Kapitel 5

Messungen zur Bildung von Eisenoxidpartikeln im Mikrowellenreaktor

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse zur Erzeugung von γ-Fe_2O_3 in einem Mikrowellenreaktor beschrieben. Dem Gasstrom wurde der Precursor Eisenpentacarbonyl in Konzentrationen zwischen 590 und 2060 ppm zugegeben. Der Verlauf der Partikelgröße in Abhängigkeit von den Versuchsparametern Druck, Mikrowellenleistung und Precursorkonzentration, gemessen mit dem PMS, gibt Aufschluss über das Wachstum der Partikel unter verschiedenen Bedingungen. TEM-Untersuchungen unterstützen die *in situ* gewonnenen Ergebnisse und lassen über die Elektronenstrahlbeugung Aussagen zur Kristallstruktur zu. Eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche und die Untersuchungen mit XRD, sowie magnetische Messungen an Partikeln aus dem Mikrowellenreaktor waren nicht möglich. Die hohe Raumladung im Reaktor führt zu hohen Verlusten an den Reaktorwänden, so dass die Abscheidung einer ausreichenden Menge für *ex situ* Analysen nicht möglich war [60].

5.1 PMS Messungen an Fe_2O_3 Nanopartikeln in einem Ar/O_2 Mikrowellenplasma

Die Messung der Partikelmasse mit dem PMS erfolgte wie schon in Kap. 4 dargestellt. Dabei wurden die Precursorkonzentration, der Reaktionskammerdruck und die Mikrowellenleistung variiert. Das Plasmagas bestand immer aus einer Mischung aus Ar mit 20-Vol% O_2. Die Geschwindigkeit der Partikel im Molekularstrahl wurde unabhängig der Versuchsparameter zu $v_P = 450$ m s^{-1} gemessen. Strom/Spannungs-Spektren von positiv und negativ geladenen Partikeln zeigt

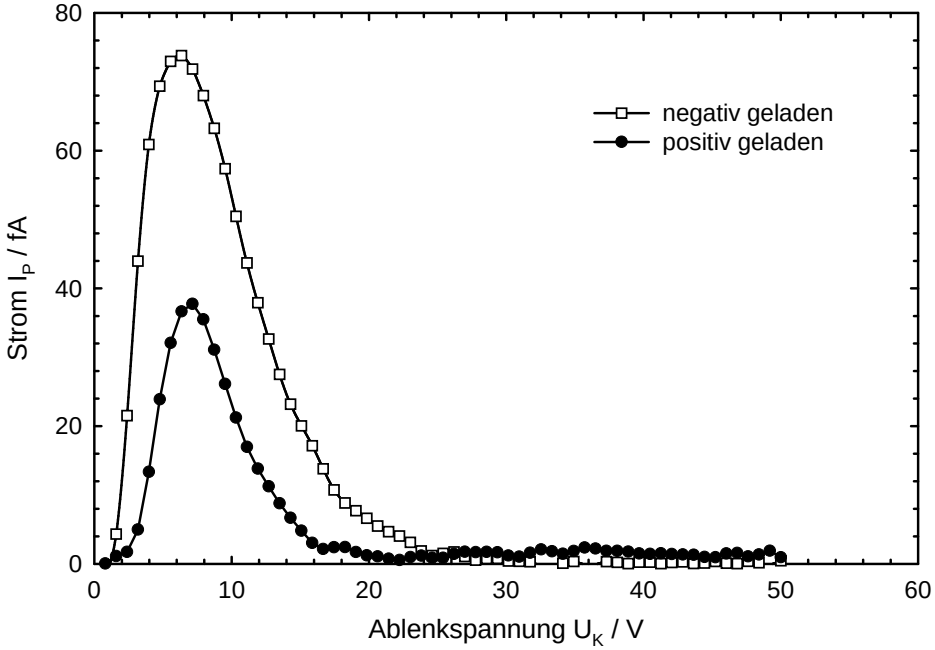

Abbildung 5.1: Strom/Spannungs-Spektren von positiv und negativ geladenen Partikeln. Versuchsbedingungen: $P_{MW} = 100$ W, $c_{Fe(CO)_5} = 1180$ ppm, $p = 30$ mbar.

