

Metody generowania nanoobjektów o stabilnych stężeniach – przegląd piśmiennictwa¹

Methods of generating nano-objects with stable concentration – literature review

mgr inż. BEATA KACZOROWSKA
e-mail: bekac@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Instytut Naukowo-Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Słowa kluczowe: nanoobjekty, generator aerozolu, neutralizator aerozolu, piec rurowy, wysokotemperaturowy piec.

Keywords: nano-objects, aerosol generator, aerosol neutralizer, tube furnace, high-temperature furnace.

Streszczenie

Nanotechnologia jest nowoczesną dziedziną nauki, łączącą dotychczasowe osiągnięcia także innych nauk: chemii, mechaniki, biologii, fizyki oraz informatyki. Nanoobjekty, w związku z bardzo małymi wymiarami, w dosyć łatwy sposób pokonują barierę ustrojową człowieka i niestety, szybko przenikają do organizmu, osiadając przede wszystkim w płucach.

W artykule dokonano przeglądu piśmiennictwa w zakresie metod generowania nanoobjektów o stabilnych stężeniach do potrzeb walidacji przyrządów pomiarowych, wykorzystywanych do badania w czasie rzeczywistym parametrów nanoobjektów. Omówiono w artykule metody generowania nanoobjektów z zastosowaniem technik nukleacji oraz wyładowania iskrowego.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników III etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2014-2016 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Wiedza na temat generowania takich cząstek może być wykorzystywana przy prognozowaniu narażenia na nanoobiekty w miejscu pracy, jak

również przy projektowaniu procesów technologicznych w taki sposób, aby ograniczyć zagrożenia związane z uwalnianiem się nanoobjektów.

Summary

Nanotechnology is a modern, wide field of science, which combines the achievements of chemistry, engineering, biology, physics and computer science. Unfortunately, nanoparticles, because of their small sizes in a relatively way overcame the barrier of the human systematic compartment and rapidly penetrate the body and settle mainly in lungs.

This paper presents a literature review on methods of generating nano-objects with stable concentrations used for the validation of measuring

devices for testing parameters of nano-objects in real-time. Methods of generating nano-objects using the techniques of nucleation and spark discharge were analyzed during the literature review.

Knowledge of how to generate such particles can be used in predicting exposure to nano-objects in a workplace as well as in designing technological processes in such a way to reduce the risks connected with releasing nanoparticles.

WPROWADZENIE

Wraz z rosnącą liczbą przedsiębiorstw stosujących i wytwarzających nanomateriały, zwiększa się także liczba pracowników narażonych na nanoobiekty. Nanotechnologia wykorzystuje fakt, iż wiele materiałów ma inne właściwości w nanoskali, a inne w mikroskali. Wiąże się to głównie z dużym stosunkiem powierzchni do objętości takiego nanoobjektu. Niestety, oprócz swoich wielu praktycznych zastosowań, nanoobiekty mogą być także szkodliwe dla zdrowia człowieka.

W celu wdrażania dobrych praktyk, ważne jest więc ustanowienie takich standardów związanych z nanomateriałami, aby można było chronić zdrowie pracowników narażonych na nanomateriały i zapewnić im bezpieczeństwo podczas pracy.

Obecnie, w celu określenia narażenia na pyły, wykorzystuje się metodę filtracyjno-wagową, w której jest określane stężenie masowe frakcji wdychalnej i frakcji respirabilnej zawieszonych w powietrzu środowiska pracy. Na podstawie tych pomiarów otrzymuje się stężenie masowe cząstek w miligramach pyłu

na metr sześcienny. W przypadku narażenia na nanoobiekty, metoda ta nie odzwierciedla jednak w pełni wielkości narażenia, ponieważ nanoobiekty stanowią bardzo małą frakcję w całkowitej masie pyłu.

Do oceny narażenia na nanoobiekty metodami preferowanymi są metody określania parametrów cząstek w czasie rzeczywistym, niemniej jednak w przypadku znacznych stężeń emitowanych cząstek jest również wskazane stosowanie metody filtracyjno-wagowej. W związku z tym, iż podczas oceny narażenia ważne jest określenie parametrów nanoobjektów w czasie rzeczywistym, istnieje konieczność walidowania przyrządów pomiarowych stosowanych w badaniach.

