

Flamme spray pyrolyse til fremstilling af nano-materialer

Syntese af nanopartikler i gasfase åbner nye muligheder for fremstilling af funktionelle nanomaterialer med kontrolleret sammensætning, partikelstørrelse og krystallinsk struktur.

Af Martin Høj¹, Jakob Munkholt Christensen¹, Jan-Dierk Grunwaldt^{1,2} og Anker D. Jensen¹

¹Institut for Kemiteknik, DTU

²Institute for Chemical Technology and Polymer Chemistry, Karlsruhe Institute of Technology

Flamme spray pyrolyse (FSP) er en ny metode, hvor en brændbar organisk opløsning af metalforbindelser forstøves til dråber i mikrometerstørrelse og forbrændes [1]. Herved opnås så høje temperaturer (op til 2500°C), at væskedråberne fordamper og brænder, og metalforbindelser reagerer til oxider på gasform [2]. Gasserne af metaloxider kondenserer til faste nanopartikler ved brat køling af gassen.

FSP er blevet anvendt til fremstilling af materialer med anvendelser inden for heterogen katalyse [3,4], fosforiserende nanopartikler som biomarkører [5], gassensorer [6], batterimaterialer [7], solcellematerialer [8], bioaktive nanopartikler [9] og brændselsceller [10] og er nu ved at blive opskaleret fra laboratorie- til pilotskala med henblik på fremtidig kommercialisering [11].

Flamme spray pyrolyse

Første trin i FSP er fremstilling af en brændbar udgangsopløsning. Typiske opløsningsmidler er toluen, xylene, alkoholer, estere, organiske syrer eller blandinger af disse. Typiske metalforbindelser, der kan opløses, er organometal-forbindelser, f.eks. alkoxider, acetylacetonater og 2-ethylhexanoatsalte.

I en typisk laboratorieopstilling pumpes udgangsopløsningen med en sprøjtepumpe ind i et kapillarrør i centrum af en dyse, hvor ren oxygen bliver brugt som dispersionsgas, der blæses forbi enden af kapillarrøret med høj hastighed, hvorved væsken forstøves (figur 1). I en ring rundt om kapillarrøret brænder en naturgas-støtteflamme, der antænder væskedråberne. Opløsningsmidlet forbrændes, og de opløste metalforbindelser reagerer til oxider på gasform. Metaloxid-gasserne kondenserer til clusters, der vokser til faste nanopartikler under afkølingen. De dannede partikler finder sammen i løst sammenhængende agglomerater, der kan opsamles på et filter, hvorfra det dannede produkt kan høstes.

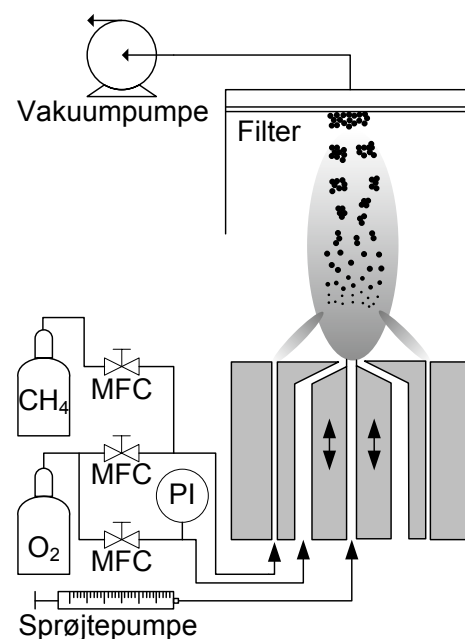
Det er muligt at kontrollere produktets partikelstørrelse og krystallinske struktur ved f.eks. at variere opløsningsmidlet i udgangsopløsningen, hvorved flammemetemperaturen ændres, da opløsningsmidlet også er flammens primære brændstof. Produktets struktur kan også reguleres vha. flammestørrelsen gennem justering af flowet af opløsning, hvorved partiklernes opholdstid ved høj temperatur ændres. Koncentrationen af

metaller i opløsningen, og dermed koncentrationen af metaloxider og partikler i gasfasen, kan også justeres for at opnå den ønskede partikelstørrelse.

