

**Massenspektrometrische Untersuchung der Nanopartikelbildung in
vorgemischten Niederdruckflammen**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Sebastian Kluge

aus

Neubrandenburg

1. Gutachter: Prof. Dr. Christof Schulz

2. Gutachter: Prof. Dr. Hans-Joachim Schmid

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2016

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst Untersuchungen zu Bildung und Wachstum von Eisenoxid- und Wolframoxid-Nanopartikeln in einem vorgemischtem Niederdruckflammenreaktor bei Zugabe von Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) beziehungsweise Wolframhexafluorid (WF_6) als Prekursor. In Niederdruckflammen können die Partikelbildungsprozesse mithilfe von Molekularstrahl-Probenahmetechniken und laseroptischen Messverfahren im Detail untersucht werden. Mit diesem Untersuchungssystem konnte der bestehende Reaktionsmechanismus zur Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln aus Flammen ergänzt und validiert werden. Hinsichtlich eines Reaktionsmechanismus für die Synthese von Wolframoxid-Nanopartikeln aus Flammen wurden wichtige Intermediate identifiziert und deren Konzentrationsprofile ermittelt, wodurch die Erstellung eines Mechanismus ermöglicht wurde.

Es wurde festgestellt, dass sich die Zerfallskinetik der beiden Prekursoren erheblich unterscheidet. Während $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bereits vor der Flammenfront aufgrund der lokalen Temperatur zerfällt und zur intermediären Bildung von Eisen-Clustern führt, reagiert WF_6 mit dem in der Flamme gebildeten Wasser.

Für Eisenoxid wurden die Zerfallsprodukte des Prekursors und die Wachstumsspezies des Reaktionsmechanismus über Flugzeitmassenspektrometrie (TOF-MS) erstmalig in der Niederdruckflamme nachgewiesen. Messungen mit Partikelmassenspektrometrie (PMS) konnten zeigen, dass ein monotonen Partikelwachstum vorliegt. Abweichungen von diesem Wachstum, wie sie in der Vergangenheit beobachtet wurden, konnten auf durch Auftriebseffekte verursachte Artefakte zurückgeführt werden.

Die Synthese von Wolframoxid-Nanopartikeln wurde erstmals umfassend mit Inline-Messungen untersucht. Es konnten sowohl stöchiometrische als auch unterstöchiometrische WO_x -Cluster als wesentliche Intermediate des Wachstumsprozesses identifiziert werden. Es liegt ein schrittweises Wachstum vor, bei dem größere WO_3 -Cluster auf Kosten kleinerer Cluster wachsen. Die mit PMS und Quarzmikrowaage (QCM) detektierbaren Spezies wachsen anschließend aus den größeren Clustern.

Erstmals konnte die Größenverteilung geladener Nanopartikel mit einer Quarzmikrowaage ermittelt werden, wobei sich wie erwartet eine massebasierte Größenverteilung einstellt, anstelle der anzahlbasierten Größenverteilung aus den Messungen mit einem PMS und Faraday-Detektoren. Aufgrund der höheren Messzeit und der schlechteren Nachweisbarkeit kleiner Partikel bei Verwendung einer QCM im Vergleich mit klassischen PMS-Messungen erweist sich diese Methode nicht als vorteilhaft.

Die Kombination von QCM- und PMS-Messungen liefert wichtige Zusatzinformationen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Aufladung der Partikel auf Kollisionen mit geladenen Flammenionen beruht, der Einfluss von thermischer Aufladung der Partikel kann bei den vorliegenden Prozessbedingungen der Partikelsynthese vernachlässigt werden. Der Anteil geladener Partikel konnte dabei aus den Massendepositionsraten auf einer Mikrowaage auf der Achse des Molekularstrahls mit und ohne angelegte Ablenkspannung bestimmt werden. Das Verhältnis von positiv zu negativ geladenen Partikeln wurde aus den PMS-Signalen berechnet.

Das Vorliegen von unterstöchiometrischem Wolframoxid konnte schon während der Synthese in Form von Clustern mit einem fehlenden Sauerstoffatom gezeigt werden, dieser Zusammenhang zwischen nachweisbaren Intermediaten und Eigenschaften der resultierenden Nanopartikel stellt einen weiteren Schritt auf dem Weg zur detaillierten Beschreibung der Synthese metalloxidischer Nanopartikel in Flammen dar.

Abstract

In this thesis, the combustion synthesis of nanoscale iron-oxide and tungsten-oxide particles from the precursors iron pentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) and tungsten hexafluoride (WF_6) is investigated in a low-pressure flat flame. Low-pressure flat flames allow a detailed investigation of the particle formation and growth mechanism. The reactor is equipped with molecular-beam sampling of post-flame gases at variable height above burner (HAB) and can as well be studied by laser-optical *in situ* methods. On the one hand, the established reaction mechanism for the flame synthesis of iron oxide nanoparticles was completed and validated. On the other hand, main intermediate tungsten species were identified aiming towards a reaction mechanism for tungsten oxide nanoparticles.

While $\text{Fe}(\text{CO})_5$ decomposed rapidly in the preheating zone of the flame giving rise to iron clusters before reaching the flame front, WF_6 reacts with water produced in the flame in the flame front.

Regarding the synthesis of iron oxide the decomposition products of the precursor and the main intermediates of the particle growth mechanism have been studied for the first time in a low pressure flame using time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS).

As the burner has been shifted from a horizontal configuration to a configuration where the flame burns from bottom to top towards the sampling nozzle, buoyancy effects on the flow pattern could be avoided. This led to the observation of a monotonous particle growth measured by particle mass spectrometry (PMS) and a quartz crystal microbalance (QCM). This result indicates that previous measurements with horizontally-arranged flames have partially been affected by buoyancy leading to an erroneous determination of particle growth rates at large distances from the burner.

Inline measurements of important intermediates of the growth of WO_x nanoparticles were performed for the first time. Stoichiometric as well as sub-stoichiometric clusters of tungsten oxide were identified as main intermediates of the subsequent WO_x particle formation process. With increasing HAB, $(\text{WO}_3)_n$ clusters with increasing cluster size appear in the burnt gases at the expense of the concentration of W_1 species. Small clusters appear at larger HAB compared to W_1 species, followed by larger clusters at even larger HABs.

Within this work, the particle-size distribution of charged nanoparticles was measured for the first time using a QCM as the detector instead of a Faraday cup. As a QCM measures deposited mass rather than the number of charges, the particle-size distribution is mass related. The mass related distribution can be converted to the standard number-based PMS distribution using Hatch-Choate equations for log-normally distributed particle sizes. Compared to the classical PMS measurements, the use of a QCM to measure deflected nanoparticles leads to longer measurement times and reduced sensitivity for smaller particles, which makes this method less suitable for detailed studies of particle growth in the initial phase.

Complementing PMS measurements with QCM measurements on the axis of the molecular beam offers the possibility to measure the fraction of charged nanoparticles in the molecular beam. By using this approach, collisions of particles with flame ions could be identified as the main charging mechanism of the metal-oxide nanoparticles for our conditions. The absolute amount of charged nanoparticles was evaluated by comparing the mass deposition rate on the axis with and without applying a deflection voltage. The relative amount of positively and negatively charged nanoparticles was calculated from the PMS signal.

The formation of sub-stoichiometric tungsten-oxide particles that is observed under oxygen-deficient flame conditions was studied for the first time also in the early phase based on oxygen-deficient clusters detected via TOF-MS. Linking product properties with measurable intermediates is another key step towards the detailed description of the synthesis of metal-oxide nanoparticles.

Inhalt

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen der Partikelbildung | 4 |
| 2.1 | Chemische Reaktionen | 4 |
| 2.2 | Nukleation | 6 |
| 2.3 | Koagulation und selbsterhaltende Größenverteilung | 7 |
| 2.4 | Koaleszenz | 9 |
| 2.5 | Partikelwachstum durch Oberflächenreaktionen | 10 |
| 2.6 | Ladungsmechanismen für Nanopartikel | 10 |
| 3 | Experimentelle Grundlagen | 11 |
| 3.1 | Niederdruckflammenreaktor | 11 |
| 3.2 | Molekularstrahl-Probenahme | 13 |
| 3.3 | Partikelmassenspektrometrie | 15 |
| 3.3.1 | <i>Messprinzip des Partikelmassenspektrometers</i> | 15 |
| 3.3.2 | <i>Herleitung der PMS-Grundgleichung</i> | 16 |
| 3.3.3 | <i>Geschwindigkeitsmessung</i> | 21 |
| 3.3.4 | <i>Versuchsdurchführung</i> | 21 |
| 3.3.5 | <i>Anpassung der PMS-Messsignale und Datenverarbeitung</i> | 21 |
| 3.3.6 | <i>Schwingquarzmikrowaage</i> | 23 |
| 3.4 | Flugzeitmassenspektrometrie | 25 |
| 3.4.1 | <i>Funktionsweise und Aufbau des TOF-MS</i> | 25 |
| 3.4.2 | <i>Versuchsdurchführung der TOF-MS-Messungen</i> | 28 |
| 3.4.3 | <i>Datenverarbeitung und Anpassung der Signale</i> | 29 |
| 3.4.4 | <i>Berechnung des Molenbruchs</i> | 29 |
| 4 | Untersuchungen zur Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln | 31 |
| 4.1 | Partikelmassenspektrometrie in der Eisenoxid-Nanopartikel-Synthese | 33 |
| 4.2 | Kaltgasmessungen von Eisenpentacarbonyl | 39 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.3 | Photoionisationsspektren von Fe(CO) ₅ | 40 |
| 4.4 | Detaillierte Untersuchung des Einflusses der Probenahme auf Spezieskonzentrations- und Temperaturprofile der Flamme | 47 |
| 4.5 | Einfluss von Fe(CO) ₅ auf die Flammentemperatur | 49 |
| 4.6 | Nachweis früher Eisencluster mit der Quarzmikrowaage | 50 |
| 4.7 | Messungen zur Wachstumsspezies der Eisenoxid-Nanopartikel | 53 |
| 4.8 | Zusammenfassung zur Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln | 57 |
| 5 | Untersuchungen zur Synthese von Wolframoxid-Nanopartikeln | 58 |
| 5.1 | Einfluss von Wolframspezies auf die Flammenchemie | 58 |
| 5.2 | Kaltgasmessungen von WF ₆ | 61 |
| 5.3 | Wolframhaltige Moleküle in der Flamme | 63 |
| 5.4 | Intermediäre Cluster bei der Synthese von WO ₃ | 65 |
| 5.5 | Unterstöchiometrische Wolframoxid-Cluster | 72 |
| | 5.5.1 <i>Thermische Analyseverfahren</i> | 73 |
| 5.6 | Ex-situ-Untersuchungen der Kristallstruktur der Partikel | 75 |
| 5.7 | Messung größerer Wolframoxidspezies | 76 |
| 5.8 | Bestimmung der Aufladewahrscheinlichkeit der WO ₃ -Partikel | 80 |
| | 5.8.1 <i>Bestimmung der Aufladewahrscheinlichkeit durch Kombination von PMS- und QCM-Messungen</i> | 80 |
| | 5.8.2 <i>Bestimmung der Aufladewahrscheinlichkeit nur aus QCM-Messungen</i> | 81 |
| 5.9 | Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mit einer QCM | 83 |
| 6 | Zusammenfassung | 91 |
| 7 | Anhang | I |
| 7.1 | Flammenbedingungen | I |
| 7.2 | TOF-MS-Auswerteprogramm | II |
| 7.3 | Abkürzungs- und Symbolverzeichnis | VI |
| 7.4 | Aus dieser Arbeit hervorgegangen Publikationen | X |
| 7.5 | Literaturverzeichnis | XII |

1 Einleitung

Die Nanotechnik wird von der Bundesregierung als eine der Schlüsseltechniken in der Hightech-Strategie 2020 benannt, wobei der Begriff Nanotechnik die Erforschung, Entwicklung, Herstellung und Verarbeitung von Strukturen und Materialien im Nanometermaßstab bezeichnet [1]. Die von der internationalen Organisation für Normung festgelegte Definition für „Nanomaterialien“ bezeichnet hierbei Materialien, die in äußerer oder innerer Struktur im Nanometerbereich, also im Größenbereich von 1 bis 100 nm liegen [2]. Durch die Nanoskaligkeit von Materialien ergeben sich geänderte oder völlig neue Eigenschaften und Funktionen, weshalb Nanomaterialien Anwendung zum Beispiel in der Elektrotechnik, Chemie, Materialentwicklung und Energietechnik, aber auch der Pharmazie finden [1].

Eine Untergruppe der Nanomaterialien sind die Nanopartikel, die in alle drei Raumrichtungen eine Ausdehnung im Nanometerbereich besitzen. Nanopartikel werden zumeist entweder in der flüssigen Phase oder der Gasphase hergestellt. Die Synthese von Partikel in der Flüssigphase erzeugt Partikel mit sehr guten Eigenschaften bezüglich Größenverteilung und Kristallinität, die verwendeten Prozesse sind jedoch aufwendig und lassen sich mitunter schlecht für größere Mengen skalieren, außerdem sind die Partikel in der Regel mit Komponenten aus der Flüssigphase belegt, die über weitere Prozessschritte entfernt werden müssen [3]. In der Gasphasen-Synthese von Nanopartikeln werden zumeist eine oder mehrere Vorläuferverbindungen (Prekursoren) verwendet, die die atomaren Bestandteile des gewünschten Produktes enthalten. Je nachdem wie die benötigte Energie, um einen Prekursor in seine Bestandteile zu zerlegen, in das System eingebracht wird, unterscheidet man verschiedene Wege der Gasphasen-Synthese. Mögliche Formen sind unter anderem Heißwand-, Plasma- und Flammenreaktoren [4].

Die flammenbasierte Synthese von Nanopartikeln nutzt die Reaktionsenthalpie von Brennstoffen, um die nötige Energie für den Prekursorzerfall bereitzustellen und ermöglicht die Synthese einer großen Bandbreite von hochfunktionalen Materialien, sowohl im industriellen, als auch im akademischen Mengenmaßstab. Die Eigenschaften der Produkte lassen sich durch eine geeignete Prozessführung über weite Bereiche steuern [3]. Die zunehmende Komplexität in der Verfahrenstechnik einerseits als auch die immer detaillierteren Möglichkeiten von Simulationswerkzeugen andererseits erfordern in wachsendem Maße belastbare experimentelle Daten, da nur damit eine weitere fokussierte, wissensbasierte und zielorientierte Entwicklung der Verfahrenstechnik möglich ist. Empirische Methoden sind aufgrund der Komplexität der Systeme dafür zusehends ungeeignet, während detaillierte Simulationen, die sich für die Vorhersage der Produkteigenschaften anhand der Reaktionsbedingungen eignen, besonders zuverlässige und wertvolle Informationen bereitstellen, wenn sie anhand geeigneter experimenteller Daten validiert werden können [5]. Darüber hinaus können die Simulationen bei der Interpretation experimenteller Ergebnisse unterstützen sowie bei der Identifikation und möglichen Vermeidung störender Einflüsse hilfreich sein.

Die experimentelle Untersuchung zur Entstehung von Nanopartikeln in Flammen erfolgt in dieser Arbeit in einem vorgemischten Niederdruckflammenreaktor. Da die Aufenthaltszeit und das Auftreten/Verschwinden von Edukten und (Zwischen-)Produkten im direkten Zusammenhang mit dem Abstand des Reaktionsgemisches von der Brenneroberfläche steht, lassen sich durch deutliche Verminderung des Drucks (ca. 30 mbar) in der Reaktionskammer die einzelnen Prozessschritte wie Flammenchemie mit Prekursorzerfall, Nukleation kondensierbarer Spezies und Partikelwachstum räumlich trennen.

Die Entstehungsprozesse von Nanopartikeln in der Gasphase umfassen mehrere Größenordnungen bezüglich zeitlicher und örtlicher Variationen, angefangen bei der Kinetik des Prekursorzerfalls über Stoß- und Wachstumsprozesse von Partikeln bis hin zu den im Reaktorraum auftretenden Strömungen und ihren zugehörigen Temperaturfeldern. Neben der Untersuchung der Produktpartikel in der Größenordnung von einigen wenigen bis zu mehreren hundert Nanometern muss für ein umfassendes Verständnis des Wachs-

tums auch die Verteilung von intermediären Spezies im atomaren und molekularen Bereich untersucht werden. Daher bedarf es bei der wissenschaftlichen Betrachtung der ablaufenden Prozesse verschiedener experimenteller Untersuchungsmethoden [6]. Eine Kombination von Methoden zur Unterscheidung von Spezies mit geringer Masse mit Methoden, die auch den Nachweis von Partikeln mit höherer Masse ermöglichen, ist notwendig, um den Einfluss der Prozessbedingungen auf die Entstehung und das Wachstum der Nanopartikel zu untersuchen. Hier sind insbesondere Untersuchungen bezüglich des Auftretens unterschiedlicher polymorpher Strukturen (bei identischer chemischer Zusammensetzung) und ein Verständnis der Entstehung von Materialien mit unterschiedlicher Stöchiometrie in Abhängigkeit der Synthesebedingungen von Interesse. Darüber hinaus ist auch der Einfluss von Ladungen auf die beginnende Partikelbildung bisher nur wenig untersucht.

An einem Niederdruckflammenreaktor mit Molekularstrahl-Probenahme und optischen Zugängen lassen sich eine Vielzahl unterschiedlicher Diagnoseverfahren einsetzen, die es erlauben, durch komplementäre Informationen die komplexen Prozesse aufzuklären. Optische Methoden wie laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) sind in der Lage, Temperaturfelder und Konzentrationsverteilungen von Atomen und kleinen Molekülen orts aufgelöst darzustellen, ohne in den Prozess einzugreifen [7, 8]. Laserinduzierte Inkandescenz (LII) erlaubt es, die Partikelgröße insbesondere von elementreinen Nanopartikeln zu bestimmen [9]. Auf der anderen Seite stehen Verfahren, die eine Probenahme entweder über Abscheidung der Partikel oder Entnahme von Teilgasströmen durch Sonden oder Düsen, verwenden. Während die abgeschiedenen Partikel nach dem Prozess ex-situ untersucht werden müssen, sind die Molekularstrahlverfahren Flugzeit- (Time-of-Flight, TOF-MS) und Partikelmassenspektrometrie (PMS) in der Lage, inline Spezies mit hoher Massenauflösung zu detektieren [10, 11], angefangen von Atomen über Moleküle und Cluster bis hin zu Nanopartikeln. In Ergänzung der bisherigen experimentellen Ausstattung wurde das Molekularstrahl-System um eine Schwingquarzmikrowaage (Quartz Crystal Microbalance, QCM) auf der Achse des Molekularstrahls und eine neben der Achse erweitert. Schwingquarzmikrowaagen eignen sich sowohl zur Untersuchung des Schichtwachstums als auch zur Charakterisierung von partikelbeladenen Molekularstrahlen, ohne dass die zu detektierenden Partikel geladen sein müssen. Anhand der Änderung der Eigenfrequenz eines zur Schwingung angeregten Quarzkristalls lässt sich die Masse des auf dem Kristall abgeschiedenen Materials bestimmen. Während diese Technik in vielen Beschichtungsprozessen genutzt wird, um das Schichtwachstum zu beobachten, findet sie in der Partikelmesstechnik bisher nur vereinzelt Anwendung [12-15]. Sie ergänzt in idealer Weise das PMS und ermöglicht – in Kombination mit diesem und unter der Annahme, dass alle auftreffenden Partikel haften bleiben – durch Modellierung des PMS-Signals und unter Berücksichtigung der Geometrie des PMS eine Abschätzung des Anteils geladener Partikel im Molekularstrahl [16].

Als Materialsysteme wurden für die Untersuchungen Eisenoxid und Wolframoxid ausgewählt. Nanoskaliges Eisenoxid kann in einer Reihe von hochtechnologischen Anwendungen eingesetzt werden, angefangen bei Superkondensatoren [17] und Lithium-Ionen-Batterien [18] über Kommunikationsanwendungen als Absorber für elektromagnetische Wellen [19] bis zu magnetischen Fluiden, der Katalyse, Biotechnologie und Biomedizin, der Magnetresonanztomographie, der Datenspeicherung und Sanierung von Kontaminationen in der Umwelt [20]. Sowohl durch Flüssigphasen- als auch durch Gasphasen-Synthese konnten spezifische Eisenoxide hergestellt werden, die an die jeweilige genannte Anwendung angepasst wurden. Durch Veränderung der Prozessbedingungen in der Flammensynthese konnten sowohl Nanopartikel der Kristallstruktur Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Magnetit (Fe_3O_4), als auch Wüstit (FeO) [21-23] hergestellt werden.

Trotz einer Vielzahl an Veröffentlichungen zur Gasphasen-Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln (siehe auch die Übersicht in Wlokas et al. [24]) sind die einzelnen Schritte des Partikelbildungsprozesse nur in Grundzügen verstanden. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Messungen mittels PMS/QCM und TOF-MS während der flammenbasierten Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln durchgeführt werden, um einen

Einblick in möglichst viele Schritte des Partikelbildungsprozesses zu gewinnen und die gewonnenen Resultate mit Vorhersagen aus numerischen Simulationen zu vergleichen.

Im Fall von Wolframoxid-Nanopartikeln (WO_x) ist die Publikationslage zur Partikelbildung deutlich schlechter, obwohl auch Wolframoxid eine Reihe von interessanten Anwendungsmöglichkeiten liefert. Als Gassensor zeigt Wolframoxid gute Selektivität für die Detektion von Azeton, Ozon, CO/CO_2 , NO/NO_2 und Ethanol, wobei es gegenüber anderen Metalloxiden den Vorteil hat, dass es weniger empfindlich auf Luftfeuchtigkeit reagiert [25-28]. Für die Sensorfunktion von Wolframoxid sind Physikochemische Eigenschaften wie die spezifische Oberfläche, die Kristallinität, die Stöchiometrie und die Zusammensetzung wichtig. Für die Anwendung in elektrochromen Beschichtungen wird der Effekt genutzt, dass sich die optischen Eigenschaften von Wolframoxid durch angelegte elektrische Felder manipulieren lassen [29]; auch in der Photoelektrolyse kann WO_x eingesetzt werden [30-32]. Wolframoxid-Nanopartikel wurden mit verschiedensten Methoden wie Sol-Gel-Synthese, Chemische Gasphasen-Deposition, Sputtern und Fällungsmethoden hergestellt [33-35]. Die Flammen-Spray Synthese von Wolframoxid wurde von Pokhrel et al. [36] beschrieben. Bezüglich der Flammensynthese von Wolframoxid gibt es kaum Informationen zur Partikelbildung. Gupta et al. [37] haben die Synthese von stöchiometrischen und unterstöchiometrischen Wolframoxid in einem Niederdruckflammenreaktor mit Partikelmassenspektrometrie untersucht und eine Abhängigkeit der Stöchiometrie der Partikel vom Äquivalenzverhältnis der Flamme gefunden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll für die Synthese von Eisenoxid- und Wolframoxid-Nanopartikeln durch Massenspektrometrie untersucht werden, welche Intermediate vorliegen, wie diese in Wechselwirkung mit der Flammenchemie stehen und dann zu fertigen Partikeln wachsen. Diese Ergebnisse sollen für Eisenoxid mit bestehenden Mechanismen verglichen werden und für Wolframoxid als Grundlage für die spätere Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus dienen.

Der Zerfall des jeweiligen Prekursors in der Flamme soll durch Flugzeitmassenspektrometrie (TOF-MS) untersucht werden. Für die Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln wird Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) verwendet, für die Synthese von Wolframoxid dient Wolframhexafluorid (WF_6) als Prekursor. Um den Prekursorzerfall charakterisieren zu können, müssen für den jeweiligen Prekursor zuerst TOF-MS-Spektren bei unzerfallenem Prekursor (Kaltgasmessungen) aufgenommen werden, um so Messeffekte von Flammeneffekten trennen zu können. Danach wird die Konzentration des Prekursors an verschiedenen Stellen in der Flamme gemessen. Auch Intermediate, die aus den Zerfallsprodukten des Prekursors entstehen, sollen mit TOF-MS identifiziert und ihre Konzentration als Funktion des Abstandes vom Brenner ermittelt werden.

Das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen Metallspezies und der Flammenchemie soll abgeschätzt werden, indem die Auswirkung der zugegebenen Prekursorkonzentration auf die Flammentemperatur und die Speziesprofile wichtiger Flammenspezies bestimmt wird. Das Partikelwachstum soll durch Messungen mit Partikelmassenspektrometer und Quarzmikrowaage analysiert werden, wobei durch die Kombination beider Verfahren auch ein Eindruck über Aufladewahrscheinlichkeiten der Partikel in Abhängigkeit der Flammenbedingungen ermittelt werden soll. Schließlich soll die Inline-Molekularstrahl-Massenspektrometrie durch gezielte Ex-situ-Messungen der Stöchiometrie und Struktur der entstehenden Partikel verglichen werden.

Die Untersuchungen zur flammenbasierten Synthese metalloxidischer Nanopartikel im Rahmen dieser Arbeit sollen das Verständnis der ablaufenden Wachstumsprozesse verbessern, wodurch die selektive Synthese funktionaler Nanopartikel für zukünftige Anwendungen verbessert beziehungsweise ermöglicht wird.