Prace związane z generowaniem nanoobjektów o stałych stężeniach są podejmowane na świecie od niedawna, dlatego niewiele jest w dostępnym piśmiennictwie publikacji dotyczących walidacji przyrządów pomiarowych do badania w czasie rzeczywistym parametrów nanoobjektów.

METODY GENEROWANIA NANOOBJEKTÓW

W artykule dokonano przeglądu piśmiennictwa w zakresie metod generowania nanoobjektów o stabilnych stężeniach, do potrzeb wykorzystywanych w walidacji przyrządów pomiarowych służących do badania w czasie rzeczywistym parametrów nanoobjektów. Podczas przeglądu piśmiennictwa omówiono metody generowania nanoobjektów z zastosowaniem technik nukleacji oraz wyładowania iskrowego.

Generowanie nanoobjektów przez jednorodną nukleację, koagulację i spiekanie

Ku i *Maynard* zbudowali stanowisko do generowania nanoobjektów srebra o stabilnych stężeniach i o średnicach cząstek $15 \div 200$ nm, stosowane jako aerozol testowy do oceny odpowiedzi przyrządu do pomiaru parametrów cząstek, przy różnych morfologiach cząstek o różnych wymiarach (*Ku, Maynard 2006*).

Metoda ta jest dobrze znanym sposobem generowania cząstek przez jednorodną nukleację (zarodkowanie), a następnie aglomerację i spiekanie (*Schmidt-Ott 1988; Shimada i in. 1994; Seto i in. 1997; Weber, Friedlander 1997; Ku, Maynard 2005*).

Cząstki srebra (Ag) były generowane za pomocą dwóch szeregowo ustawionych pieców rurowych – Lindberg/Blue, laboratoryjny piec rurowy STF55433C wykorzystywany do generowania (maks. temperatura $1\ 500$ °C) oraz piec Blue TF55035A wykorzystywany do spiekania (maks. temperatura $1\ 100$ °C). Ogrzewana długość obu pieców wynosiła 30 cm. Czas przebywania w piecu do spiekania wynosił 5,5 s w różnych temperaturach – od temperatury pokojowej 20 °C, aż do temperatury 900 °C. Układ był zdolny do wytwarzania cząstek srebra kulistych bądź zaglomerowanych o kształcie podobnym do fraktalnego.

Szybkość generowania masy cząstek oszacowano na poziomie $5,8 \cdot 10^{-8}$ g/s, a stężenie

początkowe srebra w fazie gazowej dostępne do wytwarzania cząstek na poziomie $3,2$ mg/m³. Zarówno morfologię cząstek, jak również ich rozkład wymiarów w różnych temperaturach spiekania ($20 \div 900$ °C) scharakteryzowano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM (*transmission electron microscope*), a także systemu SMPS (*scanning mobility particle sizer*). Według obserwacji TEM, wszystkie cząstki o średnicy ruchliwości do 80 nm ulegały znacznemu połączeniu z cząstkami pierwotnymi spowodowanemu przez spiekanie w temperaturze 300 °C. Cząstki 40 i 50 nm miały po spiekanii w temperaturze 300 °C niemal kulistą morfologię. W temperaturze spiekania $500 \div 600$ °C otrzymano cząstki o średnicy ruchliwości odpowiednio 80 i 100 nm. Cząstki te uległy całkowitej koalescencji (kilka cząstek, łącząc się ze sobą, tworzy pojedynczą cząstkę). Analiza TEM wykazała, że zjawisko to było spowodowane przez spiekanie, a następnie częściową i pełną koalescencją od aglomeratów o kształcie podobnym do fraktalnego do aglomeratów kulistych. Ważnym spostrzeżeniem podczas stosowania tej metody, było to, iż aglomeraty srebra wygenerowane przez odparowanie i skroplenie, stawały się zwartymi cząstkami w znacznie niższej temperaturze spiekania niż temperatura spiekania takich tlenków metali lub półmetali, jak krzemionka czy tlenek tytanu (*Schmidt-Ott 1988; Shimada i in. 1994; Weber, Friedlander 1997*). Fakt, iż w tej metodzie, w wyższej temperaturze spiekania cząstki tworzą aglomeraty, nie jest zjawiskiem korzystnym przy ocenie narażenia na nanoobjekty, ponieważ celem omawianego zadania jest prowadzenie badań nad pojedynczymi nanoobjektami o stabilnych stężeniach, a nie ich aglomeratami, gdyż może to mieć wpływ na otrzymywane wyniki.

