

Erzeugung von Nanopartikeln durch Laserverdampfung

Von Christiane Kerber, Rolf Sanders und Reiner Weichert

Nanopartikel sind aufgrund ihrer technisch hochinteressanten Eigenschaften Gegenstand weitreichender Forschungen. So sind beispielsweise die Sinter-temperaturen von Keramiken oder die Sensibilität von Gassensoren nicht länger allein stoffspezifisch, sondern auch partikelgrößenabhängig. Neue hochfeste Materialien, die aus nanostrukturierten Gefügen aufgebaut sind, zeichnen sich durch überlegene mechanische Eigenschaften aus – z.B. läßt sich die Dehnbarkeit von Titandioxidkeramik durch eine Verkleinerung der einzelnen Körner vom Mikrometer- in den Nanometermaßstab verdoppeln. Nanopartikel mit ihrer großen spezifischen Oberfläche können als Trägermaterial für Katalysatoren verwendet werden. Die positiven Eigenschaften von Nanopartikeln werden z.B. bei Pigmenten und Füllstoffen seit Jahrzehnten genutzt. Großtechnisch werden heute z.B. TiO_2 , SiO_2 oder Ruß durch chemische Reaktionen in Flammenreaktoren hergestellt. Wesentlich für die Erzeugung der Partikel in solchen Aerosolprozessen sind die Kollision der Partikel und ihr anschließendes „Zusammenschmelzen“. Je nach Temperatur sind die Partikel flüssig – die Tropfen koagulieren dann vollständig – oder bereits erstarrt – zwischen den Partikeln bilden sich durch Diffusionsprozesse (Sintern) punkt- oder halsförmige Kontaktstellen. In technischen Prozessen finden diese Vorgänge gleichzeitig statt, ihre Modellierung ist dabei noch nicht vollständig gelungen. Es wird gewünscht, die Größe und Morphologie der Partikel besser beeinflussen zu können, um spezifische Anforderungen an diese Größen optimal erfüllen zu können. Durch die Untersuchung der isolierten Vorgänge werden neue Erkenntnisse erwartet. Im folgenden wird über ein Forschungsvorhaben berichtet, in dem die Koagulation, das Partikelwachstum in der flüssigen Phase, im Mittelpunkt stand. Sintervorgänge, das Partikelwachstum in der festen Phase, werden in einem weiterführenden Projekt untersucht. Die Durchführung dieser beiden Vorhaben wird durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglicht, der hier für ihre Förderung gedankt wird.

Partikelerzeugung durch Laserverdampfung und Kondensation

Dieses Verfahren zur Erzeugung von Nanopartikeln geht von einem übersättigten Fluid aus, in

dem Partikel aus einzelnen Molekülen aufgebaut werden. Bei der Laserverdampfung wird zunächst festes Ausgangsmaterial durch Erwärmung in die Gasphase überführt. Dieser Dampf wird abgekühlt, und es kommt zu einer gewünschten Übersättigung und Kondensation. Damit ist der erste Schritt zur Bildung von Partikeln gemacht. Bei dem Herstellungsprozeß aus der Gasphase sind Kenntnisse über die einzelnen Schritte Verdampfung, Nukleation, Kondensation, Koagulation und Agglomeration von großem Interesse, um die Partikelbildung modellieren zu können. Sowohl die erzeugten Partikelgrößen als auch die Breite der Partikelgrößenverteilung hängen maßgeblich von den einzelnen Teilprozessen ab. Es wurde eine Apparatur zur Erzeugung von Nanopartikeln mittels Laserverdampfung entwickelt, mit der Partikel im Größenbereich von einigen Nanometern bis hin zu einem halben Mikrometer erzeugt werden können. Die bei der Partikelerzeugung aus der Dampfphase ablaufenden Prozesse – Verdampfung, Nukleation, Kondensation und Koagulation – wurden sowohl experimentell als auch theoretisch näher untersucht. Es wurden keramische Partikel aus Aluminiumoxid erzeugt und auch Graphit, Aluminium und Kupfer verdampft.

