# Kapitel 1

# Einleitung

Die Nanotechnologie gilt als eine viel versprechende Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts. Die Erzeugung nanoskaliger Materialien ist dabei die Basis für die Entwicklung innovativer Produkte und Technologien. Die Reduzierung der geometrischen Dimensionen in den Nanometerbereich führt zu einem großen Oberflächen- zu Volumenverhältnis, so dass Grenzflächeneffekte dominierend werden. Nanopartikeln weisen deshalb im Gegensatz zum entsprechenden „Bulk“ neue und sehr interessante physikalische und chemische Eigenschaften auf. Beispielhaft seien hier die Größenabhängigkeit der Schmelztemperatur [1, 2], die Abhängigkeit magnetischer Eigenschaften [3] von der Partikelgröße, oder die Optimierung mechanischer Eigenschaften [4] durch nanostrukturierte Materialien genannt.

Zur Erforschung und Anwendung der Eigenschaften von Nanopartikeln ist die gezielte Herstellung von Pulvern mit definierten Eigenschaften wie Größenverteilung, Partikelmorphologie und Kristallinität sehr wichtig. Neben einer Vielzahl von Verfahren [5] zählen Gasphasenreaktionen zu einer technologisch wichtigen Gruppe von Partikelerzeugungsprozessen. Einen guten Überblick über die Möglichkeiten geben die Übersichtsartikel von Kruis et al. [6], Wooldridge [7] und Pratsinis et al. [8].

Bei der gezielten Partikelerzeugung ist die Prozessführung ein wichtiger Parameter zur Einstellung der gewünschten Materialeigenschaften. Die Zusammenhänge zwischen Partikeleigenschaft und Reaktorparametern werden jedoch meist mit empirisch ermittelten Gesetzen beschrieben. Diese sind häufig von der Reaktorart und -geometrie abhängig, was ihre Allgemeingültigkeit in Frage stellt. Ziel ist daher eine möglichst detaillierte Modellierung der ablaufenden Prozesse, wofür Grundlagenkenntnisse über die Strömungsvorgänge, den Stoff- und Wärmetransport, sowie über die chemischen Reaktionsabläufe in der Gasphase sowie zwischen der Gasphase und den gebildeten Partikeln notwendig sind. Die Kenntnis der physikalischen und chemischen Zusammenhänge erlaubt die gezielte Einflussnahme auf das Produkt. Insbesondere bei der Erzeugung von Nanopartikeln über Gasphasenreaktionen

ist der eigentlichen Partikelgenerierung immer ein Reaktions- und / oder Transportprozess vorgeschaltet. Dabei reagieren die gasförmigen Precursoren in Zerfalls- oder Verbrauchsreaktionsmechanismen, die die nachfolgenden Nukleations- und Partikelbildungsprozesse maßgeblich mitbestimmen. Um den Gesamtprozess verstehen, modellieren und optimieren zu können, ist die Kenntnis der elementaren Gasphasenreaktionen und ihrer Kinetik äußerst wichtig. Die bisher verfügbaren kinetischen Daten sind sehr spärlich und bedürfen einer erheblichen Erweiterung mit Blick auf das Verständnis der Partikelbildung und auch für Anwendungen bei Gasphasen-CVD-Prozessen.

Das Material Eisen, der Schwerpunkt dieser Arbeit, spielt von jeher eine wichtige Rolle bei der Entwicklung der Menschheit. Mit der neuartigen Nanotechnologie eröffnen sich für dieses „altbekannte“ Material neue oder verbesserte Anwendungsmöglichkeiten. Um einige Beispiele zu nennen: Die Härte von nanokristallinen Werkstücken steigt um den Faktor 3 bis 7, wenn der Durchmesser des verwendeten Pulvers auf 4 bis 15 nm verringert wird [9]. In der Medizin eignen sich superparamagnetische Eisenoxidpartikel als effiziente Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie. Bei der Hyperthermie werden zur Bekämpfung von Krebszellen superparamagnetische Partikel in den Tumor eingebracht und durch ein äußeres Magnetfeld erwärmt. Dadurch schädigt man gezielt die Krebszellen, die dann vom Körper abgebaut werden können [10, 11].