Abbildung 5.1 für die verschiedenen Partikelpolaritäten. Die anderen Prozessparameter sind in der Bildunterschrift aufgeführt. Wie zu erkennen ist, zeigen die

Spektren für beide Polaritäten nur ein ausgeprägtes Maximum bei ca. $U_K = 8$ V. Der gemessene Strom der negativ geladenen Partikel beträgt $I_P = 76$ fA und der der positiv geladenen Partikel $I_P = 40$ fA. Aus den in Abb. 5.2 dargestellten Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der Partikelmasse kann die Größe der negativen Spezies mit $d_P = 3{,}9$ nm angegeben werden. Sie ist etwas kleiner als die der positiv geladenen Partikel mit $d_P = 4{,}1$ nm, wobei die geometrische Standardabweichung für die negativen Partikel $\sigma_g = 1{,}20$ beträgt, während für positiv geladene Partikel ein Wert von $\sigma_g = 1{,}14$ bestimmt wurde. Alle weiteren Messungen wurden wie im Flammenreaktor auf positiv geladene Partikel beschränkt. Dabei wurde der Einfluss der Prozessparameter Mikrowellenleistung, Precursorkonzentration und Druck untersucht.

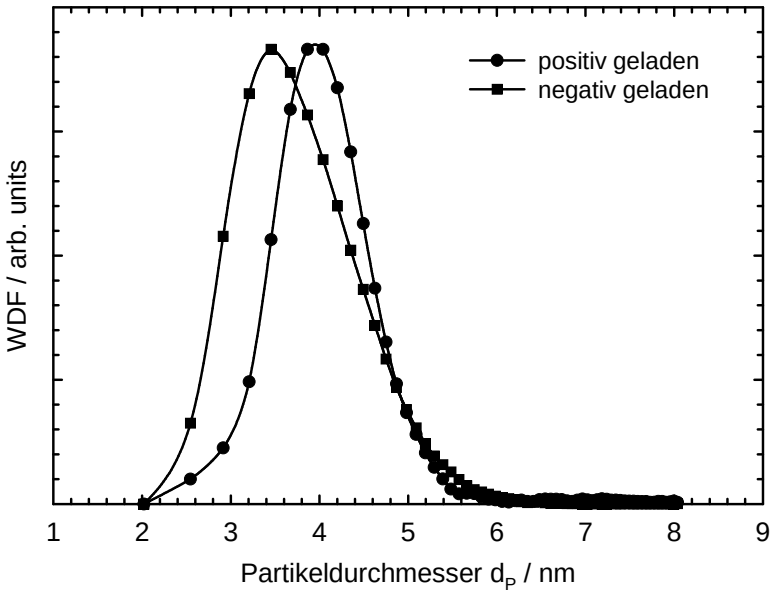

Abbildung 5.2: Aus Abb. 5.1 bestimmte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion des Partikeldurchmessers. Versuchsbedingungen: $P_{MW} = 100$ W, $c_{Fe(CO)_5} = 1180$ ppm, $p = 20$ mbar.

Abbildung 5.3 fasst die Ergebnisse der Partikelgrößenmessungen als Funktion der

Mikrowellenleistung zusammen. Die Versuchsbedingungen sind in der Bildunterschrift aufgeführt. Die Massenachse ist wieder linear, während die Durchmesserachse kubisch skaliert. Der mittlere Partikeldurchmesser sinkt von d_P = 5,3 nm

