

Kapitel 6

Messungen zur Bildung von Eisenoxidpartikeln im Heißwandreaktor

Bei der Synthese von Eisenoxidpartikeln im Heißwandreaktor wurde einem Gasstrom aus Ar und 20%O₂ Eisenpentacarbonyl in Konzentrationen zwischen 590 und 3500 ppm zugegeben. Im Unterschied zu den in den Kapiteln 4 und 5 dargestellten Ergebnissen konnten bei diesen Experimenten keine PMS-Messungen durchgeführt werden, weil zu wenig geladene Partikel vorhanden waren. Im Flammenreaktor erfolgt die Aufladung der Partikel über chemische und/oder thermische Prozesse, während im Mikrowellenreaktor prinzip- und prozessbedingt ein hoher Anteil von Ladungsträgern erzeugt wird. Die Prozessbedingungen im Heißwandreaktor sind offensichtlich zu moderat, um die Partikel über Thermoionisation aufzuladen. Um trotzdem eine Aussage über den Einfluss von Prozessparametern auf die gebildete Partikelphase treffen zu können, wurden aus dem Molekularstrahl Partikel auf TEM-*grids* abgeschieden und elektronenmikroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt zusammengefasst. Eine *ex situ* Analyse an gesammelten Pulverproben war aufgrund der zu hohen

Verluste an die Reaktorwände durch Thermophorese und zu geringen Mengen an Pulver nicht möglich.

6.1 Charakterisierung des Partikelmaterials und TEM Untersuchungen

Ein Ergebnis der elektronenmikroskopischen Analyse ist in Abb. 6.1 mit unterschiedlichen Vergrößerungen gezeigt. Zusätzlich zu diesen Aufnahmen ist im unteren Teil das Ergebnis der Bildanalyse dargestellt. Dem Ar/20%O₂ Strom wurden 590 ppm Fe(CO)₅ zugegeben, die Temperatur im Heißwandreaktor betrug 450°C, die Anströmgeschwindigkeit $v_u = 1,32 \text{ m s}^{-1}$ und der Druck $p = 30 \text{ mbar}$. Das linke Bild zeigt eine Übersichtsaufnahme von weit verzweigten, agglomerierten Partikeln. Die rechte Aufnahme lässt eine genauere Messung der Partikelgröße mittels Bildanalyse zu. Wird eine log-normale Größenverteilung angenommen, so beträgt der mittlere Durchmesser $d_P = 3,6 \text{ nm}$, und die geometrische Standardabweichung kann mit $\sigma_g = 1,16$ angegeben werden.

Da Fe₂O₃ zwischen 350°C und 600°C einen Phasenwechsel von γ zu α erfährt, wurde die Temperatur im Bereich zwischen 350°C und 550°C variiert. Die Ergebnisse bei Variation der Heißwandreaktortemperatur sind in Abb. 6.2 dargestellt. Die anderen Prozessparameter sind im Bildtitel angegeben. Die Partikel wachsen von $d_P = 3,4 \text{ nm}$ bei 350°C auf $d_P = 3,8 \text{ nm}$ bei 550°C an, wobei die Standardabweichung mit Werten zwischen 1,12 und 1,22 angegeben werden kann.

Um weitere Aussagen über die Kristallstruktur der Partikel machen zu können, wurden Elektronenbeugungsaufnahmen für die drei Temperaturen 350°C, 450°C und 550°C ausgewertet. Allen Aufnahmen in Abb. 6.3 ist das Vorhandensein von breiten, diffusen Beugungsringen gemeinsam, die sich nicht eindeutig Gitterparametern zuordnen lassen und auf amorphe Partikel schließen lassen.

