1.2 Zielsetzung

Die folgende Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Der erste Teil bezieht sich auf Messungen, die an einem vorgemischtem Niederdruck-Flammenreaktor im Labormaßstab durchgeführt wurden. Niederdruck-Flammenreaktoren mit Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen als Brennstoff, dotiert mit kleinen Mengen von metallorganischen Vorläuferspezies (Prekursoren), werden häufig für die Synthese von hochreinen Metalloxid-Nanopartikeln unter kontrollierten Bedingungen verwendet [4-6]. Sie stellen sowohl für die Modellierung als auch zur laserspektroskopischen Diagnostik von intermediären Spezies ein einfaches und gut untersuchtes System dar.

Die Eigenschaften der synthetisierten Nanopartikel hängen stark von den Reaktionsbedingungen ab. Als einer der wichtigsten Einflussfaktoren ist die räumliche Verteilung der Gasphasentemperatur während der Partikelbildung in der Flamme von besonderem Interesse. Darüber hinaus liefern gemessene Verteilungen der Flammentemperatur (neben der Verteilung von Intermediaten) wertvolle Validierungsdaten von Computersimulationen der Partikelbildung auf Basis detaillierter Modelle zur Flammenkinetik. Zur Ermittlung der Gasphasentemperatur wird die in der Verbrennungsdiagnostik etablierte Methode der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) eingesetzt. Die Flammen werden mit geringen Mengen an Stickstoffmonoxid (NO) als Temperaturmarker (einige 100 ppm), die einen



vernachlässigbaren Einfluss auf die Flammenchemie in mageren Flammen hat, dotiert. Die Technik beruht auf der Temperaturabhängigkeit der NO-LIF-Anregungsspektren aufgrund der mit der Temperatur variierenden Besetzung der Rotationsniveaus von NO. Im Rahmen dieser Arbeit werden zweidimensionale Temperaturfelder in einem Niederdruckflammenreaktor sowohl in prekursorfreien Wasserstoff/Sauerstoff-Flammen als auch mit HMDSO (Hexamethyldisiloxan) dotierten Flammen zur SiO₂-Nanopartikelsynthese bestimmt.

Neben der Kenntnis über die Temperaturverteilung ist für die Stützung der Modellierung die Untersuchung der orts aufgelösten Verteilung der Konzentration von Intermediaten, die den Übergang zwischen Prekursorzerfall und Partikelbildung kennzeichnen, besonders wichtig. Siliziummonoxid (SiO) als Hauptintermediat während der Synthese von SiO₂-Nanopartikeln aus HMDSO wird quantitativ nachgewiesen. Die Konzentrationsverteilungen von SiO bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen bilden eine Datenbasis für die Modellierung der Zersetzung des Prekursors.

In der vorliegenden Arbeit werden die LIF-Spektren von SiO im Hinblick auf die Entwicklung von Anregungs- und Detektionsschemata untersucht. Spektroskopische Konstanten aus der Literatur werden verwendet, um SiO-Anregungsspektren simulieren bzw. an experimentelle Spektren anpassen zu können.

In einigen Situationen kann die Flammendotierung mit NO nicht wünschenswert sein, beispielsweise wenn Korrosion ein Problem ist. Das erfordert, dass andere – möglichst in der Flamme natürlich auftretende – Spezies als Temperaturindikator verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Methode der Multilinienn-NO-LIF-Thermometrie auf SiO erweitert und angewendet.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit Messungen an einer nicht vorge-mischten Methan-Luft-Flamme in einem Flammenreaktor im Pilotmaßstab, in der Eisenoxid-Nanopartikeln synthetisiert wurden. Die Übertragung der laserbasierten Messtechniken vom Labor- in den Technikumsmaßstab und die Überwindung der mit der Skalierung der Anlagen einhergehenden Schwierigkeiten ist dabei ein zentraler Bestandteil.

Das zur Temperaturermittlung eingesetzte Multilinienn-Verfahren benötigt stabile Bedingungen im Messvolumen. Daher wird zunächst auf Basis von numerischen Experimenten untersucht, wie hoch die Temperaturabweichung in fluktuierenden Systemen sein kann. Das Ergebnis der numerischen Experimente wird anschließend auf gemessene Temperaturfelder übertragen.



