

1. Einleitung

Nanomaterialien sind eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts. Nanopartikel haben andere Eigenschaften als makroskopische Festkörper des gleichen Materials, die von ihrer Größe abhängen und deswegen durch deren Variation verändert und maßgeschneidert werden können. Durch die geringe Gesamtgröße steigt das Oberflächen- zu Volumenverhältnis, wodurch oberflächenabhängige chemische Prozesse und Phasenübergänge stark beeinflusst werden. Hierdurch können zum Beispiel verbesserte katalytische Eigenschaften [1], aber auch Anwendungen für den spezifischen Nachweis von Gasen erreicht werden [2]. Da die Partikelgrößen in der Größenordnung ihrer atomaren bzw. molekularen Bausteine liegen, dominieren quantenmechanische Eigenschaften im Vergleich zu klassischen Eigenschaften makroskopischer Körper. Dies lässt sich insbesondere bei den Lumineszenzeigenschaften [3], aber auch bei magnetischen und elektrischen Eigenschaften [4] beobachten. Außerdem sind die Partikel in der Größenordnung von Bestandteilen lebender Zellen. Studien zeigen, dass Stoffe dieser Größe bevorzugt von Zellen aufgenommen werden [5], so dass biomedizinische Anwendungen realisiert werden können.

Einer wirtschaftlich relevanten Nutzung steht jedoch im Wege, dass es bisher nicht möglich ist, genügend große Mengen von Materialien mit einer möglichst engen Größenverteilung herzustellen. Herkömmliche, in der Industrie eingesetzte Syntheseverfahren liefern zwar bereits heute Materialien in großen Mengen, jedoch ist es in diesen großchemischen Anlagen nicht möglich, eine geringe Größenverteilung zu erhalten [6]. Andererseits ist es jedoch heute schon in Reaktoren im Labormaßstab möglich, geringe Mengen von hochspezifischen Nanomaterialien herzustellen [7].

In beiden Ansätzen werden Gasphasenprozesse für die Synthese eingesetzt. Über die Einkopplung von Energie in ein Gasgemisch, dem Vorläufersubstanzen (Prekursoren) hinzugegeben sind, werden die Prekursoren zersetzt und die ersten Partikel gebildet. Hierbei sind die Gasphasenprozesse stark von den lokalen Bedingungen wie Temperatur und chemischer Umgebung abhängig. Die auftretenden Prozesse und somit die Eigenschaften der gebildeten Materialien sind stark kinetisch kontrolliert.

Die Übertragung der Synthese vom Labormaßstab auf industrierelevante Größenordnungen ist jedoch prinzipiell möglich [8]. Hierfür ist ein grundlegendes Verständnis der Prozesse nötig, die zu der Entstehung von Stoffen auf der Größenordnung von Nanometern führen. Dies ermöglicht es dann, technische Syntheseanlagen mittels Simulationsrechnungen zu entwerfen und zu optimieren, um gleichzeitig Produktionsvolumina und definierte Eigenschaften der Partikel zu erreichen. Die Validierung von Modellen und Simulationsrechnungen gestaltet sich jedoch schwierig, da es an Messmethoden fehlt, um Prozessparameter wie die Temperatur oder die Verteilung verschiedener Spezies während der Synthese zu messen, ohne diese zu

beeinflussen, wie es zum Beispiel Thermolemente und sonstige Sonden-basierte Verfahren tun würden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Übertragung von laserbasierten Messmethoden, in diesem Falle der laserinduzierten Fluoreszenz, die in der Verbrennungsdiagnostik bereits seit längerer Zeit angewandt werden, auf Systeme zur Nanopartikelsynthese beschrieben. Diese Methoden ermöglichen es, die gemessenen Größen, orts aufgelöst zu messen und in Form zweidimensionaler Verteilungen aufzunehmen. Es wird anhand der Besetzung der Rotationsniveaus von Stickstoffmonoxid (NO), welches den Reaktionsgasen als Temperaturtracer hinzugegeben wird, die Gasphasen-Temperatur in den Systemen bestimmt. Hierbei wird zunächst eine Niederdruckflamme zur Partikelsynthese betrachtet, die unter dem Aspekt der Modellierung und Laser-spektroskopischen Diagnostik ein in der Verbrennungsforschung gut untersuchtes System darstellt. Es werden verschiedene Einflüsse auf die Temperatur dargestellt und diskutiert.