Auffällig ist jedoch, dass mit zunehmender Temperatur die Reflexe schmaler wer-

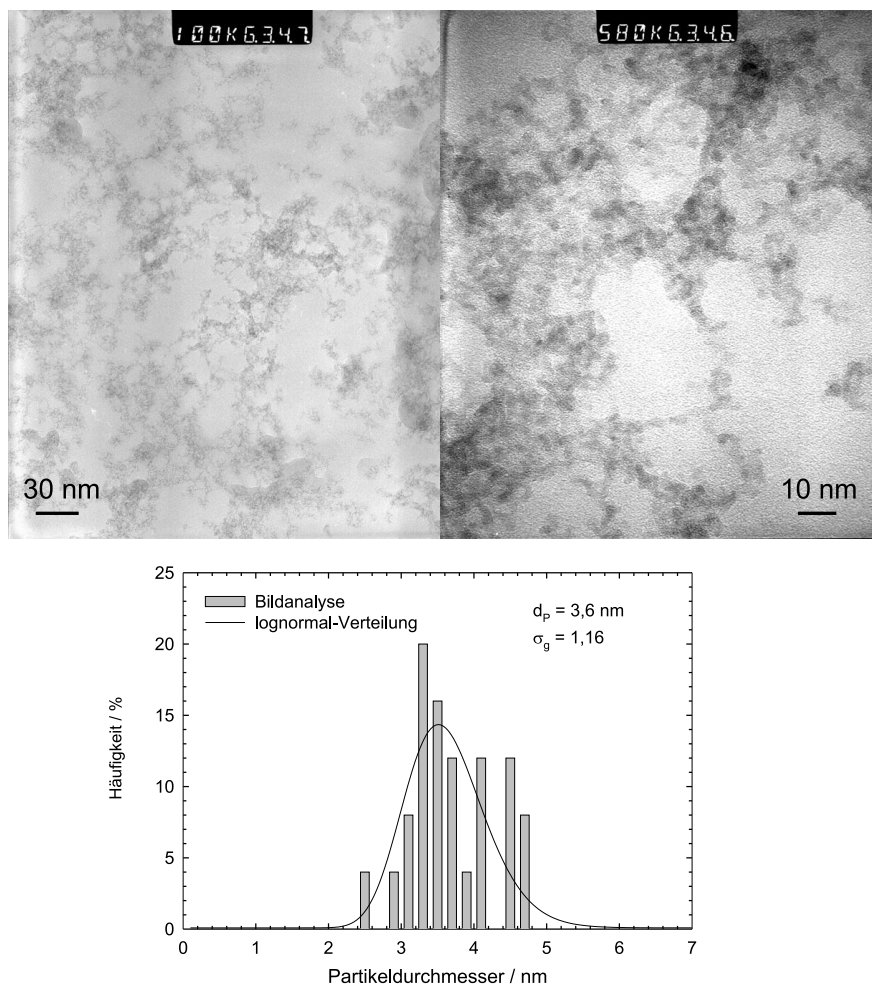


Abbildung 6.1: TEM-Aufnahme und Ergebnis der Bildanalyse von Fe_2O_3 Partikeln aus dem Heißwandreaktor. Versuchsbedingungen: $T = 450^\circ\text{C}$, $v_u = 1,32 \text{ m s}^{-1}$, $p = 30 \text{ mbar}$, $c_{\text{Fe}(\text{CO})_5} = 590 \text{ ppm}$.

den und exakter zuzuordnen sind. Zum Vergleich sind in Abb. 6.3 c) die zu den Gitterparametern von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gehörenden Beugungsringe angegeben. Eine Übereinstimmung einiger Reflexe kann nicht ausgeschlossen werden, jedoch ist eine eindeutige Identifizierung nicht möglich. Orthner und Roth [61] haben bei der Erzeugung von größeren Mengen Fe_2O_3 in einem ähnlichen Aufbau festgestellt, dass bis zu einer Temperatur von 550° die γ -Phase des Eisenoxids vorliegt, bei höheren Temperaturen die α -Phase bevorzugt gebildet wird. Es wird da-

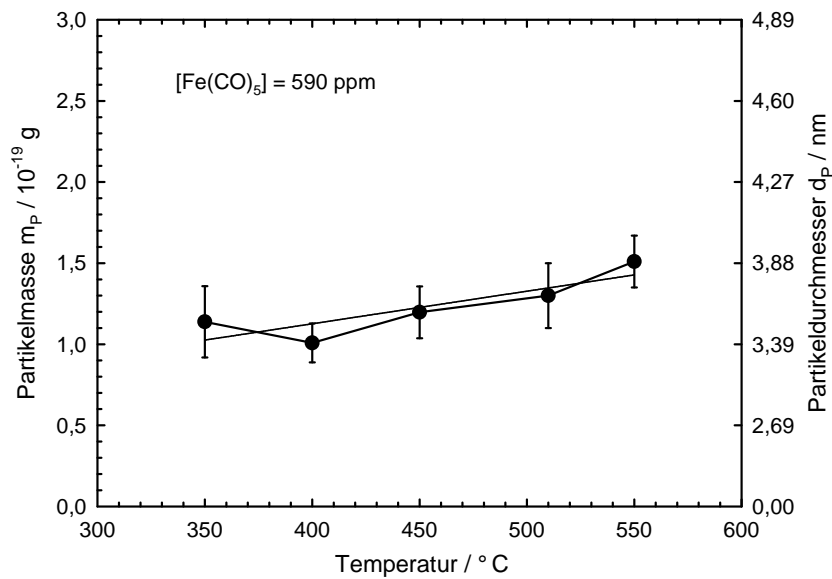


Abbildung 6.2: Mittlere Partikelgröße als Funktion der Reaktortemperatur. Versuchsbedingungen: $v_u = 1,32 \text{ m s}^{-1}$, $p = 30 \text{ mbar}$, $c_{Fe(CO)_5} = 590 \text{ ppm}$.

her angenommen, dass bei den hier dargestellten Experimenten $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gebildet wurde.