Eine frühere Dissertation am Institut für Verbrennung und Gasdynamik von Janzen [12] befasste sich bereits mit der Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln in der Gasphase. Ziel war die Erzeugung des Partikelmaterials in verschiedenen Reaktortypen (Flammen-, Mikrowellen- und Heißwandreaktor) und die Charakterisierung der Partikeleigenschaften mit verschiedenen Messverfahren. Somit ist sie als prozessbezogene Studie einzustufen. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die reaktionskinetische Untersuchung von elementaren Gasphasenreaktionen bei der Erzeugung von Fe-haltigen Partikeln bei hohen Temperaturen und ist somit ganz am Anfang des Partikelbildungsprozesses einzuordnen. Als Untersuchungsmethode dient die etablierte Stoßwellentechnik, die es ermöglicht, unter nahezu idealen Bedingungen Reaktionen zu untersuchen. Mit Hilfe der empfindlichen Resonanz-Absorptionsspektroskopie als Diagnostik können atomare und molekulare Spezies quantitativ nachgewiesen und somit Reaktionsprozesse beobachtet werden. Als Eisenprecursor wird das häufig für Gasphasenreaktionen eingesetzte Eisenpentacarbonyl ($Fe(CO)_5$) verwendet. Untersucht werden der Zerfall, sowie bei höheren Konzentrationen die Bildung von Fe-Clustern. Damit konnten die ersten Schritte der Bildung von Eisenpartikeln aufgelöst werden. Ferner werden Reaktionen von Eisenatomen mit verschiedenen Spezies ($O_2$, $CO_2$, NO, $C_{60}$, $C_2H_2$) untersucht, die wichtige Vorläuferreaktionen für die Bildung unterschiedlicher Partikelmaterialien darstellen. Die Auswertungen und Interpretationen lassen sich in Form von einfachen Reaktionsmechanismen

darstellen.

Als weitere Diagnostik wird die zeitaufgelöste Laserinduzierte-Inkandeszenz (TR-LII) eingesetzt. Mit diesem Messverfahren können in-situ Partikelgrößen im Experiment bestimmt werden. Die so gewonnen Daten ermöglichen Rückschlüsse auf die Wachstumsmechanismen von Partikeln und sind eine wichtige Grundlage zur Validierung von numerischen Partikelwachstumsmodellen.

# Kapitel 2

# Methodische Grundlagen

## 2.1 Reaktionskinetik

Die Gleichgewichtszusammensetzung von Stoffsystemen lässt sich mit den Methoden der Thermodynamik berechnen. Zur Beschreibung des zeitlichen Verhaltens und des Reaktionsweges werden zusätzlich die Methoden der Reaktionskinetik benötigt. Die Formulierung von einzelnen Ratengleichungen und entsprechenden Differentialgleichungssystemen führt zu einer phänomenologischen Beschreibung des Reaktionssystems. Der zeitliche Verlauf wird durch Reaktionskoeffizienten bestimmt, die im Wesentlichen im Experiment ermittelt werden. Hierbei werden Teilschritte einer globalen Reaktion, die nicht mehr über Zwischenverbindungen ablaufen, bei denen also stöchiometrische Gleichung und molekularer Umsatz identisch sind, als Elementarreaktionen bezeichnet. Die Gesamtheit der Elementarreaktionen einer chemischen Umsetzung bezeichnet man als Reaktionsmechanismus [13]. Ein Reaktionsmechanismus bestehend aus $R$-Elementarreaktionen an denen $N$-Spezies $X_i$ beteiligt sind, lässt sich allgemein wie folgt darstellen:

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_{i,j} X_i \quad \underset{-j}{\overset{j}{\rightleftharpoons}} \quad \sum_{i=1}^{N} \nu_{i,-j} X_i, \qquad j = 1...R. \tag{2.1}$$

Die Atomerhaltung der einzelnen Hin- $j$ und Rückreaktionen $-j$ werden durch die stöchiometrische Koeffizienten $\nu_{i,j}$ der jeweiligen Spezies $X_i$ gewährleistet. Ihre Summe auf der Eduktseite bestimmt die Molekularität der einzelnen Reaktionen ($\sum \nu_{i,j}$ = 1, 2, 3 $\rightarrow$ uni-, bi-, trimolekular).