Zalety omawianej w artykule metody to:

- generowanie cząstek charakteryzujących się stabilnym stężeniem

- stabilność termiczna nanoobjektów, dzięki generowaniu w wysokiej temperaturze.
- Wady omawianej w artykule metody to:
 - generowanie tylko jednego rodzaju nanoobjektów
 - możliwość pobierania tylko jednej próbki
 - określenie parametrów nanoobjektów tylko przy użyciu dwóch urządzeń pomiarowych
 - nanoobjekty srebra ulegały aglomeracji (nie ma możliwości badania pojedynczej cząstki).

Generowanie nanoobjektów przy użyciu generatora wyładowania iskrowego i podwójnego rozcieńczania

Generator nanoobjektów, który bazuje na zasadzie wyładowania elektrycznego (PALAS GFG-1000), został zastosowany do wytworzenia nanoobjektów o stabilnych, powtarzalnych stężeniach (*Bau* i in. 2010). Zaproponowana metoda eksperymentalna została zaprojektowana do pomiaru frakcji cząstek neutralnych generowanych przez generator PALAS GFG-1000 z: grafitowymi, aluminiowymi i miedzianymi elektrodami.

W skład stanowiska badawczego wchodzi generator PALAS GFG-1000 pracujący na częstotliwości zapłonowej do 300 Hz, który jest zasilany argonem o ciśnieniu 1,5 bar. Na wyjściu z generatora aerozol jest rozcieńczany 100-krotnie, podczas dwóch etapów rozcieńczania i wykorzystania przefiltrowanego, wolnego od cząstek powietrza, pochodzącego z jednostki oczyszczania powietrza (TSI model 3074B). Konfiguracja ta została zastosowana w celu zmniejszenia zjawiska koagulacji oraz uzyskania stężenia aerozolu poniżej 10^5 cząstek/cm², które jest graniczną wartością dla kondensacyjnego miernika cząstek CNC (TSI model 3025).

Jedną z właściwości nanoobjektów, która

w dostępnym piśmiennictwie nie była nigdy wcześniej oceniana, jest ładunek elektryczny generowanych nanoobjektów. Frakcja obojętnych elektrycznie cząstek była mierzona spektrofotometrem SMEC (*spectromètre de mobilité électrique circulaire*) w różnych warunkach roboczych (różne: materiały, elektrody, strumienie objętości powietrza, częstotliwości wyładowania iskrowego). Cząstki były wykrywane za pomocą licznika cząstek TSI, model 3025 oraz elektrometru TSI, model 3068A. Do pomiarów wykorzystano także system SMPS, którym badano rozkład wymiarowy cząstek aerozolu, w celu potwierdzenia stabilności stężenia.

Generowano trzy rodzaje nanoobjektów, w zależności od zastosowanego materiału elektrody:

- węgiel (czysty grafit)
- miedź (99,45%, zanieczyszczenia: 0,5% Al i 0,004% Si)
- aluminium (93,11%, zanieczyszczenia: 4,76% Cu, 0,66% Fe, 0,6% Mn, 0,55% Si i 0,32% Mg).

Materiał stanowiący elektrodę wpływał na wymiary nanoobjektów, które były uzależnione od różnic w stratach energii wewnątrz elektrody, w szczególności cieplnej oraz elektrycznej przewodności materiałów. Uzyskano mniejsze wymiary cząstek aerozolu przy mniejszym ich stężeniu liczbowym dla elektrody Cu i Al, w przeciwieństwie do elektrod grafitowych.

W przypadku aerozolu grafitowego przypuszczano, że cząstki były aglomeratami cząstek pojedynczych. Stwierdzono, że dla aerozoli o średniej średnicy ruchliwości (CMMD, *count median mobility diameter*) poniżej 10 nm, frakcja neutralnych cząstek była bliska 100%. Aerozole te były otrzymywane z aluminiowych oraz miedzianych elektrod. Dla elektrod węglowych średnia średnica ruchliwości wahała się w zakresie 20 ÷ 50 nm, a odpowiadająca im frakcja neutralnych cząstek zmniejszała się w zakresie 90 ÷ 55%.