Konzeption der Apparatur

Das Funktionsprinzip der entwickelten Apparatur ist in **Bild 1** dargestellt. Ein CO_2 -Laserstrahl (Wellenlänge: $10,6 \mu\text{m}$; Leistung: bis zu 400 W) wird von unten auf die Oberfläche des zu verdampfenden Stoffes (Target) fokussiert, wobei Temperaturen bis zu 3000°C erreicht werden. Das Targetmaterial absorbiert Energie aus dem Laser-

strahl und leitet die Wärme an die Umgebung des Laserfokus weiter. In der Umgebung des Fokus wird die Siedetemperatur erreicht, und das Targetmaterial verdampft. Dieser Dampf wird durch zuströmendes Inertgas abgekühlt. Dabei kondensieren Nanotropfen aus, die durch Zusammenstoß größere Tropfen bilden, solange ihre Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts liegt. Die Abkühlgeschwindigkeit bestimmt die Größe der erzeugten Partikel. Zur Steuerung der Kondensation wurden verschiedene Einbauten entwickelt, um die Tropfen für unterschiedliche Zeiträume auf einem Temperaturniveau oberhalb der Erstarrungstemperatur zu halten. Durch die weite Variation der Aufenthaltsdauer in dieser Zone konnten Partikel oberhalb von 30 nm bis zu einigen hundert Nanometern erzeugt werden; die apparative Umsetzung zeigt Bild 1(a). Durch die Verkürzung dieses Zeitraums auf wenige Mikrosekunden ließen sich Partikel unterhalb von 10 nm herstellen. Dieser Aufbau wird in Bild 1(b) skizziert.

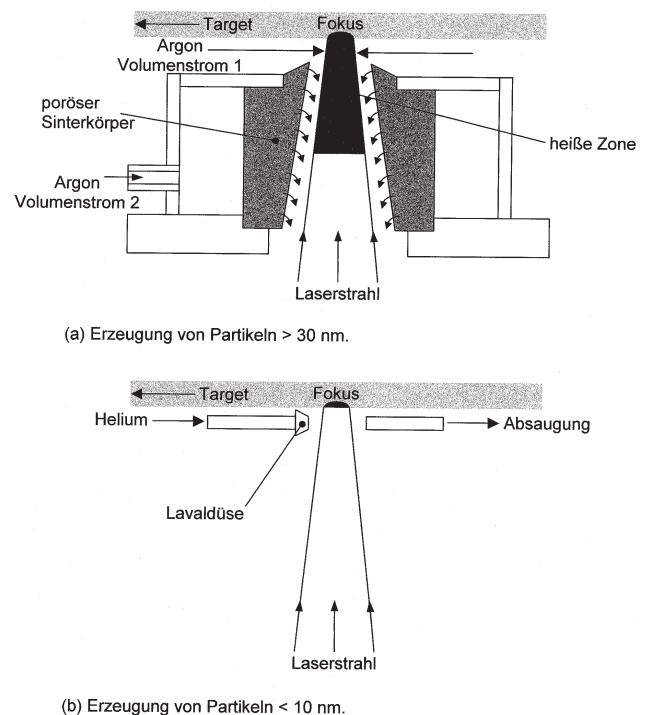


Bild 1 (a) und (b): Funktionsprinzip der Apparatur zur Erzeugung von Nanopartikeln: (a) Erzeugung von Partikeln $> 30 \text{ nm}$, (b) Erzeugung von Partikeln $< 10 \text{ nm}$

