

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Erzeugung und Charakterisierung von Eisenoxid-Nanopartikeln in Gasphasenreaktoren und die Untersuchung des Einflusses sowohl der Prozessparameter als auch der Art der Energieeinkopplung in die reaktive Strömung. Dazu wurden eine vorgemischte $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ Niederdruckflamme, ein Mikrowellenreaktor und ein Heißwandreaktor verwendet. Durch die Zumischung von Eisenpentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, zu den jeweiligen Reaktionsgasen konnte Eisenoxid in nanokristalliner Form erzeugt werden. Zur störungsfreien Probenahme wurde eine Molekularstrahlapparatur eingesetzt, die in Kombination mit einem Partikelmassenspektrometer die *in situ* Massenanalyse der extrahierten Partikel ermöglicht. Darüberhinaus wurden Transmissionselektronenmikroskopie, Röntgenfeinstrukturanalyse, BET und SQUID-Magnetometrie zur Charakterisierung der strukturellen, chemischen und magnetischen Eigenschaften verwendet. Mit einem theoretischen Modell wurden die chemische Bildung und das Partikelwachstum des Oxids in der $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Flamme simuliert.

In Kapitel 2 wurden ausgehend von den Erhaltungsgleichungen für Masse und Energie die Reaktionsvorgänge in einer $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Flamme dargestellt. Das Problem bei der Simulation der Partikelbildung aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$, für den keinerlei kinetische Daten vorhanden sind, wurde durch eine Vereinfachung der chemischen Bildung beschrieben. Die *general dynamic equation*, die das weitere Partikel-

wachstum und die interpartikulären Vorgänge beschreibt, konnte mit Hilfe eines sektionalen Modells gelöst werden.

Im vierten Teil der Arbeit konnten Erkenntnisse zur Entstehung von Eisenoxid im Niederdruckflammenreaktor gewonnen werden. Die wesentlichen Ergebnisse aus den Experimenten und Simulationsrechnungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Zugabe von Eisenpentacarbonyl zu den Flammgasen führt immer zur Bildung von γ -Fe₂O₃ Partikeln.
2. Natürlich geladene Partikel konnten mit einer Molekularstrahlapparatur aus der Flamme entnommen und mit einem Partikelmassenspektrometer bezüglich ihrer Größe analysiert werden.
3. Die mit dem PMS gemessenen mittleren Partikelgrößen liegen im Bereich um 4 nm mit einer geometrischen Standardabweichung von $1,10 \leq \sigma_g \leq 1,20$. Die Partikelgröße hängt dabei im Wesentlichen vom Ort der Probenahme, der Strömungskordinate x , ab.
4. Die experimentellen Daten lassen sich mit einem Partikelbildungsmodell näherungsweise beschreiben. Dabei kann die Form und Struktur der Partikel mit einer fraktalen Dimension von $D_F = 3,0$ beschrieben werden, was sphärischen Partikeln entspricht.
5. Der Einfluss der Prozessparameter Druck, Konzentration und H_2/O_2 Verhältnis ist marginal. Für alle Parameter lieferte die Simulation mit einem sektionalen Modell befriedigende Ergebnisse, wobei für höhere Konzentrationen Rechnung und Messung auseinanderlaufen. Gründe dafür sind in den unberücksichtigten Ladungseffekten und der unzureichenden Kenntnis über Elementarreaktionen des Precursors zu finden.
6. Die Partikel sind superparamagnetisch und zeigen einen Größeneffekt im

Absinken der Sättigungsmagnetisierung M_S und der *blocking*-Temperatur T_B zu kleineren Partikelgrößen.

7. Die Übereinstimmung der Daten aus PMS-Messungen und TEM-Analysen ist sehr gut.
8. Partikel, die auf einem Substrat abgeschieden wurden, sind größer, als *in situ* gemessene. Dieser Effekt ist auf die längere Verweilzeit der Partikel im heißen Flammenabgas und damit verbundene Sinter- und Wachstumsprozesse zurückzuführen.