Der Einfluss der Precursorkonzentration auf das Partikelerscheinungsbild ist in Abb. 6.4 und 6.5 zusammenfassend dargestellt. Abbildung 6.4 zeigt die TEM-Aufnahmen von Fe_2O_3 -Partikeln, welche durch Zugabe von a) 590, b) 1770 und c) 3540 ppm Fe(CO)_5 bei einer Temperatur im Reaktor von 350° erzeugt wurden. Es zeigen sich in allen Fällen annähernd sphärische Partikel, die sich zu großen Agglomeraten anordnen. Die Primärpartikel wachsen mit zunehmender Konzentration des Eisenprecursors an.

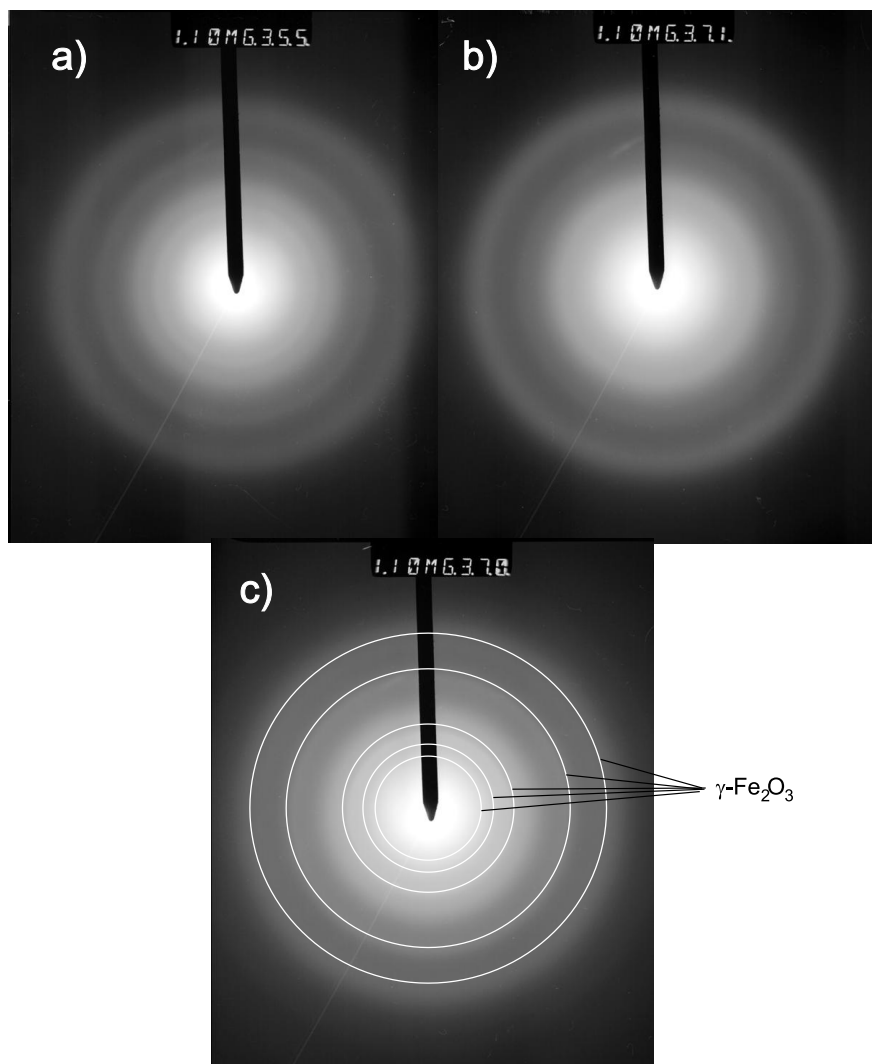


Abbildung 6.3: ED Aufnahmen von Fe_2O_3 Partikeln aus dem Heißwandreaktor. a) $T = 350^\circ\text{C}$, b) $T = 450^\circ\text{C}$, c) $T = 550^\circ\text{C}$. Versuchsbedingungen: $v_u = 1,32 \text{ m s}^{-1}$, $p = 30 \text{ mbar}$, $c_{\text{Fe}(\text{CO})_5} = 590 \text{ ppm}$. in 6.3b) sind zum Vergleich Interferenzlinien des kristallinen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ eingeblendet.