Zaproponowana metoda generowania nano-

objektów o stabilnych stężeniach okazała się odpowiednia do różnych zastosowań, m.in. przy neutralizacji aerozolu w stanowiskach do badań inhalacyjnych.

Przedstawiona metoda umożliwia:

- generowanie różnych rodzajów i o różnych wymiarach nanoobjektów przez zastosowanie różnych materiałów elektrod
- generowanie cząstek o stabilnym stężeniu
- zmniejszenie zjawiska koagulacji
- określenie ładunku elektrycznego generowanych cząstek, a dokładniej frakcji neutralnych cząstek.

Do wad przedstawionej metody można zaliczyć:

- możliwość pobierania tylko jednej próbki
- małą liczbę stosowanych jednocześnie przyrządów do pomiaru parametrów nanoobjektów
- w przypadku aerozolu grafitowego przypuszczano, że cząstki były aglomeratami cząstek pojedynczych.

Generowanie nanoobjektów metalu za pomocą małej, ceramicznej nagrzewnicy z lokalnym obszarem grzewczym

Jung i in. zbudowali stanowisko do generowania nanoobjektów metali o stabilnych stężeniach (nie zmieniających się w czasie) przez parowanie/ kondensację przy użyciu małej, ceramicznej nagrzewnicy z lokalnym obszarem grzewczym (*Jung* i in. 2006). Zaproponowana metoda generowania nanoobjektów o stabilnych stężeniach jest odpowiednia do różnych zastosowań, m.in. jest stosowana jako generator nanoobjektów do długotrwałych doświadczeń do badania toksyczności przez inhalację, a także jako urządzenie do kalibracji aparatu do badania parametrów nanoobjektów.

Metody generowania nanoobjektów można sklasyfikować na dwa sposoby w zależności od fazy środowiska podczas generowania obiektów (fazy ciekłej lub fazy gazowej). Sposób

dotyczący środowiska w fazie ciekłej jest niekorzystny, ponieważ obiekty mogą być zanieczyszczone cząstkami pochodzącymi z samego roztworu, gdyż czystość produktu zależy od stopnia czystości prekursorów.

Generowanie prowadzone w fazie gazowej ma swoje zalety – nanoobjekty osiągają dużą czystość i stabilność termiczną, ponieważ są generowane w wysokiej temperaturze (*Kodas, Hampden-Smith* 1999). Nanoobjekty w fazie gazowej można wytworzyć albo w procesie chemicznym, albo w fizycznym. W procesach fizycznych generowanie zachodzi przez parowanie/kondensację przy zastosowaniu, np. pieca rurowego pracującego pod ciśnieniem atmosferycznym. Materiał źródła znajdujący się centralnie w piecu jest odparowywany do gazu nośnego. Nanoobjekty takich różnych materiałów, jak np.: Ag, Au, PbS czy fuleren, były wielokrotnie wygenerowane przy użyciu metody odparowania/ kondensacji (*Gurav* i in. 1994; *Kruis* i in. 2000; *Magnusson* i in.1999; *Scheibel, Porstendorfer* 1983; *Schmidt-Ott* 1988; *Shimada* i in. 1994).

Zastosowanie tego typu generatora aerozolu ma jednak kilka wad.

Przede wszystkim, generator ten wymaga dużej przestrzeni do konfiguracji systemu oraz dużego zużycia energii potrzebnej do podwyższenia temperatury otoczenia wokół materiału źródła, a także znacznie dłuższego czasu do osiągnięcia stabilności termicznej. W związku z tym, trudno jest zastosować to podejście do takich innych dziedzin, jak badania dotyczące przedostawania się nanoobjektów do układu oddechowego człowieka czy też generowanie nieaglomerujących się obiektów. W przypadku generowania nanoobjektów pod kątem badania ich toksyczności inhalacyjnej, ważne jest, aby były to nanoobjekty o stabilnych stężeniach przez cały okres trwania doświadczenia. *Jung* i in. postanowili dlatego się zająć generowaniem nanoobjektów metalu przy użyciu niewielkiej, ceramicznej nagrzewnicy (*Jung* i in. 2006). Układ doświadczalny,