Das fünfte Kapitel befasste sich mit der Erzeugung von Eisenoxidpartikeln in einem Mikrowellenreaktor. Ein Argon/Sauerstoffplasma sorgte für die nötige Einkopplung von Energie in das mit Eisenpentacarbonyl dotierte Gasgemisch. Die Ergebnisse dieser Versuche stellen sich wie folgt dar:

1. Die erzeugten Partikel bestehen aus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und weisen eine Größe zwischen 4 und 5 nm auf.
2. Mit zunehmender Mikrowellenleistung verringert sich die Partikelgröße und der gemessene Strom sinkt, was durch eine Erhöhung der Temperatur und der damit verbundenen kürzeren Aufenthaltsdauer in der Plasmazone erklärt werden kann.
3. Eine Erhöhung der Precursorkonzentration bewirkt eine Vergrößerung des Partikeldurchmessers, während eine Änderung des Drucks keinen eindeutigen Einfluss auf das Partikelwachstum hat.
4. Die Ergebnisse von PMS-Messungen und Bildanalysen von TEM-Aufnahmen stimmen gut überein. Die Partikelgrößen und -größenverteilungsparameter sind mit denen der Flamme vergleichbar.

Die reaktive Erzeugung von Eisenoxidpartikeln aus der Gasphase in einem Heißwandreaktor wurde im sechsten Kapitel behandelt. Im Gegensatz zu den Untersuchungen am Flammen- und Mikrowellenreaktor war der Anteil an geladenen Partikeln zu gering, um eine Messung der Partikelgrößenverteilung mit dem PMS zu ermöglichen. Deshalb konnte hier eine Partikelgrößenbestimmung nur mittels Bildanalyse von TEM-Aufnahmen geschehen. Der Einfluss der Prozessparameter auf die erzeugten Partikel lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Partikel bestehen unterhalb von $T = 500^\circ\text{C}$ zum Teil aus amorphem Eisenoxid und der γ -Phase des Fe_2O_3 .
2. Mit zunehmender Precursorkonzentration steigt die Partikelgröße an. Ein ähnlicher Trend ist auch bei höherem Druck und steigender Temperatur zu beobachten.
3. Die Partikelgröße liegt im Bereich um 4 nm, die Verteilungsfunktionsparameter sind mit denen aus dem Flammen- und Mikrowellenprozess vergleichbar.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich trotz unterschiedlicher Art der Energieeinkopplung in den verschiedenen reaktiven Strömungen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanopartikel bildeten, wenn auch in unterschiedlicher Konzentration. Es lassen sich je nach Art der Einkopplung verschiedene Haupteinflussparameter identifizieren:

- Durch Variation der Strömungskordinate x kann im Flammenreaktor die Partikelgröße am stärksten beeinflusst werden.
- Die Menge der eingekoppelten Energie ist im Mikrowellenreaktor größter Einflussfaktor auf die Partikelgröße.
- Druck und Precursorkonzentration haben im Heißwandreaktor die stärksten Änderungen der Partikelgröße zur Folge.

So kann je nach Prozess eine optimale Betriebsweise mit gezielter Einflussnahme auf die Partikelgröße erreicht werden.

Als weitere Arbeiten sind Untersuchungen zur Bildung von Eisenoxidpartikeln aus unterschiedlichen Precursoren in den drei Reaktoren denkbar. Dabei wäre der Einfluss der Bindungsart des Eisens im Precursor auf die gebildete Phase und die Partikelgröße ein interessanter Aspekt. Darüberhinaus kann durch gezielte Abscheidung von Partikeln mit sehr schmaler Größenverteilung aus dem Molekularstrahl auf Quarz- oder Saphirscheiben für SQUID Messungen eine exakte Größenabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften bestimmt werden. In Zukunft können superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel aus der Gasphase erzeugt werden, die mit einer unmagnetischen Hülle versehen sind, um magnetische Wechselwirkungen auszuschließen. Dies soll über die gleichzeitige Zugabe von Eisenpentacarbonyl und einem die Hülle bildenden Precursor erreicht werden. Der Precursor des Hüllenmaterials ist in der Weise auszusuchen, dass die Elementarreaktionen langsamer ablaufen als die des Eisenpentacarbonyls. Desweiteren ist eine Ausweitung der Untersuchungen auf andere keramische Mehrkomponentenmaterialien denkbar.