Zudem wird eine Methode zur quantitativen abbildenden Messung von atomarem Eisen, einem wichtigen Zwischenprodukt während der Synthese von Eisenoxid (Fe_2O_3) aus Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) in der Gasphase entwickelt. Hieran wird aufgezeigt, wie Ergebnisse, die in Messungen gewonnen werden, zur Überprüfung und Weiterentwicklung von mathematischen Modellen genutzt werden können.

Die Messverfahren werden ebenfalls in einem Mikrowellen-Plasmareaktor angewandt. Dieser Reaktortyp erlaubt es, weitgehend sphärische und monodisperse Partikel zu erzeugen, indem die Prekursoren in einem Plasma zersetzt werden, während das Partikelwachstum nach dem Plasma einsetzt. Die hier gemessene Rotationstemperatur beschreibt neben der elektronischen, der vibronischen, der kinetischen und der Elektronentemperatur, die Energieverteilung eines der für Reaktionen in Plasmen relevanten Freiheitsgrade. Es wird zudem der Einfluss von Druck, eingekoppelter Energie sowie Gaszusammensetzung auf die Temperaturverteilung untersucht. Bei der Gaszusammensetzung wird insbesondere der Einfluss des Temperaturtracers und der verschiedenen Prekursoren betrachtet. Hierfür wurden jeweils die Siliziumdioxid-Prekursoren Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und Tetraethylorthosilicat (TEOS), der Titandioxid-Prekursor Tetraisopropyltitanat (TTIP) und der Eisenoxid-Prekursor Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) dem Plasma hinzugegeben.

In bestehenden Plasmareaktoren ist hier ein Problem die Verschmutzung des optischen Zugangs durch die bei der Synthese entstehenden Partikel. Hierfür wird ein neues Reaktorkonzept entwickelt, welches lange Messzeiten auch während der Partikelsynthese ermöglicht. Durch die Kombination dieses Reaktorkonzepts mit Prekursoren, die die Synthese von unterstöchiometrischen Partikel erlauben, wie z.B. HMDSO, kann die Oxidation der Stoffe besser verstanden werden. Zudem wird die Speziesdetektion auf ionische und in Flammen nicht vorkommende Spezies wie Fe^+ erweitert.

Inhalt dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung der Diagnostik-Methoden und nicht das Verständnis aller Vorgänge in Plasmen. Daher werden für verschiedene Phänomene zwar ver-



schiedene Erklärungsmöglichkeiten dargestellt, jedoch gibt es meist mehrere Erklärungsansätze dasselbe Phänomen. Dabei ist es noch nicht verstanden, welche Theorie sämtliche Phänomene zur Genüge erklärt. Hier soll diese Arbeit jedoch Eingangsdaten liefern, die bei zukünftigem Verständnis der Partikelsynthese von Nutzen sein können.





2. Theoretische und experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Nanopartikelsynthese und die dafür verwendeten Reaktoren und Aufbauten vorgestellt. Auf den quantenmechanischen Theorien, die als Grundlage für die optischen Messungen dienen, liegt ein besonderes Augenmerk, da deren Verständnis wichtig ist, für die Ausweitung der Speziesdetektion auf neue Zwischenprodukte. Am Ende des Kapitels werden die in dieser Arbeit verwendeten und zum Teil neu entwickelten Messverfahren dargestellt und an Beispielen demonstriert.

2.1. Synthese von Nanopartikeln

Bei der Herstellung von Nanopartikeln werden zwei verschiedene Ansätze unterschieden. Beim top-down-Ansatz [9] wird ein Festkörper durch Kombination verschiedener Mahltechniken immer feiner zerkleinert, bis die einzelnen Partikel die gewünschte Größe erreichen. Beim bottom-up-Verfahren wird ein Partikel aus einzelnen Atomen und Molekülen kontrolliert aufgebaut, bis die erwünschte Partikelgröße und Struktur entsteht.

Diese Arbeit beschäftigt sich jedoch ausschließlich mit bottom-up-Verfahren, weshalb im Folgenden auch nur noch auf dieses eingegangen wird. Hierbei sind die geläufigsten Ansätze die nasschemische- [10] und die Gasphasensynthese [7]. Im Folgenden soll nur die Gasphasensynthese betrachtet werden.