Bei dem in Bild 1(a) gezeigten Aufbau wird das verdampfte Material durch seitlich zuströmendes Argon in eine kegelförmige Bohrung innerhalb eines porösen Sinterkörpers geleitet. Direkt unterhalb des Laserfokus kondensieren bereits kleine Tropfen aus, da der Dampf durch das zuströmende Argon gekühlt und dadurch übersättigt wird. Die Tropfen wachsen durch Oberflächenkondensation, dabei kondensieren weitere Moleküle an der Oberfläche dieser Tropfen aus, und durch Koagulation, wobei die Tropfen aufeinandertreffen, sich zusammenlagern und zu größeren Tropfen ver- ►



Bild 2: Gesamtapparatur

geschieden, der mit einem Feldemissions-Rasterelektronen-Mikroskop (REM) untersucht wird. Mit diesem bildgebenden Verfahren können sowohl Aussagen über die Partikelgrößen als auch über die Morphologie der erzeugten Partikel gemacht werden.

Für die gezielte Erzeugung noch kleinerer Partikel ($x < 10\text{nm}$) wurde der Aufbau der Anlage modifiziert. Die entstehenden Partikel sollen möglichst schnell aus der heißen Zone abgezogen und verdünnt werden. Dadurch wird die Koagulationszeit gering gehalten und die Kollisionswahrscheinlichkeit der Partikel minimiert. Im Laserfokus verdampft wiederum die Keramik, und aus dem Dampf kondensieren direkt unterhalb des Fokus kleine Tropfen aus. Seitlich strömt durch eine winzige Lavalldüse (Innendurchmesser 0,3 mm) Helium mit Überschallgeschwindigkeit. Die Tropfen werden von dem kalten Heliumstrahl erfaßt, gekühlt und aus dem Laserstrahl transportiert. An dem der Lavalldüse gegenüberliegenden Röhrchen ist Unterdruck angelegt, so daß das Aerosol abgesaugt wird. In Bild 1(b) ist der prinzipielle Aufbau dargestellt. Durch den extrem schnellen Gasstrom verläßt das Aerosol den Bereich des Laserstrahls sofort, so daß die auskondensierenden Tropfen keine Energie durch Absorption der Laserstrahlung aufnehmen können; die gleichzeitige Verdünnung und Abkühlung hält die Koagulationsrate gering.

schmelzen. Die entstandenen Tropfen absorbieren einen Teil der von unten kommenden Laserstrahlung und nehmen dadurch Energie auf. Sie können durch den Aufenthalt im Laserstrahl (heiße Zone) lange auf einem hohen Temperaturniveau gehalten werden. Diese Absorption der Laserstrahlung im Aerosol ist proportional zur Volumenkonzentration des verdampften Materials und damit zur verdampften Masse. Die Temperatur des Aerosols ist hoch, solange die Konzentration hoch ist. Durch die Wand des porösen Sinterkörpers strömt ein weiterer Argonvolumenstrom. Das Aerosol wird nach unten geleitet, und die Konzentration verringert sich mit zunehmendem Abstand vom Target durch die Verdünnung mit Argon. Dadurch nimmt auch die Temperatur ab, und die Tropfen unterschreiten die Schmelztemperatur des Materials – sie erstarren zu festen Partikeln. Treffen diese Partikel zusammen, entstehen unregelmäßig geformte Agglomerate in Form von Flocken oder Ketten. Die Partikel fließen nicht mehr wie Tropfen zusammen (vollständige Koagulation), sondern sie bilden punkt- oder halsförmige Kontaktstellen durch Diffusionsprozesse zwischen einzelnen Partikeln. Um diese Agglomeration durch Sintern zu unterdrücken, ist die Verdünnung des Aerosols im unteren Bereich des porösen Sinterkörpers größer als im oberen Bereich. Die Kollisionswahrscheinlichkeit der Partikel nimmt also mit zunehmendem Abstand vom Target ab. Im oberen Bereich ist Kollision erwünscht, da die Partikel noch flüssig sind und durch Koagulation wachsen; dementsprechend wird die Konzentration hoch gehalten. Im unteren Bereich ist Kollision unerwünscht, da die Partikel erstarrt sind und agglomerieren; die Konzentration wird daher verringert. Dies wird durch die abnehmende Wandstärke des porösen Sinterkörpers von oben nach unten er-

reicht. Bei konstantem Argondruck in dem Ringspalt um den Sinterkörper ist der Volumenstrom oben im Bereich der dicken Wand geringer als un-