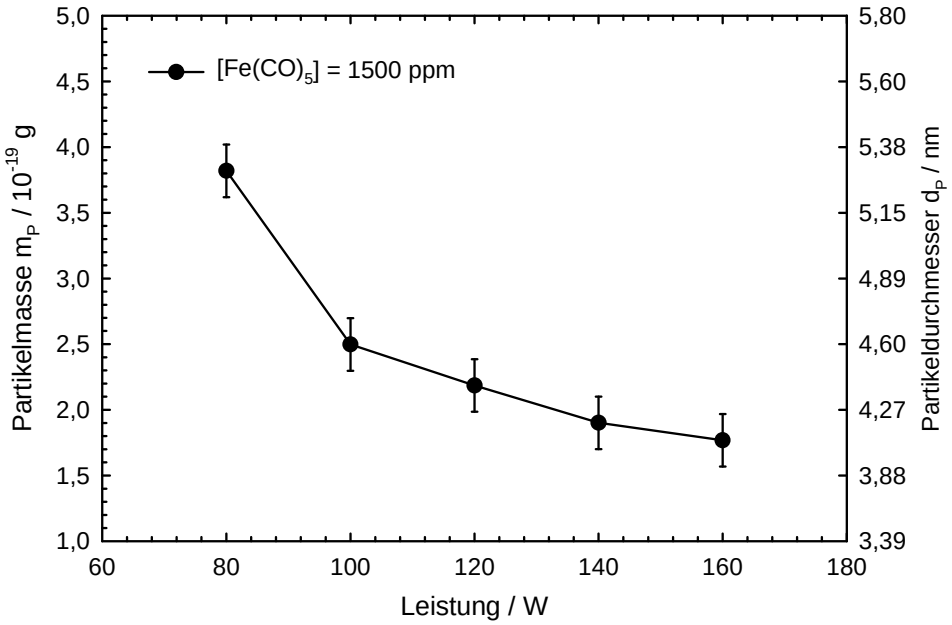

Abbildung 5.3: Mittlere Partikelgröße als Funktion der Mikrowellenleistung. Versuchsbedingungen: P_{MW} = 80 - 160 W, $c_{Fe(CO)_5}$ = 1500 ppm, p = 30 mbar.

bei P_{MW} = 80 W auf d_P = 4,1 nm bei P_{MW} = 160 W. Die geometrische Standardabweichung beträgt immer σ_g = 1,20. Bei einem Druck von 30 mbar kann man von einem thermischen Plasma ausgehen, d.h. die Elektronentemperatur ist mit der Gastemperatur nahezu identisch. Eine höhere Leistungseinkopplung führt zu in einer stärkeren Erwärmung der Gasströmung, was eine Expansion und somit höhere Strömungsgeschwindigkeit zur Folge hat. Da der Abstand zwischen Probenahmestelle und Plasmazone bei diesen Experimenten stets konstant gehalten wurde, ergibt sich für eine höhere Leistung eine kürzere Partikelbildungszeit, womit sich die Abnahme der Partikelgröße erklären lässt. In Abb. 5.4

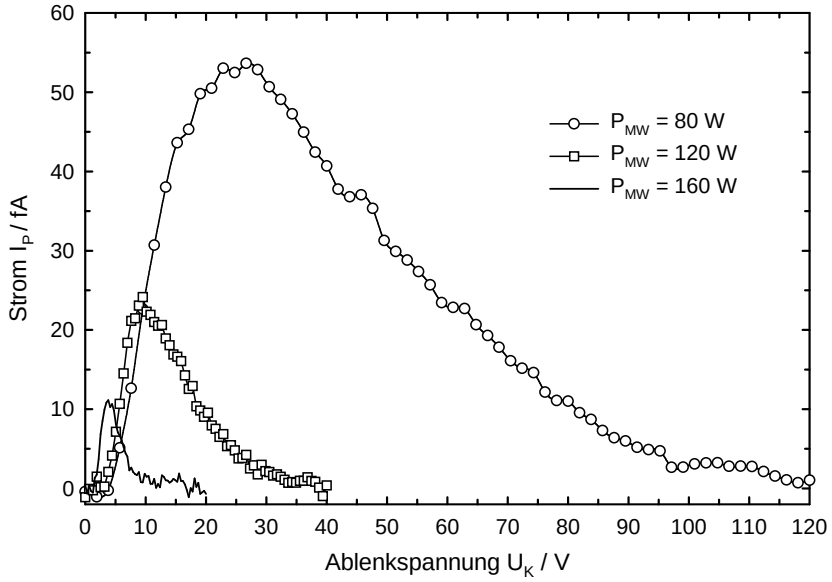

Abbildung 5.4: Strom/Spannungs-Spektren geladener Partikel. Versuchsbedingungen: P_{MW} = 80, 120, 160 W, $c_{Fe(CO)_5}$ = 1500 ppm, p = 30 mbar.

ist der gemessene Strom für drei Mikrowellenleistungen dargestellt. Er nimmt von $I_P = 52$ fA bei 80 W auf $I_P = 11$ fA bei 160 W ab. Die höhere eingekoppelte Leistung ließe eigentlich eine größere Zahl an geladenen Partikel erwarten, was aber nicht beobachtet wird.

