

Ingmar Zink

Untersuchungen zur Bildung und messtechnischen Charakterisierung mittels LAVA-Verfahren hergestellter keramischer Nanopartikel

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de/> abrufbar.

Dieses Werk sowie alle darin enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsschutz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlanges. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Auswertungen durch Datenbanken und für die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronische Systeme. Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe (einschließlich Mikrokopie) sowie der Auswertung durch Datenbanken oder ähnliche Einrichtungen, vorbehalten.

Copyright © 2010 Diplomica Verlag GmbH
ISBN: 9783836642996

Ingmar Zink

**Untersuchungen zur Bildung und messtechnischen
Charakterisierung mittels LAVA-Verfahren hergestellter
keramischer Nanopartikel**

Ingmar Zink

Untersuchungen zur Bildung und messtechnischen Charakterisierung mittels LAVA-Verfahren hergestellter keramischer Nanopartikel

Ingmar Zink

Untersuchungen zur Bildung und messtechnischen Charakterisierung mittels LAVA-Verfahren hergestellter keramischer Nanopartikel

ISBN: 978-3-8366-4299-6

Herstellung: Diplomica® Verlag GmbH, Hamburg, 2010

Zugl. Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena, Deutschland, Diplomarbeit, 2010

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Informationen in diesem Werk wurden mit Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden und der Verlag, die Autoren oder Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für evtl. verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

© Diplomica Verlag GmbH

<http://www.diplomica.de>, Hamburg 2010

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und theoretische Betrachtungen	3
2.1	Prinzip der Laservaporisierung (LAVA)	3
2.1.1	CO ₂ -Laserstrahlquelle und Verdampfungsrate	3
2.1.2	Partikelbildung aus der Dampfphase	4
2.1.2.1	Nukleation	5
2.1.2.2	Koagulation	10
2.1.2.3	Agglomeration	16
2.1.2.4	Weitere physikalische Effekte	20
2.2	Beeinflussung der Partikelgrößenverteilungen beim LAVA-Verfahren	21
2.2.1	Laserregime	21
2.2.2	Gasvolumenstrom durch die Wechselwirkungszone	22
2.2.3	Relativbewegung zwischen Laserfokus und Materialoberfläche	22
2.3	Partikelgrößenverteilungen	23
2.3.1	Verteilungs- und Dichtefunktion	23
2.3.2	Lineare Normalverteilung	24
2.3.3	Logarithmische Normalverteilung	24
2.3.4	Darstellungsformen von Größenverteilungen	25
2.4	Messverfahren	28
2.4.1	SMPS-Messung	30
2.4.2	TEM-Analyse	34
2.4.3	BET-Verfahren	34
2.4.4	XRD-Messung	36
3	Experimenteller Aufbau der LAVA-Laboranlage	38
3.1	Aufbau und Betrieb der LAVA-Laboranlage	38
3.1.1	Untersuchte Materialien	39
3.1.2	Bewegungsgleichung des Laserfokus auf der Materialoberfläche	40
3.2	Aufbau und Betrieb des SMPS-Systems	40
3.2.1	Durchführung einer SMPS-Messung	42
3.3	Probennahme für TEM-Analyse	42
3.3.1	Auswertung von TEM-Aufnahmen	43
3.3.2	Software zur statistischen Auswertung von Messdaten	44
4	Größenverteilungen der Primärpartikel	45
4.1	Voruntersuchungen	45
4.2	Größenverteilungen der Primärpartikel in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom für zwei verschiedene Laserregime	46
4.3	Vergleich mit theoretischen Betrachtungen	49

5	Mobilitätsdurchmesser der Agglomerate.....	54
5.1	Voruntersuchungen.....	54
5.2	Verteilungen der Mobilitätsdurchmesser von Agglomeraten in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom für zwei verschiedene Laserregime.....	56
5.3	Vergleich mit theoretischen Betrachtungen.....	60
5.4	Einfluss der Relativbewegung von Laserstrahlfokus und Materialoberfläche auf die Verteilung der Mobilitätsdurchmesser.....	61
6	Korrelationen zwischen Größenverteilungen von Primärpartikeln und Agglomeraten.....	65
7	Beobachtung der Agglomeratbildung mit Hilfe des SMPS-Systems.....	67
8	Vergleich von BET- und XRD-Messungen mit Ergebnissen aus TEM-Analysen.....	70
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	71
	Literaturverzeichnis.....	73
	Anhang.....	76
	Danksagung	

