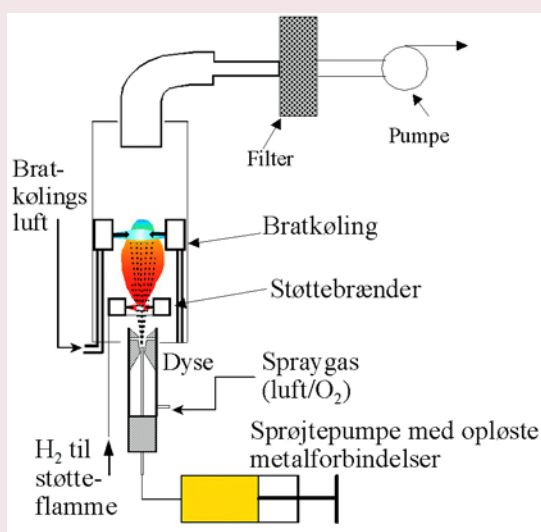


Konstruktiv aerosolteknologi

- syntese og anvendelse af nanostrukturerede materialer på aerosolform

Af Tue Johannessen, Majid Mosleh, Johnny Johansen, Morten Boberg Larsen og Hans Livbjerg, Institut for Kemiteknik, Aerosollaboratoriet/Interdisciplinært Forskningscenter for Katalyse (ICAT), DTU

»Aerosol« er ofte et ord, som sammenknyttes med forurening og skadelige emissioner fra industri- og transportsektoren. Ved Institut for Kemiteknik er Aerosollaboratoriet da også involve-



Figur 1. Skitse af opstilling til produktion af nanopartikler ved FlammeSpray-Pyrolyse (FSP). En opløsning af metalforbindelser fødes til en sprayflamme, hvor dråberne afbrændes og danner metaloxidpartikler, som efterfølgende opsamles på filter. Gassen kan efter kort opholdstid i flammen bratkøles med kold luft.

ret i omfattende eksperimentelle og teoretiske forskningsprojekter, som sigter mod en tilbundsående forståelse af aerosoldynamikkens indflydelse på størrelsesfordeling, kemisk sammensætning og morfologi af den aerosolfase, som udledes med røggassen fra bl.a. kraftværker. Forståelsen af partikeldannelsen har medført en parallelt kørende forskningsaktivitet, som er fokuseret på det, man kan kalde konstruktiv aerosolteknologi, hvor nanopartikler med varierende morfologi og kemisk sammensætning produceres i høj-temperatur aerosolprocesser. Her opsummeres flere lovende produkt- og procesrelaterede perspektiver.

Flammeprocesser, aerosoler og nanoteknologi

Aerosollaboratoriet har siden sidst i 90'erne været engageret i flammesyntese af nanopartikler. Teknologien bag dette er i princippet simpel og har været anvendt i en årrække i industrien til produktion af f.eks. carbon black, fumed silica og titandioxid-pigmenter [1]. Ved produktion af metaloxider føder man en eller flere metalforbindelse på gas- eller dråbeform til en flamme med iltoverskud. Metalforbindelserne dekomponerer og omdannes til metaloxidmolekyler. Det resulterer i en ekstrem overmætning i gasfasen, da de dannede oxidforbindelser typisk har et meget lavt damptryk selv ved de høje temperaturer i flammen. Ved de ekstreme overmætnings-

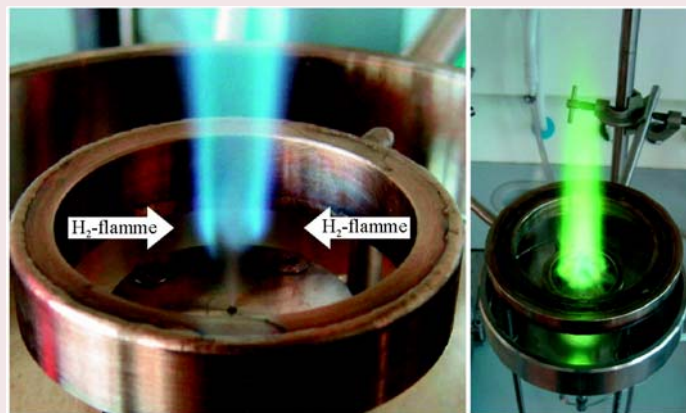
grader som opnås under fremstillingen af f.eks. aluminiumoxid (Al₂O₃) eller titandioxid (TiO₂), er selv de molekulære »oxidkim« stabile partikler, og den homogene nukleering af partikler sker derfor øjeblikkeligt ved den kemiske omdannelse til oxid. Hastigheden for den efterfølgende partikelvækst er således udelukkende begrænset af kollisionshastigheden.