Abbildung 2.1 zeigt den prinzipiellen Ablauf der Gasphasensynthese von Nanopartikeln: Eine gasförmige Vorläuferspezies (Prekursor) wird dem Hauptgasstrom im Reaktor hinzugegeben, thermisch zersetzt und bildet einen übersättigten Molekül- oder Atom-Dampf. Dieser kann mit im Reaktor vorhandenen Gasen reagieren und bildet erste Cluster. Durch Stöße unter den Clustern bilden sich erste Partikel, die durch Anlagerung weiterer Moleküle (Kondensation) bzw. Partikel (Koagulation) weiter wachsen [11].

Da sämtliche Prekursoren in diesem Fall gasförmig vorliegen müssen, ist dieses System auf verdampfbare Prekursoren wie metallorganische Verbindungen und Metall-Carbonyle beschränkt.

Für die praktische Synthese werden hauptsächlich drei verschiedene Reaktorkonzepte angewandt, die jeweils spezifische Vor- und Nachteile besitzen. Sie unterscheiden sich nur in die Art, wie die für den ersten Reaktionsschritt notwendige Wärme aufgebracht wird, und welche Gasumgebung für die nachfolgenden Reaktionsschritte vorhanden ist. Im Folgenden werden alle drei Typen genauer vorgestellt, wobei nur die ersten Beiden in dieser Arbeit behandelt werden:

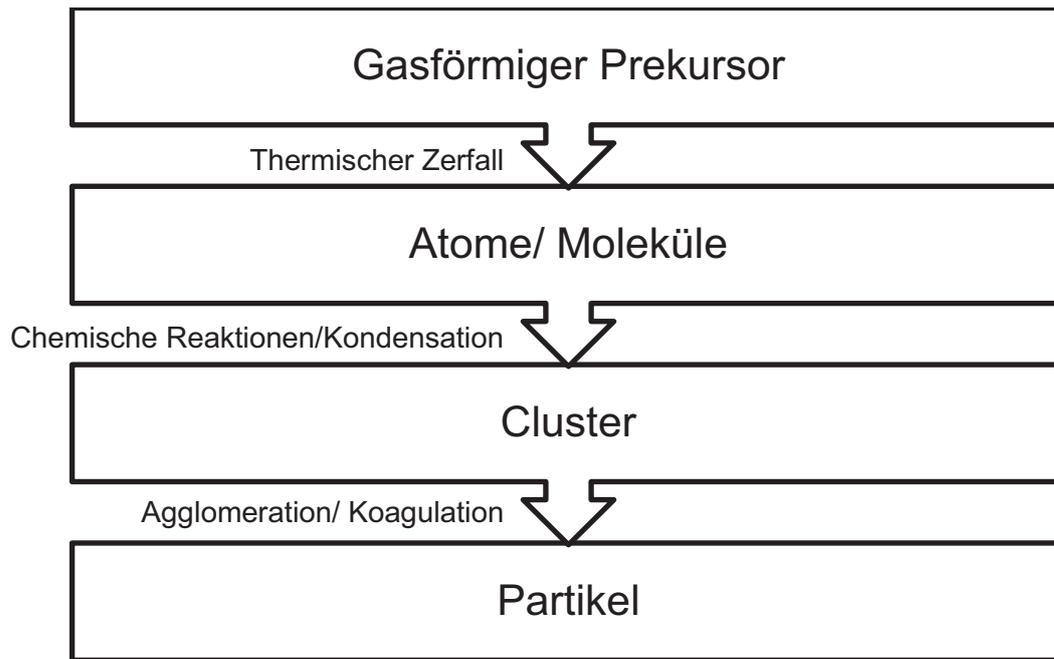


Abbildung 2.1: Übersicht der grundlegenden Prozesse während der Gasphasensynthese von Nanopartikeln