który został zbudowany, miał za zadanie spełniać dwie podstawowe funkcje: wytwarzać nanoobiekty metalu przez generowanie aerozolu oraz pobierać próbki i mierzyć parametry nanoobjektów. Ceramiczna nagrzewnica podłączona do źródła zasilania prądu zmiennego (AC) mieściła się wewnątrz rurowej obudowy wykonanej z kwarcu. Nagrzewnica miała wymiary: 50 x 5 x 1,5 mm, natomiast kwarcowa obudowa miała 34 mm średnicy i 100 mm długości. Nagrzewnica miała lokalny obszar grzewczy, w którym materiał źródła (metal) mógł zostać odparowany. Nagrzewnica osiągała temperaturę 1500 °C w około 10 s, przy miejscowym obszarze grzewczym o powierzchni 5 x 10 mm. Wybrano do badań srebro (Ag) jako materiał źródła.

Rozkład temperatury oraz czas potrzebny do osiągnięcia maksymalnej temperatury nagrzewnicy były zmierzone termometrem na podczerwień (TH31014MR, NEC San-ei Instruments). Przepływ suchego, przefiltrowanego powietrza (gazu nośnego) wewnątrz generatora powodował tworzenie się nanoobjektów przez procesy nukleacji i wzrostu. Strumień objętości gazu był utrzymywany na poziomie 4,0 dm³/min (laminarny reżim przepływu) za pomocą masowego regulatora przepływu (MFC, Mykrolis, FC-280S). Rozcieńczacz aerozolu (Diluter, HCT) został użyty, aby zapobiec koagulacji między syntetyzowanymi cząstkami wychodzącymi z generatora. Współczynnik rozcieńczenia wynosił 1 : 10 we wszystkich doświadczeniach. Rozkład wymiarów na wyjściu z generatora nanoobjektów obliczono na podstawie stosunku rozcieńczenia.

Rozkład wymiarów syntetyzowanych cząstek w różnych temperaturach powierzchni grzewczej (900 < T < 1500 °C) może być mierzony bezpośrednio za pomocą analizatora ruchliwości elektrycznej (DMA, TSI model 3085) oraz ultrakondensacyjnego licznika cząstek (UCPC, TSI model 3776). Stanowisko było wyposażone także w neutralizator ²¹⁰Po, odpowiadający do nanoobjektów. Szybkość przepływu

powietrza przechodzącego przez neutralizator wynosiła 0,3 dm³/min. Rozkład wymiarów cząstek otrzymanego produktu (nanoobjekty srebra) zmierzono za pomocą systemu SMPS dla różnych temperatur powierzchni grzewczej (900 < T < 1500 °C). W celu szczegółowej analizy takich właściwości, jak morfologia czy krystaliczność, próbki nanoobjektów były badane transmisyjnym mikroskopem elektronowym (TEM, G2 F3 S-Twin przy 300 KeV, Technai), a także przy użyciu dyfrakcji promieni X (XRD, Bede plc D3 system). Z obrazów TEM i analizy XRD wynikało, że nanoobjekty srebra były kuliste i nie aglomerowały. Otrzymano nanoobjekty srebra, lecz nie tlenki srebra, a czyste srebro, pomimo faktu, że powietrze było użyte jako gaz nośny.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że średnia geometryczna średnica i całkowite stężenie nanoobjektów rosną wraz z temperaturą powierzchni. Generowane obiekty charakteryzowały się stabilnym stężeniem, ze względu na fakt, iż temperatura powierzchni grzewczej w czasie się nie zmieniała. Dodatkowo, ze względu na występowanie lokalnego obszaru grzewczego oraz krótkiego czasu przebywania gazu nośnego w nagrzewnicy, generator aerozolu chłodził się w szybszym tempie niż w przypadku pieca rurowego.

Do zalet przedstawionej metody można zaliczyć:

- zmniejszenie zajmowanej powierzchni do konfiguracji systemu (w stosunku do metody wykorzystującej piec rurowy)
- mniejsze zużycie energii potrzebnej do podwyższenia temperatury materiału wokół materiału źródła (w stosunku do metody wykorzystującej piec rurowy)
- krótszy czas do osiągnięcia stabilności termicznej (w stosunku do metody wykorzystującej piec rurowy)
- stabilne stężenie generowanych obiektów
- dużą czystość produktu, dzięki fazie gazowej środowiska podczas generowania

- nanoobjektów
- stabilność termiczną nanoobjektów przez generowanie w wysokiej temperaturze
- generowanie obiektów się nieaglomerujących
- stanowisko spełnia dwie podstawowe funkcje: generuje nanoobjekty metalu (srebra) przez generowanie aerozolu oraz umożliwia pobieranie próbek i pomiar nanoobjektów
- możliwość generowania nanoobjektów o różnych parametrach (stężenie, średnica), dzięki zmianom temperatury nagrzewnicy.