Der Einfluss der zudotierten Precursormenge auf das Partikelwachstum ist in Abb. 5.5 dargestellt. Die Reaktionsbedingungen waren $p = 30$ mbar, $P_{MW} = 100$ W und Precursorkonzentration 590 ppm $\leq c_{Fe(CO)_5} \leq$ 2060 ppm. Es ist auffallend, dass der Einfluss der Konzentration für $c_{Fe(CO)_5} < 900$ ppm auf den mittleren Durchmesser sehr gering ist. Erst für Konzentrationen $c_{Fe(CO)_5} \geq 900$ ppm steigt er stärker an und erreicht schließlich einen Wert von $d_P = 4{,}9$ nm bei 2060 ppm.

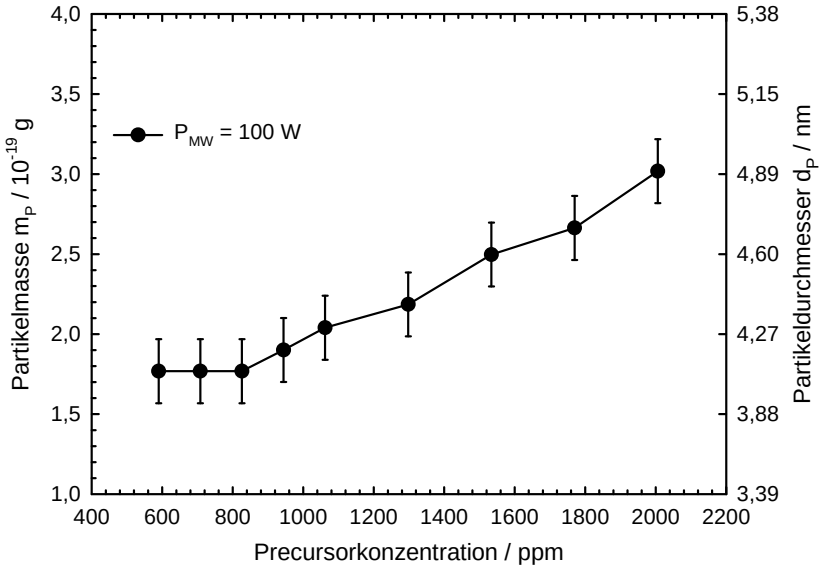

Abbildung 5.5: Einfluss der Precursorkonzentration auf die mittlere Partikelgröße. Versuchsbedingungen: $p = 30$ mbar, $P_{MW} = 100$ W.