- **Flammenreaktor:**
 Beim Flammenreaktor wird die Energie für Reaktionen, die für die Synthese nötig sind, von einer Flamme zur Verfügung gestellt. Hierdurch ist dies der von den Betriebskosten günstigste Reaktortyp. Durch den Sauerstoff in der Flamme lassen sich in diesem Reaktortyp nur oxydische Partikel herstellen, wobei sich die Stöchiometrie teilweise einstellen lässt [12]. Die Prozesse können mit vorgemischten oder nicht-vorgemischten Flammen betrieben werden. Hierdurch kann sich auf die Partikel wirkende Temperaturfeld stark verändert werden.
- **Mikrowellenplasmareaktor:**
 Beim Mikrowellenplasmareaktor wird in eine Gasströmung Mikrowellenstrahlung eingekoppelt und so ein Plasma gebildet. Die hohen Elektronentemperaturen im Plasma sowie die Möglichkeit der Stöße mit hochenergetischen Ionen sorgen für einen schnellen Prekursorzerfall, während das Temperaturfeld hinter dem Plasma, in dem die Partikelbildung stattfindet, von der vergleichsweise geringeren Gastemperatur bestimmt ist [13,14].
- **Heißwandreaktor:**
 Ein einfacher Ansatz, einer Gasströmung thermische Energie zuzuführen, ist die Aufheizung durch Wärmeleitung und Konvektion in einem extern beheizten Rohrreaktor. Hierdurch sind wie beim Mikrowellenplasmareaktor oxidische wie nicht-oxidische Partikel herstellbar, jedoch sind keine großen Temperaturgradienten möglich, was die Einflussmöglichkeiten auf die Partikeleigenschaften einschränkt.[15]



Außerdem existieren noch laserunterstützte Verfahren, so wie Variationen und Kombinationen der Verfahren, die jedoch nicht Inhalt dieser Arbeit sind [7].

Bei allen Reaktoren existiert eine begrenzte Anzahl von Parametern, durch die sich die Syntheseumgebungen und damit die Partikeleigenschaften verändern lassen. Diese sind:

- Gaszusammensetzung
- Druck
- Flussgeschwindigkeit
- Einkoppelte Energie (Nur bei Mikrowelle und Wandheizung)
- sowie indirekt die Temperaturverteilung

Leider ist es intuitiv meist nicht möglich, einen direkten Zusammenhang zwischen diesen Parametern und den Eigenschaften der gebildeten Partikel herzustellen. Bisherige Studien beschränken sich auf das empirische Variieren verschiedener Parameter, um so auf mögliche Gesetzmäßigkeiten zu schließen [16]. Dies ist jedoch besonders bei Anlagen, die bis zum Technikumsmaßstab skaliert werden sollen, teuer und nicht zielführend. Hierfür sind zuverlässige Simulationen der reagierenden Strömungen in den Reaktoren notwendig. Dabei ist es wichtig, Methoden zu finden, die es ermöglichen, verschiedene chemische Reaktionen im Reaktor zu betrachten, um so Validierungsdaten für mögliche Simulationen zu erhalten. Dies geschieht im Rahmen dieser Arbeit über die Detektion von Zwischenprodukten der einzelnen Reaktionen und der Temperatur.

2.2. Reaktoren

Im Folgenden wird auf den experimentellen Aufbau der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Reaktoren eingegangen.

2.2.1. Der Niederdruckflammenreaktor

Der eingesetzte Niederdruckflammenreaktor besteht aus einem Vormischbrenner, der in einer Vakuumanlage verbaut ist. Eine Skizze des Reaktors kann man in Abbildung 2.2 sehen. Die Sintermatrix hat einen Durchmesser von 36 mm und kann um bis zu 200 mm verschoben werden. Sie besteht aus einer Kupferverbindung und besitzt einen Kühlkreislauf. Dieser ermöglicht es, eine Überhitzung durch Flammenwärme zu verhindern. Durch gezieltes Einstellen der Temperatur kann zudem verhindert werden, dass Prekursoren an einer zu kalten Sintermatrix kondensieren und diese verstopfen.

In einem externen Mischbereich (nicht in der Abbildung) werden der Brennstoff Wasserstoff und Sauerstoff vorgemischt. Um die Flammentemperatur zu senken und einen konstanten

Fluss bei variierender Prekursorbeigabe zu ermöglichen, wird außerdem Argon hinzugemischt. Bei Temperaturmessungen kann ein Teil des Argons durch ein 2 bzw. 10% NO/Ar Gemisch ersetzt werden. Hierbei liegt die typische NO-Konzentration bezogen auf die gesamte Strömung bei 100–1000 ppm. Eine zweite Rohrleitung ermöglicht die Zugabe eines in Inertgas gelösten Prekursors. Um Kondensation zu verhindern wird diese Leitung extern geheizt. Innerhalb des Brennerkopfs befindet sich eine zweite Mischkammer, in der alle Gase gemischt werden.