2 Grundlagen der Partikelbildung

Die Entstehung von Metalloxid-Nanopartikeln in der Gasphase wurde bereits 1971 von Ulrich [38] für die Bildung von Siliziumdioxid in einer vorgemischten, turbulenten Flamme untersucht. Obwohl er die gewählte Flamme nicht im Ganzen analytisch beschreiben konnte, identifizierte er drei mikroskopische Effekte, anhand derer Bildung und Wachstum der Partikel im Prozess ablaufen. Chemische Reaktionen, Nukleation und Koagulation stehen in der frühen Wachstumsphase in Wechselwirkung miteinander und sorgen für Partikelbildung und Wachstum hinzu Aggregaten, Agglomeraten und Produktpartikeln.

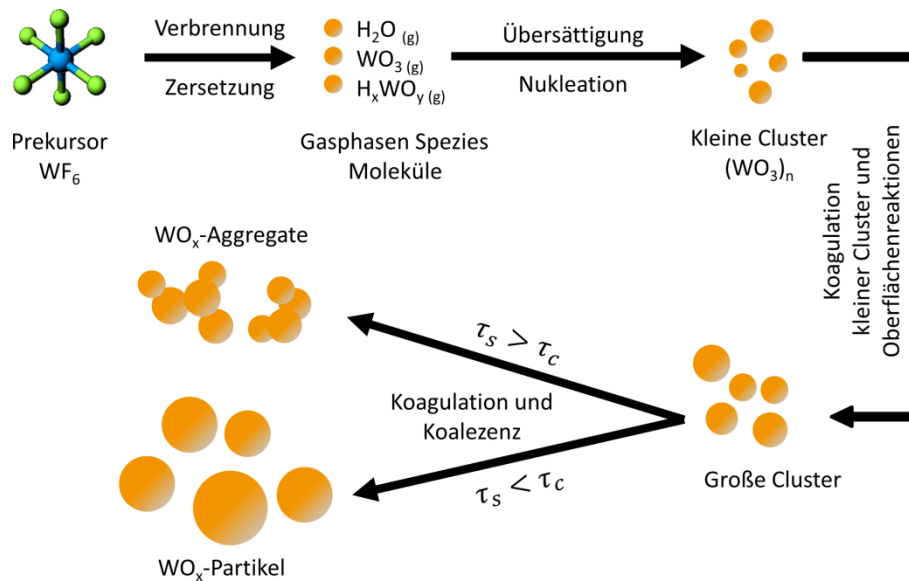


Abbildung 2-1: Schema des Partikelbildungsprozesses für Wolframoxid-Partikel in Anlehnung an Gurav et al. und Zachariah et al. [4, 39]. Der Prekursor WF_6 wird in der Flamme zersetzt, wodurch sich gasförmige Spezies H_xWO_y bis hin zu WO_3 bilden, die durch Nukleation erste kleine Cluster bilden. Die kleinen Cluster wachsen durch Koagulation und Oberflächenreaktionen zu großen Clustern und diese – abhängig von der Geschwindigkeit von Koagulation und Koaleszenz – zu runden WO_x -Partikeln oder fraktalen WO_x -Aggregaten.

Der Ablauf der Bildung von Wolframoxid-Nanopartikeln in einer Flamme ist in Abbildung 2-1 in Anlehnung an die häufig gezeigten Schemata beispielsweise von Gurav et al. [4] schematisch dargestellt. Als chemische Reaktionen stehen hier am Anfang die Verbrennungsreaktionen von Flammenspezies (H_2 , O_2 , H_2O , etc.) und Prekursor (hier Wolframhexafluorid (WF_6) für Wolframoxid-Nanopartikel). Da es sich bei den Bruttoreaktionen der Flammen (z.B. $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$) in der Regel um exotherme Reaktionen handelt, steigt die Temperatur des Systems stark an. In der Gasphase finden sich in Folge der chemischen Reaktionen dann eine Vielzahl von Molekülen und atomaren Spezies. Im Falle des Prekursors Wolframhexafluorid sind dies beispielsweise Moleküle mit einem Wolframatom und einer variablen Anzahl von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen.

Die Partikelentstehung aus der Gasphase wurde von Friedlander in seinem Buch „Smoke, Dust and Haze“ [40] ausführlich beschrieben und wird in den folgenden Unterkapiteln in Grundzügen zusammengefasst.

2.1 Chemische Reaktionen

Das Verständnis zur Herstellung von Nanopartikeln in Flammen beruht ganz wesentlich auf der Kenntnis der Flammenchemie, die sich durch Zugabe des Prekursors einstellt. Im Rahmen dieser Arbeit wird der jeweilige Prekursor zu verschiedenen Grundflammen (vgl. Kapitel 3.1) zugegeben. Als Brennstoff der Grundflamme wird im Rahmen dieser Arbeit Wasserstoff verwendet. Die Flammenchemie der Grund-

flamme muss möglichst gut bekannt sein, um Reaktionen des Prekursors mit Flammenspezies zu untersuchen. Der Brennstoff Wasserstoff bietet den Vorteil, dass der Reaktionsmechanismus von Wasserstoff Bestandteil der Reaktionsmechanismen zur Verbrennung von Kohlenwasserstoffen ist [41], die deutlich komplexere Chemie der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen aber nicht berücksichtigt werden muss. Außerdem wird der Kohlenstoffgehalt des Gesamtsystems reduziert, wodurch eine Verunreinigung der entstehenden Partikel mit Kohlenstoff vermieden wird. Die Anzahl zu berechnender Spezies ist somit in der Wasserstoffflamme im Vergleich zu Kohlenstoffflammen deutlich reduziert. Der von Konnov et al. [42] beschriebene Reaktionsmechanismus für Wasserstoff/Luft-Flammen mit Argon-Verdünnung besteht aus 21 Elementarreaktionen für 12 Spezies (Ar, H, H₂, H₂O, H₂O₂, HO₂, N, N₂, NO, O, O₂, OH). Der C₁-Mechanismus von Li et al. [43] zur Beschreibung von Flammen mit Spezies, die nur ein Kohlenstoffatom enthalten, hat bereits 84 Reaktionen für 15 Spezies. Der bekannte GRI 3.0 Mechanismus [44] für die Verbrennung von Methan bzw. Erdgas besteht dagegen schon aus 325 Reaktionen und 53 Spezies.

Zu dem Mechanismus für die Chemie der Grundflamme kommen noch Sub-Mechanismen für die Chemie des Prekursors und mögliche Wechselwirkungen von Metallspezies mit der Flammenchemie. Der von Feroughi et al. [45] publizierte Mechanismus verwendet für die Flamme selbst den GRI 3.0-Mechanismus [44]. Die Reaktionen von Eisenpentacarbonyl werden mit dem Mechanismus von Wen et al. [46], einer angepassten Version des Mechanismus von Rumminger et al. [47] und dem Mechanismus von Wlokas et al. [24] beschrieben. Der Gesamtmechanismus von Feroughi et al. [45] besteht aus 85 Spezies und 458 Reaktionen und wurde ohne weitere Optimierung von Reaktionsratenkoeffizienten verwendet.

Für 2D-Simulationen mit Eisenpentacarbonyl in der Flamme (vgl. z.B. Kapitel 4.4) wurde die Anzahl von Spezies und Reaktionen weiter reduziert. Einerseits wurde die Grundflamme statt durch den GRI 3.0-Mechanismus [44] durch den C1-Mechanismus [43] beschrieben, wodurch die Anzahl von Spezies und Reaktionen auf 50 bzw. 227 sinkt. Durch Einsatz eines genetischen Algorithmus [48] konnte die Anzahl der Spezies auf 40 und die Zahl der Reaktionen auf 66 gesenkt werden [49].

Im Rahmen dieser Arbeit werden experimentelle Ergebnisse mit denen von Simulationen auf Basis der oben beschriebenen Reaktionsmechanismen verglichen, um beispielsweise die Sub-Mechanismen für den Prekursorzerfall, die Wechselwirkungen mit den Flammenspezies und die Partikelbildung zu validieren, oder um einen Eindruck von Einflüssen der experimentellen Techniken auf die Messergebnisse zu gewinnen. Eine geringe Anzahl von Elementarreaktionen beschleunigt die Simulationsrechnungen deutlich und ist daher zu bevorzugen.

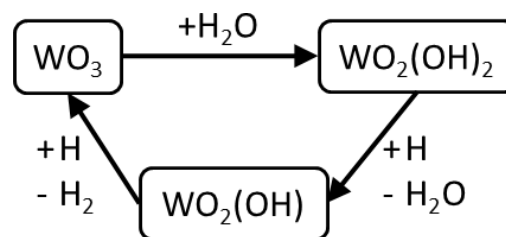


Abbildung 2-2: Mechanismus für die durch die Wolframspezies WO₃, WO₂(OH) und WO₂(OH)₂ und Wassermoleküle katalysierte Rekombination von Wasserstoffradikalen H[•] zu molekularem Wasserstoff H₂ [50]

Der Einfluss von metallhaltigen Prekursoren auf die Flammenchemie wurde von Linteris et al. [51, 52] und Rumminger et al. [47] für eine Reihe von Metallen beschrieben. Hierbei wurden katalytische Rekombinationen von Flammenradikalen an den Metallionen und somit eine deutliche Reduktion der Radikalkonzentration festgestellt. Durch die Rekombination der Radikale kommt es unter den untersuchten Flammenbedingungen nicht zu einem Abbruch der Kettenreaktion, sondern zu einer erhöhten Flammentemperatur durch quasi-adiabate Freisetzung der Reaktionsenthalpie der Rekombinationsreaktion [53]. Die Arbeit von Jensen und Jones [50] benennt beispielsweise für Wolframspezies einen katalytischen Rekombinationszyklus der Wasserstoffradikale in der Flamme (Abbildung 2-2). WO₃ nimmt hierbei im

ersten Schritt ein Wassermolekül auf, wobei sich ein $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ bildet. Dieses $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ spaltet durch Reaktion mit einem Wasserstoffradikal ein Wassermolekül ab und wird zu $\text{WO}_2(\text{OH})$. $\text{WO}_2(\text{OH})$ spaltet bei erneuter Reaktion mit einem Wasserstoffradikal ein Wasserstoffmolekül ab, wodurch der Kreis zum WO_3 geschlossen wird. Als Bruttoreaktion bleibt die Rekombination von zwei H^\bullet zu einem H_2 . Vergleichbares katalytisches Verhalten wurde auch für Eisenspezies beobachtet [54].

Inwiefern die Wechselwirkungen der Metallspezies mit den Flammenradikalen wichtig sind, wird im Rahmen dieser Arbeit anhand von Temperaturmessungen mit und ohne Prekursor und von TOF-MS-Messungen der Flammenradikale und der in die Rekombination involvierten Spezies untersucht.

2.2 Nukleation

Wenn bei gegebener Temperatur der Partialdruck p einer Gasphasen-Spezies über ihrem Sättigungsdampfdruck p_{sat} liegt, so wird dies als Übersättigung S bezeichnet (Gleichung 2.1) und das System befindet sich im Nichtgleichgewicht. Das Gleichgewicht kann erreicht werden, indem die übersättigte Spezies neue Keime erzeugt (homogene Nukleation) oder auf bestehenden Keimen kondensiert (heterogene Nukleation) [40]. Bei der homogenen Nukleation entstehen die neuen Keime als Gruppen von gleichen Spezies durch Fluktuationen innerhalb der Gasphase, also durch statistische Stöße in der Gasphase, egal ob es im Gleichgewicht stabile Cluster gibt. Auf diesen Keimen können dann weitere Teilchen der gleichen Spezies kondensieren [55].

Für die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Synthesen reiner Nanopartikel in Niederdruckflammenreaktoren dominiert zunächst die homogene Nukleation, weil die Konzentration bestehender Keime auf Grund der Verwendung hochreiner Gase als Ausgangsstoffe vernachlässigbar klein ist. Die durch Nukleation entstehenden Teilchen werden als Cluster bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit werden mit dem Begriff „Cluster“ Teilchen im Übergangsbereich von Molekülen zu Partikeln bezeichnet. Kleine Cluster haben noch keine definierten Oberflächeneigenschaften, große Cluster besitzen bereits Oberflächeneigenschaften.

$$S = \frac{p}{p_{\text{sat}}} \quad 2.1$$

Die Größenverteilung von Clustern im Gleichgewicht lässt sich unter der Annahme runder Cluster herleiten. Hierbei werden einige Annahmen getroffen, die hauptsächlich auf einer Reihennäherung für die Verteilungsfunktion der Cluster und der Beschreibung der Verdampfung von Spezies von den Clustern über den Kelvin-Effekt unter Verwendung von Bulkwerten beispielsweise für die Oberflächenspannung des „flüssigen“ Clusters beruhen (Details siehe Friedlander S.270ff. [40]). Die Anzahl n von Clustern aus g Molekülen ist gemäß Gleichung 2.2 abhängig von der Übersättigung S und einer Konstanten c_1 .

$$n_g \propto S^g \exp\left(-c_1 g^{\frac{2}{3}}\right) \quad 2.2$$

Der Durchmesser d_p der als rund angenommenen Clustern wird berechnet, indem angenommen wird, dass sich das Volumen V des Clusters nur aus dem Molekülvolumen v_M und der Anzahl der Moleküle im Cluster g berechnen lässt.

$$g = \frac{V}{v_M} = \frac{\pi d_p^3}{6 v_M} \quad 2.3$$

In Abbildung 2-3 ist die Anzahl der Cluster im Gleichgewicht in Abhängigkeit ihres Durchmessers gemäß der Gleichungen 2.2 und 2.3 für drei verschiedene Übersättigungen qualitativ gezeigt (Annahme unendlicher Monomeranzahl in der Gasphase für $S > 1$). Die Anzahl der Cluster durchläuft im übersättigten Fall ein Minimum bei einer kritischen Clustergröße d_p^* , die für die jeweilige Übersättigung dem kleinsten stabilen Nukleus entspricht. Cluster unterhalb der kritischen Clustergröße zerfallen im Gleichgewicht in Richtung der Monomere, wohingegen Cluster oberhalb der kritischen Größe zu größeren,

stabilen Partikeln wachsen. Die kritische Clustergröße wird dabei aus der Nullstelle der Ableitung von Gleichung 2.2 berechnet und ist gemäß Gleichung 2.4 gegeben. Die Größe des kleinsten stabilen Clusters nimmt ab, wenn die Übersättigung ansteigt. Sofern keine Übersättigung vorliegt ($S < 1$) fällt die Anzahl der Cluster mit der Clustergröße ab, dies ist gleichbedeutend mit der Eigenschaft, dass das Vorliegen von Monomeren und kleinen Clustern bevorzugt ist.

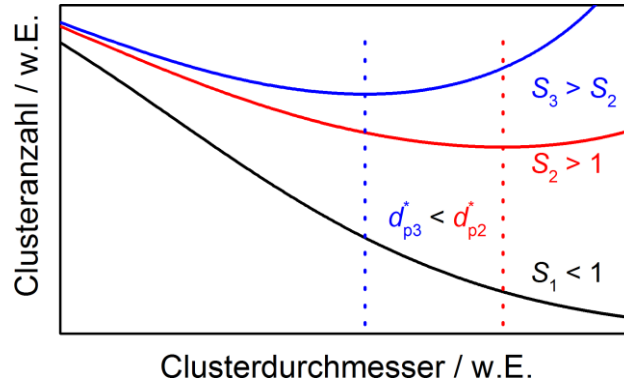


Abbildung 2-3: Anzahl von Clustern im Gleichgewicht als Funktion ihrer Größe für drei verschiedene Werte der Übersättigung

$$d_p^* = \frac{4 \gamma m_1}{k_B T \rho \ln S} = \frac{4 \gamma v_M}{k_B T \ln S} \quad 2.4$$

γ : Oberflächenspannung, m_1 : Molekülmasse, ρ : Dichte, v_M : Molekülvolumen

Beispielwerte für kritische Clustergrößen von WO_3 in Abhängigkeit der Konzentration

Im Falle von WO_3 liegt der Dampfdruck bei einer Temperatur von 1300 K (typische Temperatur in unseren Flammen) etwa bei 10^{-3} mbar [56]. Bei einem typischen Molenbruch von 200 ppm WO_3 und 30 mbar Reaktordruck entspräche die Übersättigung somit $S = 6$, woraus sich eine kritische Clustergröße von etwa $(\text{WO}_3)_3$ ergibt. Bei einer Verdopplung des Molenbruchs von WO_3 auf 400 ppm, verdoppelt sich bei konstanter Temperatur auch die Übersättigung und die kritische Clustergröße sinkt auf die Größe eines WO_3 -Moleküls. Bei einer Halbierung des Molenbruchs von WO_3 auf 100 ppm ergibt sich dann eine kritische Clustergröße von $(\text{WO}_3)_{12}$.

2.3 Koagulation und selbsterhaltende Größenverteilung

Koagulation bezeichnet das Wachstum von Teilchen (Atome, Moleküle, Cluster, Partikel) durch Stöße mit anderen Teilchen, wodurch ein gemeinsames, größeres Teilchen entsteht. Die Kollisionsrate N_{ij} zweier Partikel i und j ist gegeben als Smoluchowski-Gleichung [57].

$$N_{ij} = n_i n_j \beta_{ij} = 2\pi(D_i + D_j)(d_i + d_j)n_i n_j \quad 2.5$$

Die Kollisionsrate ist proportional zu den Konzentrationen der Teilchen und der Kollisionsratenfunktion β_{ij} , die wiederum von den Partikeldurchmessern d und den jeweiligen Diffusionskoeffizienten D abhängt.

Unter den gewählten beispielhaften Bedingungen (1300 K, 30 mbar, 200 ppm WO_3) würde gemäß der Abschätzung von Ulrich bereits koagulationslimitiertes Wachstum vorliegen, da die kritische Größe im Bereich weniger Moleküle liegt [38, 40].

Der Diffusionskoeffizient D kann mit der Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 2.6) dargestellt werden, wobei f der Reibungskoeffizient und der Term $\overline{x^2}$ das mittlere Verschiebungsquadrat über die Zeit t ist.

$$D = \frac{k_B T}{f} = \frac{\overline{x^2}}{2t} \quad 2.6$$

Abhängig von der Knudsen-Zahl Kn lässt sich f entweder über die Kontinuumstheorie ($Kn \ll 2$) oder für eine freie Molekularströmung ($Kn \gg 2$) berechnen. Im Übergangsbereich um $Kn \approx 2$ wird eine Interpolationsformel verwendet [40].

Die Knudsen-Zahl lässt sich für ein ideales Gas, das der Maxwell-Boltzmann-Verteilung genügt, als Quotient der doppelten mittleren freien Weglänge λ und der Partikelgröße d_p gemäß Formel 2.7 berechnen. In die Berechnung der mittleren freien Weglänge λ fließt der Moleküldurchmesser σ ein (Gleichung 2.8). Die mittlere freie Weglänge λ beträgt in Argon bei 0°C und 1000 mbar $\lambda = 64\text{ nm}$ [58]. Bei reduziertem Druck (30 mbar) im Reaktor ist die mittlere freie Weglänge schon etwa $2\text{ }\mu\text{m}$ wodurch bei diesem Druck für alle Nanopartikel, das heißt für alle Partikel mit $d_p < 100\text{ nm}$, Frei-Molekularströmung vorliegt.

$$Kn = \frac{2\lambda}{d_p} \quad 2.7$$

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p} \quad 2.8$$

$$f_{CO} \propto d_p: \text{Kontinuumsbereich} \quad 2.9$$

$$f_{FM} \propto d_p^2: \text{Frei-molekulare Strömung} \quad 2.10$$

Für die Kollisionsratenfunktion bei freimolekularer Strömung gilt Gleichung 2.11.

$$\beta_{FM,ij} = 2\pi(D_i d_i + D_i d_j + D_j d_i + D_j d_j) \propto \frac{1}{d_i} + \frac{d_j}{d_i^2} + \frac{d_i}{d_j^2} + \frac{1}{d_j} \quad 2.11$$

Die Kollisionsratenfunktion wird besonders groß, wenn die Partikelgrößen sich stark unterscheiden, dies führt dazu, dass große Partikel als Senke für kleine Partikel wirken.

Statt über den Partikeldurchmesser wird die Kollisionsratenfunktion häufig über das Volumen eines Partikels v ausgedrückt (Gleichung 2.12), da es für die Massenerhaltungsgleichungen bei konstanter Dichte praktischer ist [40, 59]. Die Proportionalität ist hier über eine Koagulationskonstante K_{FM} ausgedrückt. Auch in dieser Darstellung sieht man, dass vor allem Größenunterschiede zu hohen Kollisionsraten führen.

$$\beta_{FM,ij} = K_{FM}(\sqrt[3]{v_i} + \sqrt[3]{v_j})^2 \sqrt{\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_j}} \quad 2.12$$

Die Änderung der Anzahl $n(v, t)$ der Partikel über die Zeit lässt sich berechnen, indem über alle Kollisionen von Partikelklassen integriert wird. Für die Veränderung der Partikelanzahl in einer Klasse wird davon ausgegangen, dass ein erfolgreicher Stoß direkt zu einem runden Partikel mit dem Volumen der beiden Stoßpartner führt. Die Zeit zwischen zwei Kollisionen (charakteristische Kollisionszeit τ_c) wird hier deutlich größer als die Koaleszenzzeit (charakteristische Sinterzeit τ_s) angenommen. Die Koaleszenzzeit τ_s beschreibt dabei die Zeit, die vergeht, bis nach einer Kollision beide Partikel zu einem gemeinsamen, in der Regel runden Partikel versintert sind. Der Prozess des Sinterns wird durch das Minimieren der Oberflächenenergie getrieben.

Landgrebe und Pratsinis [60] zeigten, dass sich im freimolekularen Bereich als Resultat der Kollisionsraten eine selbsterhaltende Größenverteilung [40] einstellt, wobei Sie in ihrer numerischen Simulation verschiedene Größenklassen (sektionales Modell) angenommen haben. Eine andere Möglichkeit, die Partikelgrößenverteilung zu berechnen, ist die von Kruis et al. [61] eingeführte direkte Monte-Carlo-Methode, in der Kollisionen von 10^5 Ursprungspartikeln unter Verwendung der freimolekularen Kol-

lisionsraten Schritt für Schritt stochastisch ausgewertet werden, wobei ebenfalls eine selbsterhaltende Größenverteilung ermittelt wird.

Die selbsterhaltende Größenverteilung kann auch für Kontinuumsbedingungen hergeleitet werden [59] und lässt sich (wie auch in den anderen Modellen) durch eine Log-Normal-Verteilung beschreiben [40], die durch die Lageparameter μ (geometrischer Mittelwert) und σ (geometrische Standardabweichung) beschrieben wird [62].

$$\frac{n(v,t)}{N(t)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} v \ln\sigma_v(t)} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{v}{\mu_v(t)}\right)}{2\ln^2\sigma_v(t)}\right) \quad 2.13$$

Mit einer Log-Normal-Verteilung als Eingangsverteilung konnten Otto et al. [59] und Vemury et al. [63] zeigen, dass diese auch für Koagulation im Übergangsbereich und im Kontinuumsbereich erhalten bleibt. In unseren Synthesen ist somit von einer Log-Normal-Verteilung für die entstehenden Partikel auszugehen. Ein Vorteil der Log-Normal-Verteilung ist, dass sich höhere Momente der Verteilung, wie beispielsweise die mittlere Masse, leicht berechnen lassen [62].

2.4 Koaleszenz

Im weiteren Prozessverlauf kommt es bei weiterem Partikelwachstum und/oder abnehmender Temperatur zu dem Punkt, an dem die charakteristische Kollisionszeit τ_c nicht mehr deutlich größer ist als die charakteristische Sinterzeit τ_s . Es werden vier wesentliche Sinterprozesse diskutiert, die je nach Materialsystem in unterschiedlich starker Ausführung auftreten: Viskoses Fließen, Verdampfung-Kondensation, Volumendiffusion und Oberflächen- bzw. Grenzflächendiffusion [64]. Molekulardynamische Berechnungen [39] verifizieren die gängigen phänomenologischen Modelle, sind bisher aber aufgrund der Rechenkomplexität in endlicher Zeit nur für das Versintern kleiner Partikel möglich. Die Energie, die durch die Minimierung der Oberfläche frei wird, erhöht die lokale Temperatur der Partikel. Die erhöhte thermische Energie der Partikel wird über Konvektion, Wärmeleitung und Wärmestrahlung an die Umgebung und das Gas abgegeben, bei hohen Partikelbeladungen im Gas und/oder Niederdrucksynthese von Nanopartikeln kann die Abkühlung der Partikel so langsam sein, dass ihre Temperatur lange genug erhöht bleibt, um das Sintern zu beschleunigen [65].