Do wad przedstawionej metody można zaliczyć brak:

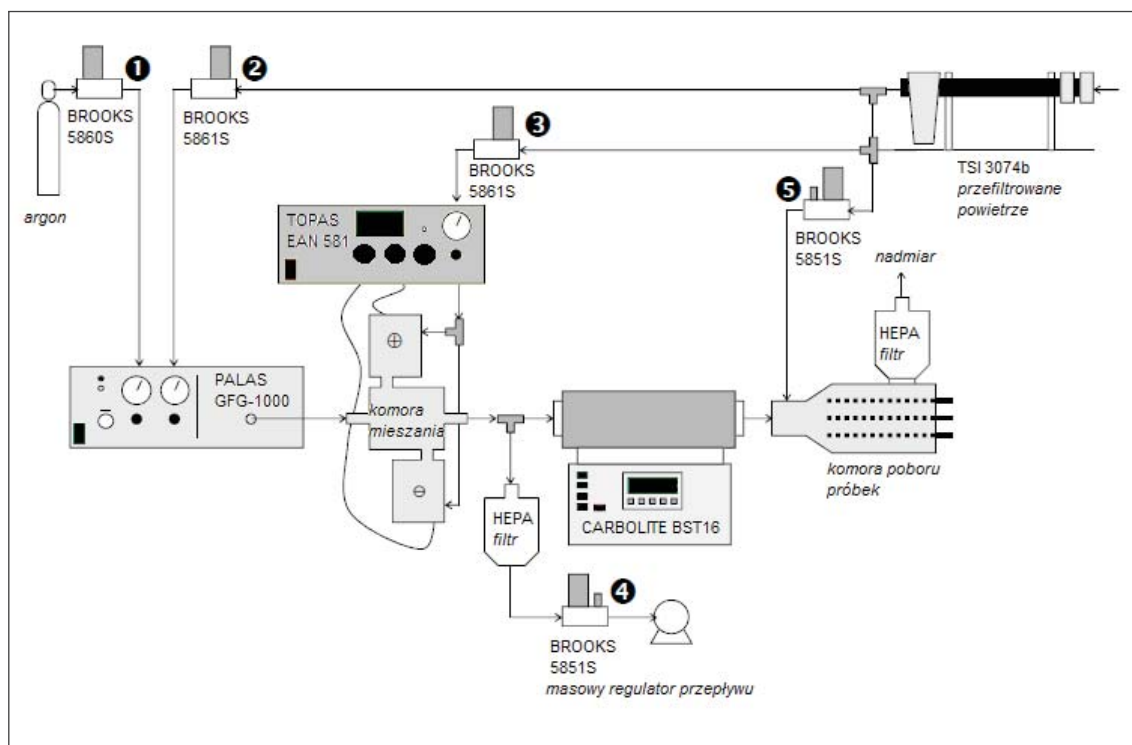
- informacji o możliwości generowania innych nanoobjektów niż nanoobjekty srebra

- możliwości jednoczesnego poboru kilku próbek, a tym samym jednoczesnego pomiaru kilku parametrów nanoobjektów.

Generowanie nanoobjektów za pomocą generatora wyładowania iskrowego, neutralizatora i wysokotemperaturowego pieca

Caiman to stanowisko badawcze, które zostało zaprojektowane i zbudowane w celu generowania stabilnych i powtarzalnych nanoobjektów o kontrolowanych właściwościach, czyli: stężenia, wielkości, kształtu, poziomu naładowania (Jacoby i in. 2011).

Stanowisko caiman składa się przede wszystkim z: generatora aerozolu, neutralizatora aerozolu, wysokotemperaturowego pieca oraz z komory poboru próbek. Ogólny schemat stanowiska przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat stanowiska caiman (Jacoby i in. 2011)

Na stanowisku caiman wprowadzane do różnych punktów stanowiska powietrze wolne od cząstek pochodzi z jednostki filtrującej TSI model 3074B, a nadmiar aerozolu jest filtrowany za pomocą filtrów HEPA (CAMFIL).

