

①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 25 193 A1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 01 B 33/14**

⑳1 Aktenzeichen: 198 25 193.9  
⑳2 Anmeldetag: 5. 6. 98  
⑳3 Offenlegungstag: 9. 12. 99

⑦1 Anmelder:  
TOPAS GmbH Technologieorientierte Partikel-,  
Analysen- und Sensortechnik, 01279 Dresden, DE;  
Forschungszentrum Rossendorf e.V., 01474 Schön-  
feld-Weißig, DE

⑦2 Erfinder:  
Rettig, Dieter, Dr., 01474 Schönfeld-Weißig, DE;  
Merker, Peter, Dr., 01326 Dresden, DE; Nitsche,  
Heino, Prof. Dr., 01189 Dresden, DE; Rudolph,  
Andreas, Dr., 01277 Dresden, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gern. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Kieselsäureaerosolen

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Einrichtung zur Erzeugung von Kieselsäureaerosolen mit einer Partikelgröße im Nanometerbereich, vorzugsweise zur Erzeugung von Prüfaerosolen und zur Beschichtung. Erfindungsgemäß wird eine Siliciumdioxid enthaltende Oberfläche mit Wasser leicht befeuchtet und die befeuchtete Oberfläche mit ultraviolettem Licht im Wellenlängenbereich zwischen 150 und 230 nm bestrahlt. Es wurde gefunden, daß dabei aus der Oberfläche Partikel im Nanometerbereich emittiert werden. Die Kollektive der Primärpartikel, die bei hohem Gasfluß gebildet werden, haben modale Durchmesser von 3 bis 12 nm in enger Verteilung. Bei geringem Gasfluß treten Agglomerate mit modalen Durchmessern bis zu 80 nm auf. Partikelgröße und Partikelanzahlkonzentration können durch die Wahl des Feuchtegehalts des Trägergases systematisch beeinflusst werden. Je höher der Feuchtegehalt des Trägergases ist, um so größer sind Aerosolkonzentration und Partikeldurchmesser.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Einrichtung zur Erzeugung von Kiesel säureaerosolen mit einer Partikelgröße im Nanometerbereich zum Testen von Meßgeräten für atmosphärische und industrielle Aerosole, zur Prüfung der Wirkung von Filtern, zum Transport adsorbierter Schadstoffe und zur Herstellung von Wirkstoffen mit kiesel-säurehaltigen Materialien, zur Untersuchung dieser Prozesse sowie zur Erforschung des Verhaltens von Nanometraerosolen mit enger Partikelverteilung und mit katalytischer Wirkung sowie zur Beschichtung, z.B. von Sensoren.

Es gibt eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von hochdispersen (hochaktiven feinteiligen) Kiesel säure- oder Siliciumdioxid-Pulvern, bei denen zunächst durch Verdampfung von Siliciumdioxid oder durch chemische Reaktion flüchtiger Siliciumverbindungen Aerosole hergestellt werden. Aus diesen Aerosolen werden durch Koagulation und Abscheidung die feinteiligen Pulver gewonnen.

Die Verdampfung gelingt z.B. in der Knallgasflamme, im Plasmabrenner, im Laserstrahl bei hoher Bestrahlungsstärke, im Lichtbogen oder im elektrischen Ofen, wobei intermediär oder beabsichtigt auch eine Reaktion des Siliciumdioxids zu flüchtigem Siliciummonoxid oder zum verdampfenden Silicium stattfinden kann (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A23, VCH 1993).

Die Umwandlung von flüchtigen Siliciumverbindungen in hochdisperse Kiesel säurepulver (sogenannte pyrogene Kiesel säure) wird seit vielen Jahren im technischen Maßstab mit dem Verfahren der Flammenhydrolyse (Verbrennung) betrieben (Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, 15. Band, München-Berlin 1964). Dabei werden gasförmige oder verdampfbare Verbindungen, wie Silane, Halogensilane, Alkylchlorosilane, Alkylsilane, Siloxane und Silanole (DE 29 09 815, DE 43 22 804, DE 30 28 364) mit verbrennbaren Gasen, wie Wasserstoff, Methan, Propan, Kohlenmonoxid, unter Zusammenführen mit Luft bzw. Sauerstoff umgesetzt. Zur weitestgehenden Befreiung der Aerosolpartikel von störenden Reaktionsprodukten (Halogene, Halogenwasserstoffe) sowie von nicht völlig verbrannten Substanzen werden während der Verbrennung oder nachgeschaltet im heißen Zustand Methan (DE 31 01 720) oder Wasserdampf (DE 29 04 199) zugesetzt oder das Aerosol wird durch einen Wasserwäscher geleitet (DE 33 38 888).