Der Punkt, ab dem eine vollständige Versinterung nicht mehr stattfinden kann und sich statt runder Primärpartikel fraktale Aggregate aus mehreren Primärpartikeln bilden, ist erreicht, wenn die charakteristischen Zeiten τ_c und τ_s ungefähr gleich groß sind [39, 64, 66]. Wenn ab dem Punkt $\tau_s > \tau_c$ die charakteristische Sinterzeit τ_s stark ansteigt, bilden sich so genannte weiche Agglomerate in denen die einzelnen Primärpartikel untereinander nur Punktkontakte haben und durch schwache Wechselwirkungen wie van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden, bei einem langsameren Anstieg von τ_s hingegen bilden sich harte Agglomerate (auch Aggregate genannt) in denen die Primärpartikel schon teilweise miteinander versintert sind [6, 40]. Die wesentliche Einflussgröße für die Geschwindigkeit des Sinterprozesses ist neben der Partikelgröße die Prozess Temperatur. Liegt diese in der Größenordnung des Schmelzpunktes des Materials oder darüber, ist von schnellem viskosem Fließen/Sintern auszugehen; nimmt sie ab, steigt auch die Tendenz zur Bildung von Aggregaten und Agglomeraten.

Die Bildung fraktaler Aggregate macht eine komplexere Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Größenverteilung nötig, die in einigen Fällen bereits erfolgreich realisiert wurde [61, 67-70]. Im Rahmen der Niederdruck-Flammensynthese ist jedoch aufgrund des geringen Drucks und der geringen Konzentration der Partikel eine große Kollisionszeit τ_c zu erwarten. Für die zunächst gebildeten kleinen Partikel ist zudem die Koaleszenz typischerweise sehr schnell, so dass für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Bedingungen zur Untersuchung der Partikelbildung runde Partikel zu erwarten sind [40, 64] und die Beschreibung der Agglomeratbildung nicht notwendig ist.

2.5 Partikelwachstum durch Oberflächenreaktionen

Oberflächenreaktionen bezeichnen im Rahmen dieser Arbeit Reaktionen von Primärpartikeln mit Gasphasenmolekülen. Wichtig sind Oberflächenreaktionen zum Beispiel für die Ausbildung von Kern-Schale-Systemen durch Verwendung mehrerer Prekursoren in einem Prozess.

Für Metalloxide kann es durch reduzierende Umgebungsbedingungen zu einer Veränderung der Partikelstöchiometrie kommen, sowohl während der Synthese [37, 71, 72], als auch für bereits bestehende Metalloxid-Nanopartikel [73]. Für die Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln aus Eisenpentacarbonyl im Technikumsmaßstab konnte nachgewiesen werden, dass sich im Verlauf des Prozesses zunächst Eisen-Nanopartikel bildeten, die bei Erreichen der heißen Reaktionszone des Reaktors oxidiert wurden [45]. Die Oberflächenreaktionen an der Partikeloberfläche führen in diesem Fall zur Verdampfung der zunächst gebildeten Eisen-Nanopartikel [74].

Um die zugrundeliegenden Prozesse und Ursachen für diese Beobachtung näher zu verstehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Bildung von Eisenoxid-Nanopartikeln aus Eisenpentacarbonyl im Detail charakterisiert. Dabei lag der Fokus vor allem auf der Untersuchung der intermediären Bildung von Eisen-Nanopartikeln und der nachfolgenden Reaktionen dieser frühen Eisenpartikel mit Sauerstoff zu Eisenoxid. Anhand eines des zweiten Untersuchungssystems, Wolframoxid, wurde, neben der Reaktion mit Sauerstoff, auch der Einfluss der Stöchiometrie durch Erhöhung der Wasserstoffkonzentration in der Flamme hin zu einer fetten Verbrennung untersucht.

2.6 Ladungsmechanismen für Nanopartikel

In seinem Lehrbuch „Aerosol Technology“ benennt Hinds [75] den Mechanismus, nach dem einzelne der im Niederdruckflammenreaktor hergestellten Partikel eine elektrische Ladung aufweisen können, als „Flame Charging“. Es handelt sich dabei um eine Mischung aus Aufladung der Partikel durch Thermoionisation, das heißt Entstehung von geladenen Partikeln durch thermische Freisetzung von Elektronen oder Ionen in der heißen Flamme, und Aufladung der Partikel durch Kollisionen mit Flammenionen (z.B. OH^- , CHO^+ , H_3O^+) oder freien Elektronen in Folge der Chemiionisation durch die Verbrennung der Ausgangsstoffe. Im Rahmen dieser Arbeit wird darauf eingegangen, inwiefern für die hier untersuchten Systeme Anteile der Thermoionisation oder der Chemiionisation überwiegen.

Im Gleichgewicht bildet sich für geladene Partikel eines Aerosols eine Boltzmann-Verteilung der Partikelladungen aus. Das Laden ungeladener Partikel durch Kollisionen mit Ionen und das Entladen geladener Partikel durch Kollisionen mit entgegengesetzt geladenen Ionen steht dabei in Konkurrenz zueinander [75]. Für Partikel mit 20 nm Durchmesser gibt Hinds [75] als Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel im Gleichgewicht eine positive oder negative Elementarladung besitzt, zu je 5,2% an. Alle anderen Partikel sind neutral. Doppelt geladene 20 nm Partikel kommen im Gleichgewicht nicht vor, da Kollisionen geladener Partikel mit entgegengesetzt geladenen Flammenionen deutlich wahrscheinlicher sind als Stöße mit gleichnamig geladenen Flammenionen. Selbst größere Partikel mit 50 nm Durchmesser tragen im Gleichgewicht nur zu je 0,6% ± 2 Ladungen. Für Partikel aus dem Niederdruckflammenreaktor ist daher eine Mischung aus einfach geladenen und neutralen Partikel zu erwarten.

3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel sind die wichtigsten Grundlagen und der Aufbau der Messverfahren beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Der Fokus liegt dabei auf den beiden während der experimentellen Arbeiten umgebauten Niederdruckflammenreaktoren mit angeschlossenen Massenspektrometern. Angaben und Beispielrechnungen beziehen sich – soweit nicht anders angegeben – auf diese beiden Apparaturen.

Während dieser Arbeit wurde außerdem an ähnlichen aber nicht baugleichen Reaktoren je eine Messkampagne an einem Niederdruckflammenreaktoren mit Massenspektrometer an einer Synchrotron-Strahlenquelle (Advanced Light Source, ALS, Berkeley) und Untersuchungen an einem Reaktor in der Arbeitsgruppe von Prof. Tina Kasper in Duisburg durchgeführt. Auf die Besonderheiten dieser vergleichbaren Aufbauten wird nicht hier, sondern bei der Diskussion der jeweiligen Untersuchungsergebnisse eingegangen.

3.1 Niederdruckflammenreaktor

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine vorgemischte, flache Flamme verwendet. Sie liegt in Achse mit einer Probenahme-Düse und wird auf einem Brenner mit einer 36 mm Sinterbronze stabilisiert. Der Brenner ist dabei ähnlich zu dem weit verbreiteten McKenna-Brenner, der ebenfalls über eine Sinterbronze (Durchmesser 60 mm) verfügt [76-78] und der für die Experimente in der AG Kasper und an der ALS eingesetzt wurde. Brenner mit Sinterbronze sind für ihre flachen und annähernd eindimensionalen Flammen bekannt, radiale Gradienten bilden sich nur zum Rand hin aus [76]. In einer solchen Flamme sind in erster Näherung die Temperatur und die Spezieskonzentrationen nur vom axialen Abstand senkrecht zur Brennermatrix abhängig [79], wofür in dieser Arbeit die Bezeichnung „Höhe über dem Brenner“ (height above burner, HAB) verwendet wird.

Der in meinem Fall im Vergleich zum McKenna-Brenner geringere Durchmesser des Brenners wurde gewählt, um bei gleicher Kaltgasgeschwindigkeit einen geringen Materialeinsatz (verbunden mit einer geringeren Partikelbildung) zu ermöglichen, der die Verschmutzung von Probenahme-Düse, Reaktor und Fenstern mit Nanopartikeln und Nebenprodukten (z.B. HF) erheblich reduziert.

Der Druck in der Brennkammer kann für einen stabilen Betrieb zwischen 10 und 50 mbar variiert werden und wird nach oben hin durch die Pumpleistung der Molekularstrahl-Probenahme begrenzt, die sich bei höherem Druck nicht mehr nutzen ließe. Der im Vergleich zu atmosphärischen Flammen niedrige Druck in der Brennkammer führt zu einer räumlichen Ausdehnung der Flamme und erhöht bei gegebener räumlicher Auflösung des Messsystems die zugehörige zeitliche Auflösung in Bezug auf die Reaktionszeit des Systems. Die Ausrichtung des Reaktors und der Flamme wurde im Rahmen dieser Arbeit so verändert, dass die Flamme von unten nach oben brennt, um Asymmetrien aufgrund von Auftriebseffekten auszuschließen (vgl. Kapitel 4.1) [80]. Sofern möglich, wurde der Brenner innerhalb des Reaktors mit einem Quarzglasrohr umgeben, welches die Störungen der Flamme, die zum Beispiel durch Wärmetransfer an die Reaktorwand und durch Änderungen des Strömungsquerschnittes auftreten können, weiter reduziert [77]. Der Einsatz eines Quarzglasrohres verhindert allerdings auch die Zugänglichkeit der Flamme von der Seite und kann, beispielsweise bei laserbasierten Messverfahren, zu Störungen des Messergebnisses führen, für die Temperaturmessungen mit Multi-Linien-NO-LIF-Thermometrie wurde das Quarzglasrohr daher weggelassen.

Um eine vorgemischte, flache Flamme zu erhalten, wird dem Brenner über eine gemeinsame Leitung eine Mischung des Brennstoffes (Wasserstoff und/oder Methan) mit Sauerstoff zugeführt. Über dieselbe Leitung wird außerdem Argon hinzugegeben, um die Flamme zu verdünnen, wodurch die Flammentempera-

tur reduziert und die Ausdehnung der Flamme erhöht wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in allen Experimenten der gesamte Gasstrom durch den Brenner auf 1400 sccm festgelegt, wodurch sich bei einem Reaktordruck von 30 mbar eine Kaltgasgeschwindigkeit von 0,76 m/s ergibt. Die Standardbedingungen für die Einheit sccm sind $T_s = 273,15$ K und $p_s = 1013,5$ mbar. Durch Austausch eines Teilgasstroms des Argons kann die Mischung eines Prekursors mit Argon aus einem Mischkessel zugegeben werden. Die Konzentration des Prekursors in der Flamme kann über die Mischungsverhältnisse der Teilgasströme und der Partialdrücke im Mischkessel eingestellt werden.

Die Flammenbedingungen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen bezüglich Äquivalenzverhältnis, thermischer Leistung und Methan/Wasserstoff-Verhältnis sind in Abbildung 3-1 visualisiert, die zugrunde liegenden Massenflüsse finden sich in Tabelle 7-1 im Anhang. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich eine reine $H_2/O_2/Ar$ -Flamme verwendet, die hier als Flamme A bezeichnet wird. Ihre Gasflüsse betragen 400 sccm H_2 , 400 sccm O_2 und 600 sccm Ar, woraus ein Äquivalenzverhältnis von $\phi = 0,5$ folgt. Multipliziert man den Heizwert von Wasserstoff bei $25^\circ C$ ($H_{H_2}^{25^\circ C} = 119,97$ kJ/g) mit dem verwendeten Massenfluss so ergibt sich für Flamme A eine thermische Leistung von 71,5 W.

Die Untersuchung und Vergleichbarkeit einzelner Effekte auf Basis der Variation einzelner Flammenbedingungen gestalten sich allerdings schwierig, da sich durch Verändern der Massenflüsse in der Regel gleich mehrere Flammeneigenschaften ändern.

Die mit B bezeichnete Flamme weist, wie die Flamme A, das Äquivalenzverhältnis $\phi = 0,5$ auf. Ein Teil des Wasserstoffs wurde jedoch durch Methan ersetzt. Um das Äquivalenzverhältnis ϕ auf demselben Wert wie in der Flamme A zu halten, mussten auch die Massenflüsse von Sauerstoff und Argon angepasst werden. Diese Variationen der Gaszusammensetzung dienten dazu, im Vergleich mit Flamme A die Ladungsmechanismen der Partikel (siehe Kapitel 2.6) zu untersuchen. Da sich allerdings sowohl die Temperatur als auch die Anzahl von Flammenionen in Flamme B im Vergleich zur Flamme A ändert, konnte nicht zwischen Thermoionisation und Chemiionisation unterschieden werden. Anhand der Flammen C (20 bzw. 30 mbar) und D wurde untersucht, inwieweit sich das Äquivalenzverhältnis auf die Bildung vollständig beziehungsweise teilweise oxidiert Metalloxide auswirkt. Der reduzierte Druck von 20 mbar verringert den Massenstrom durch die Düse (vgl. Gleichung 3.1), wodurch die Gefahr einer Verstopfung der Probenahme-Düse reduziert werden kann. Durch den niedrigeren Druck wird außerdem die Flammenzone weiter ausgedehnt. Die Flammen E bis L weisen neben dem gleichen Äquivalenzverhältnis ϕ auch die gleiche thermische Leistung auf wie die Flamme A, um besser zwischen Thermoionisation und Chemiionisation unterschieden zu können. Es wurde jedoch ein Teil des Wasserstoffs durch Methan ersetzt, auch hier wurden die Massenflüsse von Sauerstoff und Argon angepasst, um das Äquivalenzverhältnis ϕ und den Gesamtmassenstrom konstant zu halten. Durch Methanzugabe sollte die Ionenkonzentration in der Flamme deutlich erhöht werden [81], wodurch der Einfluss der Chemiionisation auf die Entstehung geladener Partikel untersucht wird. Aus Flammenionisationsdetektoren (FID), die ebenfalls auf Basis einer nahezu ionenfreie Wasserstofflamme arbeiten, ist bekannt, dass der gemessene Ionenstrom dort annähernd linear mit dem Kohlenstoffgehalt steigt [82].

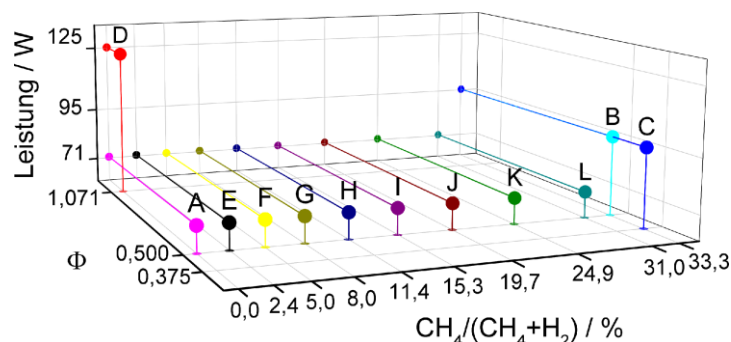


Abbildung 3-1: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Flammenbedingungen. Die thermische Leistung wurde dabei anhand der Heizwerte von Wasserstoff und Methan bei $25^\circ C$ berechnet.

3.2 Molekularstrahl-Probenahme

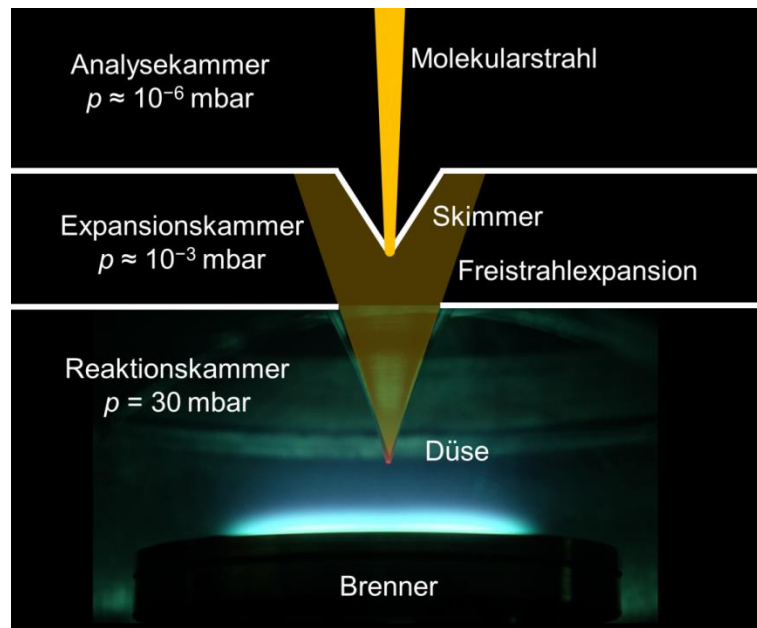


Abbildung 3-2: Niederdruckbrenner mit Molekularstrahl-Probenahme. Wegen des Druckunterschieds zwischen Reaktionskammer (30 mbar) und Expansionskammer (10^{-3} mbar) bildet sich in der Düse eine Freistrahlexpansion aus. Der zentrale Teil der Expansion wird mit einem Skimmer herausgeschält und expandiert dann als Molekularstrahl in die Analyse- und Expansionskammer.

Abbildung 3-2 zeigt den schematischen Aufbau der Molekularstrahl-Probenahme an dem untersuchten Flammenreaktor. Die in dieser Arbeit durchgeführten Massenspektrometrie-Experimente verwendeten eine Nickel-Düse (BeamDynamics Model 2, 0,5 mm Öffnung), durch die ein Teil der Flammengase in eine Expansionskammer überführt wird. Die restlichen Abgase werden in einen Glasfaserfilter geleitet, um entstandene Partikel an diesem abzuscheiden. Aus der Mitte des expandierten Strahles wird ein Teilstrahl mittels eines Skimmers (Nickel, BeamDynamics Model 2, 0,5 mm Öffnung) herausgeschält und in die eigentliche Analyse- und Expansionskammer geleitet, in welcher der Druck in der Größenordnung von 10^{-6} mbar liegt. Die Molekularstrahl-Probenahme beruht darauf, dass eine Überschall-Freistrahlexpansion stattfindet. Die Freistrahlexpansion sorgt durch schnelles Erreichen eines kollisionsfreien Molekularstrahls dafür, dass chemische Prozesse in der Probe eingefroren werden. Die Zusammensetzung der in die Analyse- und Expansionskammer überführten Probe entspricht dadurch der Zusammensetzung der Probe in der Brennkammer bis auf geringe Abweichungen.

Der aus dem Reaktor anhand des oben beschriebenen Düse/Skimmer-Systems entnommene Molekularstrahl kann mit verschiedenen Methoden analysiert werden. Zumeist wird er mit einem Massenspektrometer untersucht, daher wird diese Technik häufig auch Molekularstrahl-Massenspektrometrie (MBMS) genannt.

Umfangreiche Übersichtsartikel von Knuth [83, 84] zeigen, welche Prozesse bei der Probenahme ablaufen und welche Randbedingungen bei der Planung einer Molekularstrahl-Probenahme berücksichtigt werden müssen. Die Berechnung des Massenstroms \dot{m} durch eine Düse ist in Formel 3.1 gezeigt, da der Massenstrom \dot{m} sowohl für die Auslegung der Molekularstrahl-Probenahme-Anlage, als auch für den Messungen durch Massenspektrometrie fundamental wichtig ist.

$$\dot{m} = A \left(\frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa+1}} \sqrt{\frac{M}{R}} \frac{p_0}{\sqrt{T_0}}. \quad 3.1$$

Der Adiabaten-Exponent κ ist das Verhältnis aus spezifischer und molarer Wärmekapazität des Gases. M die mittlere molare Masse. p_0 und T_0 sind Druck und Temperatur im Reaktor und A ist die Fläche der Düsenöffnung an der Stelle, an der die Schallgeschwindigkeit erreicht wird. Die Formel gilt für die isentrope, adiabate Expansion eines idealen Gases mit vernachlässigbarer Ausgangsgeschwindigkeit der Teilchen im Reaktor in Düsenrichtung und lässt sich wie im „Wutz Handbuch Vakuumtechnik“ gezeigt aus Poisson- und Bernoulli-Gleichung herleiten [58]

Beispielwerte für den Massenfluss durch die Düse und den Gesamtmassenfluss durch den Brenner

Um einen Eindruck von der Größenordnung des Massenflusses \dot{m} durch die Düse zu erhalten, ist hier (Formeln 3.2, 3.3, 3.4 und 3.5) eine Beispielrechnung gegeben. Außerdem wird der Massenfluss durch die Düse mit dem gesamten Massenfluss durch den Brenner \dot{m}_{Ges} verglichen. Es wird von reinem Argon in der Reaktionskammer bei einem Druck von $p_0 = 30 \text{ mbar} = 3 \text{ kPa}$ und einer Temperatur von $T_0 = 300 \text{ K}$ ausgegangen. Der Adiabaten-Exponent von Argon ist $\kappa = 5/3$ und die molare Masse beträgt $M = 0,04 \text{ kg/mol}$. Die Öffnungsfläche der Düse A ergibt sich aus dem Düsendurchmesser $d_N = 0,5 \text{ mm}$. Als Vergleichswert wird der Gesamtmassenfluss \dot{m}_{Ges} in kg/s berechnet unter der Annahme, dass der Massenstrom 1400 sccm beträgt, was dem Massenstrom aller Flammen in Tabelle 7-1 entspricht.

$$\dot{m}_{\text{Ges}} = \frac{M p_s}{R T_s} \dot{V} = \frac{0,04 \text{ kg} \cdot 101325 \text{ Pa mol K} \cdot 1400 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J} \cdot 273,15 \text{ K} \cdot 60 \text{ s}} = 4,164 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s} \quad 3.2$$

$$\dot{n}_{\text{Ges}} = \frac{\dot{m}_{\text{Ges}}}{M} = 1,041 \text{ mmol/s} \quad 3.3$$

$$\dot{m} = \frac{\pi}{4} d_N^2 \left(\frac{2 \cdot 3}{8}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{10}{8}} \sqrt{\frac{0,04 \text{ kg} \cdot \text{K}}{8,3145 \text{ J}}} \cdot \frac{3000 \text{ Pa}}{\sqrt{300 \text{ K}}} = 1,719 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s} \quad 3.4$$

$$\dot{m} = 4,13\% \cdot \dot{m}_{\text{Ges}}$$

$$\dot{n} = \frac{\dot{m}}{M} = 43 \text{ } \mu\text{mol/s} = 4,13\% \cdot \dot{n}_{\text{Ges}} \quad 3.5$$

Für eine Temperatur von 300 K in der Reaktorkammer beträgt der Anteil des Gases, der durch die Düse gesaugt wird etwa 4% des Gesamtgasstromes; bei 1200 K beträgt der Anteil durch die veränderte Viskosität der Gase noch ungefähr 2% . Diese Temperaturabhängigkeit des Massenstroms durch die Düse erschwert einerseits Auswertungen zu absoluten Konzentrationen, kann aber andererseits auch für relative Temperaturmessungen genutzt werden. Für die Messung einer inerten Spezies mit dem Molenbruch x lässt sich aus einem zum Massenfluss proportionalen Messsignal S (z.B. aus TOF-MS) eine relative Temperaturinformation bei konstantem Druck gemäß Gleichung 3.6 extrahieren. Der Index 1 kennzeichnet den aktuellen Messpunkt und der Index „ref“ eine Referenzmessung mit bekannter Zusammensetzung und Temperatur.

$$\frac{S_1}{S_{\text{ref}}} = \frac{x_1}{x_{\text{ref}}} \sqrt{\frac{M_{\text{ref}} T_{\text{ref}}}{M_1 T_1}} \quad 3.6$$

Die Anwesenheit der Probenahme-Düse in der Flamme macht die MBMS zu einem invasiven Verfahren [77, 79, 85-88]. Die umfangreichen Übersichtsartikel von Egolfopoulos et al. [77], Hansen et al. [87] und die Dissertation von Tina Kasper [79] nennen Störungen an Temperatur- und Profildaten und dem Strömungsfeld der Flamme als mögliche Konsequenzen des Einsatzes einer MBMS. So konnte ein Einfluss der Düse auf die OH-Konzentration in der Vorheizzone der Flamme nachgewiesen und mit einer Störung des Diffusionsfeldes der Flamme durch die Düse erklärt werden [87]. Die Verschiebung der gemessenen Profile durch den Einfluss der Düse wird zumeist mittels einer empirischen Formel korrigiert [77, 84, 86, 87] (wenige bis einige Düsendurchmesser). 2D-CFD-Simulationen von Deng et al. [89] konnten zeigen, dass sich Probenahmeeffekte in der 2D-CFD-Simulation berücksichtigen lassen und eine gute Übereinstimmung von detaillierter Simulation und empirischem Modell erreicht wird. Für größere Ab-

stände zwischen Brenner und Düse wird der Einfluss der Probenahmeeffekte in der MBMS geringer, dafür nehmen andere Effekte zu, z.B. Auftriebseffekte bei waagerechten Flammen [80].