Die zeitliche Konzentrationsänderung einer Spezies $X_i$ wird durch die Nettoreaktionsgeschwindigkeit $r_j$ bestimmt:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = -r_j \cdot (\nu_{i,j} - \nu_{i,-j}). \tag{2.2}$$

Sie ist proportional zur Konzentration der Reaktionspartner $[X_i]$ und den Reaktionsgeschwin-

digkeitskoeffizienten der Hin- ($k_j$) und Rückreaktion ($k_{-j}$).

$$r_j = \underbrace{k_j \prod_{i=1}^{N} [X_i]^{\nu_{i,j}}}_{Eduktseite} - \underbrace{k_{-j} \prod_{i=1}^{N} [X_i]^{\nu_{i,-j}}}_{Produktseite} \tag{2.3}$$

Der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient, im folgenden als Reaktionskoeffizient $k$ bezeichnet ist von zentraler Bedeutung für die Reaktionstechnik. Er beschreibt die häufig starke Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Arrhenius stellte 1889 einen empirischen Exponentialansatz zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit vor, der in seiner modifizierten Form auch heute noch gilt:

$$k_j = A_j \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,j}}{RT}\right). \tag{2.4}$$

Die Größe $A_j$ wird als Frequenzfaktor bezeichnet und ist proportional der Stoßzahl der beteiligten Reaktionspartner. Die Aktivierungsenergie $E_a$ lässt sich als Energiebarriere verstehen, die beim Ablauf der Reaktion überwunden werden muss. Eine weitere übliche Darstellungsform der Aktivierungsenergie ist die Aktivierungstemperatur $T_a = E_a/R$.

Die Bestimmung von Reaktionskoeffizienten erfolgt üblicherweise im Experiment. In theoretischen Ansätzen wird der makroskopische Reaktionskoeffizient auf die mikroskopischen Prozesse während der Kollision und der anschließenden Reaktion zurückgeführt. Hier ist insbesondere die RRKM-Theorie zur Berechnung von Zerfallsreaktionen, die auf den Arbeiten von Rice, Ramsberger [14, 15], Kassel [16] und Marcus [17] basiert und die Transition-State Theorie [18, 19] zur Beschreibung von bimolekularen Reaktionen zu nennen. Eine wichtige Aufgabe der theoretischen Ansätze ist die Übertragung von experimentellen Ergebnissen auf andere Temperatur- und Druckbereiche. Eine zuverlässige Berechnung von Reaktionskoeffizienten ist in vielen Fällen wegen fehlender Molekülparameter nicht möglich.

Im Folgenden wird kurz auf die zwei wichtigsten Elementarreaktionstypen, die Zerfallsreaktion und die bimolekulare Reaktion, jeweils ohne Rückreaktion eingegangen.

**Einfache Zerfallsreaktionen**

Der thermische Zerfall eines Moleküls *AB* wird durch Stöße mit anderen Molekülen *M* eingeleitet und kann durch eine Reaktion folgenden Typs beschrieben werden:

$$AB + M \quad \xrightarrow{k} \quad A + B + M. \tag{2.5}$$

Bei hoher Inertgasverdünnung sind die Rückreaktion und Sekundärreaktionen zumindest während der Startphase der Reaktion vernachlässigbar. Der zeitliche Fortschritt im Niederdruckbereich kann durch eine Differentialgleichung erster Ordnung beschrieben werden:

$$\frac{d[A]}{dt} = k[AB][M]. \tag{2.6}$$

**Bimolekulare Reaktionen**

Reaktionen zweiter Ordnung basieren auf inelastischen Stößen zwischen Reaktionspartnern, bei denen sich stabile Reaktionsprodukte ergeben:

$$A + B \quad \stackrel{k}{\rightarrow} \quad Produkte.$$

Das Zeitgesetz für die Konzentration A lautet bei Vernachlässigung der Rückreaktion:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]. \tag{2.7}$$