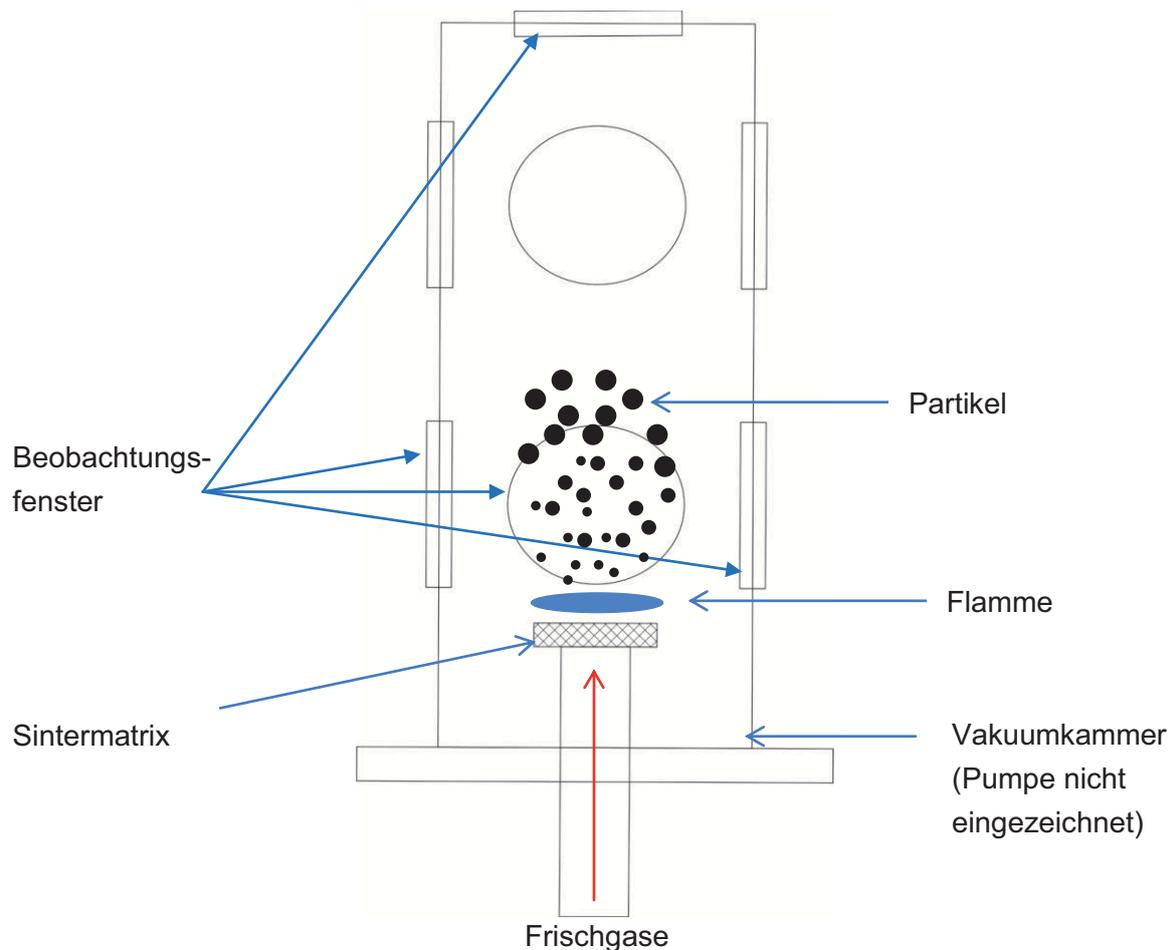


Abbildung 2.2: Skizze des Niederdruckflammenreaktors

Optischer Zugang wird durch Quarzfenster an allen 4 Seiten und der der Sintermatrix gegenüber liegenden Seite gewährt. Hierbei ist es möglich, Fenster mit einem Durchmesser von 50 oder 100 mm zu verwenden. Das Fenster an der der Sintermatrix gegenüberliegenden Seite ersetzt in diesem Reaktor das Partikelmassenspektrometer, wie es z.B. in [17] verwendet wird um Partikel für weitere ex-situ Diagnostikverfahren wie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder Untersuchungen der spezifischen Oberfläche nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) zu extrahieren.