Aufgrund der großen Bandbreite analysierter Speziesmassen von 1 u (H-Atome) bis zu mehreren 100.000 u für Nanopartikel muss der Effekt der Machzahl-Fokussierung bei Molekularstrahl-Probenahme erwähnt werden. Die Freistrahlexpansion führt aufgrund unterschiedlicher radialer Diffusionsgeschwindigkeiten von leichten und schweren Spezies zu einer Anreicherung schwerer Spezies auf der Strahlachse [79, 84]. Im Bereich der TOF-MS-Messungen werden allgemein anhand von Kalibriermessungen mit verschiedenen schweren Spezies (z.B. H₂, Ar, Xe) Massendiskriminationsfaktoren als Funktion der Masse berechnet [90]. Soweit möglich wird allerdings auf eine direkte Kalibration von Spezieskonzentrationen relativ zu einer Vergleichsspezies zurückgegriffen [91]. Wirklich quantitative Messungen schwerer Spezies (Cluster und Partikel) wurden in dieser Messung nicht durchgeführt, weil geeignete Kalibrierspezies für die Machzahl-Fokussierung fehlen.

3.3 Partikelmassenspektrometrie

Das Partikelmassenspektrometer (PMS) wurde 1994 erstmalig von Roth und Hospital [11] als Gerät für die Größenbestimmung von Aerosolpartikeln in einer rußenden Niederdruckflamme beschrieben. Das PMS nutzt die physikalischen Phänomene der Erzeugung eines Molekularstrahls durch Überschallexpansion und der Ablenkung geladener Teilchen durch elektrische Felder. Dadurch gelingt es, Aerosolpartikel gemäß ihres Masse-zu-Ladung-Verhältnisses m/e zu analysieren.

3.3.1 Messprinzip des Partikelmassenspektrometers

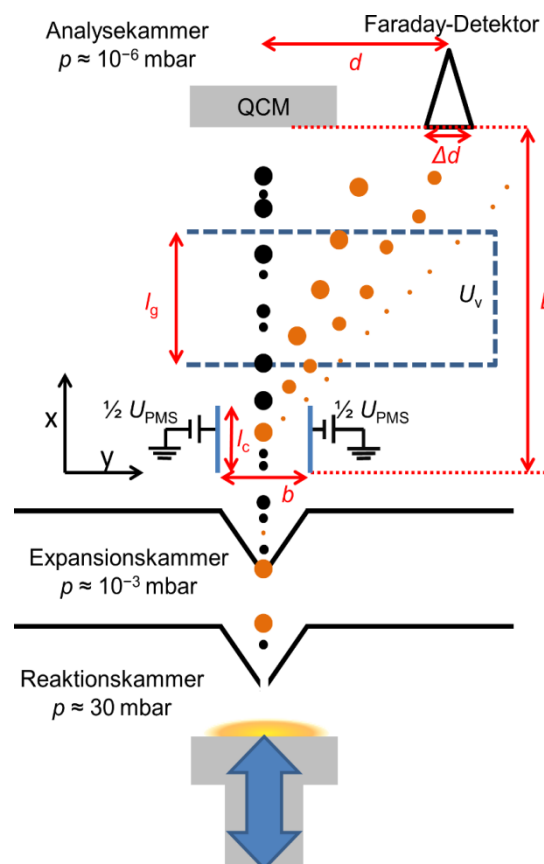


Abbildung 3-3: Aufbau eines Partikelmassenspektrometers mit Ablenkcondensator, Bremspotentialen und Faraday-Detektor. Der partikelbeladene Molekularstrahl liegt auf der x -Achse und trifft unabgelenkt auf eine Quarzmikrowaage (QCM).

An den bereits im vorherigen Kapitel beschriebenen Aufbau aus Niederdruckbrenner und Molekularstrahl-Probenahme ist in der Analysechamber das in Abbildung 3-3 skizzierte Partikelmassenspektrometer angeschlossen. Nicht abgelenkte Partikel im eintreffenden Molekularstrahl werden mit einer Schwingquarzmikrowaage (QCM) gemessen. Geladene Partikel werden durch das elektrische Feld eines Ablenkcondensators von der Strahlachse abgelenkt. Je größer die angelegte Spannung U_{PMS} , desto höher muss die kinetische Energie der geladenen Partikel sein, um den Faraday-Detektor, dessen Mitte bei der y -Position d liegt und der eine Breite von Δd hat, zu erreichen. Am Faraday-Detektor wird der Strom geladener Teilchen gemessen.

3.3.2 Herleitung der PMS-Grundgleichung

Die Herleitung der PMS-Grundgleichung ist in dieser Arbeit angelehnt an die Arbeiten von Roth und Hospital [11], Lee und Winterer [12] und Fomin et al. [14]. Um die Datenauswertung zu vereinfachen, beziehungsweise so weit wie möglich zu automatisieren (vgl. Kapitel 3.3.5), weicht die Herleitung insofern von der Literatur ab, als dass eine Funktion hergeleitet wird, die dann in der späteren Datenauswertung an die gemessenen Signale als Funktion der Ablenkspannung angepasst wird und aus deren Parametern die Größenparameter (CMD und σ) der Partikelgrößenverteilung leicht berechnet werden können.

Im elektrischen Feld des Kondensators erfährt ein geladenes Teilchen mit n Elementarladungen eine Beschleunigung gemäß Gleichung 3.7.

$$n e \vec{E} = m \vec{a} \quad 3.7$$

Da das Feld im Kondensator parallel zur y -Achse ist, lässt sich die Beschleunigung geladener Teilchen in y -Richtung als Funktion der hier zeitlich konstanten Spannung U_{PMS} ausdrücken.

$$\frac{n e U_{\text{PMS}}}{b m} = a_y \quad 3.8$$

Für die Geschwindigkeit in y -Richtung v_y bzw. die Verschiebung in y -Richtung innerhalb des Kondensatorfeldes folgt Gleichung 3.9.

$$v_y = \int_0^t a_y d\tau = a_y t + v_{y,0} \quad \wedge \quad y = \int_0^t v_y d\tau = \frac{1}{2} a_y t^2 + v_{y,0} t + y_0 \quad 3.9$$

Sowohl die ursprüngliche Geschwindigkeit geladener Partikel in y -Richtung $v_{y,0}$ als auch die ursprüngliche Verschiebung in y -Richtung werden als vernachlässigbar klein angesehen. Diese Vereinfachung ist insofern plausibel, als dass sowohl der ursprüngliche Durchmesser als auch die Divergenz des Molekularstrahls im Vergleich zur Geometrie des Partikelmassenspektrometers klein sind.

$$y = \frac{a_y}{2} t^2 \quad 3.10$$

Die Zeit, die die Partikel im elektrischen Feld des Plattenkondensators verbringen, hängt von ihrer konstanten Geschwindigkeit in x -Richtung v_x ab.

$$v_x = \frac{x}{t} \Rightarrow t = \frac{x}{v_x} \quad 3.11$$

$$y(x = l_c) = \frac{a_y}{2} \left(\frac{l_c}{v_x} \right)^2 \quad \wedge \quad v_y = a_y \frac{l_c}{v_x} \quad 3.12$$

Nach dem Passieren des Ablenkcondensators werden die Partikel nicht weiter in y -Richtung beschleunigt.

$$y(x > l_c) = v_y (t - t(x = l_c)) + y(x = l_c) = a_y \frac{l_c}{v_x} \frac{x - l_c}{v_x} + \frac{a_y}{2} \left(\frac{l_c}{v_x} \right)^2 \quad 3.13$$

$$y(x > l_c) = \frac{a_y l_c}{2 v_x^2} (2x - l_c) \quad 3.14$$

Auf Höhe des Faraday-Detektors ($x = L$) kann die Verschiebung in y -Richtung gemäß Gleichung 3.15 berechnet werden.

$$y = y(x = L) = \frac{a_y l_c (2L - l_c)}{2v_x^2} = \frac{n e U_{\text{PMS}} l_c (2L - l_c)}{2 b m v_x^2} = \frac{e l_c}{b} \left(L - \frac{l_c}{2} \right) \frac{n U_{\text{PMS}}}{m v_x^2} \quad 3.15$$

Durch Zusammenfassen der Geometriefaktoren und der Elementarladung zu einer Konstante k_1 (Gleichung 3.17) ergibt sich Gleichung 3.16.

$$y = k_1 \frac{n U_{\text{PMS}}}{m v_x^2} \quad 3.16$$

$$k_1 = \frac{e l_c}{b} \left(L - \frac{l_c}{2} \right) \quad 3.17$$

Die Ablenkung eines Partikels in y -Richtung bei Erreichen der Detektoreinheit hängt also nur von einer Gerätekonstante k_1 , der angelegten Ablenkspannung U_{PMS} , der Anzahl von Elementarladungen auf dem Partikel n , der Masse des Partikels m und der Geschwindigkeit in x -Richtung v_x ab. Die Ablenkung in y -Richtung ist umgekehrt proportional zur Masse der Partikel, das heißt bei gleicher Ladung und Geschwindigkeit werden leichtere Partikel weiter abgelenkt als schwere.

Massenauflösung

Bei fester Ablenkspannung U_{PMS} werden die geladenen Teilchen detektiert, die zum Faraday-Detektor abgelenkt werden.

$$d - \frac{\Delta d}{2} = y_{\min} \leq y \leq y_{\max} = d + \frac{\Delta d}{2} \quad 3.18$$

Umgestellt nach der Partikelmasse bedeutet dies für die Annahme, dass alle Partikel einfach geladen sind ($n = 1$) und die Geschwindigkeit in x -Richtung v_x für den Massenbereich konstant ist:

$$m_{\min} \leq m \leq m_{\max} \quad 3.19$$

$$m_{\min} = \frac{k_1 n U_{\text{PMS}}}{y_{\max} v_x^2} = \frac{k_1 n U_{\text{PMS}}}{\left(d + \frac{\Delta d}{2}\right) v_x^2} = \frac{k_1 n}{d v_x^2} \frac{1}{1 + \frac{\Delta d}{2d}} U_{\text{PMS}} = \frac{k_2}{1 + k_3} U_{\text{PMS}} \quad 3.20$$

$$m_{\max} = \frac{k_1 n U_{\text{PMS}}}{y_{\min} v_x^2} = \frac{k_1 n U_{\text{PMS}}}{\left(d - \frac{\Delta d}{2}\right) v_x^2} = \frac{k_1 n}{d v_x^2} \frac{1}{1 - \frac{\Delta d}{2d}} U_{\text{PMS}} = \frac{k_2}{1 - k_3} U_{\text{PMS}} \quad 3.21$$

$$k_2 = \frac{k_1 n}{d v_x^2} = \frac{e l_c}{b} \left(L - \frac{l_c}{2} \right) \frac{n}{d v_x^2} \quad 3.22$$

$$k_3 = \frac{\Delta d}{2d} \quad 3.23$$

$$\frac{m_{\max}}{m_{\min}} = \frac{1 + k_3}{1 - k_3} = 1 + \frac{2k_3}{1 - k_3} = k_4 \quad 3.24$$

Die Anzahl der Partikel, die bei einer festen Ablenkspannung den Detektor erreichen, kann durch die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Partikelmasse PDF(m) (probability density function) und deren Verteilungsfunktion CDF(m) (Cumulative distribution function) ausgedrückt werden.

$$N(U_{\text{PMS}}) = N_{\text{Ges}} \int_{m_{\min}(U_{\text{PMS}})}^{m_{\max}(U_{\text{PMS}})} \text{PDF}(m) dm \quad 3.25$$

$$N(U_{\text{PMS}}) = N_{\text{ges}} [\text{CDF}(m_{\max}) - \text{CDF}(m_{\min})] \quad 3.26$$

Sofern die Breite des Faraday-Detektors Δd deutlich kleiner ist, als sein Abstand d von der Molekularstrahl-Achse (hohe Massenauflösung), kann näherungsweise angenommen werden, dass die Wahrschein-

lichkeitsdichtefunktion sich bei konstanter Spannung U_{PMS} für den Bereich von m_{min} bis m_{max} kaum ändert [14].

$$N(U_{\text{PMS}}) \approx N_{\text{Ges}} \text{PDF}(m(U_{\text{PMS}})) (m_{\text{max}} - m_{\text{min}}) \quad 3.27$$

$$N(U_{\text{PMS}}) \approx N_{\text{Ges}} \text{PDF}(m(U_{\text{PMS}})) k_2 U_{\text{PMS}} \left(\frac{1}{1-k_3} - \frac{1}{1+k_3} \right) \quad 3.28$$

$$\Rightarrow \text{PDF}(m(U_{\text{PMS}})) \propto \frac{N(U_{\text{PMS}})}{U_{\text{PMS}}} \quad 3.29$$

Das Messsignal S entsteht, indem jedes Partikel seine Ladung an den Faraday-Detektor abgibt und dieser Strom dann verstärkt (Verstärkungsfaktor A_{IU}) und gemessen wird, wobei S_{off} den Leckstrom des Faraday-Detektors beschreibt. Der Leckstrom kann durch Induktion, Übersprechen oder endliche Isolationswiderstände verursacht sein und lässt sich nicht völlig vermeiden. Die konstanten Verstärkungsfaktoren und Geometriefaktoren sind im rechten Teil von Gleichung 3.30 in einen Faktor A_s zusammengefasst.

$$S(U_{\text{PMS}}) = S_{\text{off}} + e A_{IU} N(U_{\text{PMS}}) \approx S_{\text{off}} + A_s U_{\text{PMS}} \text{PDF}(m) \quad 3.30$$

Wenn die Partikel nun – wie für die Synthese aus der Gasphase zu erwarten – entsprechend einer Log-Normal-Verteilung (Gleichung 3.31) bezüglich ihrer Masse verteilt sind, so lässt sich das Messsignal näherungsweise durch eine Funktion gemäß Gleichung 3.34 beschreiben, wobei die Parameter p_i numerisch angepasst werden können.

$$\text{LogNorm}(m) = \frac{\partial N}{\partial m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} m \ln \sigma_m} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{m}{\mu_m}\right)}{2 \ln^2 \sigma_m}\right) \quad 3.31$$

$$\text{CDF}(m) = \frac{1}{2} \left[1 + \text{erf}\left(\frac{\ln\left(\frac{m}{\mu_m}\right)}{\sqrt{2} \ln \sigma_m}\right) \right] \quad 3.32$$

$$S(U_{\text{PMS}}) = k_1 + U_{\text{PMS}} k_2 \text{LogNorm}(U_{\text{PMS}}) \quad 3.33$$

$$S(U_{\text{PMS}}) = p_1 + \frac{p_2}{\sqrt{2\pi} \ln p_3} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{U_{\text{PMS}}}{p_4}\right)}{2 \ln^2 p_3}\right) \quad 3.34$$

Der Offset des Signals wird durch den Parameter p_1 beschrieben. Aus Koeffizientenvergleich folgt, dass p_3 und p_4 den Lageparametern der Log-Normal-Verteilung der Partikelmasse entsprechen gemäß der Gleichungen 3.35 und 3.36.

$$p_3 = \sigma_m \quad 3.35$$

$$p_4 = \frac{\mu_m}{k_2} \quad 3.36$$

Die kumulative Verteilungsfunktion einer Log-Normal-Verteilung lässt sich mit der Gauß'schen Fehlerfunktion gemäß Gleichung 3.32 darstellen.

Umrechnung zwischen Masse und Durchmesser

Sofern nicht auf die Masse sondern auf den Durchmesser bezogene Angaben benötigt werden, lässt sich die Log-Normal-Verteilung zwischen Masse und Durchmesser ineinander umrechnen, wenn kugelförmige Partikel mit konstanter und gleicher Dichte angenommen werden.

$$\text{LogNorm}(d_p) = \frac{\partial N}{\partial d_p} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d_p \ln \sigma_d} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{d_p}{\mu_d}\right)}{2 \ln^2 \sigma_d}\right) \quad 3.37$$

$$m = \rho\pi\frac{1}{6}d_p^3 \quad 3.38$$

$$\frac{\partial m}{\partial d_p} = \rho\pi\frac{3}{6}d_p^2 \quad 3.39$$

$$\frac{\partial N}{\partial m} = \frac{\partial N}{\partial d_p} \frac{\partial d_p}{\partial m} = \frac{\frac{1}{3}}{\rho\pi\frac{1}{6}d_p^3\sqrt{2\pi}\ln\sigma_d} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{d_p}{\mu_d}\right)^3}{2\ln^2\sigma_d^3}\right) \quad 3.40$$

$$\frac{\partial N}{\partial m} = \frac{1}{m\sqrt{2\pi}\ln\sigma_d^3} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{\rho\pi d_p^3}{6\mu_d^3}\right)}{2\ln^2\sigma_d^3}\right) \quad 3.41$$

$$\frac{\partial N}{\partial m} = \frac{1}{m\sqrt{2\pi}\ln\sigma_m} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{m}{\mu_m}\right)}{2\ln^2\sigma_m}\right) \quad 3.42$$

Der Anzahlmediandurchmesser (CMD, μ_d) und die Breite der Partikelgrößenverteilung σ_d sind mit μ_m und σ_m aus der Partikelmassenverteilung verknüpft gemäß der Formeln 3.43 und 3.44.

$$\sigma_d = \sqrt[3]{\sigma_m} \quad 3.43$$

$$\mu_d = \sqrt[3]{\frac{6\mu_m}{\rho\pi}} \quad 3.44$$

Die mittlere Partikelmasse kann einfach als Erwartungswert der Log-Normal-Verteilung der Masse ausgedrückt werden und ist somit gegeben als Gleichung 3.45.

$$\bar{m} = \exp\left(\ln\mu_m + \frac{1}{2}\ln^2\sigma_m\right) \quad 3.45$$

Teilchenfluss

Die Anzahl der pro Sekunde am Faraday-Detektor gemessenen Partikel ist im Parameter p_2 aus Gleichung 3.34 enthalten, wie sich durch Integration des Signals über alle Ablenkspannungen U_{PMS} zeigen lässt.

$$S(U_{\text{PMS}}) = p_1 + \frac{p_2}{\sqrt{2\pi}\ln p_3} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{U_{\text{PMS}}}{p_4}\right)}{2\ln^2 p_3}\right) \quad 3.34$$

Die Anzahl der Partikel, die bei fester Spannung unter Annahme einer Log-Normal-Verteilung den Detektor erreichen, wird hierzu durch die Gauß'sche Fehlerfunktion erf dargestellt.

$$N(U_{\text{PMS}}) = N_{\text{Ges}} \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{\ln\left(\frac{m_{\text{max}}}{\mu_m}\right)}{\sqrt{2}\ln\sigma_m}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\ln\left(\frac{m_{\text{min}}}{\mu_m}\right)}{\sqrt{2}\ln\sigma_m}\right) \right] \quad 3.46$$

$$N(U_{\text{PMS}}) = N_{\text{Ges}} \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{\ln\left(\frac{k_2 U_{\text{PMS}}}{(1-k_3)\mu_m}\right)}{\sqrt{2}\ln\sigma_m}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\ln\left(\frac{k_2 U_{\text{PMS}}}{(1+k_3)\mu_m}\right)}{\sqrt{2}\ln\sigma_m}\right) \right] \quad 3.47$$

Mit der Transformation 3.48 lässt sich die Anzahl der Partikel bei festem z , also bei fester Spannung, ausdrücken als Gleichung 3.49.

$$z = \frac{\ln\left(\frac{k_2 U_{\text{PMS}}}{(1+k_3)\mu_m}\right)}{\sqrt{2}\ln\sigma_m} = \frac{\ln U_{\text{PMS}} + \ln\left(\frac{k_2}{(1+k_3)\mu_m}\right)}{\sqrt{2}\ln\sigma_m} \wedge \frac{\partial z}{\partial \ln U_{\text{PMS}}} = \frac{1}{\sqrt{2}\ln\sigma_m} \quad 3.48$$

$$N(z) = N_{\text{Ges}} \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf}\left(z + \frac{\ln k_4}{\sqrt{2}\ln\sigma_m}\right) - \operatorname{erf}(z) \right] \quad 3.49$$

Mit der weiteren Transformation in Gleichung 3.50 folgt Gleichung 3.51.

$$k_5 = \frac{\ln k_4}{\sqrt{2} \ln \sigma_m} = \frac{1}{\sqrt{2} \ln \sigma_m} \ln \frac{1+k_3}{1-k_3} \quad 3.50$$

$$N(z) = \frac{1}{2} N_{\text{Ges}} [\text{erf}(z+k_5) - \text{erf}(z)] \quad 3.51$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} N(U_{\text{PMS}}) d \ln U = \sqrt{2} \ln \sigma_m \int_{-\infty}^{\infty} N(z) dz \quad 3.52$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} N(U_{\text{PMS}}) d \ln U = N_{\text{Ges}} \frac{1}{2} \sqrt{2} \ln \sigma_m \int_{-\infty}^{\infty} [\text{erf}(z+k_5) - \text{erf}(z)] dz \quad [92] \quad 3.53$$

$$\int \text{erf}(x) dx = x \text{erf}(x) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) \wedge x = z+k_5 \Rightarrow \frac{dx}{dz} = 1 \quad 3.54$$

$$\int \text{erf}(z+k_5) dz = (z+k_5) \text{erf}(z+k_5) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-(z+k_5)^2) \quad 3.55$$

$$I_1 = \int_0^{\infty} N(U_{\text{PMS}}) d \ln U \quad 3.56$$

$$I_1 = N_{\text{Ges}} \frac{1}{2} \sqrt{2\pi} \ln \sigma_m \left[z(\text{erf}(z+k_5) - \text{erf}(z)) + k_5 \text{erf}(z+k_5) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} (e^{-(z+k_5)^2} - e^{-z^2}) \right]_{-\infty}^{+\infty} \quad 3.57$$

$$I_1 = N_{\text{Ges}} \frac{1}{2} \sqrt{2\pi} \ln \sigma_m [2k_5] \quad 3.58$$

$$I_1 = N_{\text{Ges}} \sqrt{2\pi} \ln \sigma_m \frac{1}{\sqrt{2} \ln \sigma_m} \ln \frac{1+k_3}{1-k_3} = N_{\text{Ges}} \ln \frac{1+k_3}{1-k_3} \quad 3.59$$

Für kleine k_3 kann der natürliche Logarithmus durch seine Taylorreihe ersetzt werden.

$$\ln \frac{1+x}{1-x} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} \quad 3.60$$

$$\Rightarrow I_1 \approx 2N_{\text{Ges}} k_3 = N_{\text{Ges}} \frac{\Delta d}{d} \quad 3.61$$

Die Integration von Gleichung 3.34 ohne Leckstrom liefert den Parameter p_2 .

$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} (S(U_{\text{PMS}}) - p_1) d \ln U_{\text{PMS}} \quad 3.62$$

$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_2}{\sqrt{2\pi} \ln p_3} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{U_{\text{PMS}}}{p_4}\right)}{2 \ln^2 p_3}\right) d \ln U_{\text{PMS}} \quad 3.63$$

Mit den Transformation in Gleichung 3.64 folgt Gleichung 3.65.

$$z_2 = \ln U_{\text{PMS}} \wedge \frac{dz_2}{d \ln U_{\text{PMS}}} = 1 \wedge \widetilde{p}_3 = \ln p_3 \wedge \widetilde{p}_4 = \ln p_4 \quad 3.64$$

$$I_2 = p_2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \widetilde{p}_3} \exp\left(-0.5 \left(\frac{z_2 - \widetilde{p}_4}{\widetilde{p}_3}\right)^2\right) dz_2 = p_2 \quad 3.65$$

$$p_2 = e A_{\text{IU}} I_1 \quad 3.66$$

$$p_2 \approx e A_{\text{IU}} N_{\text{Ges}} \frac{\Delta d}{d} \quad 3.67$$

Durch Vergleich des Integrals über die Fitfunktion 3.34 mit der allgemeinen Definition gemäß Gleichung 3.30 und dem berechneten Integral I_1 (Gleichung 3.61) zeigt sich, welche Messparameter neben dem Teilchenstrom in Parameter p_2 einfließen (Gleichung 3.67).

3.3.3 Geschwindigkeitsmessung

Für die Umrechnung der durch Anpassung des PMS-Messsignals an Gleichung 3.34 gewonnen Parameter wird neben Konstanten und Geometriefaktoren lediglich die Geschwindigkeit der Partikel entlang der x -Achse (v_x) benötigt. v_x lässt sich bestimmen, indem der Partikelstrahl bei fester Ablenkspannung U_{PMS} durch Anlegen eines Hochspannungssignals U_v an die Bremspotentiale auf der Zeitskala in Partikelpakete geteilt wird. Die Bremspotentiale werden dazu mittels eines Signalgenerators (Rechtecksignal) und eines Hochspannungsschalters wechselweise zwischen Masse und Hochspannung ($U_v \approx 1 \text{ kV}$) umgeschaltet. Da die kinetische Energie der Partikel geringer ist als die elektrische Feldkraft, die die Partikel bei angelegtem Bremspotential erfahren, können sie die Potentiale nur ungehindert passieren, wenn diese auf Masse liegen. Die Geschwindigkeit der Partikel kann daher anhand der Gleichung 3.68 bestimmt werden, wobei t_v die Zeit zum Durchqueren der Strecke l_g (siehe Abbildung 3-3) zwischen den Bremspotentialen bezeichnet. T_r und f_r sind Periodendauer bzw. Frequenz des Rechtecksignals.

$$t_v = \frac{l_g}{v_x} = n T_r = \frac{n}{f_r} \rightarrow v_x = l_g f_r \quad 3.68$$

3.3.4 Versuchsdurchführung

Die PMS-Messungen werden mit einem USB-Datenerfassungsgerätes (NI USB 6221) über ein lehrstuhl-eigenes LabView-Programm gesteuert. Dabei werden die beiden Platten des Ablenkkondensators von jeweils einem Heinzinger LNC 600-50 (pos./neg.) versorgt, wobei das Potential auf der Strahlachse auf Masse liegt. Die Spannung am Kondensator U_{PMS} wird in logarithmisch äquidistanten Schritten von 1 V auf 1200 V erhöht und dann entlang der gleichen Rampe wieder abgesenkt. Abweichend von dem in Abbildung 3-3 gezeigten Schema werden zwei Faraday-Detektoren verwendet, die im gleichen Abstand auf beiden Seiten der Strahlachse angebracht sind. Der Strom geladener Teilchen an den Faraday-Detektoren wird über je ein Keithley 6514 Elektrometer gemessen und vom LabView-Programm zusammen mit der aktuellen Ablenkspannung U_{PMS} in eine „lvm“-Datei geschrieben. Da sowohl für das steigende als auch für das fallende Profil der Ablenkspannung U_{PMS} je eine PMS-Kurve pro Detektor erfasst wird, besteht eine „lvm“-Datei aus insgesamt vier PMS-Kurven.