Die Ergebnisse der Bildanalysen dieser Aufnahmen zeigt Abb. 6.5. Hier ist die mittlere Partikelgröße als Funktion der Precursorkonzentration dargestellt. Die Partikel wachsen von $d_P = 3,4 \text{ nm}$ bei 590 ppm auf $d_P = 3,9 \text{ nm}$ bei 3540 ppm an, wobei sich ein annähernd linearer Zusammenhang ergibt.

Die Abhängigkeit der Partikelgröße vom Reaktordruck ist in Abb. 6.6 dargestellt.

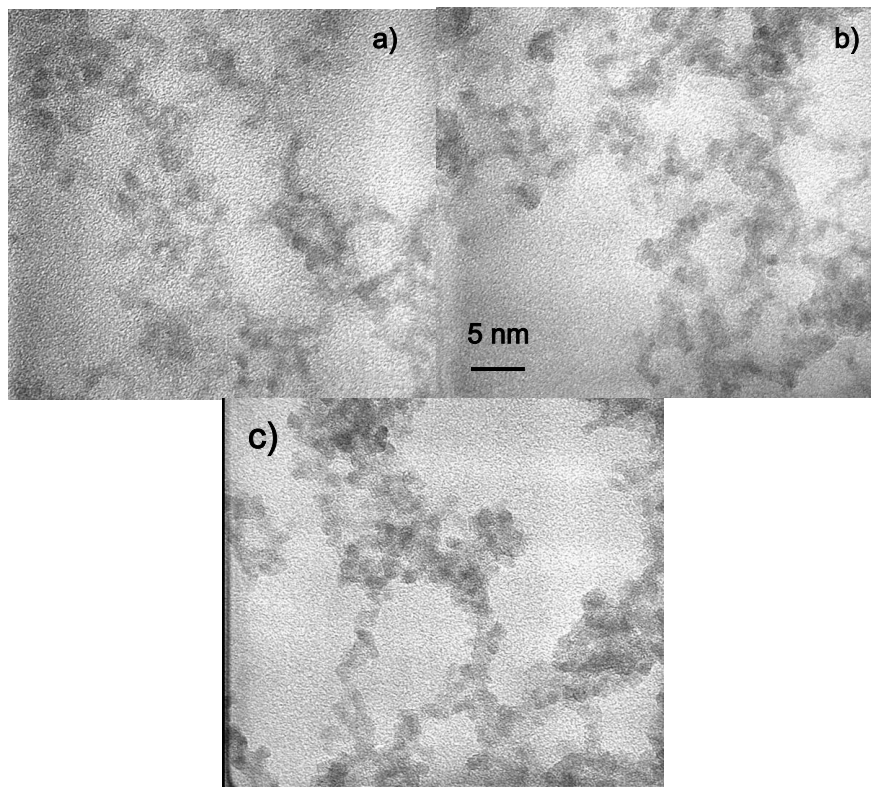


Abbildung 6.4: TEM Aufnahme von Fe_2O_3 Partikeln aus dem Heißwandreaktor. a) $c_{\text{Fe}(\text{CO})_5} = 590$ ppm, b) $c_{\text{Fe}(\text{CO})_5} = 1770$ ppm, c) $c_{\text{Fe}(\text{CO})_5} = 3540$ ppm. Versuchsbedingungen: $T = 350^\circ\text{C}$, $v_u = 1,32 \text{ m s}^{-1}$, $p = 30$ mbar.

Die mittlere Partikelgröße ist als Funktion des Drucks im Bereich von 20 bis 40 mbar gezeigt. Die Partikelgröße steigt von 2,7 nm bei 20 mbar auf 4,6 nm bei 40 mbar an. Eine Erhöhung des Drucks im Reaktor hat eine Erhöhung der Gasdichte zur Folge, was einen Einfluss auf die Anzahlkonzentration hat. Der Erhöhung der Anzahlkonzentration folgt wiederum eine Steigerung der Wachstumsrate durch Koagulationprozesse, und dadurch bedingt entstehen größere Partikel.