Alle genannten Verfahren zur Herstellung hochdisperser Kiesel säureaerosole sind selbst nach Modifizierung für ein Verfahren oder eine Einrichtung zur Erzeugung von Prüfaerosolen nicht geeignet. Wesentliche Hindernisse sind dabei die Erfordernisse der hohen Temperatur, die immer auch Verunreinigungsprobleme mit sich bringt, die Notwendigkeit teurer Apparaturen, die Zufuhr und notwendige Abtrennung und Ableitung der Brenngase. Der entscheidende Nachteil ist die Zufuhr des siliciumhaltigen Ausgangsmaterials in besonderer Geometrie (sich abnutzende Elektroden) oder Zusammensetzung. Die verdampfenden Siliciumverbindungen sind thermisch instabil, sie entzünden sich spontan an der Luft, explodieren oder hydrolysieren.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Einrichtung zur Herstellung von Kiesel säureaerosolen mit reinen und elektrisch ungeladenen Partikeln im Nanometerbereich anzugeben.

Erfindungsgemäß wird eine Siliciumdioxid enthaltende Oberfläche mit Wasser leicht befeuchtet und die befeuchtete Oberfläche mit ultravioletem Licht im Wellenlängenbereich zwischen 150 und 230 nm bestrahlt.

Es wurde gefunden, daß dabei aus der Oberfläche Partikel im Nanometerbereich emittiert werden, die mit einem Gasstrom gesammelt und als Aerosol verwendet werden können.

nen.

Die Kollektive der sphärischen Primärpartikel aus amorpher Kiesel säure, die bei hohem Gasfluß gebildet werden, haben modale Durchmesser von 3 bis 12 nm in enger Verteilung. Bei geringem Gasfluß treten Agglomerate mit modalen Durchmessern bis zu 80 nm auf.

Vorzugsweise wird Quarzglas mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Dabei können direkt das Quarzglas der Bestrahlungsquelle oder zusätzliche Scheiben bzw. Röhren aus Quarzglas bzw. einem anderen Siliciumdioxid enthaltenden Material, wie z. B. aus gesintertem Quarz, aus einer mineralischen Kiesel säuremodifikation oder Silicaten, verwendet werden.

Zur Vergrößerung der Ausbeute können gleichzeitig mehrere etwa parallel zueinander liegende Materialschichten bestrahlt werden oder/und das Material kann eine rauhe bzw. wellige Oberfläche haben oder porös, schwamm- bzw. gitterförmig sein oder Pulverform aufweisen.

Vorzugsweise wird ein mit Wasser befeuchtetes Trägergas verwendet und damit die Materialoberfläche be- bzw. umspült, wobei die rel. Feuchte des Trägergases unter 100% liegt.

Partikelgröße und Partikelanzahlkonzentration können durch die Wahl von Gasfluß und Feuchtegehalt des Trägergases systematisch beeinflusst werden. Je höher der Feuchtegehalt des Trägergases ist, um so größer sind Aerosolkonzentration und Partikeldurchmesser.

Durch die selektive Wirkung der Strahlung erwärmt sich die bestrahlte Siliciumdioxidoberfläche von Raumtemperatur nur um einige Grad. Verunreinigende Nebenwirkungen mit anderen Gefäß und Rohrmaterialien werden so vermieden. Die durch Kondensation gebildeten Aerosolpartikel sind elektrisch ungeladen, da sie bei der angewendeten Bestrahlungsenergie bei Vermeidung von Ionisationsprozessen aus Bruchstücken und Radikalen gebildet werden. Damit werden auch elektrostatische Abscheidungseffekte des Aerosols in Röhren und an Gefäßwänden aus nichtleitendem Material vermieden.