3.3.5 Anpassung der PMS-Messsignale und Datenverarbeitung

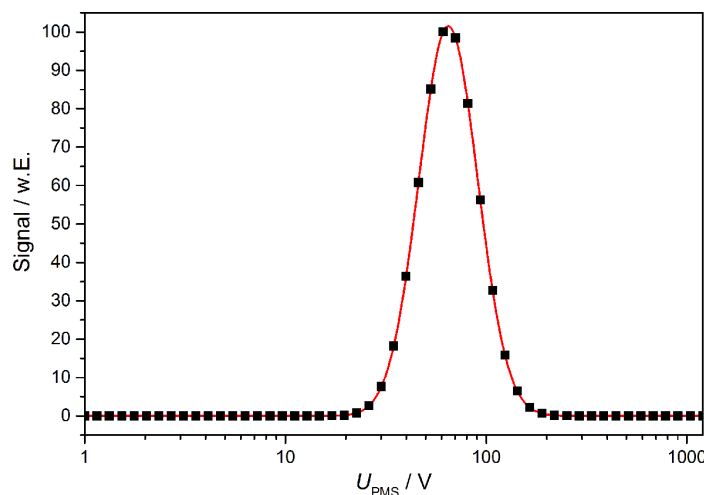


Abbildung 3-4: Gerechnetes (Messpunkte) und angepasstes (rote Linie) PMS-Signal S in Abhängigkeit von der Ablenkspannung U_{PMS} .

Abbildung 3-4 zeigt ein gerechnetes Messsignal an einem Faraday-Detektor (schwarze Messpunkte) in Abhängigkeit der Ablenkspannung U_{PMS} unter der Annahme einfach geladener Partikel mit fester Partikelgeschwindigkeit ($v_x = 400$ m/s) und einer Log-Normalen-Größenverteilung mit den Lageparametern $\mu_m = 2 \times 10^{-18}$ g und $\sigma_m = 1,4$. Die Messpunkte wurden mittels der Gleichungen 3.30 und 3.47 berechnet. Die rote Kurve ist die Anpassung des Signals mit der Funktion gemäß Formel 3.34.

Typischerweise wurden für jede Bedingung (gleiche Flamme, gleiche HAB) zwei oder drei Messungen durchgeführt. Zusammen mit typischerweise 10 bis 15 verschiedenen Positionen (HAB) in der Flamme resultiert daraus eine große Zahl von Messungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Bewältigung dieser Datenmenge eine Auswertungssoftware auf Basis von Matlab entwickelt. Das Hauptprogramm dieser Auswertungssoftware ist in Abbildung 3-5 gezeigt und besteht aus einem Kontrollpanel (oben) und einem Plotfenster (unten). Mit Hilfe des Kontrollpanels kann man zwischen allen während einer Messkampagne aufgenommenen Messungen wechseln, die jeweiligen Messdaten betrachten und die Kurvenanpassung gemäß Formel 3.34 durchführen lassen. Die ausgewählten Messdaten werden im Plotfenster zusammen mit ihren Fits gemäß Formel 3.34 dargestellt. In dem gezeigten Beispiel erkennt man anhand der verschiedenen Farben die vier zu einer Messung gehörenden PMS-Kurven (je Rampe hoch/runter und Detektor links/rechts). Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Fitparameter im Hauptprogramm mit ihrer jeweiligen Funktion benannt. (p_1 : Offset / mV, p_2 : Amplitude / mV, p_3 : Sigma, p_4 : Center / V).

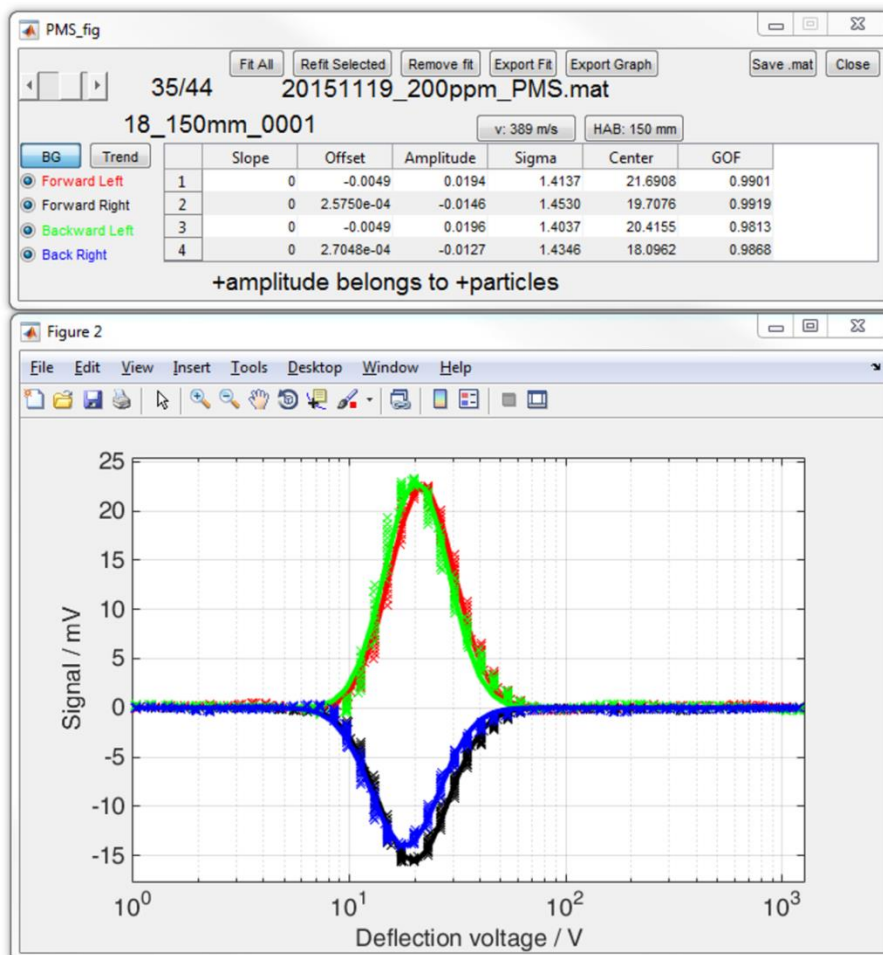


Abbildung 3-5: Hauptprogramm der PMS-Auswertungssoftware. Oben: Kontrollpanel, Unten: zugehörige Darstellung von gemessenen und angepassten PMS-Kurven im Plotfenster.

Die über die Näherung angepassten Werte werden zusammen mit den Messdaten und weiteren Messparametern (Höhe über dem Brenner, Geschwindigkeit der Partikel, Dateinamen, usw.) in eine „.mat“-Datei gespeichert. Außerdem können die ermittelten Werte für den Import in Origin bzw. die Zusammenführung mit den Quarzmikrowaagen-Messungen exportiert werden. Während des Exports werden aus den

Parametern der Näherungsfunktion und den Gerätekonstanten gemäß den Formeln 3.35 und 3.36 die Lagereparameter σ_m und μ_m der massebezogenen Log-Normal-Verteilung der Partikel berechnet, die wiederum gemäß der Gleichungen 3.43 und 3.44 in Anzahlmediandurchmesser und Sigma der Partikelgrößenverteilung umgerechnet werden. Dabei werden zur Berechnung der Größe runde Partikel mit der Bulkdichte des hergestellten Materials angenommen. Mit Hilfe der Formel 3.67 kann außerdem der Teilchenstrom geladener Partikel am Detektor \dot{N}_{ges} ermittelt werden. Wird der Teilchenstrom geladener Partikel mit der mittleren Partikelmasse gemäß Formel 3.45 multipliziert, ergibt sich der Massenfluss \dot{m}_{PMS} geladener Partikel auf dem Faraday-Detektor (Gleichung 3.69).

$$\dot{m}_{\text{PMS}} = \dot{N}_{\text{ges}} \bar{m} = \frac{p_2}{e A_{IU} \frac{\Delta d}{d}} \exp \left[\ln(p_4 k_2) + \frac{1}{2} \ln^2 p_3 \right] \quad 3.69$$

3.3.6 Schwingquarzmikrowaage

In Ergänzung des Partikelmassenspektrometers wurde die Molekularstrahl-Apparatur mit einer Quarzmikrowaage (QCM, quartz crystal microbalance) erweitert. Eine QCM eignet sich sowohl zur Untersuchung des Schichtwachstums, beispielsweise in CVD-Prozessen, als auch zur Bestimmung der Deposition von Partikeln aus partikelbeladenen Molekularstrahlen ohne die Voraussetzung des PMS, dass geladene Partikel vorhanden sein müssen.

Anhand der Änderung der Eigenfrequenz eines zur Schwingung angeregten Quarzkristalls lässt sich die Masse des auf dem Kristall abgeschiedenen Materials mit der Sauerbrey-Gleichung 3.70 [93] bestimmen.

$$\Delta m = \Delta f \frac{A}{C_m} \quad 3.70$$

Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Quarzmikrowaage beträgt die aktive Fläche $A = 0,3217 \text{ cm}^2$ und die Sensitivität $C_m = 0,08125 \text{ Hz cm}^2/\text{ng}$. Die Empfindlichkeit der Mikrowaage wird hauptsächlich über die Frequenzstabilität ohne Deposition bestimmt. Bei ideal stabiler Frequenz ließe sich die Messzeit beliebig verlängern, um auch kleine Massenänderungen zu detektieren [93]. Ein Haupteinflussfaktor für Frequenzinstabilitäten ist das Erwärmen des Kristalls und die damit verbundene thermische Ausdehnung. In der kalten Analysekammer der Molekularstrahlanlage erwärmt sich der Kristall anders als bei vielen Beschichtungsanlagen kaum, wie durch Versuche zur Frequenzstabilität ohne Deposition auf dem Kristall abgeschätzt wurde. Die thermische Belastung des Kristalls ist so gering, dass eine Wasserkühlung mit einem thermostatisierten Umlaufkühler (Haake WKL 26) das Messergebnis verschlechterte, da der Umlaufkühler eine Temperaturschwankung von $\pm 1,1^\circ\text{C}$ verursachte.

Während die Technik der Quarzmikrowaage in vielen Beschichtungsprozessen genutzt wird um die Wachstumsrate zu bestimmen, findet sie in der Partikelmesstechnik bisher nur vereinzelt Anwendung [12-14]. Durch die Positionierung auf der Achse des Molekularstrahls (Abbildung 3-3) erlaubt die QCM die integral deponierte Partikelmasse (geladen und ungeladen) im Molekularstrahl zu bestimmen. Damit ergänzt sie in idealer Weise das PMS. Die Kombination von Messung der Massendepositionsrate mittels QCM und der Massendepositionsrate durch Modellierung des PMS-Signals (vgl. Kapitel 3.3.5) erlaubt eine Abschätzung des Anteils geladener Partikel im Molekularstrahl, unter der Annahme, dass alle Partikel die Mikrowaage treffen und haften bleiben, beziehungsweise, dass die Abscheidewahrscheinlichkeit der Partikel auf der Mikrowaage konstant ist.

Bryson et al. [94] verwendeten eine Molekularstrahl-Anlage mit mehreren Quarzmikrowaagen, um das Verhältnis aus eintreffenden zu absorbierten CO_2 und H_2O auf der Mikrowaage auf der Strahlachse zu bestimmen. Für CO_2 -Moleküle auf einer Eisoberfläche konnten sie auf diese Weise außerdem die kritische Clustergröße für die Nukleation von CO_2 bestimmen [95].

Der Aufbau für die QCM-Messungen besteht aus einem goldbeschichtetem Quarzkristall mit einer Nenn-eigenfrequenz von 6 MHz, der zwischen zwei Elektroden gehalten ist. In dieser Arbeit wurden Halter und

Kristalle der Firma Inficon verwendet. Die Schwingung des Kristalls wird von einem Q-POD oder STM-2 (beide ebenfalls Inficon) angeregt, die gleichzeitig die Eigenfrequenz aufzeichnen. Für eine gegebene Bedingung (gleiche HAB, gleiche Flammzusammensetzung) wird die Eigenfrequenz des Kristalls gegen die Messzeit in einer „.log“-Datei gespeichert.

Abbildung 3-6 zeigt einen Screenshot des selbst entwickelten Auswertungsprogramms für die QCM-Messungen. Der prinzipielle Aufbau des Programmes ist vergleichbar zu dem Programm für die PMS-Messungen. Im ersten Schritt werden alle „.log“-Dateien einer Messreihe in eine gemeinsame „.mat“-Datei konvertiert, in der, wie im Falle der PMS-Messungen auch, weitere Konstanten und Messparameter (Dateiname, Höhe über dem Brenner) gespeichert werden. Da für die Berechnung der Massendeposition gemäß der Sauerbrey-Gleichung (3.70) nur die Änderung der Eigenfrequenz von Interesse ist, wird bei allen Messungen die Differenz zu der Frequenz am Anfang der Messung gebildet und gegen die Zeit aufgetragen. Mit dem Auswertungsprogramm lassen sich nun nacheinander die Frequenzänderungen mehrerer Messungen gegen die Zeit darstellen (siehe Abbildung 3-6 unten) und mit einer Gerade anpassen. Die Fitparameter werden, wie schon im Fall der PMS-Messungen, mit in der „.mat“-Datei gespeichert, wodurch das nachträgliche Überprüfen der Messungen und ihrer Anpassungen vereinfacht wird. Aus der Steigung der Gerade kann mittels der Sauerbrey-Gleichung (3.70) die Massendepositionsrate berechnet werden.

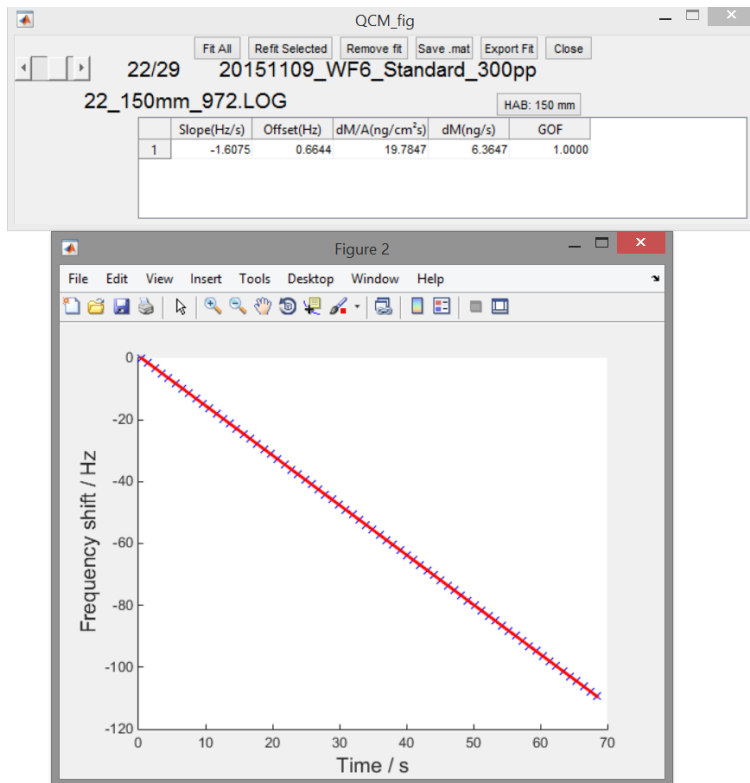


Abbildung 3-6: Auswertungssoftware für QCM-Messungen bestehend aus Kontrollpanel (oben) und Diagrammfenster (unten) mit Messwerten und angepasster Gerade.

Der Massenfluss im Molekularstrahl entspricht der gemessenen Massendepositionsrate, wenn man annimmt, dass alle Partikel im Molekularstrahl die Mikrowaage erreichen und dort haften bleiben. Unter dieser Annahme kann auch die Aufladewahrscheinlichkeit der Partikel als Verhältnis des Massenflusses am PMS und des Massenflusses an der Mikrowaage ermittelt werden. Fomin et al. [14] ermittelten auf diese Weise Ionisationswahrscheinlichkeiten der Partikel bis zu 19% für negativ und 10% für positiv geladene Partikel.

Eine andere Möglichkeit die Aufladewahrscheinlichkeit zu bestimmen besteht, wie von Lee und Winterer [12] beschrieben, darin, die Massendepositionsrate auf der Mikrowaage mit angelegten Ablenkspannung

ins Verhältnis zu der Massendepositionsrate ohne Ablenkspannung zu setzen, woraus sich direkt der Anteil ungeladener Partikel ergibt, sofern die Depositionswahrscheinlichkeit geladener Partikel auf der Mikrowaage gleich derer von ungeladenen Partikeln ist. Lee und Winterer [12] ermittelten auf diese Weise Aufladewahrscheinlichkeiten von 35% für Partikel aus einem Heißwandreaktor bei 1400°C. Der Nachteil dieser Methode ist, dass nur eine Gesamtwahrscheinlichkeit für geladene Partikel ermittelt und nicht zwischen positiv und negativ geladenen Partikeln unterschieden wird, dafür sind weniger Annahmen erforderlich.

Im Rahmen dieser Dissertation werden beide Verfahren verwendet, um abzuschätzen, inwiefern die Annahme vollständiger Detektion der Partikel durch die Mikrowaage haltbar ist.

3.4 Flugzeitmassenspektrometrie

Das Flugzeit-Massenspektrometer (Time-of-flight mass spectrometer, TOF-MS) macht sich den Umstand zu Nutze, dass Teilchen, die die gleiche kinetische Energie besitzen, eine masseabhängige Geschwindigkeit aufweisen. Das Messprinzip geht auf die Arbeit von W.E. Stephens aus dem Jahre 1946 zurück [96]. Die Masse der Teilchen kann bestimmt werden, indem die Zeit t gemessen wird, die die Teilchen für das Durchlaufen einer unbeschleunigten Strecke L bis zu einem Detektor benötigen, wobei schwere Teilchen länger benötigen als leichte Teilchen gleicher kinetischer Energie.

$$t = \frac{L}{v} = \frac{L}{\sqrt{\frac{2E_{\text{kin}}}{m}}} + t_0 = \alpha\sqrt{m} + \beta \quad 3.71$$

Um eine definierte kinetische Energie der Teilchen mit einer geringen Verteilung zu erreichen, werden nur geladene Teilchen (Ionen) betrachtet, die mittels elektrischer Potentiale auf eine festgelegte kinetische Energie beschleunigt werden. Die Flugzeit t kann nur dann genau bestimmt werden, wenn sichergestellt ist, dass die Ionen ihre Bewegung im elektrischen Feld innerhalb eines kurzen Intervalls um eine bekannte Startzeit beginnen. Diese wohldefinierte Startzeit wird erreicht, indem Ionen nur zu bestimmten Zeitpunkten in das Messvolumen des TOF-MS überführt werden. Dieser Vorgang wird als gepulste Ionenquelle bezeichnet. Der gepulste Betrieb wird entweder durch gepulste Extraktion von Ionen aus einer kontinuierlichen Ionenquelle oder direkt durch gepulste Ionisation erreicht.

Die Definition der Auflösung R eines Flugzeitmassenspektrometers wird neben der für alle Massenspektrometer gültigen Definition als Quotient aus Masse m und Breite des Massensignals Δm in der Praxis häufig auch als Funktion der gemessenen Flugzeit t berechnet, wobei die Breite im Zeitbereich Δt verdoppelt werden muss, um den gleichen Wert für die Auflösung zu erhalten, wie sich aus Gleichung 3.71 zeigen lässt. Als Wert für die Signalbreite wird für Flugzeitmassenspektrometer zumeist die Halbwertsbreite des Peaks definiert (FWHM) [79, 97]. Die Definition mittels der Halbwertsbreite wird auch in dieser Arbeit verwendet.

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad 3.72$$

Eine detaillierte Abhandlung über Massenspektrometer im Allgemeinen und Flugzeitmassenspektrometer im Speziellen findet sich bei Gross [97]. Im folgenden Kapitel soll nur auf die Besonderheiten der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Spektrometer eingegangen werden.

3.4.1 Funktionsweise und Aufbau des TOF-MS

Der schematische Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Anlage ist in Abbildung 3-7 gezeigt. Es handelt sich in diesem Fall um ein TOF-MS, das einen senkrechten, gepulsten Elektronenstrahl zur Ionisation des entlang der TOF-MS-Achse durch den Skimmer einfallenden Molekularstrahls nutzt. Ein wesentlicher Unterschied zu den ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit verwendeten TOF-MS der Gruppe von Tina Kasper in Duisburg [98] und der Gruppe von Nils Hansen an der Advanced Light Source in

Berkeley [99] besteht darin, dass dort die Ionen orthogonal zum Molekularstrahl beschleunigt werden. Orthogonale Extraktion führt zu einer besseren Massenauflösung des Spektrometers, schränkt jedoch dessen den Massenbereich auf etwa 2000 u ein, da die hohe Anfangsgeschwindigkeit der Ionen orthogonal zur Hauptachse nicht gleichzeitig für leichte und schwere Spezies korrigiert werden kann [97].

Die durch Elektronenionisation erzeugten Ionen werden in unserer Anlage (Abbildung 3-7) erst durch den Potentialgradienten zwischen Repeller und Extraktion durch die Öffnung der Extraktionsplatte auf der Strahlachse beschleunigt. Das TOF-MS ist dabei so getriggert, dass die Ionisation im feldfreien Raum stattfindet. Während der Bestrahlung mit Elektronen ist das Potential von Repeller und Extraktion also gleich groß, um Laufzeitunterschiede von Ionen zu vermeiden, die zu verschiedenen Zeitpunkten während der Bestrahlung ionisiert werden. Im nächsten Schritt werden die Ionen auf der Strahlachse in einem weiteren elektrischen Feld auf gleiche kinetische Energie beschleunigt. Die Ablenkplatten und die elektrostatische Einzellinse dienen zur Führung des Ionenstrahls. Es kann zu Abweichungen in den Ionenenergien kommen, z.B. wenn innerhalb eines Ionenpakets Ionen in unterschiedlichem Abstand zwischen Repeller und Extraktor entstehen, oder eine andere kinetische Energie vor der Beschleunigung mitbringen als andere Ionen im Ionenpaket. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Anlagen verfügen alle über ein Reflekttron, welches dazu dient, diese möglichen Unterschiede in der kinetischen Energie der Ionen auszugleichen. Ionen mit gleichem Verhältnis aus Masse und Ladung m/z aber unterschiedlicher kinetischer Energie bei Eintritt in das Ionisationsvolumen werden durch das Reflekttron zeitlich fokussiert. Ionen mit einer geringeren Energie nehmen dabei einen kürzeren Weg, während Ionen mit höherer Energie tiefer in das Reflekttron eindringen. Die kinetische Energie der Ionen ist bei Verlassen des Reflektrons in Richtung des Detektors wieder so groß wie bei Eintritt in das Reflekttron. Der Laufzeitunterschied zwischen Ionisation und Detektor wird aber durch die unterschiedlich lange Verweilzeit im Reflekttron kompensiert, womit sich das Auflösungsvermögen des TOF-MS erhöht [97]. Die feldfreie Driftregion wird durch Anlegen einer Liner-Spannung gegen äußere Einflüsse abgeschirmt.