Når to eller flere partikler støder sammen, vil det dannede aggregat pga. overfladekræfterne forsøge at minimere den eksterne overflade ved at sintre sammen til en ny sfærisk partikel eller en kompakt krystalform. Denne sintringsproces er stærkt temperaturaktiveret. Vi har derfor udviklet en bratkølingsproces, som kan kontrollere sintringsgraden ved indblæsning af køleluft efter en given opholdstid ved høj temperatur [2]. Produktet kan herefter opsamles på et filter eller anvendes på aerosolform. Anvendelsesmulighederne for den partikelholdige gas, aerosolen, præsenteres i de følgende afsnit.

Flammetyper

Partikelsyntesen kan gennemføres i forskellige flammetyper:

1. *Forblandet flamme*: Brændsel (typisk CH₄ eller H₂), luft (evt. beriget med ilt) og fordampede/sublimerede metalforbindelser blandes sammen og fødes til en forblandet flammefront [3].
2. *Diffusionsflamme*: Reaktanter tilledes i mellemrum mellem koncentriske rør med tilledning af metalforbindelserne i bæregassen i det inderste rør [4,5].
3. *Forblandet flamme med precursorjet*: En jet af bæregas med fordampede/sublimerede metalforbindelser fødes som fri jet til en forblandet flammefront (CH₄/luft) [2].
4. *Sprayflammer*.



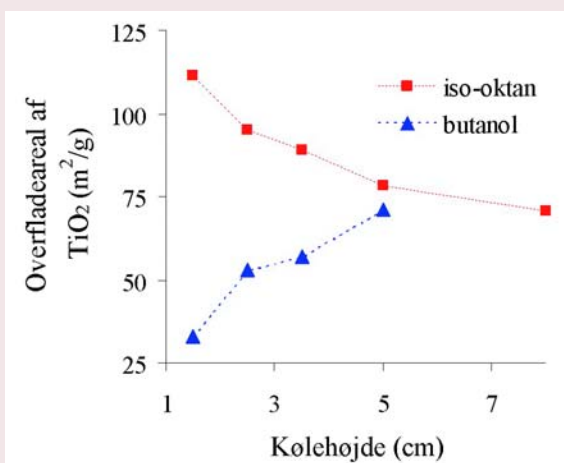
Figur 2. Venstre: Fotografi af sprayflamme under afbrænding af ren acetone. Brintflammerne sikrer en antænding af aerosoljet'en. Højre: Foto af sprayflamme under produktion af CuO-nanopartikler. Den kobberholdige flamme bliver grøn ved temperaturer over ca. 1000°C.

Et konkret eksempel på kontinuert flammesyntese er fremstillingen af zinkaluminat. Zink- og aluminium-acetylacetonat sublimeres i nitrogenstrømme, som blandes med brint og luft og afbrændes i en flamme med efterfølgende partikeldannelse, bratkøling og opsamling af produktet på filter.

Ved flammetyper 1-3 er man begrænset af »kravet« om at have stabile metalforbindelser, der kan sublimeres eller fordampes og føres til flammen uden at de dekomponerer eller reagerer inden flammезonen. Det kræver desuden »mætterenheder«, som for at kunne kontrollere sammensætningen ved syntese af multikomponent-materialer skal styres præcist mht. temperatur. Et eksempel på en mætterenhed er en opvarmet bobleflaske. Ved tilledning af metalforbindelserne via sublimation eller fordampning afhænger produktionshastigheden desuden af damptrykket, hvilket nemt kan være en begrænsende faktor i et laboratorieforsøg.

FlammeSprayPyrolyse

Af førnævnte grunde arbejdes der nu også med FlammeSprayPyrolyse (FSP). Ved FSP tilledes metalforbindelser opløst i et brændbart opløsningsmiddel, f.eks. Ti-isopropoxid opløst i 1-butanol, til en spraydyse, hvor opløsningen forstøves til en aerosol, som antændes via støtteflammer og brænder op under frigivelse af metalforbindelserne til gasfasen. Nanopartiklerne



Figur 3. Specifikt overfladeareal af TiO_2 produceret ved FSP via Ti-isopropoxid opløst i enten 1-butanol eller iso-oktan. Ved forsøgene er placeringen af bratkølingsringen (højden over støttebrænderen) varieret.

kan efterfølgende dannes ved samme mekanismer som tidligere nævnt. I dette tilfælde er aerosoldynamik væsentlig både for føde- og produktstrømmen.