Durch geeignete Wahl der experimentellen Parameter lässt sich die Bestimmung des Reaktionskoeffizienten $k$ vereinfachen. Bei einem hohen Überschuss des Reaktanden $B$ ($[B] \gg [A]$), kann seine Konzentration während der Reaktion als quasi-stationär betrachtet werden: $d[B]/dt \approx 0$. Das Zeitverhalten der Differentialgleichung (2.7) reduziert sich von zweiter auf erste Ordnung $d[A]/dt \sim [A]$. Die Lösung lautet für $[A]$:

$$[A] = [A]_0 \times exp(-t/\tau) \qquad \text{mit} \tag{2.8}$$

$$\tau^{-1} = k \times [B]_0 \tag{2.9}$$

Durch Logarithmieren und Differenzieren nach der Zeit von Gleichung (2.8) lässt sich die Anfangskonzentration $[B]_0$ eliminieren. Es folgt:

$$\tau^{-1} = -\frac{d}{dt}(ln[A]) \tag{2.10}$$

Mit Hilfe der Gleichungen (2.9) und (2.10) kann der Reaktionskoeffizient $k$ direkt aus dem zeitlichen Gradienten von $ln[A]$ bestimmt werden. Diese Methode der Datenreduktion wird auch als *pseudo-first-order*-Analyse bezeichnet.

Eine Abschätzung von Reaktionskoeffizienten bimolekularer Reaktionen ist auf Basis der Stoßtheorie möglich. Der Frequenzfaktor $A_j$ aus Gl. 2.4 entspricht dabei der aus der kinetischen Gastheorie bekannten Stoßfrequenz $Z$ der Reaktionspartner, multipliziert mit einem Korrekturfaktor, dem sterischen Faktor. Dieser Korrekturfaktor kann mehrere Größenordnungen kleiner als 1 sein, wenn die Stoßpartner zum Beispiel sehr komplexe Geometrien aufweisen. Werden die Molekülwechselwirkungsbereiche beim Stoß im Vergleich zur Realität zu klein abgeschätzt, kann er auch größer 1 sein. Der Frequenzfaktor wird häufig mit dem Lennard-Jones Potential als Molekülwechselwirkungspotential abgeschätzt. Die Lennard-Jones Stoßfrequenz $Z_{LJ}$ berechnet sich wie folgt:

$$Z_{LJ} = \mathrm{N_A} \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_{A-B}}} \Omega^{(2,2)*}_{A-B} \qquad \text{mit} \tag{2.11}$$

$$\Omega^{(2,2)*}_{A-B} \approx [0.7 + 0.52 \log(\mathrm{k_B} T/\epsilon_{A-B})]^{-1}$$

Es sind $N_A$ die Avogradokonstante, $k_B$ die Boltzmannkonstante, $\sigma_A$ und $\sigma_B$ die Lennard-Jones Stoßquerschnitte der Stoßpartner, $\mu_{A-B} = (M_A M_B)/(M_a + M_B)$ die reduzierte molare Masse und $\Omega^{(2,2)*}_{A-B}$ das reduzierte Stoßintegral, das sich aus der gemittelten Lennard-Jones Potentialtiefe $\epsilon_{A-B} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$ berechnet. Lennard-Jones Stoßquerschnitte und Potentialtiefen sind für viele Stoffe in der Literatur tabelliert [20–22] oder können nach einfachen Regeln aus den Daten verwandter Spezies abschätzt werden [22].

Die Aktivierungsenergie $E_{a,j}$ des Arrheniusausdrucks aus Gl. 2.4 kann für eine unbekannte Reaktion anhand ähnlicher Reaktionen oder mit Hilfe der Reaktionsenthalpie abgeschätzt werden. Bei endothermen Reaktionen entspricht die Aktivierungsenergie häufig in etwa der Reaktionsenthalpie. Exotherme Reaktionen haben oft hingegen keine oder nur sehr geringe Aktivierungsenergien.