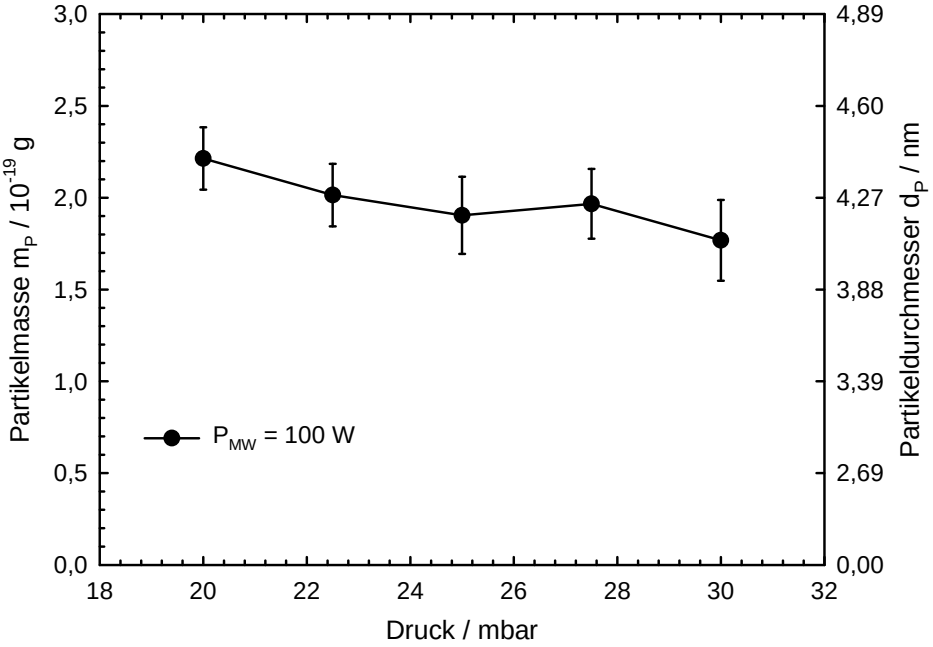

Abbildung 5.6: Einfluss des Drucks in der Reaktionskammer auf die mittlere Partikelgröße. Versuchsbedingungen: $P_{MW} = 100$ W, $c_{Fe(CO)_5} = 590$ ppm.

Die Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung vom eingestellten Reaktionskammerdruck wird in Abb. 5.6 gezeigt. Sowohl die Mikrowellenleistung als auch die Precursorkonzentration wurden bei $P_{MW} = 100$ W bzw. $c_{Fe(CO)_5} = 1180$ ppm konstant gehalten. Wie zu erkennen ist, sinkt der mittlere Partikeldurchmesser leicht von $d_P = 4{,}4$ auf $d_P = 4{,}1$ nm ab, d.h. der Druckeinfluss ist in dem hier untersuchten Bereich nicht sehr signifikant.

5.2 Charakterisierung des Partikelmaterials und TEM-Untersuchungen

Eine TEM-Aufnahme von γ-Fe_2O_3 Partikeln, die direkt aus dem Molekularstrahl auf ein TEM-*grid* abgeschieden wurden, ist in Abb. 5.7 abgebildet. Die Probenahmedauer betrug 10 Minuten. Aufgrund der hohen Raumladung im Mikrowellenreaktor ist der Verlust von Partikeln an die Reaktorwände sehr groß. Weiterhin wird durch die Molekularstrahlprobenahme die Anzahlkonzentration im Strahl um einige Größenordnungen reduziert, so dass nur einige wenige Partikel abgeschieden werden konnten. Auf dem Foto sind sphärische, nicht-agglomerierte Partikel zu erkennen, die sehr gut voneinander getrennt vorliegen. Die mittlere Größe ist ca. 5 nm , was in guter Übereinstimmung mit den PMS Messungen ist.

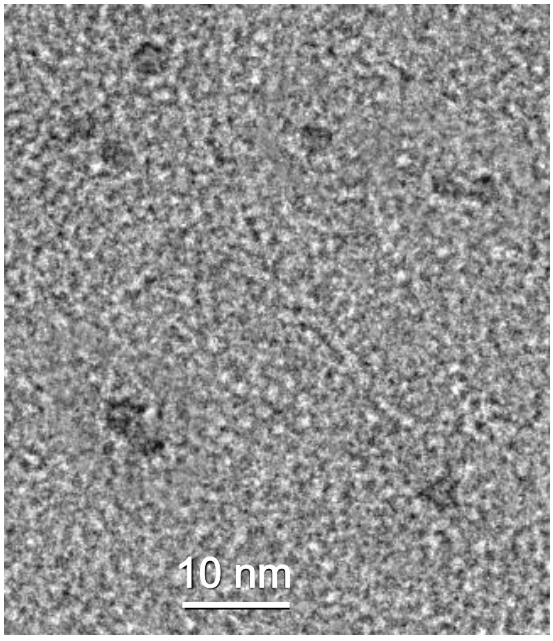

Abbildung 5.7: TEM Aufnahme von Eisenoxid-Nanopartikeln aus dem Mikrowellenreaktor. Versuchsbedingungen: $P_{MW} = 100$ W, $c_{Fe(CO)_5} = 1180$ ppm.