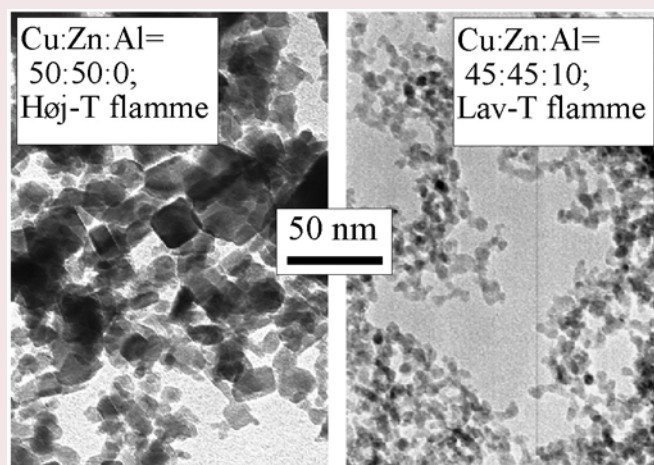
En skitse af en FSP-opstilling er vist i figur 1. Processen er mere fleksibel end de traditionelle flammeopstillinger (1-3), da der kan produceres nye materialer ved blot at lave en opløsning med anden sammensætning. Produktionshastigheden styres nemt ved justering af sprøjtes doseringshastighed.

Figur 2 viser fotografier af sprayflammen under drift. Til venstre ses et nærbillede af forstøvning og afbrænding af ren acetone. Brintflammerne fra støttebrænderingen kan ikke ses, men er angivet med pile. Billedet til højre viser en sprayflamme, hvor der produceres CuO -nanopartikler via Cu-acetylacetonat opløst i acetylacetone. Kobber udsender grønt lys ved temperaturer over ca. 1000°C . På billedet er bratkølingsringen ikke aktiv.

Valget af opløsningsmiddel ved flammesprayprocessen har vist sig at have stor indflydelse på produktets morfologi. Figur 3 viser målinger af det specifikke overfladeareal fra to forsøgs-

serier. Effekten af bratkølingshøjden er undersøgt ved produktionen af TiO_2 -nanopartikler fra opløsninger af Ti-isopropoxid opløst i hhv. 1-butanol og iso-oktan. Generelt vil man forvente, at jo længere nede man bratkøler, jo højere specifikt overfladeareal vil produktet få (dvs. at der opnås aggregater med mindre primærpartikler). Det er dog ikke tilfældet med 1-butanol som opløsningsmiddel, hvor arealet falder ned mod $25 \text{ m}^2/\text{g}$ ved lav bratkølingshøjde. Iso-oktan udviser derimod den modsatte (og forventede) tendens: Lav opholdstid ved høj temperatur giver det højeste specifikke overfladeareal af produktet og dermed de mindste partikler.

Forskellen på de to opløsningsmidler kan forklares ved, at tokomponent dråber kan lave mikroeksplosioner [6,7]. Under fordampningen af dråben opkoncentreres den mindst flygtige komponent, Ti-isopropoxid, ved overfladen. Derfor stiger temperaturen på dråbeoverfladen op mod kogepunktet for den mindst flygtige komponent, der kan ligge væsentlig over opløsningsmidlets kogepunkt. Hvis varmen transporteres hurtigere ind i dråben, end opløsningsmidlet kan diffundere ud mod overfladen, kan dråbens indre blive overophedet med stødkogning til følge. Pga. stødkogningen kan dråben slås i stykker, hvorved frigivelsen af metalforbindelser pga. det forøgede overflade- til volumenforhold sker hurtigere. Tendensen til overophedningen øges, når forholdet mellem