2.2.2. Der Mikrowellenplasmareaktor

Bei einem Mikrowellenplasmareaktor strömt eine Gasströmung durch eine Mikrowellenantenne, in der sich ein Plasma bildet. Die hierfür benötigte Mikrowellenstrahlung wird in einem Magnetron (Frike und Mallah) erzeugt, mittels eines Wellenleiters und eines dreistufigen Wellenoptimierers zu einem Resonator geleitet und von dort in die Mitte des Quarzrohrs fokussiert. Die maximale Leistung des Magnetrons beträgt 2000 W, bei einer Frequenz von 2,45 GHz. Da die Effizienz der Einkopplung der Mikrowellenstrahlung innerhalb der Antenne variieren kann wird die nicht-eingekoppelte und somit reflektierte Leistung im Mikrowellenleiter gemessen, so dass auf diese korrigiert werden kann. Hierfür wird im Wellenleiter die Leistung der Mikrowelle gemessen, die nach Durchlauf durch das Gas noch existiert. Der Gesamtaufbau hier ist analog zu [18].

Der Gasstrom wird danach innerhalb eines Quarzrohrs mit einem Innendurchmesser von 25 mm bis zu einer Pumpe geleitet. Zwischen Reaktor und Pumpe befindet sich ein Ventil, um den Druck innerhalb des Reaktors regeln zu können. Die Einkopplung des Laserstrahls erfolgt über ein Fenster senkrecht zur Flussrichtung der Gase am Ausgang zur Pumpe. Die Beobachtungsrichtung der Kamera ist seitlich durch das Quarzrohr. Eine schematische Skizze des Reaktors wird in Abbildung 2.3 gezeigt, eine Fotografie des Versuchs in Abbildung 2.4.