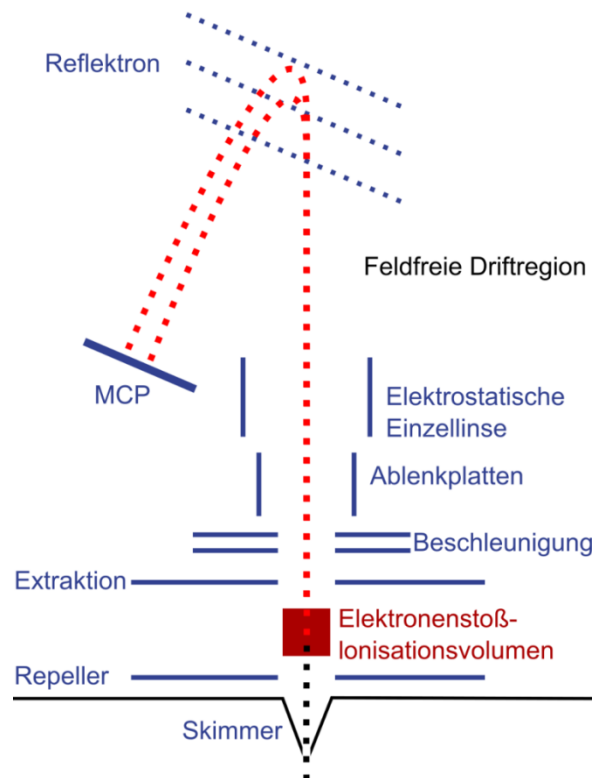


Abbildung 3-7: Schematischer Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers (TOF-MS) mit Reflekttron bei dem der Molekularstrahl entlang der Hauptachse eintritt und Ionen mit Elektronenstoß-Ionisation erzeugt werden.

Bei dem Detektor handelt es sich um einen Mikrokanalplattendetektor (MCP) mit einstellbarer Verstärker-Spannung und einer integrierten vorgeschalteten Nachbeschleunigung der Ionen auf bis zu 20 keV vor dem Erreichen des Detektors (in der Abbildung aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Diese Nachbeschleunigung reicht aus, um die Effizienz des Detektors bis zu Massen von 4000 u bei nahezu 100% zu halten. Für höhere Massen fällt die Effizienz ab und liegt für Polystyrol mit 10000 u bei etwa 80% [100].

Ionisationsprozesse

Wie bereits erwähnt, beruht die Flugzeitmassenspektrometrie auf geladenen Spezies. Anders als bei der Partikelmassenspektrometrie (Kapitel 3.3) wird in den meisten TOF-MS jedoch eine Quelle zur Ionisation der Spezies benötigt. Im Laufe der Zeit haben sich verschiedene Ionisierungsverfahren etabliert. Die Ionisationsenergie, die dabei aufgebracht werden muss, um neutrale Moleküle und Atome zu ionisieren ist eine Eigenschaft der jeweiligen Spezies. Die in unseren Flammen vorkommenden Hauptspezies (H_2 , O_2 , Ar, H_2O , CH_4 , CO_2) besitzen Ionisationsenergien zwischen 12,1 eV für das Sauerstoffmolekül und 15,8 eV für Argon. Energien jeweils oberhalb dieser Schwelle führen zur Ionisation dieser Spezies. Die Effizienz der Ionisation hängt von der Energie des ionisierenden Teilchen bzw. der ionisierenden Strahlung ab und wird häufig durch den Ionisationsquerschnitt σ angegeben. Wie bereits in Abbildung 3-7 gezeigt, verwendet das bei uns vorhandene TOF-MS Elektronenstoß-Ionisation. Ein Filament aus Wolframdraht wird, wie in einer Glühlampe, resistiv geheizt, so dass Elektronen emittiert werden. Über eine variable Beschleunigungsspannung werden die austretenden Elektronen beschleunigt und können in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung Ionisationsenergien zwischen 5 und 70 eV erreichen. Die Energieauflösung der Elektronen beträgt gewöhnlich $E/\Delta E < 20$ [87].

Für viele Spezies steigt der Ionisationsquerschnitt mit der Elektronenenergie bis er ein Plateau bei etwa 70 eV erreicht und erst für deutlich höhere Energien wieder abfällt. Bei höheren Energien kann ein Elektronenstoß neben der Ionisation auch zum Zerfall von Molekülen und damit zur Bildung von Fragmenten führen. Dies kann für manche Untersuchungen sinnvoll sein, da das charakteristische Zerfallsmuster der Moleküle mitunter zusätzlich Informationen enthalten kann. Für Flammenuntersuchungen ist Fragmentierung während der Ionisation jedoch eher unerwünscht, da sich dabei entstehende Fragmente nicht von „echten“ Fragmenten aus Elementarreaktionen in der Flamme unterscheiden lassen.

Eine andere Möglichkeit der Ionisation ist die Photoionisation. Bei der Einzelphotonenionisation (SPI) wird die Energie für die Ionisierung von einem einzelnen Photon bereitgestellt, dessen Energie zumeist besser bekannt ist, als im Falle von Elektronenstoß-Ionisation, und auf die Ionisierungsenergie des jeweiligen Moleküls abgestimmt ist, so dass das Auftreten von Fragmenten reduziert wird. Es gilt zu bedenken, dass eine Energie von 10 eV einer Wellenlänge von 124 nm entspricht. Bei den verwendeten Lichtquellen handelt es sich daher entweder um Vakuum-UV-Lampen (VUV-Lampen) mit einer festen Wellenlänge oder, wie bei den Messungen der AG Hansen [87], um Synchrotronstrahlung. Der entscheidende Vorteil der SPI mit einem Synchrotron ist der weite Energiebereich und die genaue Abstimmbarkeit der Photonenenergie im Vergleich zu VUV-Lampen. Eine weitere gängige Möglichkeit der Photoionisation ist der Einsatz von Laserlicht für die resonante Multiphotonenionisation (REMPI). Hier kann mit abstimmbaren Lasern ein quasi fragmentfreies Massenspektrum der zu untersuchenden Spezies erzeugt werden [87].

TOF-MS-Signale einer Spezies i werden – sofern nötig – unter Berücksichtigung ihres energiespezifischen Fragmentierungsmuster aus dem Ionisationsprozess und eines möglichen Hintergrundes korrigiert und dann integriert. Das korrigierte und integrierte Signal S_i ist abhängig vom Molenbruch x_i [79, 90, 101].

$$S_i = x_i \varphi MD_i SW A G(T, x_{ij}) \int \sigma_i(E) f(E) dE \quad 3.73$$

Hier beschreibt σ den Ionisationsquerschnitt als Funktion der Energie, $f(E)$ die Verteilungsfunktion der Energie der Ionisationsspezies und φ den Fluss der Ionisationsspezies (Elektronen oder Photonen).

MD_i ist der Massendiskriminierungsfaktor, SW die Anzahl gemittelter Spektren (sweeps), A der Gerätefaktor des TOF-MS zur Beschreibung der Verstärkung und G die Übertragungsfunktion der Molekularstrahl-Probenahme in Abhängigkeit von Gastemperatur und Zusammensetzung vor der Molekularstrahl-Probenahme-Düse.

3.4.2 Versuchsdurchführung der TOF-MS-Messungen

Das in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Flugzeitmassenspektrometer der Firma Kaesdorf mit zwei-stufigem Reflektron und Elektronenstoß-Ionisation (Abbildung 3-7) ist an die Molekularstrahl-Probenahme des Niederdruckflammenreaktors (Abbildung 3-2) angeschlossen. Die maximale Frequenz mit der Messungen aufgenommen werden können liegt bei 5 kHz. Die Zeitachse wird in 150 000 Kanäle aufgeteilt. Bei einer gerätespezifischen minimalen Kanalbreite von 0,5 ns ergibt sich somit ein Zeitfenster von 75 μ s. Die Kanalbreite kann um Vielfache von 2 erhöht werden, wodurch sich auch das Zeitfenster der Messung entsprechend erhöht. Es muss darauf geachtet werden, dass die Wiederholrate für die Messungen nicht höher ist, als der Kehrwert des gewählten Zeitfensters, um einen Überschneidung der Spektren zu vermeiden. Bei einer Messfrequenz von 5 kHz beträgt die Periodendauer 200 μ s und liegt somit unter der Länge des Zeitfensters von 300 μ s, welches sich bei einer Kanalbreite von 2 ns ergibt. Die Wiederholfrequenz müsste in diesem Fall reduziert werden.

Das Auftreffen eines Ions in einem zeitlichen Kanal wird ausgelesen und von dem Steuerprogramm (TOF-MS 5.0 Kaesdorf, Labview-basiert) verarbeitet. Dabei werden die Signale eines Kanals jeweils über alle Wiederholungen addiert. Die Anzahl der Wiederholungen (sweeps) kann vor der Messung festgelegt werden und bestimmt zusammen mit der Wiederholfrequenz die Messzeit. Typische Werte für unsere Experimente liegen bei 150 μ s Messbereich, 5 kHz Wiederholfrequenz und 1 Million Wiederholungen, wodurch eine Messung 200 s dauert.

Über die Veränderung der Spannungen an Repeller, Extraktion, Einzellinse, Liner und dem Reflektron (Mittelnetz und Endnetz) kann das Ionensignal bezüglich der Massenauflösung im gewünschten Messbereich optimiert werden. Ausgehend von einer einmaligen Optimierung der Spannungen nach dem Umbau des Spektrometers müssen die Spannungen nur noch leicht angepasst werden, um Auflösung und Signalintensität zu maximieren. Die Nachbeschleunigung vor dem MCP-Detektor wird auf 20 keV gehalten.

Die Verstärkungsspannung der MCP wird zwischen 2,05 und 2,3 kV variiert, für eine geringe Konzentration der zu messenden Spezies müssen dabei größere Verstärkungsspannungen verwendet werden, als für die Hauptspezies, die in großer Konzentration vorliegen. Dies führt dazu, dass bei hoher MCP-Spannung Signale von Hauptspezies nicht gleichzeitig mit denen von Spezies geringerer Konzentration quantitativ mitgemessen werden können, da diese übersättigt sind.

Neben den Spannungen am Spektrometer kann auch die Intensität des Elektronenstrahls zur Ionisation verändert werden. Höhere Heizströme am Filament führen zu einer höheren Intensität des Elektronenstrahls. Die Energie der Elektronen kann unabhängig vom Heizstrom eingestellt werden. Für kleine Massen werden zumeist Werte von 15 beziehungsweise 20 eV verwendet. Für Cluster wird die Elektronenenergie erhöht, da über den größeren Ionisationsquerschnitt der Cluster bei höherer Elektronenenergie im Vergleich zu geringerer Elektronenenergie auch die Intensität des Messsignals steigt, wodurch die Sensitivität des TOF-MS für die Cluster zunimmt. Grundsätzlich muss darauf geachtet werden, die Elektronenenergie nicht zu hoch einzustellen, da dies zu Fragmenten und Mehrfachladungen führen kann, wodurch das Massenspektrum verfälscht würde.

Am Ende der Messung speichert das Programm nach Nutzereingriff die Anzahl der detektierten Ionen (Counts) in Abhängigkeit der Kanalnummer in eine „.tfb“-Binärdatei. Messparameter wie die angelegten Spannungen und die Kanalbreite werden in eine gleichnamige „.tfa“-Datei geschrieben.

Häufig gibt es zwei Typen von Messreihen [87]. Entweder wird in sogenannten Brennerscans für eine definierte Flamme die Höhe über dem Brenner variiert, oder es wird für eine definierte Flamme bei glei-

cher Höhe die Energie der Ionisationsspezies verändert, was häufig als Energiescan bezeichnet wird [91]. Speziesprofile aus Brennerscans liefern über den Zusammenhang von HAB und Reaktionszeit Informationen über den Reaktionsmechanismus und mögliche Intermediate. Energiescans werden beispielsweise verwendet, um Spezies anhand unterschiedlicher Ionisationsenergie zu identifizieren, wenn diese anhand der Massenauflösung nicht getrennt werden können und um anhand von Fragmentierungsmustern Ionisationsenergien für Brennerscans auszuwählen.

3.4.3 Datenverarbeitung und Anpassung der Signale

Für die Interpretation der Daten aus den TOF-MS-Messungen ist es notwendig, einzelne Signale zuzuordnen und zu integrieren. Um zwei benachbarte Peaks trennen zu können, wird eine Anpassung der Peaks durch Gauß'sche Glockenkurven verwendet. Da das Anpassen von Peaks in einer Vielzahl von Spektren aufwendig ist und die ca. 150 000 Werte pro Messung die Kapazität gängiger Datenverarbeitungssoftware wie Excel oder Origin schnell auslastet, wurde für die Verarbeitung der Messdaten des TOF-MS ein selbstentwickeltes Matlab-Programm verwendet. Die Grundstruktur bezüglich Datenhaltung und Programmstruktur orientiert sich an den für PMS und QCM entwickelten Auswertprogrammen. Die Struktur des Auswertprogramms und der Ablauf der Anpassung über Gauß-Kurven ist im Anhang beschrieben, daher wird der Ablauf einer Datenverarbeitung hier nur kurz zusammengefasst. Der Begriff Messung bezeichnet hier ein einzelnes Spektrum aus Flugzeiten und Zählwerten für eine definierte Bedingung, wohingegen die Messreihe mehrere Messungen umfasst, im Falle eines Brennerscans also zum Beispiel Messungen bei verschiedenen Höhen über dem Brenner.

Für die Massenzuordnung müssen zuerst die Umrechnungsfaktoren α und β für Flugzeit und Masse gemäß Gleichung 3.71 ermittelt werden. Eine hohe Genauigkeit bezüglich der Massenzuordnung wird erreicht, wenn Wertepaare aus Masse und Flugzeit bekannter Substanzen über einen großen Flugzeit/Massenbereich zur Berechnung von α und β genutzt werden. Standardmäßig werden die Umrechnungsfaktoren α und β nach der Optimierung der Auflösung durch Anpassung der Spannungen an Repeller, Extraktion, Einzellinse, Liner und dem Reflekttron (Mittelnetz und Endnetz) ermittelt und die Messungen entsprechend kalibriert. Durch das Nachjustieren der Spannungswerte zu Beginn einer Messreihe weichen die Umrechnungsfaktoren α und β geringfügig von den Werten der vorherigen Messung ab. α und β können sich während einer Messreihe, nicht aber während einer Messung, leicht ändern, wenn Druckschwankungen im TOF-MS auftreten (unterschiedliche Samplingraten, unterschiedliche Gasdichten, verschiedene Temperaturen im Reaktor).

Wenn die Umrechnungsfaktoren α und β für die Messung bekannt sind, können die gewünschten Massen ausgewählt und mit Gauß-Kurven angepasst werden. Der Vorteil einer Anpassung mittels Gauß-Kurven gegenüber einer numerischen Integration ist die bereits erwähnte Trennung von Signalen zweier Spezies deren Masse für eine numerische Integration zu nah beisammen liegt.

Als Ergebnis der Datenverarbeitung mit dem Matlab-basierten Auswertprogramm steht eine Tabelle mit den integrierten Intensitäten aller ausgewählten Massesignale für alle Messungen einer Messreihe, die für die weitere Berechnung des Molenbruchs verwendet wird.

3.4.4 Berechnung des Molenbruchs

Wie bereits im Abschnitt 3.4.1 beschrieben, kann der Molenbruch einer Komponente aus der integrierten Intensität der zugehörigen Massensignale berechnet werden. Für die Umrechnung wird eine Reihe von Parametern benötigt. In der Praxis wird normalerweise das Verhältnis zu einer Referenzspezies berechnet. Als Referenz bieten sich Edelgase wie Argon oder Xenon an, die der Flamme hinzugegeben werden und sich darin inert verhalten. Die Anzahl der Parameter zur Bestimmung des Molenbruchs in Gleichung 3.73 kann so verringert werden.

$$\frac{S_i}{S_{\text{ref}}} = \frac{x_i}{x_{\text{ref}}} \frac{MD_i}{MD_{\text{ref}}} \frac{\int \sigma_i(E) f(E) dE}{\int \sigma_{\text{ref}}(E) f(E) dE} \quad 3.74$$

Für die Bestimmung der verbleibenden Faktoren in Gleichung 3.74 sind zwei Fälle zu unterscheiden: Für stabile Spezies werden zumeist direkte Kalibrationsmessungen mit definierten Mischungen der Komponenten bei der Ionisationsenergie durchgeführt, die auch für die spätere Messung verwendet werden soll. Bei diesen Mischungen handelt es sich zumeist um kommerzielle Gasmischungen fester Zusammensetzung, wie sie z.B. für die Kalibration von CO gegen CO₂ verwendet werden, oder um Kaltgasexperimente, bei denen über die Massenflussregler oder die Partialdrücke in einem Mischkessel verschiedene Verhältnisse der Spezies eingestellt werden. Für stabile Produkte wie Kohlendioxid und Wasser können auch Flammenexperimente in großen Abstand vom Brenner verwendet werden, wenn bei den gewählten Bedingungen von vollständigen Reaktionen auszugehen ist. Im Falle der direkten Kalibration mit definierter Kaltgasmischung beziehungsweise anhand von Molenbrüchen weit im Abgas bleibt nur ein Kalibrationsfaktor $k_{i,\text{ref}}$ pro Spezies übrig und Gleichung 3.74 vereinfacht sich zu Gleichung 3.75, wobei manchmal die Schreibweise mit der Stoffmenge n anstelle des Molenbruchs x bevorzugt wird.

$$\frac{x_i}{x_{\text{ref}}} = \frac{n_i}{n_{\text{ref}}} = \frac{S_i}{S_{\text{ref}}} k_{i,\text{ref}}(E) \quad 3.75$$

Die meisten Intermediate und Radikale, die während der Nanopartikelsynthese vorliegen, lassen sich nicht zuverlässig in definierter Menge erzeugen und vor die Probenahme-Düse bringen und daher nicht direkt kalibrieren. Die Bestimmung von Molenbrüchen aus den TOF-MS-Signalen ist für diese Spezies daher deutlich aufwendiger. Grundvoraussetzung für die Bestimmung des Molenbruchs einer Untersuchungsspezies ist, dass ihr Ionisationsquerschnitt aus Literaturwerten für die verwendete Ionisationsenergie bekannt ist, oder über Näherungsverfahren abgeschätzt werden kann. Des Weiteren muss aus Messungen an einer Referenzspezies die Verteilungsfunktion $f(E)$ der Energien der Ionisationsspezies (Elektronen oder Photonen) bestimmt und mit den Literaturwerten für den Ionisationsquerschnitt der Zielspezies gefaltet werden. Im Falle von VUV-Ionisation mit Synchrotronstrahlung kann von einer monochromatischen Energieverteilung ausgegangen werden und Gleichung 3.74 vereinfacht sich zu Gleichung 3.76.

$$\frac{S_i}{S_{\text{ref}}} = \frac{x_i}{x_{\text{ref}}} \frac{MD_i}{MD_{\text{ref}}} \frac{\sigma_i(E)}{\sigma_{\text{ref}}(E)} \quad 3.76$$

Der Massendiskriminierungsfaktor der Zielspezies kann, statt aus direkt gemessenen Werten, auch aus den Massendiskriminierungsfaktoren bekannter Spezies in Abhängigkeit ihrer Masse interpoliert werden. Dafür werden Spezies über einen breiten Massenbereich verwendet, die sich einerseits direkt kalibrieren lassen und andererseits gut bekannte Ionisationsquerschnitte besitzen.

Abschließend muss noch bedacht werden, dass man zwar den Massenfluss des Referenzgases (Argon oder Xenon) in der Flamme kennt, allerdings nicht den Molenbruch an jeder Position entlang der Achse. Zur Bestimmung des Molenbruchs werden die aus den Gleichungen 3.74 und 3.75 berechneten Stoffmengen für die am häufigsten vorkommenden Spezies (Hauptspezies, z.B. H₂, H₂O, O₂, Ar, CH₄, CO₂) addiert. Der Molenbruch einer Spezies ergibt sich dann als Quotient aus Stoffmenge der Spezies und Summe der Stoffmengen der Spezies.

4 Untersuchungen zur Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln

Die Flammensynthese von Eisenoxid-Nanopartikeln aus dem Prekursor Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) wurde mit verschiedenen Apparaturen und Methoden analysiert. Am Anfang des Kapitels, stehen die Messungen zum Partikelwachstum mit Partikelmassenspektrometer (PMS). Ausgehend von dem beobachteten Wachstum der Partikel bei großen Höhen über dem Brenner aus der Partikelmassenspektrometrie (PMS), mussten die experimentellen Versuchsbedingungen angepasst werden. Die Ergebnisse von PMS-Messungen mit angepassten Versuchsbedingungen werden mit Ergebnissen der Quarzmikrowaage (QCM) verglichen. Die vergleichende Gegenüberstellung von Massenflüssen für geladene Partikel (PMS) und ungeladene Spezies (QCM) erlaubt Aussagen über Aufladewahrscheinlichkeiten der Partikel.

Die ergänzende Technik der Flugzeitmassenspektrometrie (TOF-MS) dient zur Detektion kleinerer Moleküle und Atome, die mit der Kombination PMS/QCM nicht gemessen werden können. Hier stehen am Anfang Messungen zur Wechselwirkung des Prekursors mit der Flammenchemie, zum Prekursorzerfall und zur Identifizierung von Wachstumsspezies.

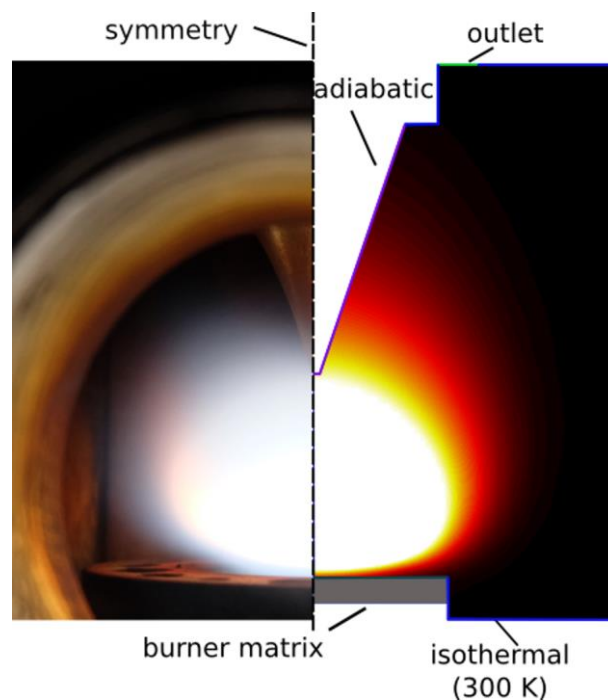


Abbildung 4-1: Links: Foto der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Reaktorkammer mit Brenner und Probenahme-Düse. Rechts: CFD-Simulation auf Basis der verwendeten Geometrie mit Markierung der jeweiligen Randbedingungen. Die im Foto sichtbare Flamme wurde in der Simulation anhand der OH-Konzentration dargestellt, wobei helle Bereiche hohe OH-Konzentrationen repräsentieren. [49]

Die Arbeitsgruppe Kempf/Wlokas hat im Rahmen einer Kooperation für den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aufbau für die Molekularstrahl-Probenahme mit OpenFOAM [102] 2D-Simulationen der Flamme inklusive des Probenahme-Prozesses durchgeführt, um einen Eindruck über die Störung der Flamme durch die Probenahme zu gewinnen. Die Rechendomäne ist in Abbildung 4-1 rechts im Vergleich mit einem Foto der Anlage (links) dargestellt. Die im Foto sichtbare Flamme wurde in der Simulation anhand der OH-Konzentration dargestellt, wobei helle Bereiche hohe OH-Konzentrationen repräsentieren. Wie im Experiment wurde in den Simulationen der Abstand zwischen Düse und Brenner variiert. Sofern nicht anders angegeben, wird der Einfluss des Eisenpentacarbonyls auf die Flammenchemie durch einen reduzierten Reaktionsmechanismus abgebildet, der anhand der Methode von Sikalo et al. [48] generiert wurde und die resultierenden Temperatur- und Geschwindigkeitsfelder berechnet. Konzentrations-

profile von Gasphasen-Spezies und Partikeln wurden simuliert, indem entweder das aus der 2D-Simulation gewonnene oder ein gemessenes Temperaturprofil entlang der Reaktorachse als Eingangsparemeter für detaillierte 1D-Simulationen mittels Cantera [103] verwendet wurde.

Experimentell wurden mit Unterstützung der Laserdiagnostikgruppe unserer AG (Feroughi, Schneider, Dreier) sowohl Temperaturfelder durch Multilinienn-NO-LIF-Thermometrie [104] als auch Eisenatomkonzentrationsverteilungen durch Fe-LIF [8] für verschiedene Abstände zwischen Brenner und Düse bestimmt.

In Kooperation mit zwei Forschergruppen aus Tel Aviv (Poliak, Fomin, Tsionsky, Cheskis, Rahinov) wurden vergleichende Experimente zur Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln in einer vorgemischten Flamme durchgeführt. Die Synthese dort erfolgte ebenfalls unter der Verwendung von Eisenpentacarbonyl, Untersuchungen wurden ebenfalls mittels PMS und QCM unter Verwendung eines ähnlichen Aufbaus [14, 74] wie in den hier vorgestellten Experimenten durchgeführt. Die Hauptunterschiede zum Aufbau in Duisburg sind die Verwendung eines McKenna-Brenners, der von oben nach unten brennt und auf dem eine vorgemischte Methan/Sauerstoff-Flamme mit beigemischtem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ stabilisiert ist. Wasserstoff wurde nicht eingesetzt. Ergänzt wurden die Untersuchungen in Israel durch Messungen der FeO-Konzentration im Reaktor mit „Intracavity Absorption Spectroscopy“ (ICAS) [105, 106] und durch Bestimmung der Temperaturfelder mit Multilinienn-OH-LIF-Thermometrie [107, 108]. Auch für den Reaktor in Tel Aviv wurden von der AG Kempf/Wloka 2D-Simulationen der Flamme inklusive des Probenahme-Prozesses durchgeführt und mit den dort erhaltenen experimentellen Ergebnissen verglichen.