Katalysatorfremstilling med FSP

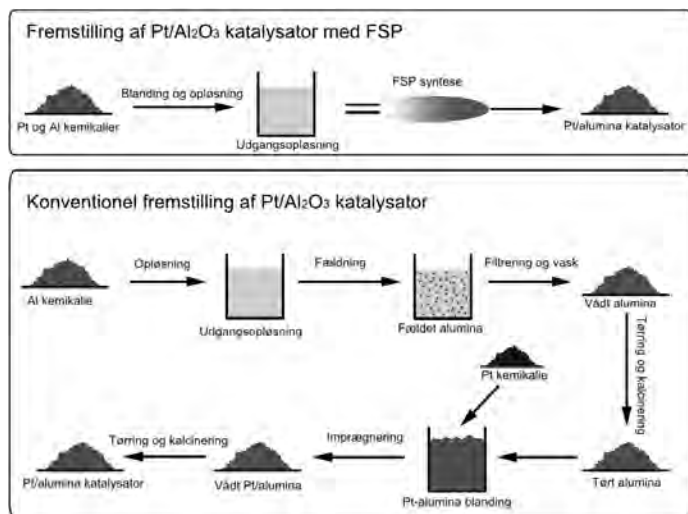
Ved DTU-Kemiteknik forskes i FSP til fremstilling af bl.a. heterogene katalysatorer.

En katalysator består typisk af nanopartikler af et aktivt metal eller metaloxid, stabiliseret på overfladen af et metaloxid, bæreren, med højt overfladeareal og god termisk stabilitet. Typiske bærematerialer er SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZnO, CeO₂ og ZrO₂, og den aktive fase kan være overgangsmetaller, oxider eller sulfider af overgangsmetaller. Med FSP er det muligt i et



Figur 1. Skematisk tegning af FSP-opstillingen på DTU-Kemiteknik. Udgangsopløsningen pumpes gennem det midterste kapillarrør. Kapillarrørholderen kan flyttes op og ned, hvorved gabet ændres, så trykfaldet og hastigheden for oxygen dispersionsgasen ændres. Ved et trykfald på over 1.5 bar forstøves opløsningen til dråber på omkring 5 µm. I en ring omkring kapillarrøret brænder en metan-oxygen-blanding, der antænder dråberne af udgangsopløsning. Produktet opsamles på et filter vha. en vakuumpumpe. Clusterdannelse, partikelvækst og agglomering er skematisk indtegnet. Pga. den korte opholdstid i flammen er primærpartiklerne typisk 5 til 20 nm i diameter.

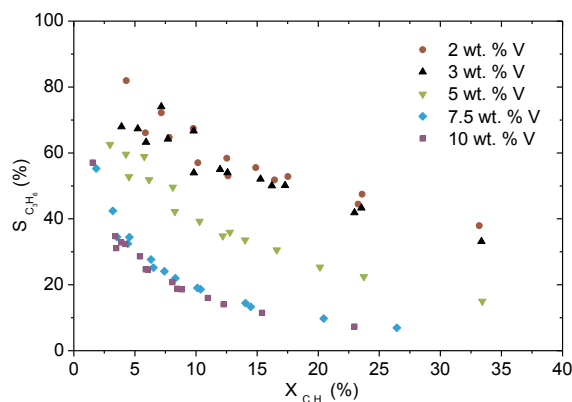
trin at fremstille både bærematerialet og den aktive fase. Normal katalysatorfremstilling kræver flere trin, f.eks. fældning af metalkarbonater eller -hydroxider, efterfulgt af udvaskning af modioner som alkalinitrater, tørring og endeligt kalcinering for at danne oxider (figur 2). Ved FSP er modionerne brændbare, så de forgår i flammen. Da temperaturen i FSP-flammen er op til 2500°C, dannes oxiderne direkte og har høj termisk stabilitet, samtidig med at den korte opholdstid ved høj temperatur sikrer,



Figur 2. Sammenligning af Pt/Al₂O₃-katalysatorfremstilling med FSP (øverst) og konventionel vådsyntese (nederst). Figur med tilladelse fra [3].

at der opnås nanopartikler med højt overfladeareal. Produkterne er ofte metastabile krystalstrukturer som γ -Al₂O₃, anatas TiO₂ og tetragonal ZrO₂. I laboratoriet kan man derfor helt fra bunden fremstille en færdig katalysatorprøve på få timer, mens man ved traditionelle vådkemiske metoder ofte bruger flere dage, da tørring og kalcinering kræver ventetid. FSP er derfor en hurtig teknik, der giver mulighed for fremstilling af nye og anderledes nanomaterialer, herunder katalysatorer.