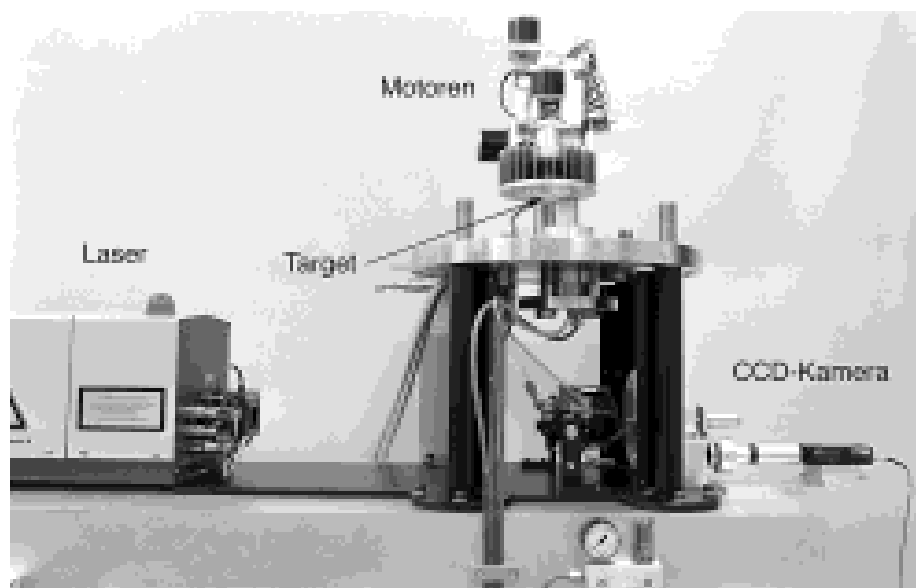


Bild 3: Optische Einbauten und Apparatur zur Bewegung des Targets

ten im Bereich der dünneren Wand. Hierdurch können die Tropfen und Partikel bei kleinen Argonvolumenströmen lange in der heißen Zone gehalten werden und dadurch lange wachsen. Für die Erzeugung kleiner Partikel werden hohe Argonvolumenströme eingestellt, die die Tropfen und Partikel schnell aus der heißen Zone abtransportieren. Das Aerosol verläßt dann die Apparatur, und die Partikel werden auf einem Membranfilter ab-

Die in Bild 1 dargestellten Funktionsprinzipien beinhalten lediglich das Kernstück der Anlage. Die Gesamtanlage läßt sich in die fünf Hauptelemente Energiequelle (Laser), optische Einbauten, Apparat zur Targetbewegung, Einbauten zur Partikelgrößensteuerung und Strahlungspyrometer unterteilen. In Bild 2 ist ein Foto der Gesamtanlage zu sehen und in Bild 3 ein Foto der optischen Einbauten und des Bewegungsapparates für das Target. ►



Bild 4: Aluminiumoxidpartikel mit breiter Partikelgrößenverteilung, erzeugt mit Sinterkörperaufbau (siehe Bild 1(a))