Zur Charakterisierung des Reaktors im Technikumsmaßstab wird die Multilinen-NO-LIF-Thermometrie als nicht-intrusives Verfahren zur Bestimmung zeitlich gemittelter Gasphasentemperaturen als eine der wichtigsten Messgrößen eingesetzt. Messungen zweidimensionale Temperaturfelder im Reaktor unter Variation der Kraftstoffzusammensetzung, Gesamtdruck und Prekursorkonzentration (Eisenpentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$) werden durchgeführt. Für einen ausgewählten Betriebszustand werden Temperaturen aus CFD-Simulationsrechnungen mit gemessenen Temperaturen verglichen.

Zusätzlich wird die Verteilung von Eisenatomen (Fe), die als Intermediate während der Synthese von Fe_xO_y -Nanopartikel aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ vorliegen, gemessen. Die Ergebnisse werden anschließend mit Fe-Profilen aus CFD-Simulationsrechnungen verglichen.



2 Theoretischer Hintergrund

Dieses Kapitel widmet sich den Grundlagen zum Verständnis der in dieser Arbeit behandelten Phänomene der Synthese von Nanopartikeln sowie der Wechselwirkung von Licht mit Materie.

2.1 Synthese von Nanopartikeln

Nanopartikeln können grundsätzlich aus der Gas-, aus der Flüssigphase oder durch Zerkleinerung hergestellt werden. Welcher mögliche Herstellungsprozess (siehe z.B. [4, 7-9]) die Methode der Wahl werden soll, entscheiden die zu erzielenden Eigenschaften der gebildeten Partikel.

Ein klassischer verfahrenstechnischer Top-down-Ansatz ist die *Zerkleinerung von Partikeln* [10], der sich der Kombination verschiedener Mahltechniken bedient (siehe z.B. [8, 11, 12]), um einen gegebenen Festkörper immer feiner bis zu den Nanopartikeln der gewünschten Größe zu zerkleinern. Verglichen mit vielen Prozessen der Gas- und Flüssigphasensynthese führt die Zerkleinerung von Partikeln durch Mahlen zu Produktpulvern mit relativ breiter Partikelgrößenverteilung. Auch eine gezielte Kontrolle der Partikelmorphologie ist praktisch nicht möglich [13]. Weitere Nachteile des Mahlens sind der hohe Energieaufwand sowie der Abrieb der Mahlkörper, der zu zusätzlichen Betriebskosten und zur Verunreinigung des Produktes führen kann.

Bei Flüssig- und Gasphasenprozessen, gemeinhin auch als das Bottom-up-Verfahren bezeichnet, werden prinzipiell die Partikel der gewünschten Größe und Struktur schrittweise aus Atomen und Molekülen aufgebaut, was eine gute Kontrolle über Partikelgröße und -morphologie und, je nach Verfahrensansatz, der Partikelgrößenverteilung gewährleistet.

Im Gegensatz zu Flüssigphasenprozessen hat die *Gasphasensynthese* den verfahrenstechnischen Vorteil, dass keine Notwendigkeit für etwaige Schritte zur Fest/Flüssig-Trennung, Reinigung und Trocknung oder für den Einsatz oberflächenaktiver Substanzen besteht. Hingegen ist hoher apparativer Aufwand erforderlich, um die Produktpartikel aus häufig recht großen Gasvolumenströmen abzuscheiden. Vorteilhaft sind die gegebenenfalls direkte Abscheidung auf Oberflächen zur Herstellung von Beschichtungen oder die im Vergleich zur Flüssigphasensynthese leichte Bewerkstelligung des kontinuierlichen Prozesses. Ferner sind bei Gasphasenprozessen die Prozesskontrolle und das Scale-up einfacher zu



realisieren als bei der in der Regel diskontinuierlichen Flüssigphasensynthese. Nachteilig bei vielen Gasphasenprozessen ist die Notwendigkeit einer hohen Reinheit der Ausgangsmaterialien (Prekursoren), da eine Reinigung während des Prozesses nicht erfolgen kann [14].