Die gleichmäßige flächenhafte Abtragung des Materials beträgt etwa 1 ng/cm<sup>2</sup>/h bei einer Bestrahlungsstärke von 0,1 bis 1 mW/cm<sup>2</sup>. Damit ist eine konstante Arbeitsweise des Generators über einen längeren Zeitraum gesichert.

Die Anforderungen an ein Prüfaerosol werden erfüllt.

Vorzugsweise sollte Stickstoff als Trägergas verwendet und entsprechende Abdichtungen vorgesehen werden. Dadurch kann vermieden werden, daß das Aerosol Ozon enthält, das eventuell in der Einrichtung durch die UV-Bestrahlung von Luft erzeugt wird. Diese Gefahr ist allerdings angesichts geringer Bestrahlungsstärken normalerweise sehr gering.

Das Aerosol kann für Beschichtungen verwendet werden. In den nachstehenden Ausführungsbeispielen wird die Erfindung näher erläutert. In den Zeichnungen zeigen

**Fig. 1** eine erste erfindungsgemäße Einrichtung zur Herstellung eines Kiesel säureaerosols,

**Fig. 2** eine weitere erfindungsgemäße Einrichtung und

**Fig. 3** die Partikelproduktionsrate in Abhängigkeit von der Feuchte des Trägergases.

In **Fig. 1** wird Stickstoff als Trägergas über einen Filter **1** einmal direkt über ein Ventil **2** und einmal über ein Ventil **3** in einem Parallelzweig durch den Gasraum eines thermostatisierten Wasserverdunstners **4** geleitet. Beide Zweige werden zusammengeführt. Mit der Regelung des Trägergasvolumenstroms vor dem Filter **1** und in den beiden Zweigen können die Größe des Trägergasvolumenstroms und sein Feuchtegehalt unabhängig voneinander eingestellt werden. Mit der Thermostatisierung wird eine Temperatur unter Raumtemperatur eingestellt, so daß Übersättigungen oder Tau-

punktunterschreitungen, und damit Tröpfchenbildungen, ausgeschlossen sind.

Das befeuchtete Trägergas wird über einen weiteren Filter **5** durch eine Quarzröhre **6** geleitet. Die Röhre **6** befindet sich zusammen mit einer Quecksilberniederdruckdampfampe **8** in einem Gehäuse **9** aus Aluminium.

Die Quecksilberniederdruckdampfampe **8** strahlt UV-Licht ab, darunter mit einer Wellenlänge von 185 nm. Es könnten auch andere UV-Strahler, die UV-Licht im Wellenlängenbereich von 150 bis 230 nm erzeugen, eingesetzt werden, z. B. eine Xenon- oder eine Deuteriumlampe oder ein Excimer.

Das Aluminium reflektiert die Strahlung mehrfach. Das in dem mit Luft gefüllten Gehäuse **9** insbesondere zwischen Strahler **8** und Röhre **9** eventuell entstehende Ozon kann weder in das Aerosol gelangen, noch nach außen dringen.

In der zweiten Ausführung gemäß **Fig. 2** werden Stickstoff zusammen mit einem kleinen Prozentsatz Wasserstoff und getrennt davon Sauerstoff über die Ventile **2** und **3** einem Katalysator **7** zugeführt. Im Katalysator **7** werden Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser umgesetzt. Der Stickstoff wird befeuchtet. Der Anteil des Wasserstoffs liegt unter 5%, damit jegliche Knallgasgefahr ausgeschlossen wird.

Das befeuchtete Trägergas wird über einen Filter **5** in den Bestrahlungsraum **9**, einem Aluminiumgehäuse, geleitet.

In dem Bestrahlungsraum ist eine Quecksilberniederdruckdampfampe **8** angeordnet. Sie hat einen Quarzglas Kolben **10**, d. h., sie emittiert selbst Kieselsäurepartikel. Weitere siliciumdioxidhaltige Materialien wären nicht erforderlich. Man erhält eine sehr einfache Ausführung. Selbstverständlich könnte das befeuchtete Trägergas auch analog zu der Ausführung nach **Fig. 1** erzeugt werden.