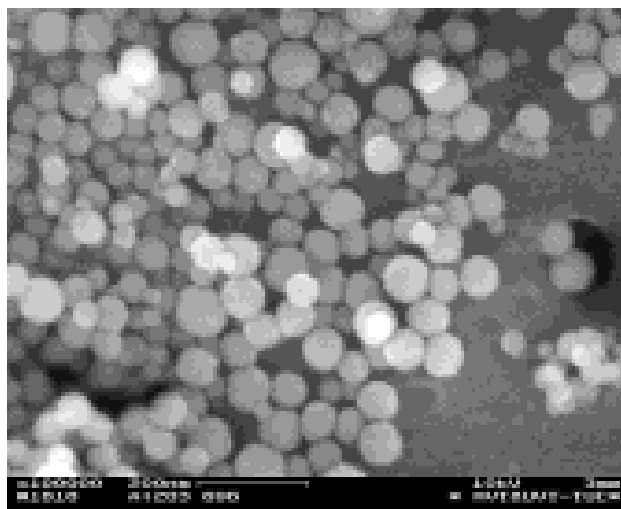


Bild 5: Aluminiumoxidpartikel mit enger Partikelgrößenverteilung, erzeugt mit Sinterkörperaufbau (siehe Bild 1(a)); sichtbar sind auch die Poren (ca. 100 nm) des Membranfilters.

Links in Bild 2 befindet sich der Laser mit dem dazugehörigen Schaltschrank. Unterhalb des Lasers steht die Pumpe zu dessen Kühlwasserversorgung. Rechts im Bild befindet sich in einer massiven Einhausung die Apparatur für die kontrollierte Kondensation. Die Anlage ist so konzipiert, daß die Versuche bei Überdruck bis 15 bar oder bei Unterdruck durchgeführt werden können. Der Druck hat Einfluß auf die Verdampfung, die Kondensation, die Koagulation und die Agglomeration, also alle Prozessschritte, die näher untersucht werden sollen. Unterhalb des Tisches befinden sich die Motorsteuerung zur Targetbewegung, die Volumenstrom-Regeleinheit für das Argon und ein Leistungsmeßgerät zur Kontrolle der ausgekoppelten Laserleistung. In Bild 3 sind die Motoren zur Bewegung des Targets zu sehen, die optischen Einbauten zur Umlenkung der Laserstrahlung und rechts im Bild eine CCD-Kamera.

Mit der Kamera wird die Intensität der Wärmestrahlung gemessen, um die Temperaturverteilung in und um den Laserfokus zu berechnen.

Experimente

Die Partikelgrößenverteilung des erzeugten Aerosols wird durch die Aufenthaltsdauer der Partikel in dem Keramikkörper beeinflusst. Diese wird mit drei Argonvolumenströmen gesteuert (siehe Bild 1(a)). Volumenstrom 1 strömt seitlich unterhalb des Targets in Richtung des Fokus und wird dann in den kegeligen Teil des porösen Sinterkörpers umgelenkt. Dieser Volumenstrom hat die Funktion, den Dampf und die auskondensierenden Tropfen an der Diffusion radial nach außen zu hindern. Volumenstrom 2 strömt durch die Wand des porösen Sinterkörpers in den kegeligen Teil und verdünnt das Aerosol über der Höhe. Ein weiterer Volumenstrom 3 strömt seitlich zur Kühlung auf die Linse, wird durch die Linsenoberfläche nach oben umgelenkt und strömt dann den anderen beiden Volumenströmen entgegen. Alle drei Argonströme verlassen die Anlage gemeinsam mit den Partikeln.

Zunächst wurde ein keramischer Sinterkörper mit einem Innenkegel verwendet, dessen Durchmesser wesentlich größer war als der Laserstrahldurchmesser. Dadurch kam es zu ausgeprägten horizontalen Temperaturgradienten innerhalb der heißen Zone und damit zu Thermokonvektionsströmungen. Die Aufenthaltsdauer der Partikel schwankte

in einem weiten Bereich und führte zu breiten Partikelgrößenverteilungen. Bei den Experimenten entstanden teilweise feste Agglomerate, deren Partikel an den Kontaktstellen aneinandergesintert sind. Ein Beispiel für ein so erzeugtes Aerosol zeigt die REM-Aufnahme in **Bild 4**.