Nanoobiekty są wytwarzane przy użyciu generatora wyładowania iskrowego (Palas GFG-1000). Materiał elektrody jest odparowywany w sąsiedztwie iskry. W materiale w postaci gazowej następuje proces nukleacji/kondensacji do fazy stałej. Tworzą się małe, pierwotne cząstki, które następnie koagulują w zależności od stężenia cząstek i warunków operacyjnych (różne materiały elektrody, różne strumienie objętości powietrza i argonu oraz różne częstotliwości wyładowania iskrowego). Mechanizmy te mogą być kontrolowane przez zmianę strumienia objętości argonu oraz rozcieńczenia go przez powietrze. Szybkość generowania aerozolu zależy od nastawionej częstotliwości wyładowania iskrowego ω , która jest bezpośrednio kontrolowana przez ustawienia potencjometru Palas GFG-1000. W związku z tym, opisany system generowania nanoobjektów pozwala na zróżnicowanie zarówno stężenia cząstek (za pośrednictwem zmian szybkości przepływu argonu i powietrza oraz częstotliwości wyładowania iskrowego), jak też ich składu chemicznego (przez zmianę materiału elektrod).

Generowano siedem rodzajów nanoobjektów, w zależności od zastosowanego materiału elektrody:

- węgiel (czysty grafit)
 - aluminium typu 2071A (93,1%, zanieczyszczenia: 4,8% Cu, 0,7% Fe, 0,6% Mn, 0,5% Si, 0,3% Mg)
 - miedź (99,45%, zanieczyszczenia: 0,5% Al, 0,004% Si)
 - srebro ($A_g > 99,99\%$)
 - Cu/Ni (55% Cu, 45% Ni)
 - Cu/Be (98% Cu, 1,9% Be, 0,2% Co, 0,3% Pb)
 - Cu/Co/Be (95,6% Cu, 0,5% Be, 2,4% Co).
- Na wyjściu z generatora nanoobjektów

umieszczono neutralizator Topas EAN 581, w celu zapewnienia właściwego ładunku nanoobjektom do późniejszej analizy. Jego zasada działania opiera się na wykorzystaniu bipolarnych jonów z powietrza o dużym stężeniu, pochodzących z wyładowania koronowego z dwóch niezależnych komór. Jony dodatnie i ujemne mogą być wytwarzane oddzielnie w każdej z komór, a następnie są mieszane z cząstkami w komorze mieszania, której geometria została zoptymalizowana, w celu zwiększenia wydajności ładowania cząstek. Zarówno prędkość przepływu powietrza, jak również parametry wyładowania koronowego (napięcie i prąd) mogą być regulowane.

Kluczowym parametrem przy generowaniu nanoobjektów jest ich morfologia. W związku z tym, stanowisko wyposażono w wysokotemperaturowy piec Carbolite BST16 o maksymalnej temperaturze pracy wynoszącej 1500 °C. Może on pracować w różnych temperaturach (doświadczenia przeprowadzono w zakresie temperatur 20 ÷ 1500 °C), w celu zapewnienia częściowego spiekania aglomeratów bądź koalescencji. Pozwala to na kontrolowanie morfologii cząstek przy ich stałym składzie chemicznym.

Aerozol opuszczający piec trafia do komory poboru próbek o objętości 2 l umieszczonej na końcu stanowiska (rys. 1.). Aerozol ten może być jeszcze rozcieńczony przez dodatkowy strumień powietrza wtryskiwanego na wylocie z komory poboru próbek. Komora jest wyposażona w cztery równoległe punkty poboru próbek, co pozwala na jednoczesny pomiar różnych parametrów. Istnieje możliwość podłączenia większej liczby przyrządów, w momencie wyposażenia instalacji w rozdzielacze przepływu.