Da die *Flüssigphasensynthese* von Nanomaterialien für gewöhnlich bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt wird, können angestrebte kristalline Phasen häufig nicht erreicht werden und die thermische Stabilität fällt geringer aus. Dies macht eine thermische Nachbehandlung der Nanomaterialien notwendig, was die Gefahr der Abnahme von Oberfläche pro Volumen mit sich bringt. Demgegenüber steht der Vorteil, dass bei der Flüssigphasensynthese hochporöse Materialien hergestellt werden können, was bei der Gasphasensynthese aufgrund der hohen Temperaturen häufig nicht möglich ist.

Da für diese Arbeit ausschließlich die Gasphasensynthese als Bottom-up-Verfahren Anwendung findet, wird im Folgenden auch nur noch auf dieses Verfahren eingegangen. Weiterführende Informationen bzgl. Synthese von Nanomaterialien können den detaillierten Reviews von Pratsinis [4, 15, 16], Wooldridge [17] und Rosner [18] entnommen werden.

2.1.1 Stand der Technik der Gasphasensynthese von Nanopartikeln

Die Gasphasensynthese von Nanopartikeln wird heutzutage standardmäßig angewendet, um eine Vielzahl von Rohstoffen wie SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 etc. im Mio. t Maßstab jährlich als Pulver oder Beschichtung herzustellen [7]. Breite Anwendung finden diese industriell hergestellten Nanopartikel als Pigmente, Opazitäten, Katalysatoren, als Fließmittel oder als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Glasfaserkabeln zur Telekommunikation. Die Flammensynthese hat in einigen Fällen bereits sogar die Nassphasenproduktion abgelöst. Die gängigsten Herstellungsprozesse der Gasphasensynthese von Nanomaterialien verwenden Flammen-, Heißwand- oder Plasmareaktoren, die sich vorwiegend in der Art der zur Verfügung gestellten Wärme für die ersten Reaktionsschritte und der Gasumgebung für die Folgeschritte unterscheiden. Die Gasphasenprozesse im jeweiligen Reaktortyp besitzen ihre spezifischen Vor- und Nachteile. Auf die Prozesse zur Synthese von Nanomaterialien in den drei Reaktortypen wird im Folgenden genauer eingegangen.

2.1.1.1 Gasphasensynthese im Flammenreaktor

Hier wird die thermische Energie, die benötigt wird, um die gasförmig oder flüssig zugeführten Ausgangsstoffe chemisch umzusetzen, von einer Flamme gelie-



fert. Auch die Folgeprozesse zum Wachstum der entstehenden Produktmoleküle oder Cluster zu Nanopartikeln durch Koagulation- und Sintervorgänge nutzen die Wärme der Flamme. Dieser Reaktortyp wird hauptsächlich zur Herstellung oxidischer Nanomaterialien verwendet [4, 19]. Unter Einsatz von reduzierenden Flammen können allerdings auch nicht-oxidische [20, 21] oder auch metallische [22] Nanomaterialien synthetisiert werden.

Die Eigenschaften der Produktpartikel werden hauptsächlich von den eingestellten Temperaturfeldern, der Konzentration des Prekursors und der Verweilzeit bestimmt. Die meist flüssigen, hochreinen Prekursoren werden häufig verdampft dem gasförmigen Brennstoff (meist Wasserstoff oder Methan) und dem Oxidator (Sauerstoff oder Luft) zugegeben. Als Prekursor finden häufig Metallchloride, aber auch organometallische Substanzen Verwendung. Abhängig davon, ob die Ausgangsstoffe teilweise oder vollständig gemischt oder separat in den Brenner geleitet werden, spricht man von vorgemischten, teil-vorgemischten oder nicht-vorgemischten Flammen. Bei nicht-vorgemischten Flammen wird wiederum unterschieden, wie die Reaktanten in den Reaktionsraum zugeführt werden, was zu einer Unterscheidung in Gleichstrom- oder Gegenstrom-Flammen führt. Als Unterscheidung von Flammen nach der Art des Strömungszustandes seien hier ferner die laminaren oder turbulenten Flammen erwähnt. Während industriell meist turbulente Flammen in Gleichstromführung eingesetzt werden, werden im Labor bevorzugt auch Gegenstrom-Diffusionsflammen für Partikelwachstumsstudien verwendet. Bei diesem Flammentyp eignet sich die angenähert eindimensionale Strömung entlang der Stagnations-Stromlinie gut für die Anwendung optischer Diagnostikmethoden [23, 24].