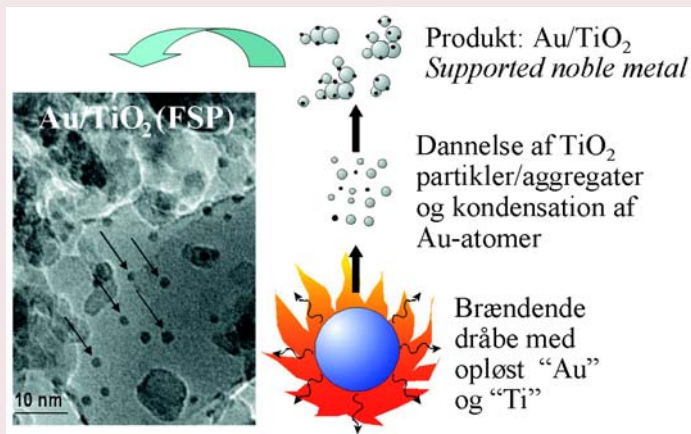


Figur 4. Eksempel på den mulige variation af partikelsammensætning og -morfologi ved syntese af kompositmaterialer i forblandet flamme. Tilsætning af aluminium til flammen og en lavere adiabatisk flammetemperatur giver langt højere specifikt areal af produktet (til højre) – dvs. mindre primærpartikler.

termisk diffusivitet og massediffusivitet (Lewis-tallet) øges. For iso-oktan kan Lewis-tallet estimeres til ca. 66, mens det for 1-butanol er ca. 16. Forløbet for 1-butanol i figur 3 kan derfor forklares ved, at dråberne pga. mindre grad af stødkogning ikke afbrændes så hurtigt som iso-oktan. Bratkøling i lav højde medfører derfor en »slukning« af dråbeafbrændingen. Hvis flammen bratkøles for tidligt vil dråberne i højere grad fordampe langsomt og efterlade en kerne af Ti-isopropoxid, som dekomponerer til en »klump« med lavt overfladeareal, analogt med det man ville opnå med traditionel spraypyrolyse eller spraytørring.

Anvendelser af aerosolteknologien

I de senere år har vi fået stor erfaring med de forskellige flammetyper og hvilke driftsområder, der giver de ønskede produkttegenskaber. Det har gjort os i stand til at udforske nye områder for (konstruktiv) anvendelse af flammebaseret aerosolteknologi.

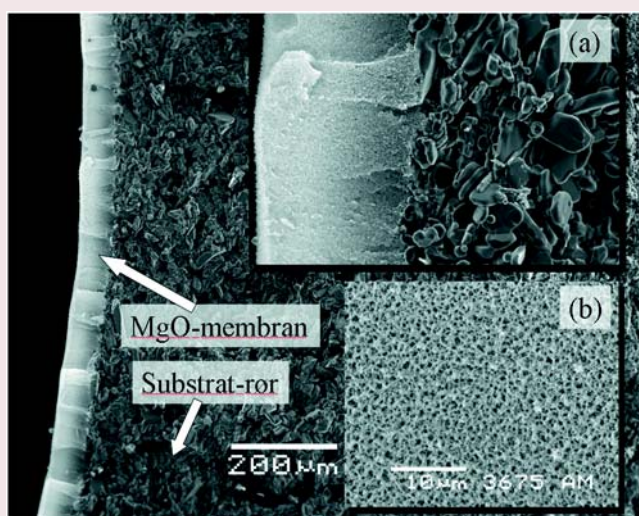


Figur 5. Fremstilling af såkaldte »supported noble metals« er muligt i en FSP-proces. Her skitseres mekanismen ved dannelsen af guldnanopartikler på TiO_2 -support fra en opløsning indeholdende Au- og Ti-forbindelser. Til venstre ses et TEM-billede af de 2-3 nm guldpartikler, som er spredt ud på aggregater af TiO_2 .

Anvendelse I: Kompositmaterialer

Fremstilling af kompositmaterialer med højt overfladeareal er attraktiv ved flammesyntese. Eksempelvis er der produceret følgende spinel-faser: ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 og CuAl_2O_4 . Specielt har fremstillingen af zinkaluminat (ZnAl_2O_4) været grundigt studeret [3], og det høje areal af spinelproduktet ($\sim 150\text{m}^2/\text{g}$), som opnås, skyldes i overvejende grad processens »simultane« aspekt. Ved samtidig tilføjning af aluminium- og zinkforbindelserne til en flamme dannes metaloxiderne, og da aluminium- og zinkforbindelserne er opblandet på molekylært niveau, vil metaloxiderne, som hurtigt støder sammen, danne den stabile spinelfase i de individuelle nanopartikler.