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Spezifische Verdampfungsrate $C_{Material} \cdot dm/dt$ für einen typischen Wert von $P_0=50 W$	4
Abbildung 2.2:	Materiedichte als Funktion des Abstandes vom Schwerpunkt.....	5
Abbildung 2.3:	ΔG als Funktion vom Clusterradius r_B	7
Abbildung 2.4:	Prinzip der heterogenen Nukleation, Kondensation eines Clusters mit Radius r_B' auf einen stabilen Cluster mit Radius $r_B > r_{krit}$	9
Abbildung 2.5:	Das Volumen eines Tropfens der Größenklasse k	10
Abbildung 2.6:	Harte und weiche Agglomeration am Beispiel von Al_2O_3	17
Abbildung 2.7:	Grad der Homogenität.....	18
Abbildung 2.8:	Trajektorie eines Gas-Moleküls und eines Aerosolpartikels.....	21
Abbildung 2.9:	Verlauf des Laserfokus bei periodischer Schwingung des Fokussierspiegels...	22
Abbildung 2.10:	Dichtefunktion der Normalverteilung.....	24
Abbildung 2.11:	Dichtefunktion der logarithmischen Normalverteilung.....	25
Abbildung 2.12:	q_0 - und Q_0 -Darstellung einer typischen Größenverteilung von Primärpartikeln.....	27
Abbildung 2.13:	Zur Definition von Primärpartikeldurchmesser und Agglomeratgröße.....	28
Abbildung 2.14:	Schematischer Aufbau des DMA (Quelle: <i>GRIMM AEROSOL Technik</i>).....	31
Abbildung 2.15:	Schematischer Aufbau des CPC (Quelle: <i>GRIMM AEROSOL Technik</i>).....	32
Abbildung 2.16:	Effizienzfaktor A von DMA und CPC in Abhängigkeit von der Partikelgröße (Quelle: <i>GRIMM AEROSOL Technik</i>).....	33
Abbildung 3.1:	Aufbau der LAVA-Laboranlage.....	39
Abbildung 3.2:	SMPS-Messzugang.....	42
Abbildung 3.3:	TEM-Träger mit Maschenstruktur (Quelle: <i>PLANO</i>).....	43
Abbildung 4.1:	Veränderung des geometrischen Mittelwertes μ von Größenverteilungen der Primärpartikel in Abhängigkeit der ausgewerteten Anzahl N an Primärpartikeln.....	45
Abbildung 4.2:	Größenverteilung der Primärpartikel bei $\dot{V}_Z=0 m^3/h$	47
Abbildung 4.3:	Größenverteilung der Primärpartikel bei $\dot{V}_Z=6 m^3/h$	47
Abbildung 4.4:	Geometrische Mittelwerte der Größenverteilungen von Primärpartikeln in Abhängigkeit vom Zusatz-Gasvolumenstrom \dot{V}_Z (LR100).....	48
Abbildung 4.5:	Geometrische Mittelwerte der Größenverteilungen von Primärpartikeln in Abhängigkeit vom Zusatz-Gasvolumenstrom \dot{V}_Z (LR200).....	49
Abbildung 4.6:	Zeitlicher Verlauf der Laserpulse zweier Regime mit annähernd gleicher mittlerer Leistung.....	50
Abbildung 4.7:	Zeitlicher Verlauf der Anzahlkonzentration in der Wechselwirkungszone für zwei unterschiedliche Laserregime.....	50
Abbildung 4.8:	Startverteilungen der Tropfen-Anzahlkonzentration bei verschiedenen Temperaturen bezüglich einer festen Primärpartikel-Endverteilung.....	52
Abbildung 5.1:	Änderung des Zusatz-Gasvolumenstroms von $\dot{V}_Z=0 m^3/h$ auf $\dot{V}_Z=6 m^3/h$ bei laufender SMPS-Messung.....	55
Abbildung 5.2:	Abhängigkeit der Mobilitätswert-Durchmesser-Größenverteilungen vom Ort der Probenentnahme.....	56
Abbildung 5.3:	Verteilung der Mobilitätswert-Durchmesser von Agglomeraten bei $\dot{V}_Z=0 m^3/h$	57
Abbildung 5.4:	Verteilung der Mobilitätswert-Durchmesser von Agglomeraten bei $\dot{V}_Z=6 m^3/h$	57