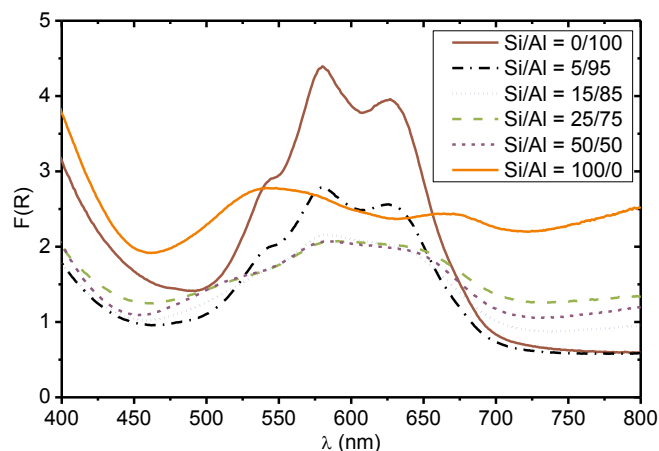
På DTU-Kemiteknik har vi f.eks. benyttet FSP til fremstilling af vanadium- og molybdænoxid på alumina til selektive oxidationsreaktioner [12,13], kobolt- og molybdænoxid på alumina, der bruges som katalysatorer til svovlfjernelse fra rå diesel [14], og ceriumoxid-katalysatorer til forbrænding af sod i dieselmotors udstødningsgas. For vanadium- og molybdænoxid



Figur 3. Selektivitet til propen som funktion af konversionen af propan for VO_x/Al₂O₃-katalysatorer fremstillet med FSP med varierende vanadiumindhold. Gassammensætning C₃H₈/O₂/N₂ = 5/25/70, temperatur fra 360 til 500°C og omkring atmosfæretryk. Figur fra [12].

blev der dannet overfladelag af katalytisk aktive oxider på alumina-nanopartikler direkte fra FSP. Dette overfladelag udgør de katalytisk aktive strukturer, og de fremstillede FSP-katalysatorer var lige så gode eller bedre end traditionelle vanadium- og molybdænoxid baserede katalysatorer (figur 3) [15,16].

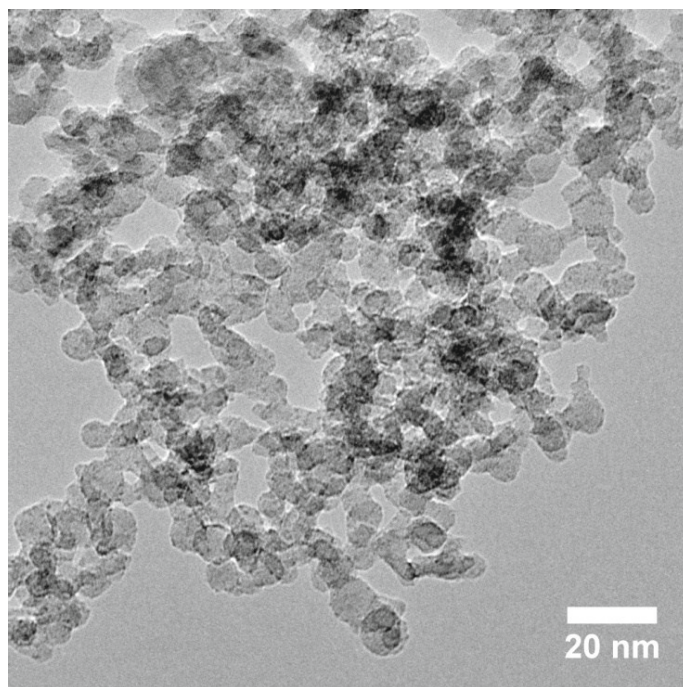
Ved fremstilling af kobolt- og molybdænoxid på alumina, blev kobolt delvist inkluderet i alumina-strukturen som CoAl₂O₄. Det giver et tab af katalytisk aktivitet, men ved tilsætning af små