Stanowisko caiman umożliwia:

- wytwarzanie nanoobjektów o stabilnych stężeniach przez generowanie aerozolu
- generowanie siedmiu rodzajów nanoobjektów przez zastosowanie różnych

- materiałów elektrod
 - pobieranie czterech próbek jednocześnie i ich pomiar na różnych urządzeniach pomiarowych
 - generowanie nanoobjektów o zróżnicowanym stężeniu przez zmiany szybkości przepływu gazów operacyjnych (argonu i powietrza) bądź zmiany temperatury pracy pieca
 - uzyskanie wysokiej czystości produktu, dzięki fazie gazowej środowiska
- podczas generowania nanoobjektów
 - wykonywanie dwóch podstawowych funkcji: generowanie nanoobjektów przez generowanie aerozolu oraz pobieranie kilku próbek i pomiar różnych parametrów nanoobjektów
 - generowanie obiektów się nieaglomerujących
 - zapewnienie bezpieczeństwa pracownikom.

PODSUMOWANIE

Badania dotyczące generowania nanoobjektów mogą zostać wykorzystywane: przy przewidywaniu narażenia, przy ocenie ryzyka zawodowego wynikającego z narażenia na emitowane nanoobjekty, a także do walidacji przyrządów pomiarowych do badania w czasie rzeczywistym parametrów nanoobjektów.

Wiedza na temat generowania nanoobjektów może się przyczynić do zminimalizowania zagrożeń związanych z emisją nanoobjektów do środowiska pracy już na etapie projektowania nowych technologii. Może być również pomocna przy doborze właściwych środków ochrony.

PIŚMIENNICTWO

- Bau S., Witschger O., Gensdarmes F., Thomas D., Borra J.-P.* (2010) Electrical properties of airborne nanoparticles produced by a commercial spark-discharge generator. *Journal of Nanoparticle Research* 1989-1995, 12, 6.
- Gurav A.S., Kodas T.T., Wang L.M., Kauppinen E.I., Joutsensaari J.* (1994) Generation of nanometer-size fullerene particles via vapor condensation. *Chemical Physics Letters* 218, 4, 304–308.
- Jacoby J., Bau S., Witschger O.* (2011) Caiman: a versatile facility to produce aerosols of nanoparticles. *Journal of Physics. Conference Series*. IOP Publishing 012014.
- Jung J.H., Oh H.Ch., Noh H.S., Ji J.K., Kim S.S.* (2006) Metal nanoparticle generation using a small ceramic heater with a local heating area. *Journal of Aerosol Science* 37, 12, 1662–670.
- Kodas T.T., Hampden-Smith M.J., Toivo T.* (1999) *Aerosol processing of materials*. New York, Wiley-Vch.
- Kruis F.E., Fissan H., Rellinghaus B.* (2000) Sintering and evaporation characteristics of gas-phase synthesis of size-selected PbS nanoparticles. *Materials Science and Engineering B*, 69, 32–334.
- Ku B. K., Maynard A.D.* (2005) Comparing aerosol surface-area measurements of monodisperse ultrafine silver agglomerates by mobility analysis, transmission electron microscopy and diffusion charging. *Journal of Aerosol Science* 36, 9, 1108–1124.
- Ku B. K., Maynard A.D.* (2006) Generation and investigation of airborne silver nanoparticles with specific size and morphology by homogeneous nucleation, coagulation and sintering. *Journal of Aerosol Science* 37, 4, 452–470.
- Magnusson M.H., Deppert K., Malm J.O., Bovin J.O., Samuelson L.* (1999) Gold nanoparticles: production, reshaping, and thermal charging. *Journal of Nanoparticle Research* 1, 2, 243–251.
- Scheibel H.G., Porstendorfer J.* (1983) Generation of monodisperse Ag- and NaCl-aerosols with particle diameters between 2 and 300 nm. *Journal of Aerosol Science* 14, 2, 113–126.
- Schmidt-Ott A.* (1988) New approaches to *in situ* characterization of ultrafine agglomerates.

Journal of Aerosol Science 19, 5, 553–563.

Seto T., Hirota A., Fujimoto T., Shimada M., Okuyama K. (1997) Sintering of polydisperse nanometer-sized agglomerates. *Aerosol Science and Technology* 27, 3, 422–438.

Shimada M., Seto T., Okuyama K. (1994) Size chan-

ge of very fine silver agglomerates by sintering in a heated flow. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 27, 6, 795–802.

Weber A.P., Friedlander S.K. (1997) In situ determination of the activation energy for restructuring of nanometer aerosol agglomerates. *Journal of Aerosol Science* 28, 2, 179–192.