**Sensitivitätsanalyse**

In realen Systemen ist es meist nicht möglich, Elementarreaktionen isoliert zu messen. Häufig haben mehrere Reaktionen einen Einfluss auf die Entstehung oder den Verbrauch der gemessenen Spezies und komplexe Reaktionsmechanismen sind zur Beschreibung der Beobachtungen notwendig. Dabei handelt es sich häufig um gekoppelte, nichtlineare Differentialgleichungssysteme erster Ordnung, deren Lösung nur noch numerisch möglich ist. Dazu wurde in der vorliegenden Arbeit das CHEMKIN-Programmpaket [23] verwendet. Der Einfluss einzelner Reaktionskoeffizienten des Reaktionsmechanismus auf die Konzentrationsverläufe der im System vorhandene Spezies lässt sich mit einer Sensitivitätsanalyse verdeutlichen. Die Sensitivität einer Reaktion $\mathrm{R}_j$ bezüglich der Spezies $X_i$ wird nach folgender Vorschrift berechnet:

$$S_{i,j} = \frac{k_j}{[X_i]} \frac{d[X_i]}{dk_j}. \tag{2.12}$$

Sie ist ein Maß für die relative Änderung der Konzentration $[X_i]$ bei einer Variation des Reaktionskoeffizienten $k_j$, d.h. bei Reaktionen mit einer hohen Sensitivität haben Änderungen des Reaktionskoeffizienten einen großen Einfluss auf das berechnete Konzentrationsprofil. Dies gestattet ein effizientes Auffinden der einflussreichsten Reaktionen bezüglich einer Spezies. Eine niedrige Sensitivität bedeutet allerdings nicht, dass eine Reaktion automatisch vernachlässigt werden kann. Die Sensitivitätsanalysen in dieser Arbeit wurden mit dem SENKIN-Programmpaket [24] durchgeführt.

## 2.2 Partikelbildung und Partikelwachstum

Die homogene Partikelbildung und das Partikelwachstum in Gasphasenprozessen werden durch Nukleation, Oberflächenwachstum und Koagulation maßgeblich gesteuert. Diese Mechanismen bestimmen Zusammensetzung, Form und Größenverteilung der Partikel.

**Nukleation**
Ist der Partialdruck einer Spezies größer als ihr Dampfdruck, so befindet sich das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und es kann zur Nukleation kommen. Zur Charakterisierung dieses Ungleichgewichtszustandes wird die Übersättigung $S$ eingeführt. Sie berechnet sich aus dem Verhältnis des Partialdrucks $p_i$ zum Sättigungsdampfdruck $p_{S0,i}$ der Spezies $i$:

$$S = \frac{p_i}{p_{S0,i}}. \tag{2.13}$$

Bei einer großen Übersättigung nukleiert der Dampf sehr schnell und es bilden sich eine große Anzahl von Clustern, deren Größe sich durch Wachstum und Verdampfung ändern kann. Bei Erreichen der kritischen Keimgröße befinden sich Kondensation und Verdampfung an der Clusteroberfläche im Gleichgewicht und die Cluster stabilisieren sich. Erste Nukleationstheorien wurden von Volmer und Weber [25], Farkas [26], sowie Becker und Döring [27] veröffentlicht. Kleinere Änderungen an der grundsätzlichen Theorie wurden von Frenkel [28] und Zeldovich [29] eingebracht. Die klassische Nukleationstheorie wurde in neuerer Zeit von verschiedenen Gruppen erweitert und modifiziert [30, 31].

Die durch Nukleation gebildeten Primärpartikel wachsen durch Anlagerung von Molekülen an der Oberfläche (Oberflächenwachstum) oder durch Stöße zwischen den Partikeln (Koagulation). Welcher Prozess das Wachstum maßgeblich beeinflusst, hängt vom Grad der Übersättigung und der Partikelkonzentration ab.