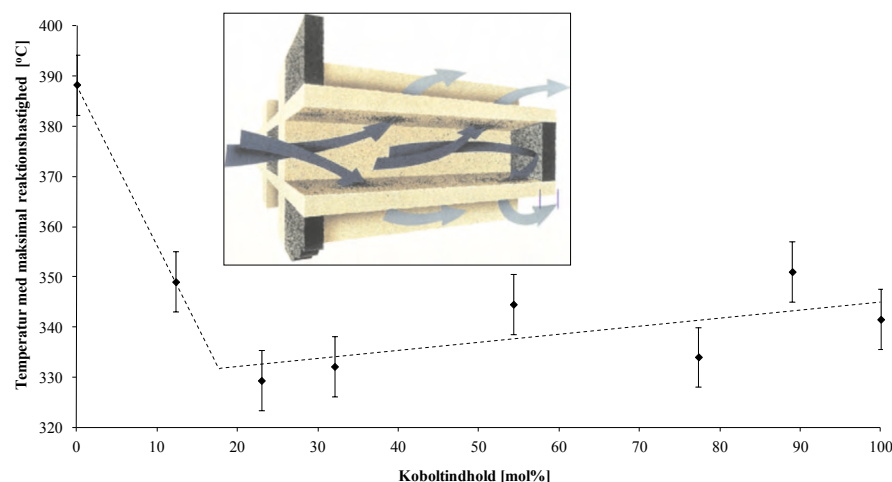
Figur 4. Diffus reflektans UV-vis-spektrum af CoMo/A₂O₃-SiO₂ med forskellige forhold mellem Si og Al. De tre absorptionsbånd ved 548, 583 og 630 nm er de forventede spin-tilladte overgange for tetraædrisk Co²⁺ (d⁷) for CoAl₂O₄. Mængden af denne uønskede fase reduceres ved tilsætning af SiO₂.

mængder silicium til udgangsoopløsningen, dannes en amorf blanding af silicium- og aluminiumoxid, hvorved dette undgås (figur 4). Vha. transmissions elektronmikroskopi ses det, at FSP-produktet er nanopartikler (figur 5).

I dieselmotors fanges sod i udstødningsgassen vha. et partikel-filter, og det er fra tid til anden nødvendigt, at filteret regene-



Figur 5. Transmissions elektronmikroskopi billede af CoMo-oxid på SiO₂+Al₂O₃ bærer med 16 wt.% Mo og Co/Mo = 1/3 og Si/Al = 5/95.



Figur 6. Den temperatur, hvor sodoxidationshastigheden topper, som funktion af koboltindholdet i kobolt-cerium-blandingsoxider. I sodoxidation stiger aktiviteten i takt med, at temperaturen øges, men da soden samtidigt forbruges, er der en temperatur, hvor reaktionshastigheden topper. Desto lavere denne temperatur er, desto højere er katalysatorens aktivitet (uden katalysator er temperaturen 668°C). Betingelser: Sod/katalysator knust sammen, atmosfære: 10 vol% O₂, 90 vol% N₂. Den indsatte figur illustrerer princippet i et sodfilter. Den sodbærende gasstrøm kommer ind i en kanal, der er lukket i den anden ende og tvinges derfor gennem den porøse filtervæg. Derved afsættes partiklerne på overfladen af kanalvæggen. Den indsatte figur er med tilladelse fra [17]

reses ved forbrænding af soden [17-19]. Det er fordelagtigt, hvis filteret indeholder en katalysator, der fremmer sodoxidationen, idet oxidationen derved kan foregå ved en betydeligt lavere temperatur. Vi har benyttet FSP i vores arbejde med at udvikle forbedrede katalysatorer til sodoxidationen. Ceriumoxid fremstillet med FSP viser sig at være en god katalysator til sodforbrænding, og ved tilsætning af små mængder kobolt til ceriumoxid kan den katalytiske aktivitet forbedres yderligere. For at teste de fremstillede katalysators aktivitet har vi foretaget termogravimetrisk forsøg med blandinger af sod og katalysator. I forsøgene opvarmes prøven ved 10 K/min i en N₂/O₂-blanding. Figur 6 viser den temperatur, hvor sodoxidationshastigheden topper som funktion af koboltindholdet i kobolt-cerium blandingsoxider. Desto lavere denne temperatur er, desto højere er katalysatorens aktivitet. Da det er en enkelttrins fremstillingsmetode, muliggør FSP en hurtig syntese af en række blandingsoxider til en sådan undersøgelse af katalysatorsammensætningens betydning.

Dette er eksempler på, hvordan nanopartikler med de ønskede egenskaber hurtigt kan designes med FSP.

Direkte deponering af FSP-produktet i keramiske filtre eller mikroreaktorer er emner, der også forskes i, da det eliminerer yderligere fremstillingstrin [20,21]. På DTU-Kemiteknik anvendes denne metode med henblik på fremstilling af katalytisk aktive sodfiltre til dieselmotorer. Da det forventes, at de FSP-fremstillede nanopartikler af katalytisk aktivt materiale deponeres på de samme steder i filteret som sodpartikler, kan det give en effektiv sodoxidation, da en tæt kontakt mellem katalysator og sod er essentiel for den katalytiske forbrænding. Ulempen er, at katalysatorpartiklerne primært deponeres ved poreindgangene (ligesom sodpartikler), og hvis der dannes et tykt lag, er den mekaniske styrke lav, hvilket kan medføre, at flager af katalysatormaterialet kan falde af.