Vorteilhaft bei Verwendung von Vormischflammen ist eine homogene Verteilung des Prekursors am Brennereingang. Zudem weisen sie einen vergleichsweise geringen radialen Temperaturgradienten auf, was zu einer engeren Größenverteilung der hergestellten Nanomaterialien führt. Nachteilig ist hierbei der engere Spielraum der Produkteigenschaften, bedingt durch geringe Variationsmöglichkeiten der Einströmbedingungen (Gaszusammensetzung, Geschwindigkeit) und damit der Flammeneigenschaften. Im Gegensatz dazu ist bei Diffusionsflammen das Variieren der geometrischen Anordnung der zugeführten Ströme und der Austrittsgeschwindigkeit relativ einfach [25]. Dies ermöglicht ein breites Spektrum an unterschiedlichen Temperatur-, Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeldern der Flammen, was die Optionen der möglichen herzustellenden Nanopartikel und eine präzise Variation ihrer Eigenschaften deutlich erhöht.



In Flammenreaktoren können durch parallele Einströmung von Prekursoren auch Mischoxide oder beschichtete Nanopartikeln hergestellt werden [26-28]. Auch das Beschichten mit Nanopartikeln von makroskopischen Objekten, die von der Gasströmung getragen werden, ist mit Flammenreaktoren realisierbar [25].

2.1.1.2 Gasphasensynthese im Heißwandreaktor

Bei diesem Verfahren erhalten die Reaktionsgase die benötigte Wärme von einem extern beheizten Rohrreaktor. Auch bei diesem Reaktortyp können die Reaktanten vorgemischt oder getrennt zugeführt werden, wobei das Vermischen der Reaktanten die Eigenschaften der erzeugten Partikel stark beeinflussen kann [7]. Von großem Vorteil bei diesem Reaktortyp ist die Kontrolle der angestrebten Partikeleigenschaften über die Einstellung von Temperatur, Verweilzeit und Konzentration durch klar definierte Strömungsverhältnisse [29]. Dieser Vorteil begünstigt auch das Scale-up dieses Reaktortyps. Heißwandreaktoren werden deshalb nicht nur häufig im Labormaßstab verwendet [30, 31], sondern auch industriell eingesetzt, um große Mengen Nanopartikel herzustellen [7]. Sowohl die Herstellung beschichteter Nanopartikel als auch die Synthese nicht-oxidischer Materialien durch den Betrieb in sauerstofffreier Atmosphäre ist in Heißwandreaktoren realisierbar [32]. Die relativ hohen Kosten für die zu erzeugende Wärme, die Begrenzung der aufgrund des Wandmaterials maximal erreichbaren Prozesstemperatur (meist unterhalb von 1700°C) und mögliche Ablagerung von Reaktanten oder erzeugter Nanopartikel an den Rohrwänden sind Nachteile dieses Reaktortyps.

2.1.1.3 Gasphasensynthese in Plasmareaktoren

Die Energie zur Zersetzung der Prekursoren in Plasmareaktoren wird von einem – oft durch Mikrowellen gespeisten – Plasma bereitgestellt. Auch die folgenden Prozesse wie Partikelbildung und -wachstum nutzen die Plasmaenergie, die (Elektronen-)Temperaturen von bis zu 25000 K bei moderaten Translationstemperaturen ermöglichen [33-35]. Die hohen Temperaturen in der Plasmazone ermöglichen neben gasförmigen Ausgangsstoffen auch den Einsatz schwerflüchtiger flüssiger und fester Materialien [7]. Hinter der Plasmazone findet in den vergleichsweise kühleren Zonen des Reaktors, in denen das Temperaturfeld von der Gastemperatur bestimmt wird, die Partikelbildung bzw. deren Wachstum statt. Vorteilhaft bei Plasmareaktoren ist die Möglichkeit der Herstellung nicht-oxidischer Materialien, während der hohe apparative Aufwand und der hohe Energiebedarf sich als Nachteil erweisen. Ein Scale-up der Mikrowellenplas-