In weiteren Experimenten wurde ein poröser Sinterkörper (siehe Bild 1(a)) verwendet, dessen Innenkegel nur wenig breiter ist als der Durchmesser des konvergierenden Laserstrahls. Damit ließ sich eine gleichmäßige Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung im Aerosol erzeugen. **Bild 5** zeigt eine REM-Aufnahme von Aluminiumoxidpartikeln, die mit diesem engeren Sinterkörper erzeugt wurden: Die Partikel sind rund und wenig agglomeriert; die Partikelgrößenverteilung ist eng mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 80 nm.

Mit dem in Bild 1(b) beschriebenen Aufbau konnten gezielt Partikel in einem Größenbereich von 1 nm bis 10 nm erzeugt werden. Eine REM-Aufnahme dieser Versuchsergebnisse ist in **Bild 6** dargestellt. Die maximalen Größen der Primärpartikel liegen bei 10 nm, die minimalen unter 1 nm. Die Partikel sind zu Ketten und Flocken agglomeriert. Die extrem kleinen Partikel sind auf der Aufnahme nur noch schlecht zu erkennen, da hier die Auflösungsgrenze des Rasterelektronenmikroskops erreicht wird.

Vergleich Experiment – Theorie

Die Koagulation, also das Partikelwachstum im flüssigen Zustand, setzt sich zusammen aus der Kollision und dem Verschmelzen der Tropfen. Es kann davon ausgegangen werden, daß zusammenstoßende Tropfen auch zu einem größeren Tropfen verschmelzen. Die treibende Kraft für die Koagulation ist (in Ermangelung äußerer Kräfte) die Bewegung der Partikel aufgrund ihrer thermischen Energie, also die Brownsche Bewegung. Analog zum Diffusionskoeffizienten läßt sich auch ein Koagulationskoeffizient definieren, ►

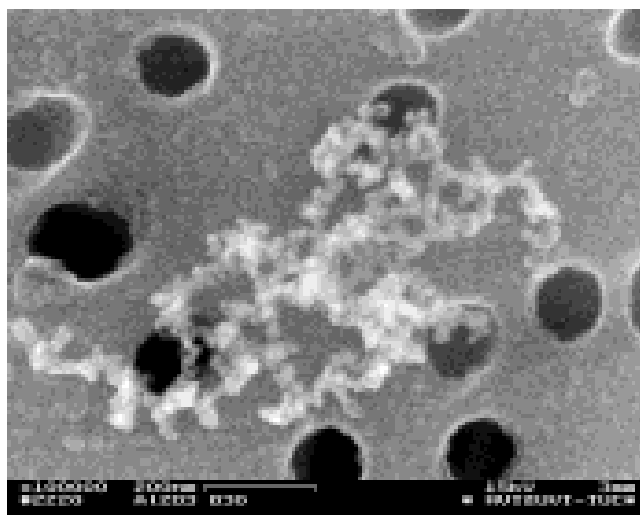


Bild 6: Aluminiumoxidpartikel mit enger Partikelgrößenverteilung, erzeugt mit Lavaldüsenaufbau (siehe Bild 1(b)); sichtbar sind auch die Poren (ca. 100 nm) des Membranfilters.

der neben der Beweglichkeit der Partikel auch von deren Kollisionswahrscheinlichkeit abhängt. Bei der Berechnung der eigentlichen Koagulation ist die Wachstumsrate der Partikel mit der Zeit von Interesse, und damit die zu erwartende Partikelgrößenverteilung. Die kontinuierliche Koagulationsgleichung [1] beschreibt die Partikelgrößenverteilung für Wachstum durch Tropfenkoagulation in Abhängigkeit von der Größenklasse und der Zeit: Für diese Koagulationsgleichung werden in der Literatur verschiedene Lösungsmöglichkeiten aufgezeigt [1], [2], [3], [4], [5].