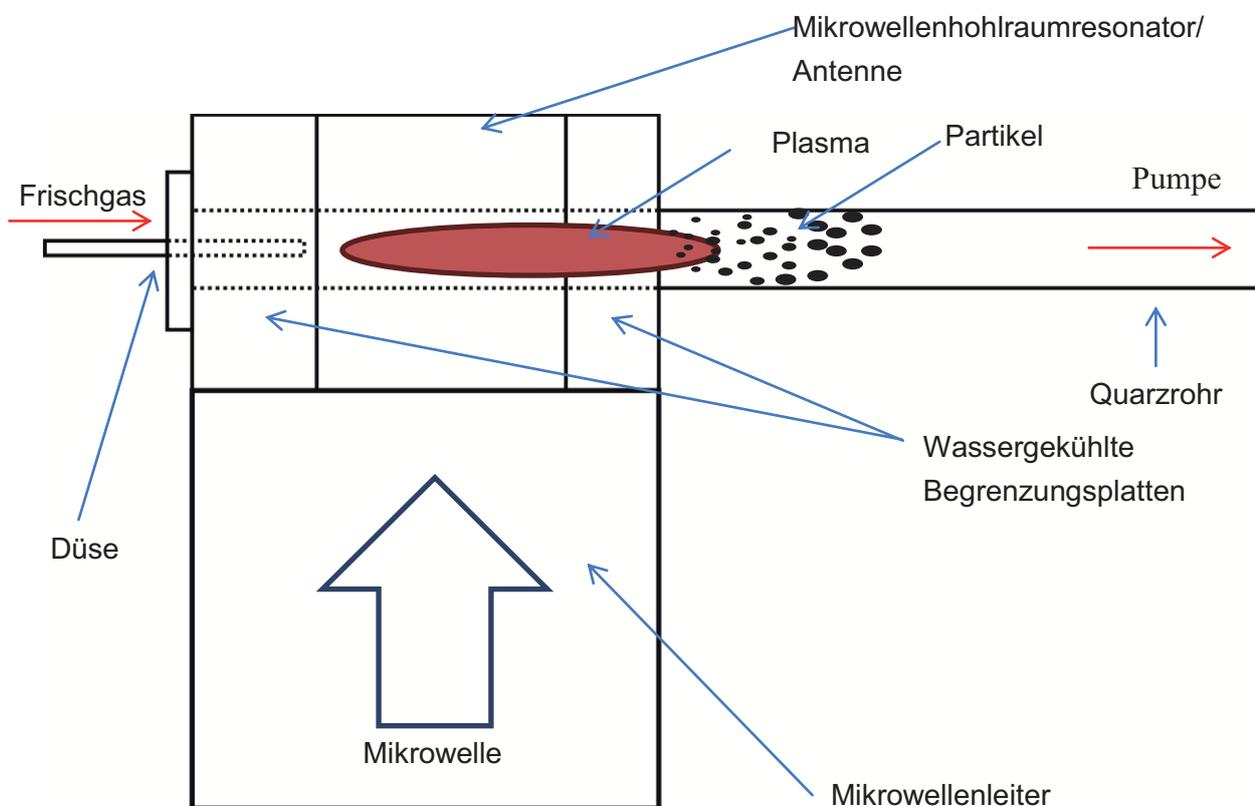


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau des Mikrowellenplasmareaktors

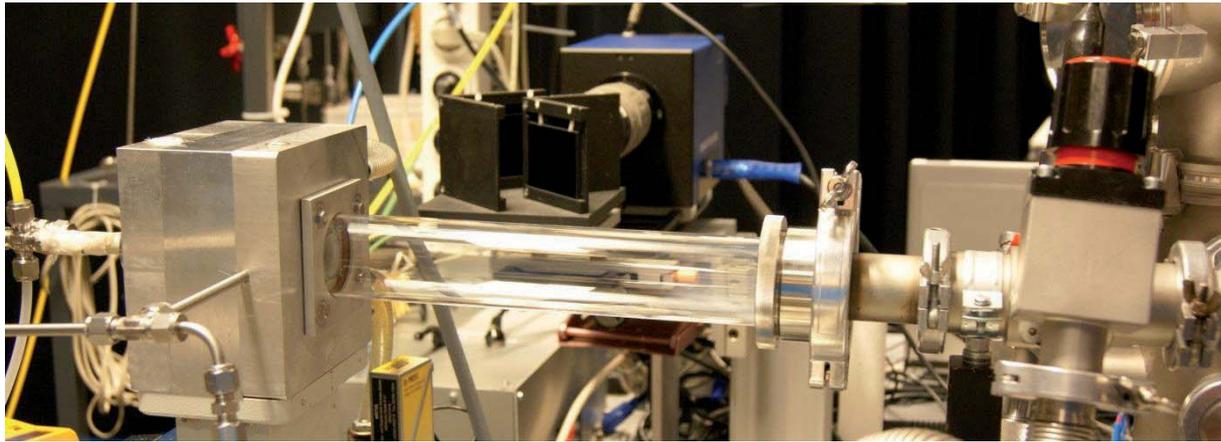


Abbildung 2.4: Foto des Mikrowellenreaktors. Links befindet sich die Mikrowellenantenne, während im Quarzrohr die Reaktionszone lokalisiert ist. Rechts befindet sich ein regelbares Ventil zur Vakuumpumpe. Auf dieser Seite befindet sich das Eingangsfenster für den Laserstrahl. Hinter dem Aufbau ist die bildverstärkte Kamera zu sehen.

2.2.2.1. NO-Rotationstemperatur als Parameter im Mikrowellenplasmareaktor

In einem Mikrowellenplasma muss an sich kein thermisches Gleichgewicht herrschen. Vielmehr kann jeder Freiheitsgrad eine eigene thermische Besetzung und damit eine andere Temperatur besitzen. Hierzu gehört die kinetische Temperatur, die mit der Brownschen Molekularbewegung der Atome gekoppelt ist, die Rotations-, bzw. Vibrationstemperatur, die über die Boltzmannbesetzung der jeweiligen Rotations- oder Vibrationszustände definiert ist, sowie die elektronische Temperatur, die nur durch die Boltzmann-Besetzung der elektronischen Niveaus beschrieben wird. Außerdem liegen freie Elektronen vor, deren relativistisch-kinetische Temperatur meist höher liegt als alle anderen Temperaturen. Innerhalb der jeweiligen Freiheitsgrade kann zudem auch eine nicht-Boltzmann-Besetzung vorherrschen, wodurch eine Temperatur im klassischen Sinne nicht mehr definiert ist. Um diese Nichtgleichgewichts-Besetzung der einzelnen Freiheitsgrade zu verstehen, muss die Herkunft der Temperatur an sich in Plasmen etwas genauer betrachtet werden.