Konklusion

Syntese af nanopartikler i gasfase med FSP giver mulighed for design af partikler med ønsket størrelse, sammensætning og krystallinsk struktur. Disse nanopartikler har mange potentielle anvendelser, bl.a. som heterogene katalysatorer pga. højt overfladeareal, høj termisk stabilitet og hurtig fremstilling af multikomponentmaterialer. På DTU Kemiteknik er katalysatorer til selektiv oxidation, svovlfjernelse fra diesel og sodoxidation blevet fremstillet med succes vha. FSP.

Tak

Vi takker Det Strategiske Forskningsråd (bevilling nr. 2106-08-0039) og DanScatt for støtte. MH takker DTU-Kemiteknik for et PhD stipendium. Stor tak til Jakob B. Wagner og Thomas W. Hansen fra DTU-CEN for hjælp med TEM og Stefan Mangold fra ANKA synkrotronen i Karlsruhe for hjælp med Røntgen absorptions spektroskopi.

E-mail-adresse

Anker D. Jensen: aj@kt.dtu.dk

Referencer

1. L. Mädler, H.K. Kammler, R. Mueller, S.E. Pratsinis, J. Aerosol Sci. 33 (2002) 369-389.
2. R. Strobel, S.E. Pratsinis, J. Mater. Chem. 17 (2007) 4743-4756.
3. R. Strobel, A. Baiker, S.E. Pratsinis, Adv. Powder Technol. 17 (2006) 457-480.
4. S. Hannemann, J.-D. Grunwaldt, P. Lienemann, D. Günther, F. Krumeich, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Appl. Catal., A. 316 (2007) 226-239.
5. A. Camenzind, R. Strobel, F. Krumeich, S.E. Pratsinis, Adv. Powder Technol. 18 (2007) 5-22.
6. J.A. Kemmler, S. Pokhrel, J. Birkenstock, M. Schowalter, A. Rosenauer, N. Bârsan, U. Weimar, L. Mädler, Sens. Actuators, B. 161 (2012) 740-747.
7. F.O. Ernst, H.K. Kammler, A. Roessler, S.E. Pratsinis, W.J. Stark, J. Ufheil, P. Novák, Mater. Chem. Phys. 101 (2007) 372-378.
8. S.B. Bubenhofer, C.M. Schumacher, F.M. Koehler, N.A. Luechinger, R.N. Grass, W.J. Stark, J. Phys. Chem. C (2012).
9. M. Vollenweider, T.J. Brunner, S. Knecht, R.N. Grass, M. Zehnder, T. Imfeld, W.J. Stark, Acta Biomater. 3 (2007) 936-943.
10. D.J. Babu, A.J. Darbandi, J. Suffner, S.S. Bhattacharya, H. Hahn, Trans. Indian Inst. Met. 64 (2011) 181-184.
11. K. Wegner, B. Schimmoeller, B. Thiebaut, C. Fernandez, T.N. Rao, KONA. 29 (2011) 251-265.
12. M. Høj, A.D. Jensen, J.-D. Grunwaldt, Appl. Catal., A. Accepted (2012).
13. M. Høj, T. Kessler, A.D. Jensen, J.-D. Grunwaldt, Manuscript in preparation (2012).
14. M. Høj, K. Linde, T.K. Hansen, M. Brorson, A.D. Jensen, J.-D. Grunwaldt, Appl. Catal., A. 397 (2011) 201-208.
15. M.D. Argyle, K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 208 (2002) 139-149.
16. K. Chen, S. Xie, A.T. Bell, E. Iglesia, J. Catal. 198 (2001) 232-242.
17. M.V. Twigg, Appl. Catal., B. 70 (2007) 2-15.
18. J.P.A. Neef, M. Makkee, J.A. Moulijn, Fuel Process. Technol. 47 (1996) 1-69.
19. B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, Catal. Rev. Sci. Eng. 43 (2001) 489-564.
20. S. Thybo, S. Jensen, J. Johansen, T. Johannessen, O. Hansen, U.J. Quaade, J. Catal. 223 (2004) 271-277.
21. B. Schimmoeller, H. Schulz, S.E. Pratsinis, A. Bareiss, A. Reitzmann, B. Kraushaar-Czarnetzki, J. Catal. 243 (2006) 82-92.