Die mittlere Partikelgröße x der durch Koagulation gebildeten Partikel hängt von der Konzentration der Partikel im Aerosol c_v , der Aufenthaltszeit in der heißen Zone t und dem Koagulationskoeffizienten K ab. Für den Koagulationskoeffizienten wurde ein konstanter Wert von $K = 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ eingesetzt. Die Volumenkonzentration c_v wird mit dem abgedampften Massenstrom berechnet. Dieser Massenstrom hängt von der Laserleistung und der Geschwindigkeit des Targets ab und wurde gravimetrisch gemessen. Die Koagulationszeit t ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit in dem porösen Sinterkörper und der damit verbundenen Aufenthaltszeit der Tropfen in der heißen Zone.

In Bild 7 ist der nach dem Modell zu erwartende Verlauf von x über $(Kc_v t)^{1/3}$ als Gerade dargestellt. Des weiteren sind aus acht verschiedenen Experimenten ermittelte Meßpunkte mit den jeweiligen Versuchsnummern gekennzeichnet. Die mittlere Partikelgröße der erzeugten Aerosole wurde bildanalytisch aus REM-Aufnahmen berechnet. Die Volumenkonzentration c_v wurde durch die Laserleistung und die Koagulationszeit t durch die Volumenströme variiert; dabei wurde insgesamt ein Bereich von 6 Zehnerpotenzen abgedeckt. Trotz der sehr vereinfachten Annahmen bei der Modellierung der Koagulation ist die Übereinstimmung mit den Experimenten gut. Der Meßpunkt von Versuch 8 – das Experiment wurde mit dem in Bild 1(b) gezeigten Aufbau durchgeführt – liegt der theoretischen Kurve am nächsten. Die mit der Lavaldüse erzeugten Partikel entsprechen in ihrer Größe denen, die nach dem Modell zu erwarten sind. Die getroffenen Annahmen einer konstanten Volumenkonzentration und eines konstanten Koagulationskoeffizienten sind in diesem Fall gerechtfertigt. Das Koagulationsvolumen ist sehr klein, so daß sich darin die Volumenkonzentration nicht ändert. Die Partikel haben nach ihrer Entstehung durch Nukleation und Kondensation keine Zeit zu wachsen. Für die ersten Kollisionen ist der konstante Koagulationskoeffizient zutreffend, da alle Partikel die gleiche Größe haben. Die Versuche 6 und 7 unterscheiden sich von den anderen Versuchen durch extrem niedrige Volumenströme, d.h. lange Aufenthaltszeiten in der heißen Zone. Dadurch waren die – immer vorhandenen – Störungen durch die Thermokonvektion nicht mehr vernachlässigbar, die aber in dem Koagulationsmo-