Abbildung 5.5:	Geometrische Mittelwerte der Mobilitätsdurchmesser in Abhängigkeit vom Zusatz-Gasvolumenstrom \dot{V}_Z (LR100).....	58
Abbildung 5.6:	Geometrische Mittelwerte der Mobilitätsdurchmesser in Abhängigkeit vom Zusatz-Gasvolumenstrom \dot{V}_Z (LR200).....	58
Abbildung 5.7:	Änderung der fraktalen Dimension D_F in Abhängigkeit vom Zusatz-Gasvolumenstrom \dot{V}_Z	60
Abbildung 5.8:	Geometrischer Mittelwert der Mobilitätsdurchmesser und der Gesamtanzahlkonzentration in Abhängigkeit von der Schwingfrequenz f_s des Fokussierspiegels (LR100).....	62
Abbildung 5.9:	Geometrischer Mittelwert der Mobilitätsdurchmesser und der Gesamtanzahlkonzentration in Abhängigkeit von der Schwingfrequenz f_s des Fokussierspiegels (LR200).....	62
Abbildung 5.10:	Bewegung des fokussierten Laserstrahls auf der Materialoberfläche bei Schwingfrequenzen des Fokussierspiegels von $f_s=40\text{ Hz}$ und $f_s=70\text{ Hz}$.	63
Abbildung 5.11:	Bewegung der Lasereinstrahlung bei einer Pulsfrequenz von $f=100\text{ Hz}$ und einer Schwingfrequenz des Fokussierspiegels von $f_s=50\text{ Hz}$	63
Abbildung 6.1:	Korrelationsfunktionen Q für LR100.....	65
Abbildung 6.2:	Korrelationsfunktionen Q für LR200.....	66
Abbildung 7.1:	Agglomeratbildung bei schrittweiser Erhöhung der Pulsspitzenleistung \hat{P} über die Stromvorgabe I/I_{max} der Gasentladung des CO ₂ -Lasers.....	68
Abbildung A.1:	Agglomerat aus Al ₂ O ₃ -Nanopartikeln.....	77
Abbildung A.2:	Al ₂ O ₃ -Nanopartikel.....	77
Abbildung A.3:	TiO ₂ -Nanopartikel.....	78
Abbildung A.4:	ZrO ₂ -Nanopartikel.....	78
Abbildung A.5:	CO ₂ -Laser SM 2000 E.....	79
Abbildung A.6:	Verdampfungskammer der LAVA-Laboranlage.....	79
Abbildung A.7:	Blick durch einen Zugang an der Verdampfungskammer auf die Wechselwirkungszone zwischen Laser und Material.....	80
Abbildung A.8:	SMPS+C-System von GRIMM AEROSOL Technik.....	80

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Technische Daten des SM 2000 E und der Fokussieroptik.....	38
Tabelle 3.2:	Materialeigenschaften.....	40
Tabelle 4.1:	Laserregime LR1 und LR2.....	46
Tabelle 7.1:	Mittlere Laserleistung \bar{P} bei bei entsprechender Stromvorgabe I/I_{max} der Gasentladung.....	67
Tabelle 8.1:	Prozessparameter der Herstellung der TiO ₂ -Proben.....	70
Tabelle 8.2:	Vergleich von TEM-, BET- und XRD-Analysen für Verdampfungen von TiO ₂ bei kontinuierlicher (<i>Probe A</i>) und gepulster (<i>Probe B</i>) Laserstrahlung. .	70
Tabelle A.1:	Geometrische Mittelwerte für Primärpartikel-und Mobilitätsdurchmesser.....	76