**Oberflächenwachstum**
Das Oberflächenwachstum wird auch häufig als heterogene Nukleation bezeichnet. Freie Moleküle aus der Gasphase werden an der Partikeloberfläche adsorbiert oder können dort reaktiv gebunden werden. Der Anlagerungsprozess ist proportional zur Partikeloberfläche und wird durch Einflussgrößen wie Dampfkonzentration, Dampfdiffusion und Reaktivität bestimmt.

**Koagulation**
Die Nukleation und das Oberflächenwachstum sind durch die Dampfmenge im System begrenzt. Darüber hinaus findet ein Partikelwachstum aufgrund von Stößen zwischen den Partikeln statt. Man unterscheidet zwischen der thermischen Koagulation, deren Triebkraft die Brown'sche Molekularbewegung ist und der kinematischen Koagulation, bei der die Relativbewegung durch externe Kräfte wie Gravitation, elektromagnetische Felder oder aerodynamische

Effekte entsteht [32].

Die Festigkeit der Partikelbindung bei der Koagulation kann sehr unterschiedlich sein und wird neben den Stoffeigenschaften maßgeblich durch den Temperatur-Zeit Verlauf des Partikelwachstums beeinflusst. Man unterscheidet zwischen „weichen“ und „harten“ Agglomeraten. Bei weichen Agglomeraten werden die koagulierten Teilchen durch van der Waals-Kräfte aneinander gebunden und es bilden sich meist große und offene Strukturen. Harte Agglomerate koaleszieren und bilden Sinterbrücken, aus denen sich durch weiteres Versintern sphärische Partikeln bilden können [33]. Das Sinterverhalten hat somit einen entscheidenden Einfluss auf die Partikelmorphologie.

## 2.3 Stoßwellentechnik

Seit Mitte des letzten Jahrhunderts wird die Stoßwellentechnik zur Untersuchung von Hochtemperaturreaktionen genutzt [34]. Sie basiert auf der nahezu sprunghaften thermodynamischen Zustandsänderung, die ein Gasgemisch beim Durchgang eines senkrechten Verdichtungsstoßes (Stoßwelle) erfährt [35]. Mit Hilfe des Stoßwellenrohres können so in einfacher Weise Gase nahezu instantan auf hohe Temperaturen erwärmt werden.

Ein Stoßwellenrohr besteht aus einem langen Rohr, das durch eine Membran in ein Treib- und ein Laufrohr unterteilt wird. Vor dem Experiment wird das evakuierte Laufrohr (Niederdruckrohr) mit dem zu untersuchenden Gasgemisch (Temperatur $T_1$ und Druck $p_1$) befüllt. Anschließend wird das Treibrohr (Hochdruckrohr) mit einem möglichst leichten Treibgas, hier Wasserstoff oder Helium, bis zum Bersten der Membran gefüllt. Nach dem Platzen der Membran zwischen den beiden Rohren bildet sich nach einer kurzen Anlaufstrecke eine ebene Stoßwelle aus, die sich mit Überschallgeschwindigkeit $w_s$ im ruhenden Versuchsgas ausbreitet. Dieses wird dabei sprunghaft auf den Zustand $p_2$, $u_2$ und $T_2$ verdichtet, beschleunigt und erwärmt. Wird die Stoßwelle an der Endwand des Laufrohres reflektiert und läuft wieder zurück ins Laufrohr, so wird das Versuchsgas erneut verdichtet und weiter erwärmt. Dabei wird das sich mit der Geschwindigkeit $u_2$ bewegende Testgas durch den reflektierten Stoß zum Stillstand gebracht ($u_5$ = 0) und es liegt hinter dem reflektierten Stoß ein ruhendes Gas mit den Zustand $p_5$ und $T_5$ vor.

Abbildung 2.1 zeigt die Zustandsgrößen im Laufrohr in ortsfesten Koordinaten für den Fall, dass die einfallende Stoßwelle am Rohrende ideal reflektiert wird. Aus den Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie, sowie den kalorischen und thermischen Zustandsgleichungen können die Zustände hinter der einfallenden und der reflektierten Stoßwelle berechnet werden. Für eine eindimensionale Strömung eines idealen Gases mit konstanter Wärmekapazität