Gerät ein Atom bzw. Molekül in den Bereich der Mikrowellenstrahlung, kann es durch das einwirkende elektrische Feld ionisiert werden, d.h. es wird ein Elektron abgespalten und entlang des Feldes beschleunigt. Trifft es nun auf ein weiteres Atom oder Ion, so gibt es einen Teil seiner Energie an dieses Teilchen ab. Bei niedrigem Druck kann jedoch, bedingt durch die größere freie Weglänge, die auf dem Weg aufgenommene kinetische Energie größer sein als die durch den Stoß verlorene, so dass sich die Energie des Elektron von Stoß zu Stoß erhöht. Die Art des Energietransfers vom Elektron auf das getroffene Teilchen kann jetzt daraus bestehen, dass das Teilchen wiederum ionisiert wird, und sich so die Zahl der freien Elektronen erhöht. Außerdem kann die Stoßenergie in innere Energie des Teilchens umgewandelt werden.

Es wären quantenmechanische Simulationen notwendig, um vorauszusagen, in welchem Freiheitsgrad das Teilchen die aufgenommene Energie speichert. Nach Aufnahme der Energie dauert es eine charakteristische Zeit (abhängig von der Stoßzahl), bis sich die Energie thermisch auf alle möglichen Freiheitsgrade des Teilchens verteilt hat. Betrachtet man ein durchschnittliches Niederdruckplasma, haben die freien Elektronen eine kinetische Temperatur von 5 eV (ca. 60 000 K), während im Durchschnitt 25–30 eV (ca. 300 000–360 000 K) in die Ionisation der einzelnen Teilchen gegangen ist [66].

Für die Nanopartikel-Synthese ist relevant, dass in der Plasmazone die Prekursoren durch Stöße mit Ionen und durch Elektronenbeschuss zerlegt werden. [14]. Hierdurch ist es möglich, dass das weitere Partikelwachstum in einer Temperaturumgebung stattfindet, die eigentlich zu kalt für die thermische Dekomposition des Prekursors gewesen wäre [67]. Da die mittels NO-LIF-Thermometrie gemessene Temperatur der Molekül Rotationsfreiheitsgrade in keiner nachweisbaren Korrelation zu den am Zerfall beteiligten Temperaturen steht, stellt sie keinen Parameter dar, der für eine detaillierte Beschreibung des Prekursor-Zerfalls ausreicht. Vielmehr beschreibt diese Technik hier stromabwärts die thermalisierte Temperatur, wobei die Mechanismen, die zur Thermalisierung führen, und der Grad der Thermalisierung noch weitgehend Gegenstand der Forschung sind [68,69]. Im Bereich des thermischen Nichtgleichgewichts beschreibt die Rotationstemperatur die Bildungschemie besser als z.B. Elektronentemperaturen. In wie weit diese Temperatur jedoch innerhalb des Plasmas zur Beschreibung des Plasmas selbst verwendet werden kann, ist momentan ein in der Literatur diskutiertes Thema [69].

Bei der Betrachtung der NO Rotationstemperatur können die Prozessparameter, wie Druck, Gaszusammensetzung, etc., zwei Einflüsse auf eine mögliche Temperaturveränderung haben. Zum einen kann sich die Temperatur der Gase tatsächlich ändern. Zum anderen kann sich aber auch die Thermalisierung des Systems ändern, wodurch sich die NO-Rotationstemperatur nur der mittleren Temperatur aller Freiheitsgrade anpasst. Da hier davon ausgegangen wird, dass das System nach Austritt aus der Antenne schon weitestgehend thermalisiert ist, wird bei der Interpretation der Daten der erste Fall als der wahrscheinlichere angenommen. Ein Indikator für diese Hypothese ist, dass sich die Temperatur nach Austritt aus der Düse nie signifikant erhöht, was bei einer Anpassung an die zum Teil viel höheren Temperaturen in andern Freiheitsgraden der Fall wäre.

Für die optische Diagnostik von Plasmen gibt es in der Literatur einige diskutierte Verfahren. Diese beruhen meist auf Absorptions- bzw. Lumineszenz [70], oder einfache Boltzmann-Plot-LIF Methoden, die punktuelle Messungen zulassen [68]. In dieser Arbeit wurde das Multilinen NO-LIF-Verfahren erstmals als bildgebende Möglichkeit zur Bestimmung der örtlichen Temperaturverteilung in Plasmaströmungen herangezogen.