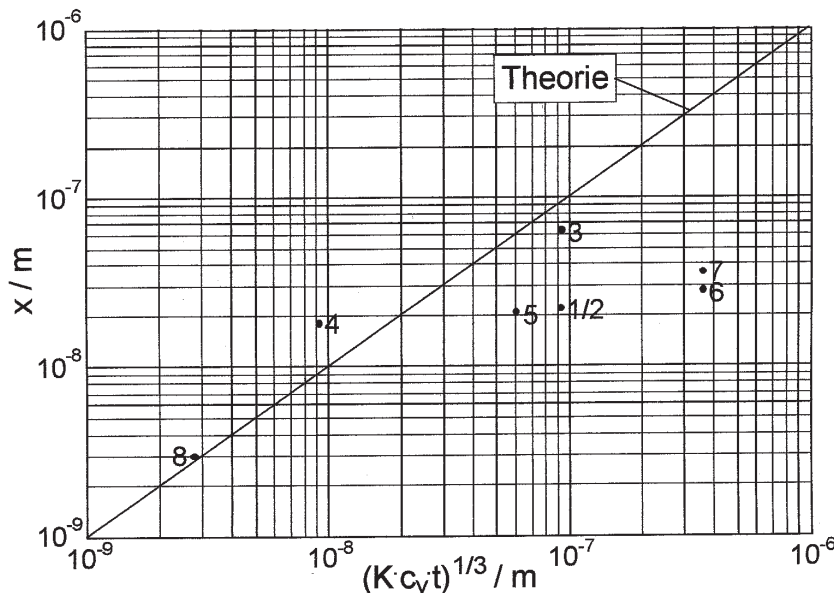


Bild 7: Experimentelle Ergebnisse: mittlere Partikelgrößen x , die mit verschiedenen Volumenkonzentrationen c_v und Aufenthaltszeiten t erzeugt wurden. Versuche 1 bis 7 mit Apparatur nach Bild 1(a); Versuch 8 mit Apparatur nach Bild 1(b). Im Vergleich wird der theoretische Verlauf (Gerade) gezeigt.

dell nicht enthalten sind.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit der Laserverdampfung und der kontrollierten Kondensation als Erzeugungsverfahren für Nanopartikel die Partikelgröße in einem weiten Bereich variiert und die Breite der Partikelgrößenverteilung gezielt gesteuert werden kann. Ebenso können die bei der Partikelbildung aus der Dampfphase ablaufenden Prozesse – Verdampfung, Nukleation, Kondensation und Koagulation – in guter Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen modelliert werden. Weitere Einzelheiten werden in [6] dargestellt. Der hier entwickelte Aerosolgenerator bildet die Grundlage für ein neues Forschungsvorhaben. Es ist geplant, Sinterexperimente mit den hier erzeugten Nano-Aerosolen in einem Hochtemperaturreaktor durchzuführen. Damit kann das Partikelwachstum in der festen Phase isoliert untersucht werden. Ziel dieses weiterführenden Vorhabens ist es, die Ermittlung von Materialdaten für das Sintern von Nanopartikeln evtl. weiterzuentwickeln, um damit Modelle zur Partikelbildung zu überprüfen, und damit auf dem Weg zu sogenannten „Partikeln nach Maß“ einen Schritt weiter zu kommen.

Literatur

- [1] Seinfeld, J.H.:
Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution;
John Wiley & Sons, New York (1986).
- [2] Friedlander, S.K.:
Smoke, Dust and Haze; ISBN 0-471-01468-0
(1997).
- [3] Otto, E.; Stratmann, F.; Pratsinis, S.E.;
Fissan, H.:

Brownian Coagulation in the Transition Regime I:

SelfPreserving Size Distributions;
J. Aerosol Sci., Vol.24 (1993), 347–348.

- [4] Otto, E.; Stratmann, F.; Fissan, H.; Vemury, S.; Pratsinis, S.E.:

Brownian Coagulation in the Transition Regime I:

A Comparison of Two Modelling Approaches;
J. Aerosol Sci., Vol.24 (1993), 535–536.

- [5] Otto, E.; Stratmann, F.; Fissan, H.; Vemury, S.; Pratsinis, S.E.:

Brownian Coagulation in the Transition Regime II:

SelfPreserving Size Distributions;
J. Aerosol Sci., Vol.25 (1994), 383–384.

- [6] Kerber, C.:

Erzeugung von Nanopartikeln durch Laserverdampfung;
ISBN 3-8265-4026-3
Zugl.: Diss. TU Clausthal, 1998.

Anm. d. Red.: Frau Dr. Kerber wurde für ihre Dissertation mit dem Förderpreis des Vereins von Freunden 1999 ausgezeichnet.

Dr.-Ing. Christiane Kerber
Dipl.-Ing. Rolf Sanders
Prof. Dr.-Ing. Reiner Weichert
Institut für Mechanische Verfahrenstechnik
Leibnizstraße 19
38678 Clausthal-Zellerfeld
Tel.: 05323/72-2309
Fax: 05323/72-2830
E-Mail: tower@mvt.tu-clausthal.de