Feroughi et al. [45] haben 2015 mit Hilfe laserinduzierter Fluoreszenz Temperatur- und Eisenatomverteilungen während der Herstellung größerer Mengen von Eisenoxid-Nanopartikeln aus Eisenpentacarbonyl in einer nicht-vorgemischten Methan/Sauerstoff-Flamme untersucht. Das Eisenpentacarbonyl wurde in diesem Fall dem Brennstoff zugemischt. Als Nebeneffekt der Untersuchungen wurde beobachtet, dass sich elementares Eisen an der Düse ablagert. Die Autoren konnten die Bildung von elementarem Eisen erklären, indem sie zur Beschreibung der Bildung von Eisenclustern im brennstoffreichen Teil der Strömung den Eisenoxid-Bildungsmechanismus von Wloka et al. [24] mit einem Eisencluster-Bildungsmechanismus kombiniert haben. Die Bildung von Eisenclustern durch Pyrolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ war bereits aus Stoßwellenexperimenten [109] bekannt und wurde von Wen et al. [46] als Mechanismus detailliert beschrieben.

Poliak et al. [74] zeigten mittels Quarzmikrowaagen-Messungen im Molekularstrahl, dass – wie bei den Experimenten von Feroughi et al. – auch für eine vorgemischte laminare Niederdruckflamme von Methan und Sauerstoff bei Zugabe von Eisenpentacarbonyl vor Erreichen der Flammenfront eine intermediäre Bildung von Eisenpartikeln stattfindet. Diese frühe Nukleation ließ sich ebenfalls anhand des Mechanismus von Feroughi et al. [45] erklären.

Aus diesem Grund wurden in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ebenfalls die Nukleation von Eisen vor der Flammenfront sowohl experimentell als auch durch numerische 2D-Simulationen untersucht. Die in Israel und hier angewendeten experimentellen Methoden sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst (siehe auch [49]).

Tabelle 4-1: Experimentelle Methoden zur Synthese von Eisenoxid aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [49]

| | Reaktor in Duisburg | Reaktor in Tel Aviv |
|--|---|---|
| Massenflüsse / sccm | 400 H_2 , 400 O_2 , 600 Ar + $\text{Fe}(\text{CO})_5$ | 450 CH_4 , 900 O_2 , 1–51 $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{N}_2$ |
| $\text{Fe}(\text{CO})_5$ Konzentration | 0, 100, 200 ppm | 20–920 ppm |
| Druck | 30 mbar | 40 mbar |
| Flammenausrichtung | Unten nach oben | Oben nach unten |
| Matrixdurchmesser | 36 mm | 60 mm |
| Probenahme-Düse Material / Öffnung | BeamDynamics Model 2 Nickel, 0,5 mm | Eigenbau Edelstahl, 0,5 mm |
| Verwendete Diagnostik | QCM, Fe-LIF, NO-LIF | PMS, QCM, FeO-ICAS, OH-LIF |

4.1 Partikelmassenspektrometrie in der Eisenoxid-Nanopartikel-Synthese

Die Motivation für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Bildung von Eisenoxid-Nanopartikeln ergaben sich aus Temperaturmessungen an einem baugleichen Niederdruck-Flammenreaktor, die von Christian Hecht [110] mit NO-LIF durchgeführt wurden. Abbildung 4-2 zeigt das Temperaturfeld einer Wasserstoff/Sauerstoff/Argon-Flamme in einem Reaktor mit waagerechter Strömungsrichtung senkrecht zur Reaktorachse. Die Orientierung der Abbildung ist so gewählt, dass die Strömungsrichtung der Flamme aus dem Bild heraus ist, es wird also entgegen der Strömungsrichtung auf den Brenner geschaut. Abweichend von der – aufgrund der relativ hohen Strömungsgeschwindigkeit erwarteten – Rotationssymmetrie entlang der Reaktorachse wiesen seine Messungen auf signifikante Auftriebseffekte stromabwärts des Brenners hin.

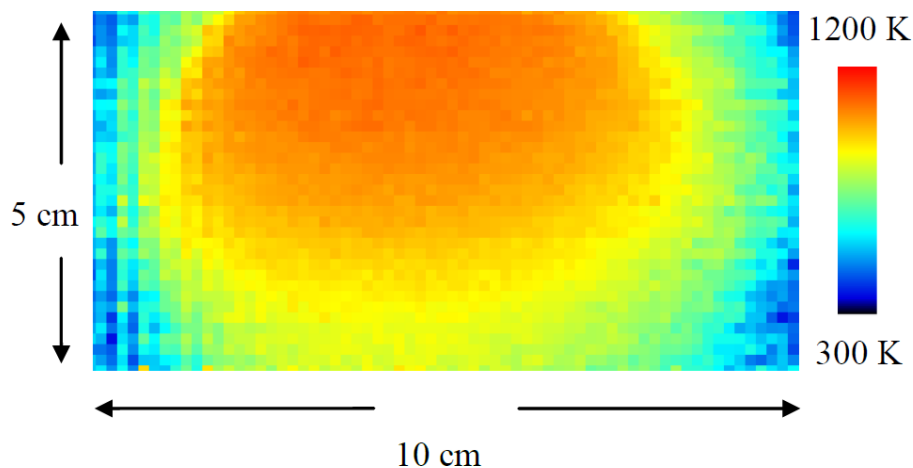


Abbildung 4-2: 2D-Temperaturfeld einer Wasserstoff/Sauerstoff/Argon-Flamme. Die Strömungsrichtung ist aus dem Bild heraus orientiert, der Abstand von der Brennebene beträgt 50 mm [110].

Um zu evaluieren, inwiefern sich Auftriebseffekte auf die gemessenen Partikelgrößen auswirken, wurden ebenfalls in waagerechter Orientierung der Flamme PMS-Messungen für die Flamme A (siehe Abbildung 3-1 und Tabelle 7-1: 30 mbar, 400 sccm O_2 , 400 sccm H_2 und 600 sccm Ar) mit 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in den Frischgasen durchgeführt. Der aus den PMS-Messungen bestimmte Anzahlmediandurchmesser der Partikel ist in Abbildung 4-3 gegen den Abstand vom Brenner aufgetragen. Die Untersuchungen erfolgten sowohl mit als auch ohne den Einsatz eines Quarzglasrohres zur Abschirmung der Strömung gegenüber der Reaktorwand, beziehungsweise zur Reduktion der durchströmten Querschnittsfläche und zur Optimierung der Strömungsführung (vgl. Kapitel 3.1). Ab einem Abstand von 120 mm (ohne Quarzrohr) bzw. 130 mm (mit Quarzrohr) zeigt sich ein Abknicken des linearen Wachstums des Partikeldurchmessers.

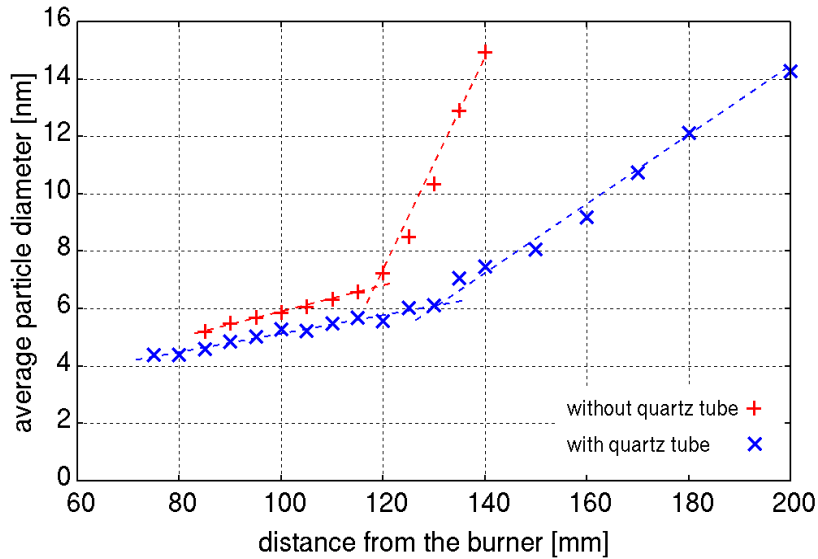


Abbildung 4-3: Gemessene Partikelgrößen von Eisenoxid-Nanopartikeln mit und ohne Quarzglasrohr-Einsatz. (Flamme A, 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$) [80]

Die Auswirkungen der Auftriebseffekte auf das Strömungsprofil des waagrecht aufgebauten Reaktors wurden von Claudia Weise durch numerische Simulationen der strömungsmechanischen Effekte untersucht [80]. Im ersten Schritt wurde von ihr – mit detaillierter Kinetik unter Annahme einer adiabaten, ungestörten, laminaren Flamme – die Ausdehnung und die Energiefreisetzung der Flamme mit Cantera [103] in 1D bestimmt. In der 3D-Fluiddynamiksimulation wurde eine Wärmequelle angenommen, die der Ausdehnung und der Energiefreisetzung der Flamme entsprach, um den Einfluss von Auftriebseffekten bei verschiedenen Abständen zwischen Brenner und Düse zu studieren. Sie konnte zeigen, dass die Aufenthaltszeit und Temperaturgeschichte der Gase und Partikel im Reaktor vom Auftrieb betroffen sind und dass für die Interpretation experimenteller Ergebnisse bei großen Abständen vom Brenner die Berücksichtigung des Auftriebseffektes wichtig ist.

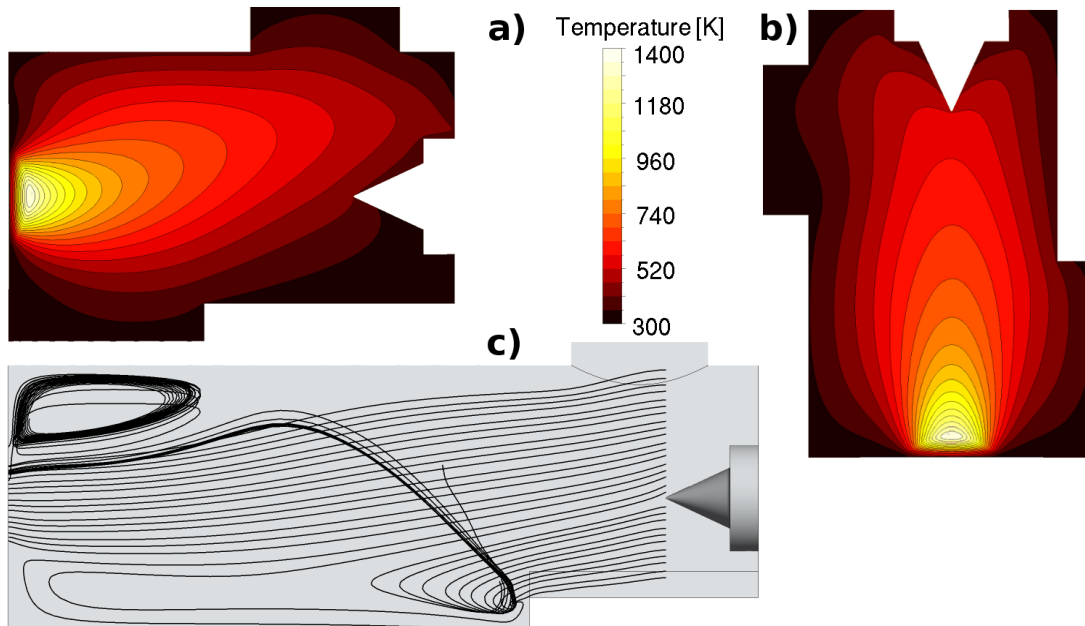


Abbildung 4-4: a) Simulierte Temperaturverteilung im Reaktor bei horizontaler Anordnung für $\text{HAB} = 120$ mm. b) Temperaturverteilung der in der Simulation gedrehten Anordnung bei $\text{HAB} = 120$ mm. Die Flamme ist vertikal ausgerichtet und brennt von unten nach oben. c) Die Stromlinien zeigen, dass im horizontalen Fall bei 250 mm HAB , Partikel aus einer Rezirkulationszone in das PMS eintreten [80].

Abbildung 4-4a zeigt, dass für eine waagerechte Ausrichtung bei 120 mm Abstand vom Brenner eine starke Asymmetrie des Temperaturfeldes in Strömungsrichtung resultiert, die durch eine senkrechte Ausrichtung (siehe Abbildung 4-4b) vermieden werden kann. Teilbild c zeigt, dass in der waagerechten Konfiguration für große Abstände (250 mm) Rezirkulationszonen vorliegen. Die dann auf der Reaktorachse entnommenen Partikel weisen eine erheblich längere Verweilzeit auf, als es für Partikel bei direkter Strömung vom Brenner zur Düse zu erwarten wäre. Diese erhöhte Verweilzeit erklärt den starken Anstieg der mittleren Partikelgröße bei $HAB > 120$ mm wie an Hand der PMS-Messungen in Abbildung 4-3 zu erkennen ist.

In der waagerechten Anordnung der Reaktoren ist daher auf Grund von Auftriebseffekten die störungsfrei beobachtbare Wachstumszeit (d.h. HAB-Position) begrenzt. Auch der Einsatz eines Quarzglasrohres brachte nur geringfügige Verbesserungen. Die maximale störungsfreie Verweilzeit im Reaktor wurde von Claudia Weise numerisch und analytisch bestimmt und liegt für den verwendeten Reaktor je nach Kaltgasgeschwindigkeit und Flammenbedingungen bei etwa 150 ms. Der maximale Abstand von Brenner und Düse liegt entsprechend bei etwa 120 mm. Um den ungestört messbaren Verweilzeitbereich zu vergrößern, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf Grund dieser experimentellen und numerischen Ergebnisse entschieden, den Reaktoraufbau um 90° zu drehen; Abbildung 4-5 zeigt Reaktor und PMS vor und nach dem Umbau. Im linken Teilbild (ursprünglicher Aufbau) ist aus Gründen der Perspektive im Labor nur der bewegliche Teil des Brenners mit der Brennkammer und der Expansionskammer im Hintergrund zu sehen. Der neue Aufbau im rechten Teilbild zeigt die vollständige Anlage inklusive der Steuer- und Auswertelektronik. Im Rahmen des Umbaus wurde auch eine Quarzmikrowaage auf der Achse des Partikelmassenspektrometers installiert (vgl. Abbildung 3-3).

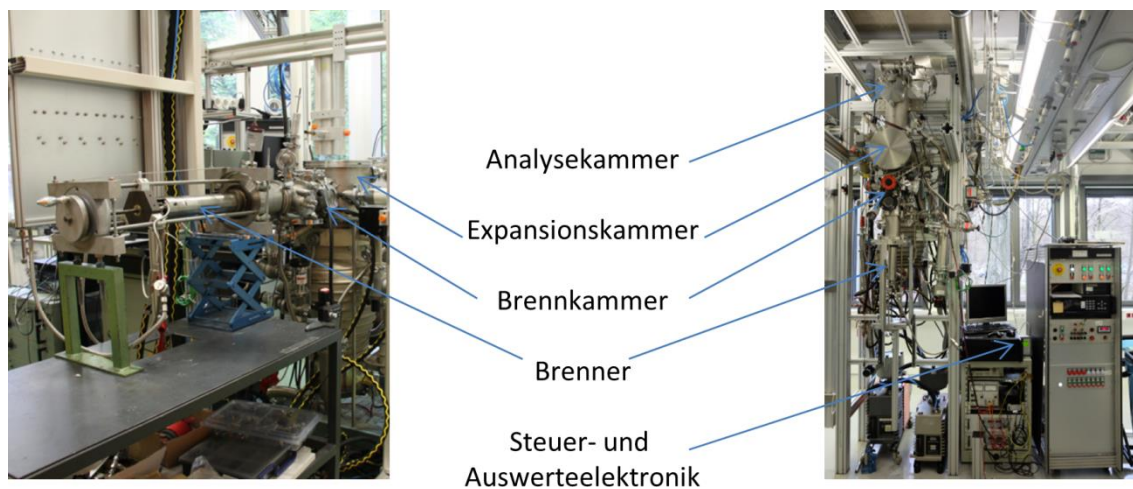


Abbildung 4-5: Reaktor mit angeschlossenem Partikelmassenspektrometer in der waagerechten Konfiguration vor dem Umbau (links) bzw. der senkrechten Konfiguration nach dem Umbau (rechts).

Partikelmassenspektren der Flamme A in senkrechter Konfiguration unter den ansonsten gleichen Bedingungen wie in Abbildung 4-3 (waagerechte Orientierung) sind in Abbildung 4-6 unten gezeigt. Ein Abknicken des Partikelwachstums ist jetzt bis zu einer Höhe von 260 mm nicht mehr zu beobachten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die bei waagerechter Konfiguration vorhandenen Rezirkulationszonen im senkrechten Betrieb verschwunden sind und somit wie erwartet keine großen Partikel auf Grund deutlich erhöhter Verweilzeit die Spektren bei großen Abständen vom Brenner verfälschen.

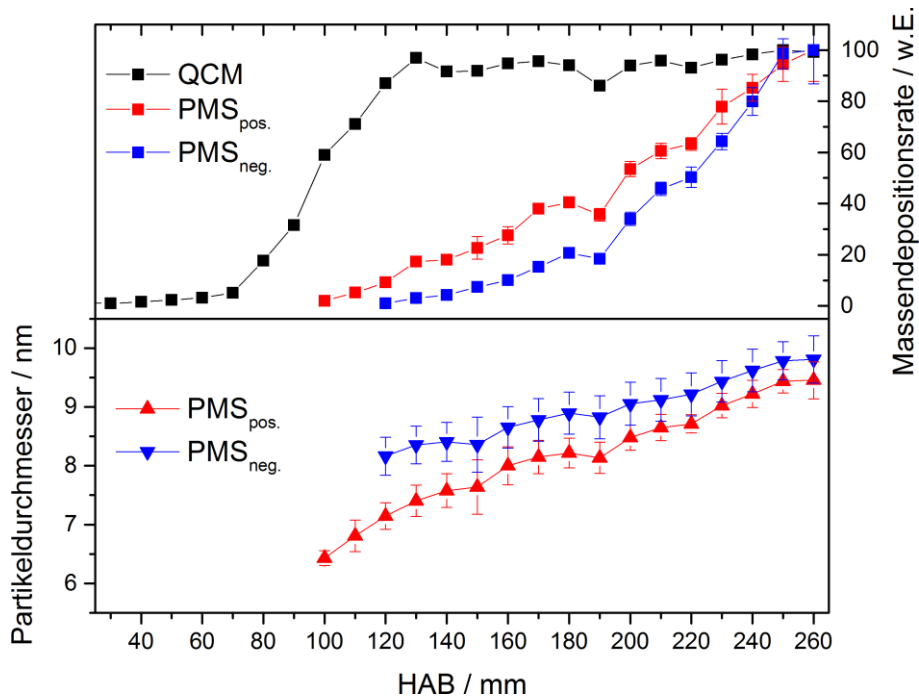


Abbildung 4-6: Messungen von Partikeldurchmesser durch PMS (unten) und Massendepositionsrate durch QCM und PMS (oben) in senkrechter Konfiguration für die Flamme A bei 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Zusätzlich zu den Partikelgrößen sind in Abbildung 4-6 oben die gemessenen Massendepositionsraten normiert dargestellt. Die Massendepositionsraten für positiv (rot) beziehungsweise negativ geladene Partikel (blau) wurden aus den PMS-Messungen gemäß Gleichung 3.69 berechnet. Die schwarze Kurve gibt die Messungen der Quarzmikrowaage wieder. Ab etwa 60 mm Höhe über dem Brenner steigt die Massendepositionsrate an. Ab dieser Höhe sind somit Spezies im Molekularstrahl vorhanden, die auf der Mikrowaage deponiert werden. Durch Vergleich mit den Partikeldurchmessern im unteren Teil der Abbildung wird deutlich, dass es sich dabei um große Cluster bzw. kleine Nanopartikel handeln muss. Ab 125 mm HAB nimmt die mit der QCM gemessene Massendepositionsrate nicht weiter zu. Ab dieser Höhe über dem Brenner wachsen die größeren Partikel vermutlich hauptsächlich auf Kosten der kleineren, ebenfalls messbaren, Cluster beziehungsweise Partikel. In diesem Bereich ist der Nukleationsprozess abgeschlossen und nicht mit QCM detektierbare eisenhaltige Spezies sind abgebaut.

Die mit Gleichung 3.69 errechneten Massendepositionsraten aus den PMS-Messsignalen positiv bzw. negativ geladener Partikel sind auf den Messwert bei $\text{HAB} = 260$ mm normiert dargestellt. Der Verlauf der Massendepositionsraten der positiv und negativ geladenen Partikel ist einander ähnlich und zeigt einen kontinuierlichen Anstieg mit der Höhe über dem Brenner, im Gegensatz zu der ab einer Höhe von 120 mm konstanten QCM-Kurve. Aus dem Vergleich der beiden Messverfahren zur Bestimmung der Massendepositionsrate lässt sich schließen, dass der prozentuale Anteil geladener Partikel mit der Höhe über dem Brenner steigt, da sie proportional zum Quotienten aus der Massendepositionsrate geladener und ungeladener Partikel ist. In diesem Bereich der Flamme sinkt die Temperatur des Gases bereits ab. Der größere Anteil geladener Partikel lässt sich am besten durch Kollisionen von neutralen Partikeln mit geladenen Molekülen in der Flamme oder bereits geladenen Partikeln erklären.

Die Variation der $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Konzentration in der Flamme beeinflusst das Wachstum der Partikel stark. In Abbildung 4-7 ist die gleiche Grundflamme wie in Abbildung 4-6 mit 200 statt 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gezeigt. Die niedrigere Eisenkonzentration führt zu einer Verschiebung des mit PMS detektierbaren Partikelwachstums zu größeren Höhen über dem Brenner. Statt zwischen 100–120 mm HAB lassen sich die ersten Partikel erst bei 140–145 mm HAB nachweisen und auch die per QCM-Messung bestimmte Massendepositionsrate steigt später.

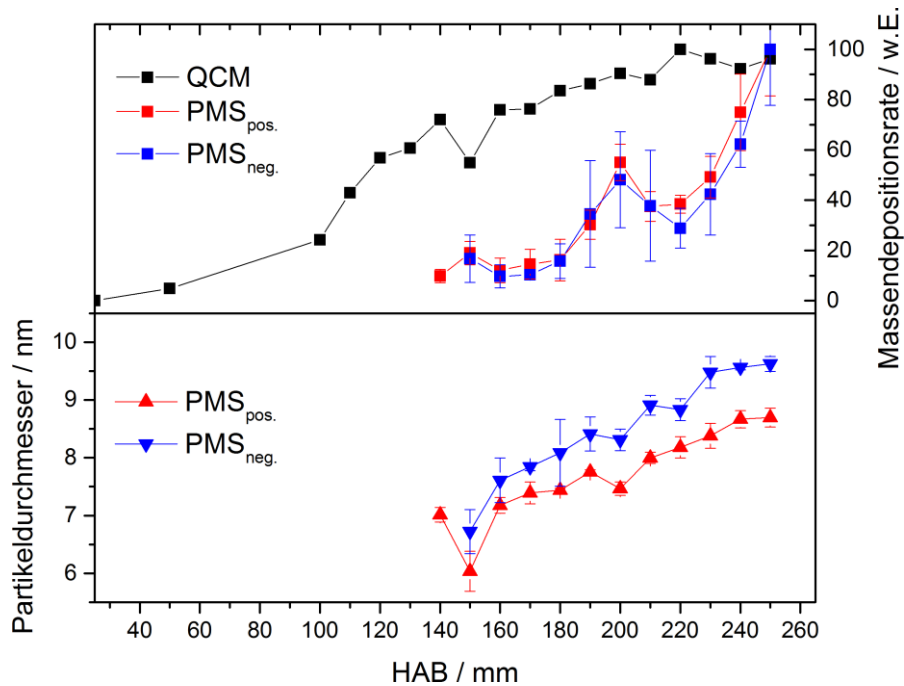


Abbildung 4-7: Messungen von Partikeldurchmesser durch PMS (unten) und Massendepositionsrate durch QCM und PMS (oben) in senkrechter Konfiguration für die Flamme A bei 200 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Die Verschiebung des Partikelwachstums zu größeren HAB ist im Einklang mit der Theorie von Nukleation und Wachstum von Partikeln. Da der Sättigungsdampfdruck einer Spezies nur von der Temperatur abhängt, sinkt mit geringerer Konzentration die Übersättigung (Gleichung 2.1). Für das Erreichen der gleichen kritischen Übersättigung für den Beginn der homogenen Nukleation muss bei geringerer Konzentration nukleationsfähiger Spezies ein niedrigerer Sättigungsdampfdruck, also eine niedrigere Temperatur vorliegen. Diese geringere Temperatur findet sich weiter stromabwärts im Abgas der Flamme bei höheren HAB. Auch das weitere Wachstum durch Koagulation ist für niedrigere Konzentrationen verlangsamt, da die Kollisionsrate zweier Teilchen nach Gleichung 2.5 proportional zu den jeweiligen Konzentrationen ist.