Zur Produktion eines größeren Aerosolstroms sind im Behälter **9** etwa parallel zur UV-Lampe **8** weitere Siliciumdioxid enthaltende Materialschichten **11**, **12** und **13** angeordnet, wobei deren Halterungen in dem Behälter **9** nicht dargestellt sind. Die Schicht **12** ist kompakt, aber mit rauher bzw. weniger und damit vergrößerter Oberfläche. Die gitterförmig dargestellte Schicht **13** ist porös, schwammartig oder netzförmig. Die Schicht **12** wird beidseitig vom Trägergas umspült. Die Schicht **13** wird von ihm durchspült.

Beide Einrichtungen können kontinuierlich oder im Stoßbetrieb arbeiten. Im zweiten Fall werden die Materialschichten zunächst nur befeuchtet. Erst danach wird das UV-Licht zugeschaltet. Es entsteht kurzzeitig ein besonders hoher Partikelstrom.

In einer weiteren nicht dargestellten Variante sind mehrere Quecksilberdampfampen **8** vorgesehen. Dadurch wird bei konstantem Trägergasstrom die Aerosolkonzentration weiter erhöht. Außerdem ist sie durch getrennte Zuschaltung der Strahler **8** stufenweise einstellbar.

**Fig. 3** zeigt die Partikelproduktionsrate (Anzahl  $n$  der emittierten Partikel pro Sekunde) in den verschiedenen Größenklassen der Partikel (Durchmesser  $D/nm$ , logarithmisch aufgetragen) bei drei Feuchtegraden des Trägergases (% rel. Feuchte). Verwendet wurde eine Anordnung nach **Fig. 1** mit einem Gasfluß von 20 l/h, einem Quarzglasrohr **6** von 20 cm Länge und 3 cm Durchmesser, einer Arbeitstemperatur von 25 °C und einer Quecksilberniederdruckdampfampe **8** mit 10 W Leistung.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kieselsäureaerosolen unter Verwendung eines Trägergases, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberfläche eines Siliciumdioxid enthaltenden Materials leicht mit Wasser befeuchtet und die befeuchtete Oberfläche mit ultraviolettem

Licht im Wellenlängenbereich zwischen 150 und 230 nm bestrahlt wird sowie die emittierten Partikel vom Trägergas aufgenommen werden

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Oberfläche vor der Bestrahlung befeuchtet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Trägergas mit dem Wasser befeuchtet wird und mit dem befeuchteten Trägergas die Oberfläche während der Bestrahlung be- bzw. umspült wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Feuchtegehalt des Trägergases eingestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Material Quarzglas verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Material gesinterter Quarz verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Material eine mineralische Kieselsäuremodifikation verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Material ein Silicat in kompakter oder in Pulverform verwendet wird.

9. Einrichtung zur Herstellung eines Kieselsäureaerosols mit Zuführung eines Trägergases, gekennzeichnet dadurch, daß wenigstens ein Siliciumdioxid enthaltendes Material (**6**, **10**, **12** oder/und **13**) in einem Bestrahlungsraum (**9**) bzw. an dessen Wand angeordnet, auf oder/und durch das Material (**6**, **10**, **11**, **12** oder/und **13**) UV-Strahlung (**8**) mit einer Wellenlänge von 150 und 230 nm gerichtet, und der Bestrahlungsraum (**9**) bzw. das Material (**6**) von dem Trägergas durchspült und vor dem Bestrahlungsraum (**9**) eine Einrichtung zur Befeuchtung des Trägergases mit Wasser vorgesehen ist.

10. Einrichtung nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Trägergas über ein Ventil (**2**) einen Zweig einer Parallelschaltung und über ein weiteres Ventil (**3**) den zweiten Zweig der Parallelschaltung und in diesem einen thermostatisierten Wasserverdunster **4** durchströmt und beide Zweige am Ende der Parallelschaltung zusammengeführt und an das zu durchströmende Element (**9** bzw. **6**) angeschlossen sind.