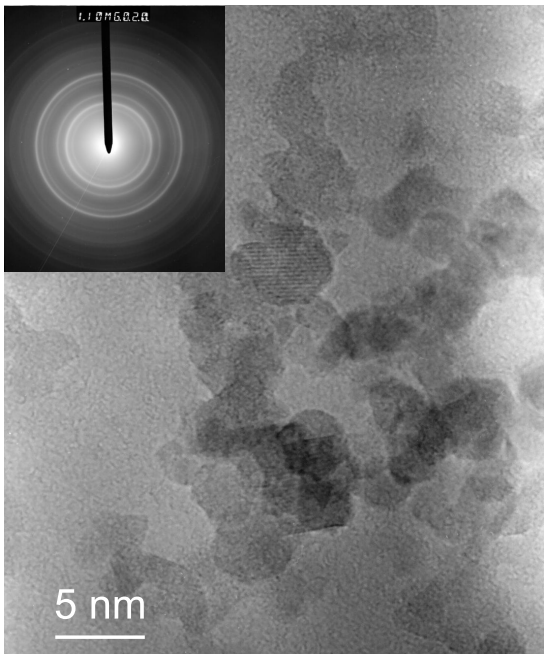

Abbildung 5.8: TEM-Aufnahme von Eisenoxid-Nanopartikeln aus dem Mikrowellenreaktor. Versuchsbedingungen: P_{MW} = 100 W, $c_{Fe(CO)_5}$ = 1180 ppm.

Da die Belgungsdichte der Probe aus dem Molekulartsrahl sehr gering ist, wurden die strukturellen Untersuchungen der im Mikrowellenreaktor erzeugten Nanopartikel mit Hilfe der Elektronenstrahlbeugung an einer Probe durchgeführt, die direkt aus der Plasmaströmung auf einem *grid* abgeschieden wurden, siehe Abb. 5.8. Dem Plasmagas wurden 1180 ppm $Fe(CO)_5$ zugegeben, die eingekoppelte Leistung war auf P_{MW} = 100 W und der Druck bei 30 mbar eingestellt. Die Partikel stellen sich als leicht agglomeriert und quasi sphärisch dar, was aus dem Abscheideprozesses, der nicht wie mit der Molekularstrahlprobenahme störungsfrei geschieht, resultiert. Die Bildanalyse liefert einen mittleren Durchmesser von d_P = 4,9 nm, die Standardabweichung ist σ_g = 1,13. Der Durchmesser ist somit etwas größer als die mit dem PMS ermittelte Größe von d_P = 4,4 nm. Im Beugungsbild, oben links, sind die charakteristischen Beugungsringe des Maghemits zu sehen.

5.3 Zusammenfassung

Die Bildung von γ-Fe_2O_3-Nanopartikeln wurde in einem Mikrowellenreaktor durch *in situ* Messungen untersucht. Durch die Zugabe von Eisenpentacarbonyl zu einem Ar/O_2-Gemisch konnten Partikel mit nanokristalliner Struktur hergestellt werden. Der Einfluss der Prozessparameter auf die gebildeten Partikel lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die erzeugten Partikel bestehen aus γ-Fe_2O_3 und weisen eine mittlere Größe von 3 bis 5 nm auf.
- Neben der Precursorkonzentration hat die Mikrowellenleistung den größten Einfluss auf die Partikelgröße. Im Konzentrationsbereich 590 ppm $\leq c_{Fe(CO)_5} \leq$ 2060 ppm nimmt der Durchmesser um 20% zu und mit zunehmender Leistung die Partikelgröße um 23% ab.
- Änderungen des Drucks im Bereich von 20 bis 30 mbar haben nur einen sehr geringen Einfluss auf die Partikelgröße.
- Der Vergleich der Ergebnisse aus PMS-Messungen und der Bildanalyse von auf TEM-*grids* abgeschiedenen Partikeln zeigt eine gute Übereinstimmung.