Ved traditionel vådkemisk syntese dannes den stabile spinelfase først under calcineringen af et udfældet blandingshydroxid. Pga. den lange opvarmningstid under en calcinering er der et stort fald i det specifikke overfladeareal. I flammen er opholdstiden kun få millisekunder, og spinelfasen fastholdes ved højt overfladeareal via bratkølingen.



Figur 6. SEM-billede af MgO -membran produceret ved direkte filtrering af en aerosolfase af MgO -nanopartikler produceret i en flamme. Substratrørets porer reduceres til et top lag med knudsens separation. Forstørrelsen (a) viser, hvor ringe grad nanopartiklerne under fremstillingen af toplaget trænger ind i porestrukturen på substratrøret, og (b) viser et billede af laget set fra oven.

Driften af flammen er dermed et effektivt værktøj til styring af morfologien. Figur 4 viser TEM-billeder af to forskellige produkter dannet i samme flammeopstilling [8]. Til venstre ses CuO/ZnO -partikler fra en ikke-bratkølet høj-temperatur flamme. Tilsvarende ses til højre et produkt af $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ produceret i en bratkølet lavtemperatur flamme.

Anvendelse II: Heterogene katalysatorer

Processen kan også anvendes til produktion og undersøgelse af »normale« heterogene katalysatorer, som ofte er overgangsmetaller dispergeret på et bæremateriale af metaloxid. Vi har tidligere fremstillet Pt/TiO_2 i en flamme af type 3 [9], og for nylig har vi arbejdet med FSP-processen til fremstilling af guld-nanopartikler på TiO_2 (Au/TiO_2), som kan bruges ved lavtemperatur selektiv oxidation af CO i brintrige gasblandinger (oprensning af fødegassen til PEM-brændsels-celler).

Figur 5 viser skematisk, hvordan *supported noble metals* kan dannes ved FSP, hvor en opløsning med guld- og titaniumforbindelse forstøves og afbrændes. Til venstre ses et TEM-billede af produktet. Man kan tydelig se individuelle 2-3 nm guldparkler, som hviler på større aggregater (ca. $120\text{m}^2/\text{g}$) af TiO_2 .

Anvendelse III: Membranfremstilling og katalytiske membranreaktorer

De luftbårne partikler kan anvendes direkte fra flammen til dannelsen af membranlag [10]. Ved at lede produktgassen fra flammen igennem et porøst substratrør, hvor man opretholder vakuum på ydersiden, dannes der, analogt med filtrering, en tynd filterkage. Den deponerede filterkage fungerer i dette tilfælde som et membranlag. Vi har arbejdet med fremstilling af membranlag af både Al_2O_3 , MgO og MgAl_2O_4 . På figur 6 ses SEM-billeder af en porøs MgO -membran dannet ved filtrering af en aerosolfase af MgO -nanopartikler gennem et porøst substratrør af alumina. De to indsatte billeder, (a) og (b), viser et nærbillede af laget samt et billede af oversiden af det homogene lag.

Det meget attraktive ved denne fremstillingsmetode er, at man kan deponere direkte oven på et groft substratrør. Porestørrelsen reduceres i et syntesetrip på ca. en time til et tyndt top lag, som udviser gasseparation via ren knudsendiffusion. Fluidkræfterne på partiklerne i gasfasen er meget ringe i forhold til kolloide opløsninger, og derfor ses tilsvarende en meget ringe indtrængning af partikler i substratporesystemet, selvom der ikke laves gradvis deponering af mindre og mindre partikler i flere trin.

Kombineres dannelsen af membranlag med syntese af heterogene katalysatorer, får man direkte de såkaldte katalytiske membranreaktorer. Det arbejdes der med i et konkret projekt omkring partiel oxidation af methan.

Anvendelse IV: Catalyzed hardware

Partikler fra en varm gas afsættes nemt på en kold overflade ved såkaldte termoforetiske kræfter. Det udnyttes ved belægning af overflader med katalysatormateriale fra flammen på aerosolform. Benævnelsen *Catalyzed hardware* dækker over procesudstyr, der direkte fungerer som katalysator, f.eks. varmevekslerer belagt med katalysator på den ene side. Vi har arbejdet med at belægge overflader med forskellige typer af materialer. Vedhæftningen afhænger af flere faktorer herunder muligheden for dannelse af kemiske bindinger i kontaktpunkter mellem overflade og partikelfase samt af den rå overflades struktur (ruhed). I et konkret projekt i samarbejde mellem Institut for Kemiteknik, Institut for Fysik (via ICAT-centret) og MIC-centret arbejdes med denne metode til deponering af katalysatorer i mikroreaktorer.