11. Einrichtung nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Trägergas, Wasserstoff und Sauerstoff, einzeln oder/und gemischt, über Ventile (**2**, **3**) an einen Katalysator (**7**) zur Oxydation des Wasserstoffs angeschlossen sind und der Ausgang des Katalysators (**7**) mit dem zu durchströmenden Element (**9** bzw. **6**) verbunden ist.

12. Einrichtung nach den Ansprüchen 8 oder 9, gekennzeichnet dadurch, daß vor oder/und hinter den Gaszuführungen wenigstens ein Filter (**1** oder/und **5**) angeordnet ist.

13. Einrichtung nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Siliciumdioxid enthaltende Material die Form eines Rohres (**6**) hat, das vom Trägergas durchspült ist.

14. Einrichtung nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, daß in dem Bestrahlungsraum mehrere zueinander derbeabstandete Materialschichten (**10**, **11**, **12** oder/und **13**) angeordnet sind.

15. Einrichtung nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Siliciumdioxid enthaltende Material (**12**) eine rauhe bzw. wellige Oberfläche aufweist.

16. Einrichtung nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Siliciumdioxid enthaltende Material (**13**) eine vom Trägergas durchströmbare poröse,

schwammartige oder/und netzförmige Struktur aufweist.

17. Einrichtung nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, daß der Bestrahlungsraum (9) mit einem das UV-Licht reflektierenden Material, z.B. einer Aluminiumfolie, ausgekleidet ist bzw. aus diesem Material besteht. 5

18. Einrichtung nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, daß dem Bestrahlungsraum (9) mehrere getrennt einschaltbare Strahlungsquellen (8) zugeordnet sind. 10