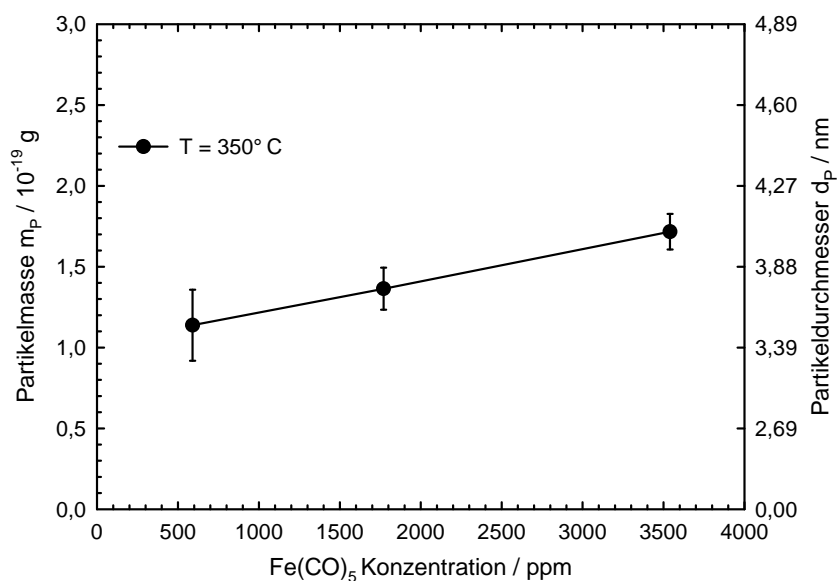


Abbildung 6.5: Einfluss der Precursorkonzentration auf die mittlere Partikelgröße. Versuchsbedingungen: $T = 350^\circ \text{C}$, $v_u = 1,32 \text{ m s}^{-1}$, $p = 30 \text{ mbar}$.

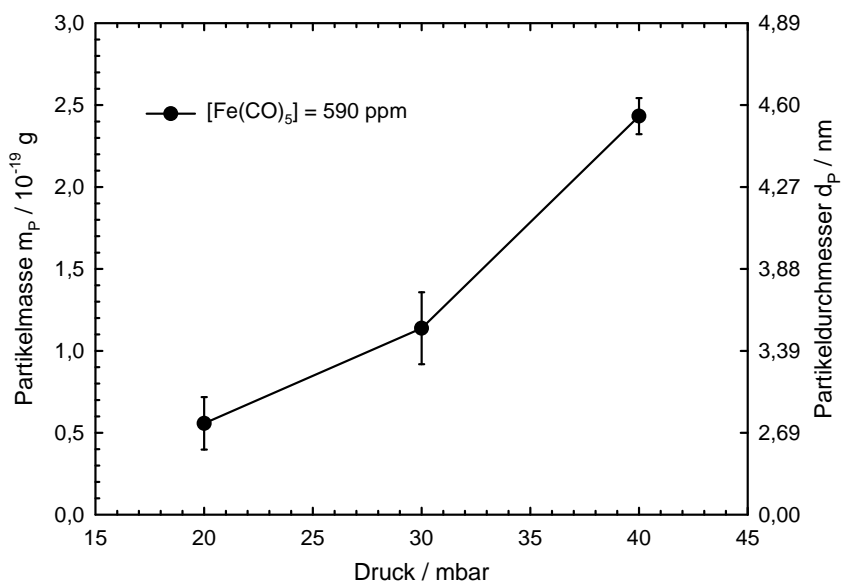


Abbildung 6.6: Einfluss des Reaktordrucks auf die mittlere Partikelgröße. Versuchsbedingungen: $T = 350^\circ \text{C}$, $v_u = 1,32 \text{ m s}^{-1}$, $c_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 590 \text{ ppm}$.

6.2 Zusammenfassung

Die Erzeugung von Eisenoxid-Nanopartikeln in einem Heisswandreaktor wurde durch die Zugabe von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu einem Ar/O_2 -Gemisch anhand von TEM-Aufnahmen untersucht. Eine Messung der Partikelmasse mit dem Partikelmassenspektrometer war aufgrund der zu geringen Partikelladung nicht möglich. Die Prozessparameter haben dabei einen sehr unterschiedlichen Einfluss sowohl auf die Partikelgröße als auch auf die gebildete Phase des Eisenoxids :

- Unterhalb von $T = 500^\circ\text{C}$ bestehen die Partikel zum Teil aus amorphem Fe_2O_3 , zum Teil liegen sie kristallin in der γ -Phase vor.
- Die Erhöhung der Precursorkonzentration im Bereich von 590 ppm auf 3450 ppm führt zu einer Vergrößerung des Partikeldurchmessers um 15%.
- Eine Anhebung des Drucks von 20 mbar auf 40 mbar hat eine Änderung des Partikeldurchmessers um 63% zur Folge, wohingegen die Reaktortemperatur nur einen marginalen Einfluss auf die Größe der Partikel hat.