Metodens anvendelsesmuligheder

Udviklingen af aerosolteknologien som redskab til materiale- og procesudvikling har resulteret i et antal nye anvendelsesområder, hvor aerosoldynamikken forenes med traditionel *chemical engineering* og materialeteknologi. Den usædvanlige fremstillingsmetode er attraktiv for områder, hvor produktets egenskaber i form af struktur eller det, at det forefindes på aerosolform, er en fordel frem for traditionelle fremstillingsmetoder. Produktet fremstilles i et trin, hvor yderligere efterbehandling ved eksempelvis kalcinerung er unødvendig. Produktegenskaberne kan styres via sammensætning og via driftsbetingelserne såsom adiabatisk flammetemperatur, opholdstid i flammen (bratkøling) og iltoverskud (reduktionspotentiale) i gassen.

E-mail-adresse:

Tue Johannessen: tj@kt.dtu.dk

Referencer:

1. Pratsinis, S.E., *Prog. Energy Combust Sci.*, **24**, 197, 1998
2. Jens Peter Hansen, Joakim R. Jensen, Hans Livbjerg og Tue Johannessen: Synthesis of ZnO particles in a quench-cooled flame reactor, *AIChE Journal*, **47** (11), 2413-2418, 2001
3. Joakim R. Jensen, Tue Johannessen, Stig Wedel og Hans Livbjerg: Preparation of ZnO-Al₂O₃ Particles in a Premixed Flame, *Journal of Nanoparticle Research*, **2** (4), 363-373, 2000
4. Tue Johannessen, Sotiris E. Pratsinis og Hans Livbjerg: Computational Fluid-Particle Dynamics for the Flame Synthesis of Alumina Particles, *Chemical Engineering Science*, **55** (1), 177-191, 2000
5. Tue Johannessen, Sotiris E. Pratsinis og Hans Livbjerg: Computational Analysis of Coagulation and Coalescence in the Flame Synthesis of Titania, *Powder Technology*, **118** (3), 242-250, 2001
6. Lasheras J.C., Fernandez-pello A.C., Dryer F.L., Experimental

Observations on the Disruptive Behaviour of Free Droplets of Multicomponent Fuels. *Combustion Science and Technology*, **22**, 195-209, 1980

7. Morten B. Larsen, *Syntese af nanopartikler ved flamme-spray-pyrolyse - analyseret ved anvendelse af computational fluid dynamics (CFD)*, Eksamensprojekt ved Institut for Kemiteknik, DTU, 2003
8. Joakim R. Jensen, Tue Johannessen, Stig Wedel og Hans Livbjerg: A study of Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol catalysts prepared by flame combustion synthesis, *Journal of Catalysis*, in press, 2003
9. Tue Johannessen og Sotiris Koutsopoulos: One-step flame synthesis of an active Pt/TiO₂ catalyst for SO₂ oxidation - A possible alternative to traditional methods for parallel screening, *Journal of Catalysis*, **205** (2), 404-408, 2002
10. Sune K. Andersen, Tue Johannessen, Majid Mosleh, Stig Wedel, Jane Tranto og Hans Livbjerg: The Formation of Porous Membranes by Filtration of Aerosol Nano-particles, *Journal of Nanoparticle Research*, **4** (5), 405-416, 2002

Nyt om... kul og kviksølv

Kul indeholder kviksølv. Kulfyrede kraftværker udsender følgelig det farlige stof kviksølv. I Asien regnes med emission af 860 t kviksølv pr. år på denne måde. Kraftværker i USA udsender i alt 105 t kviksølv pr. år.

Alt i alt regnes med en global emission på 2200 t pr. år.

United Nations Environment Program (UNEP) er bekymret, efter at disse tal er kommet frem. Hvad gør vi?

Bos

2003: Coal-fired plants emit most mercury. *Chemical & Engineering News*. 10. februar: 20



Automation
Dosing
Analyse
Niveau
Flow



Mød os på TECH-MESSEN
(Stand L 9210) 29. sept. til 2. okt.
i Herning Messe Center

Eneforhandling
af LMI pumper



Mere information
tlf. 59 43 64 69



Østerled 28
4300 Holbæk
Mail: peo-tech@peo-tech.dk

Tlf. + 45 59 43 64 69
Fax + 45 59 43 65 69
www.peo-tech.dk