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

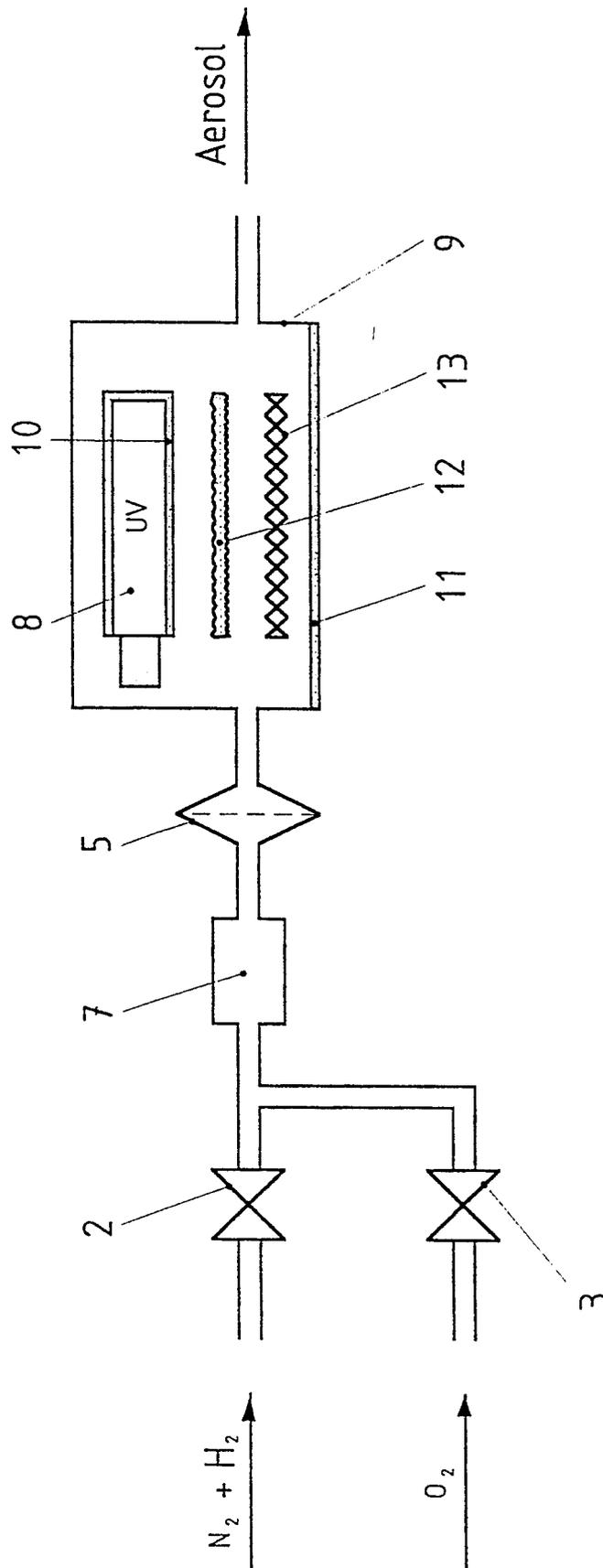


Fig.2

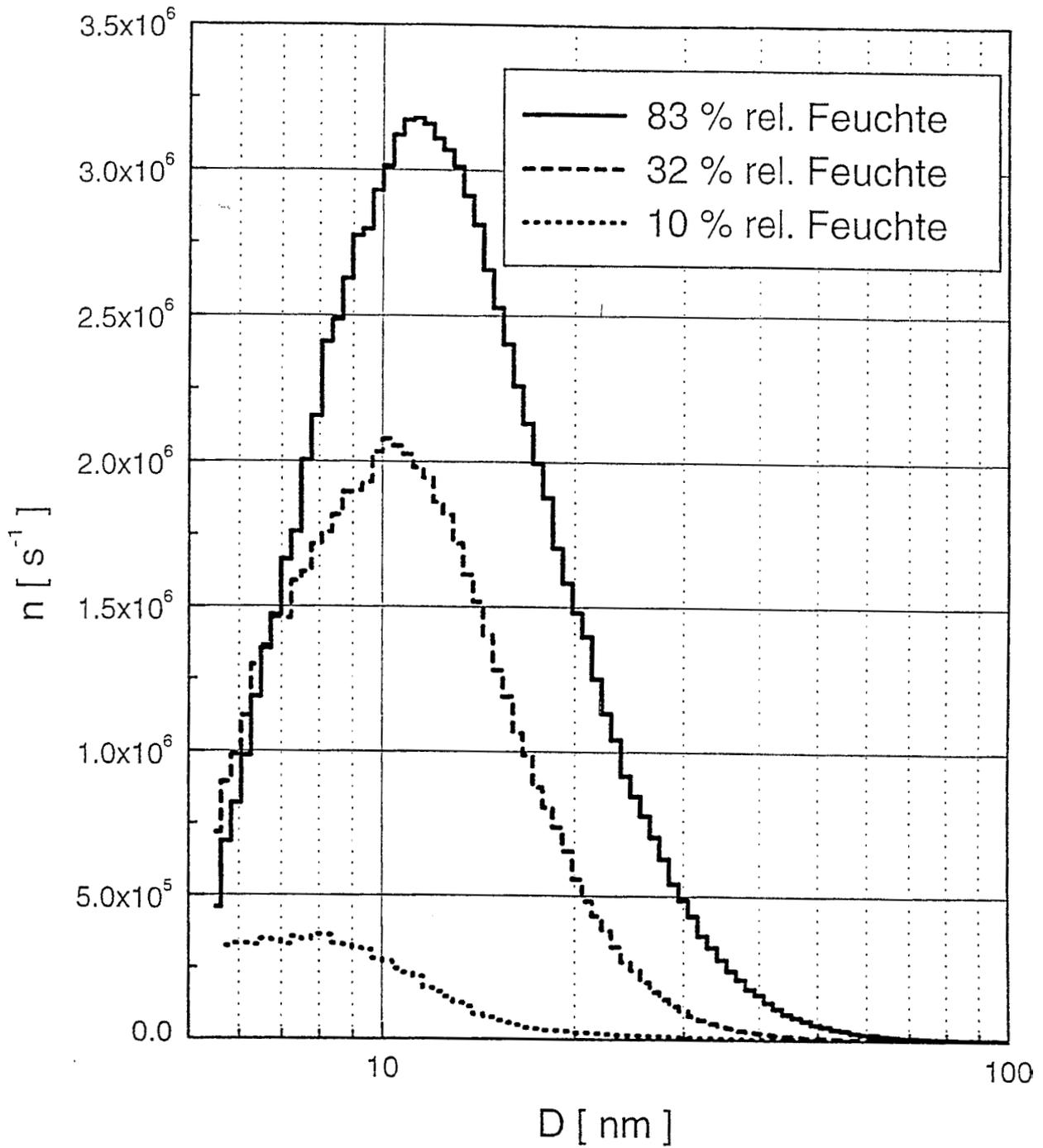


Fig. 3

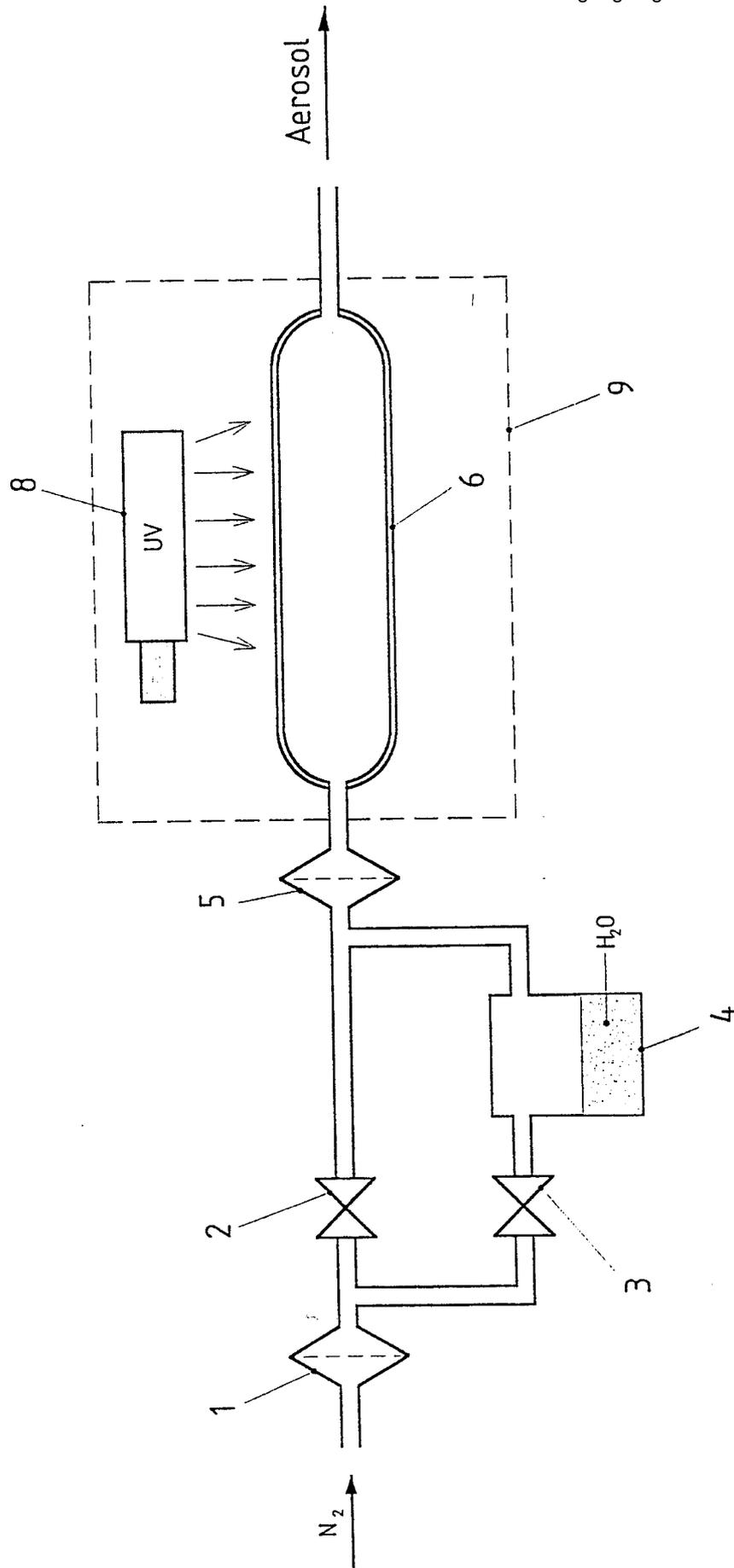


Fig.1