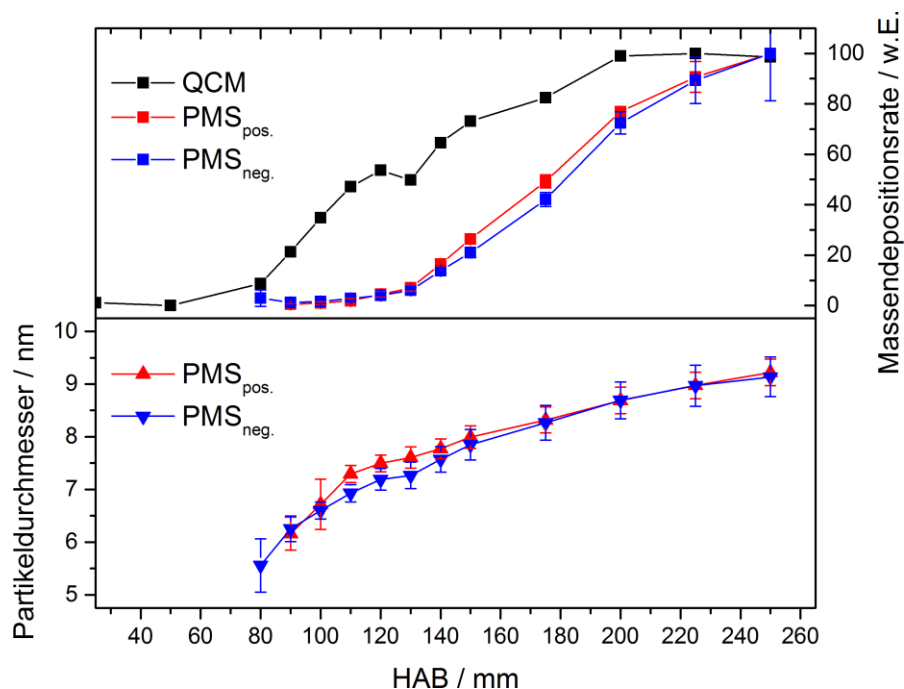


Abbildung 4-8: Messungen von Partikeldurchmesser durch PMS (unten) und Massendepositionsrate durch QCM und PMS (oben) in senkrechter Konfiguration für die Flamme mit Methan (Flamme B) bei 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Die Messungen mit dem PMS basieren darauf, dass während des Herstellungsprozesses geladene Partikel entstehen. Durch Variation der Flammenbedingungen und einer damit verbundenen Änderung des Anteils geladener Atome und Moleküle lässt sich die Ladungswahrscheinlichkeit der Partikel gezielt verändern. Hierzu werden gezielt Kohlenwasserstoffe eingesetzt, die zu einer Bildung von HCO^+ und e^- führen und dadurch zu einer signifikanten Erhöhung der Ladungswahrscheinlichkeit. In Abbildung 4-8 sind die Entwicklung des Partikeldurchmessers und der Massendepositionsraten für eine Flammenbedingung mit 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Methanzugabe gezeigt (vgl. Tabelle 7-1, Flamme B). Der Verlauf der Partikelgröße (Abbildung 4-8 unten) zeigt ein Wachstum der Partikel beginnend mit 5,5 nm Durchmesser bei 80 mm HAB, welches sich für größere Abstände vom Brenner verlangsamt. Die mit der QCM ermittelte Massendepositionsrate (Abbildung 4-8 oben) steigt, wie bei der Messung ohne Methan, für größere HAB. Interessant ist in diesem Fall, dass, im Unterschied zur Flamme ohne Methan, bereits mit Beginn des Signalanstiegs an der Mikrowaage auch geladene Partikel mit dem PMS gemessen werden können. Dieses Verhalten entspricht genau der Erwartung, dass die Zugabe von Methan die Ladungsträgerkonzentration in der Flamme erhöht. Eine höhere Konzentration von Ladungsträgern in der Flamme begünstigt die Chance schon für geringe Höhen über dem Brenner nachweisbare Anteile geladener Partikel vorzufinden. Außer für die ersten sehr kleinen Partikel, die schneller wachsen, gibt es kaum Unterschiede in den Größen der positiv geladenen Partikel im Vergleich zu der Flamme A ohne Methan (Abbildung 4-6). Für die negativ geladenen Partikel wurden in der Flamme A ohne Methan (Abbildung 4-6) etwa 1 nm größere Partikel gemessen als die positiv geladenen Partikel derselben Flamme. In der Flamme B mit Methan (Abbildung 4-8) tritt diese Abweichung der Größen positiv und negativ geladener Partikel nicht auf.

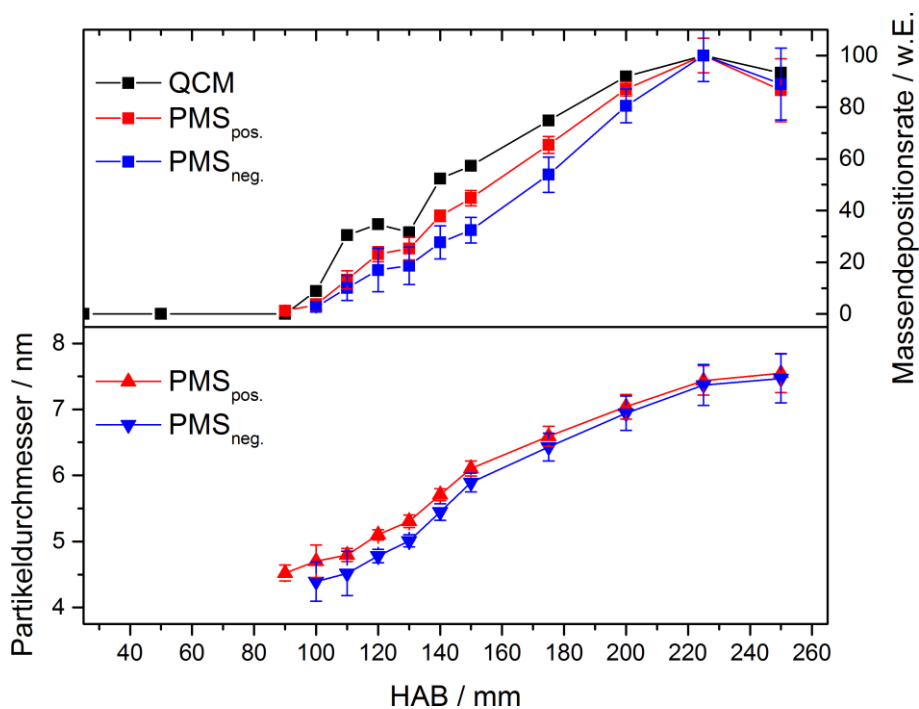


Abbildung 4-9: Messungen von Partikeldurchmesser durch PMS (unten) und Massendepositionsrate durch QCM und PMS (oben) in senkrechter Konfiguration für die Flamme mit Methan (Flamme B) bei 200 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Die Messungen für 200 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Methanzugabe zeigen ähnliche Ergebnisse (Abbildung 4-9). Ein Vergleich mit der Messung mit Methanzugabe und 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Abbildung 4-8) bestätigt, wie schon die Messungen ohne Methan, dass niedrigere Prekursorkonzentrationen das Partikelwachstum zu größeren Abständen vom Brenner verschieben. Die Partikel wachsen später und sind bei gleicher Höhe über dem Brenner kleiner. Die Profile der Massendepositionsraten für die ungeladenen (QCM) und die geladenen Partikel (PMS-Messungen) zeigen Verläufe, die nur gering verschoben sind. Dies lässt darauf schließen, dass viele geladene Spezies im Gas vorliegen, so dass die gebildeten Partikel über statistische Stöße mit geladenen Gas-Spezies früh eine Ladung aufnehmen können. Ein schnelleres Partikelwachstum

für kleine HAB lässt sich auch bei 200 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ beobachten, wobei anders als in den Flammen A und B mit 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in diesem Fall die Partikel in Flamme B mit Methan für alle HAB kleiner sind als in Flamme A ohne Methan.

4.2 Kaltgasmessungen von Eisenpentacarbonyl

TOF-MS-Messungen des Prekursors Eisenpentacarbonyl ohne Flamme – so genannte Kaltgasmessungen – können zeigen, welche Fragmente sich bereits durch die Elektronenstoß-Ionisation bilden.

In Abbildung 4-10 ist ein an unserem TOF-MS bei 20 eV Ionisationsenergie gemessenes Spektrum einer Gasmischung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Xenon in Argon ohne Flamme gezeigt. Als Vergleich ist außerdem das Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aus der NIST Datenbank dargestellt. Das charakteristische Zerfallsmuster des Eisenpentacarbonyls ist durch sechs Signale gekennzeichnet, die zu $\text{Fe}(\text{CO})_{0-5}$ gehören. Bei der Ionisation werden Carbonyl-Gruppen abgespalten, bis hin zum Auftreten einzelner Eisenatome. Das prominenteste Signal in der Messung und dem Literaturspektrum gehört zu $\text{Fe}(\text{CO})$. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ist in der Messung stärker repräsentiert, als im Literaturspektrum. Der Unterschied lässt sich mit der niedrigeren Elektronenenergie im Experiment erklären, Literaturdaten sind zumeist bei 70 eV angegeben, was eine stärkere Fragmentierung zur Folge hat als bei den hier verwendeten 20 eV. Als zusätzliche Signale treten in der Messung noch die Signale der verschiedenen Isotope des zur Kalibrierung zugegebenen Xenons auf (124–136 u).

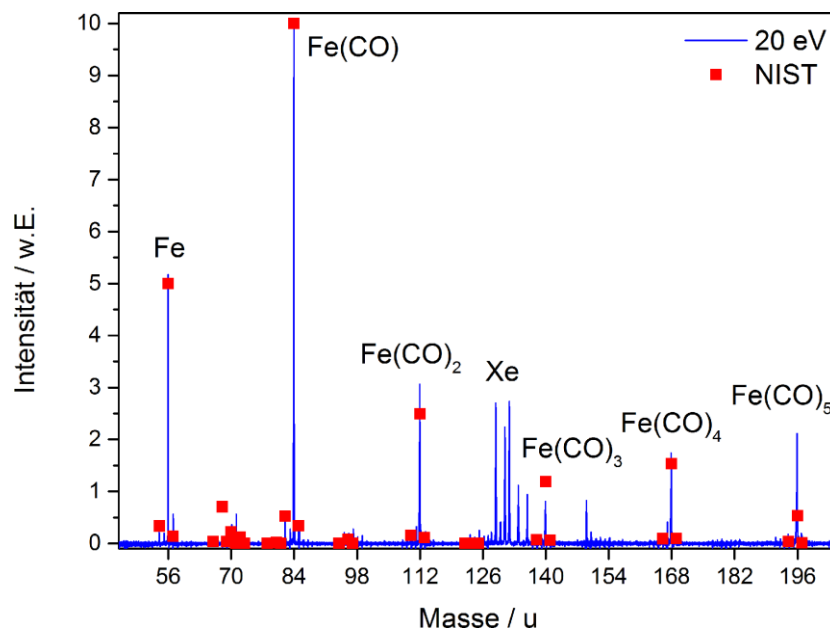


Abbildung 4-10: Kaltgasmessung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 20 eV Elektronenenergie

Durch die Elektronenstoß-Ionisation kommt es bereits bei Zugabe von unzerfallenem Eisenpentacarbonyl zur Bildung von Fragmenten, die dann entsprechend im TOF-MS detektiert werden. Dies erschwert daher die Messung des Zerfalls von Eisenpentacarbonyl in der Flamme erheblich, weil nicht zwischen Flammen- und Elektronenstoß-induziertem Zerfall unterschieden werden kann. In Abbildung 4-11 unten ist ein Energiescan für die Zerfallsprodukte von Eisenpentacarbonyl in der kalten Reaktorkammer für Elektronenenergien von 5 bis 70 eV gezeigt.

Wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, wird beim Energiescan das Messsignal der Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und der möglichen Fragmente $\text{Fe}(\text{CO})_{0-4}$ gegen die Ionisationsenergie aufgetragen. Für die hier gezeigte Messung (Abbildung 4-11) an unserem TOF-MS wurde dazu die Beschleunigungsspannung der Elektronen zwischen 5 und 70 V variiert. Auf Grund der Energieverteilung der Elektronen gibt es neben Elektronen mit der gewünschten Nennenergie auch immer Elektronen mit höherer Energie. Korrekturen bezüglich der Elektronenstrahlintensität wurden nicht durchgeführt, da das Ziel der Messung darin lag eine Elektronen-

energie für mögliche Messungen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in der brennenden Flamme auszusuchen. Der obere Teil der Abbildung ist die Detailansicht über den Bereich niedriger Energien (5-15 eV). Die Messungen verdeutlichen, dass es für die am TOF-MS einstellbaren Ionisierungsenergien keinen Energiebereich gibt, bei dem keine Fragmentierung vorliegt und gleichzeitig ein ausreichendes Messsignal vorhanden ist. Daher wurde mangels Alternativen am vorhandenen Gerät für die TOF-MS-Messungen an Flammen standardmäßig auf Basis der in Abbildung 4-11 gezeigten Messergebnisse eine Ionisierungsenergie von 20 eV verwendet, da dieser Wert neben 70 eV in der Literatur häufig verwendet wird und die Signale der Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_{2-5}$ für 20 eV maximal sind.

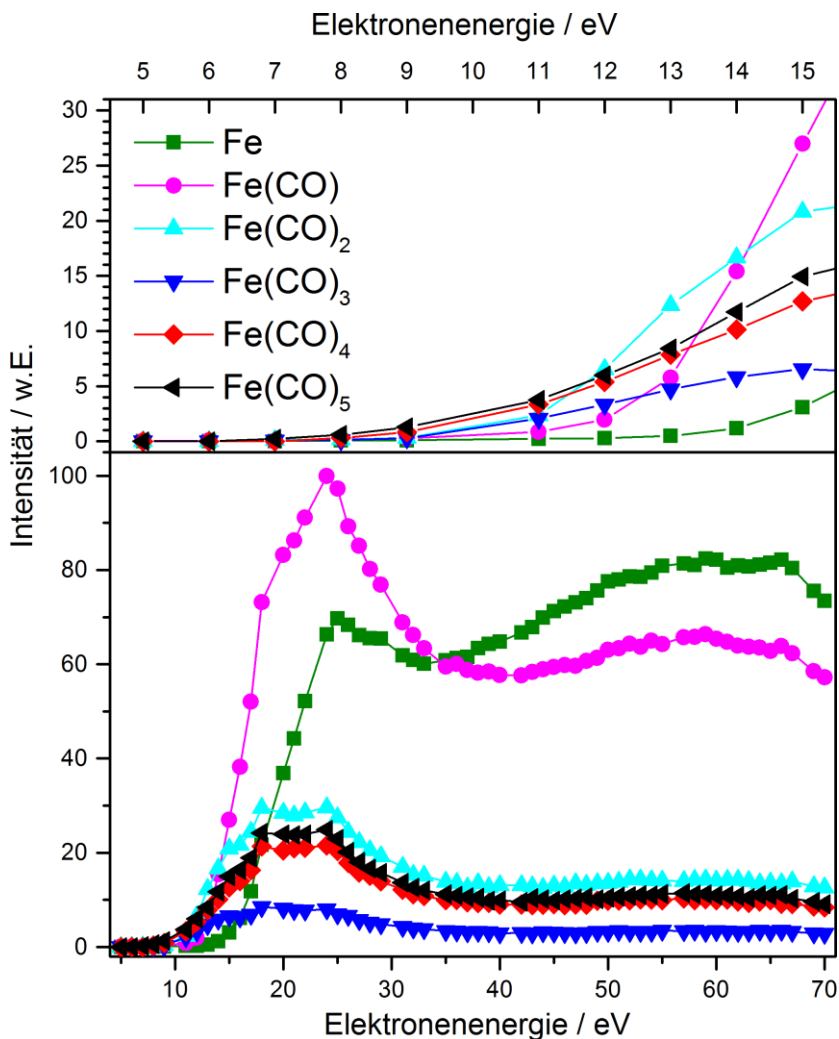


Abbildung 4-11: Energiescan zur Elektronenstoß-Ionisation von kaltem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Detailansicht oben).

4.3 Photoionisationsspektren von $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Im Rahmen dieser Arbeit bestand die Möglichkeit, in Kooperation mit den Arbeitsgruppen Kasper (Duisburg) und Hansen (Sandia National Laboratories, Livermore, Kalifornien), TOF-MS-Experimente mit Photoionisation an der Anlage von Nils Hansen [87] an einem Synchrotron (Advanced Light Source, ALS, Berkeley, Kalifornien) durchzuführen. Wie bereits in den Grundlagen zur Flugzeitmassenspektrometrie (Kapitel 3.4.1) erwähnt, erlaubt es die Abstimmbarkeit und die schmale Energieverteilung der Photonen am Synchrotron, die Fragmentation der zu untersuchenden Spezies deutlich zu reduzieren, da höher energetische Teilchen, die zum Beispiel in der Elektronenstoß-Ionisation auftreten und zur Fragmentation führen, vermieden werden.

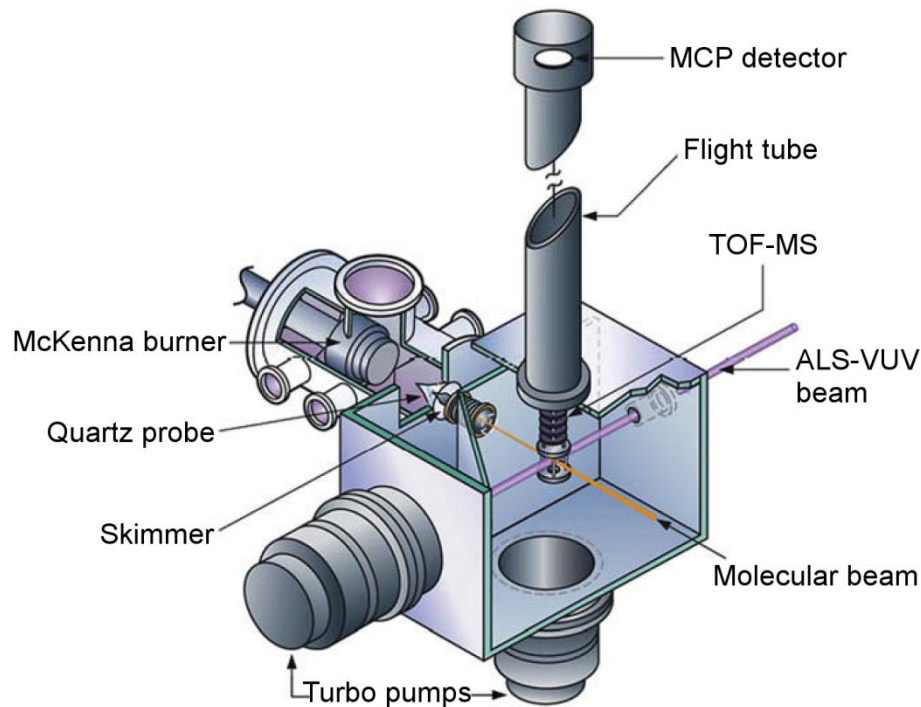


Abbildung 4-12: TOF-MS-Aufbau an der ALS [87]

Die an der ALS verwendete Anlage, bestehend aus Brennkammer, Molekularstrahl-Probenahme, VUV-Ionisation und TOF-MS, ist in Abbildung 4-12 gezeigt. Der grundlegende Aufbau ist vergleichbar zu den Anlagen in Duisburg. Ein wesentlicher Unterschied ist, dass dort ein McKenna-Brenner verwendet wird, der eine Matrix mit 60 mm Durchmesser hat und waagrecht brennt. Die in Kapitel 4.1 beschriebene Auftriebsproblematik ist hier nicht relevant, da der maximale Abstand von Düse und Brenner weniger als 50 mm beträgt. Um die Kaltgasgeschwindigkeit vergleichbar zu den sonstigen Experimenten in dieser Arbeit zu halten, wurden, wegen des größeren Brennerdurchmessers im Vergleich zum Brenner in Duisburg, die Flüsse der Gase entsprechend angepasst. Die Flammenbedingungen sind entsprechend 1 slm H_2 , 1 slm O_2 , 2 slm Ar bei 33 mbar Reaktordruck. Die Eisenpentacarbonyl-Konzentration betrug 200 ppm. Die Probenahme-Düse ist aus Quarz, wodurch katalytische Effekte bezüglich der Rekombination von sehr reaktiven Spezies (z.B. Radikale) reduziert werden und somit deren Nachweis verbessert wird. Aufgrund der mangelnden elektrischen Leitfähigkeit von Quarz kann es jedoch zu Problemen mit elektrostatischer Aufladung der Düse kommen, wodurch die Detektion geladener Spezies erschwert wird. Die Bestandteile des durch den Skimmer gebildeten Molekularstrahls werden in der TOF-MS-Messkammer mit der monochromatischen VUV-Strahlung des Synchrotrons senkrecht zum Molekularstrahl ionisiert und dann senkrecht zu beiden Strahlen in Richtung des TOF-MS-Detektors beschleunigt.

Kaltgasmessungen des Prekursors mit Variation der Ionisationsenergie, bilden die Grundlage für spätere Messungen des Prekursorzerfalls in der Flamme. Anders als in Kapitel 4.2 für die Elektronenstoß-Ionisation beschrieben, wird am Synchrotron nicht die Energie der Elektronen sondern die der VUV-Photonen verändert. Bei der Auswahl der Photonenenergie für Messungen in der Flamme müssen zwei Bedingungen möglichst gut erfüllt werden. Einerseits sollten Fragmente auf Grund der Ionisation minimiert werden, da die Fragmentbildung durch Ionisation bei der späteren Datenauswertung berücksichtigt werden muss und als Hintergrund neben dem Signal der Fragmente aus der Flamme vorliegt. Andererseits musste eine Ionisationsenergie ausgewählt werden, bei der eine gute Signalintensität vorlag, da die Zeit, die für Messungen zur Verfügung stand sowohl durch Verstopfen der Düse, als insbesondere auch durch die gegebene Messzeit an der Beamline limitiert war.

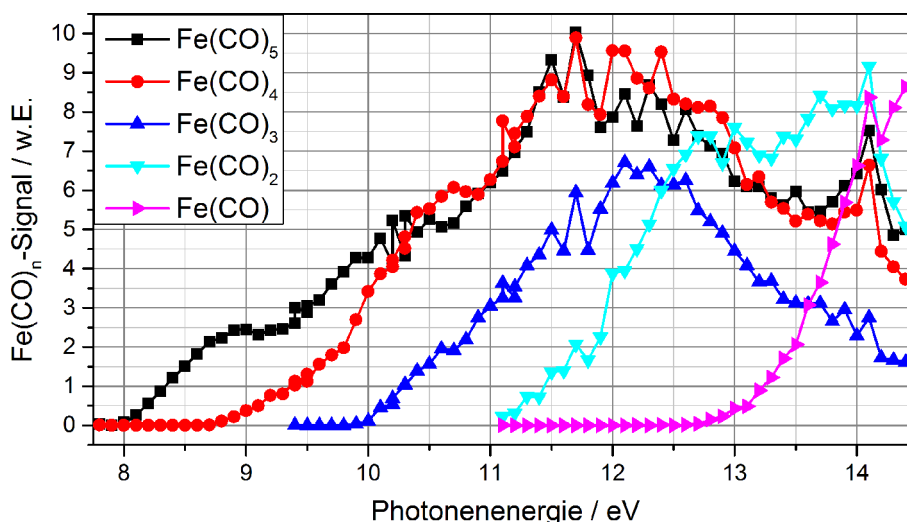


Abbildung 4-13: TOF-MS-Signal der Spezies $\text{Fe}(\text{CO})_{1-5}$ bei Variation der Photoionisationsenergie für die Messung von kaltem $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Ein Scan der Photoionisationsenergie von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ist in Abbildung 4-13 gezeigt. Durch lineare Interpolation der Ionensignale ($\text{Fe}(\text{CO})_{1-5}$) in der Nähe ihres jeweiligen ersten Auftretens, wurden die in Tabelle 4-2 gezeigten Ionisationsenergien der Fragmente ermittelt. Zum Vergleich sind Literaturwerte aus Photoionisationsmessungen mittels PEPICO-Experimenten (Photoelectron Photoion Coincidence) [111, 112] an kaltem oder thermischem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Sektor-MS-Messungen [113] aufgeführt, die in guter Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werten stehen. Die gemessene Ionisationsenergie des unzerfallenen Eisenpentacarbonyls ist 8 eV. Höhere Photonenenergien führen zu Photofragmenten von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, angefangen bei $\text{Fe}(\text{CO})_4$ als Fragment bei 8,8 eV. Für die Energie von 10,8 eV, die im Weiteren verwendet wird, wird ersichtlich, dass die gemessenen Signale von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4$ aufgrund von Photofragmentation auch dann noch gleich hoch sind, wenn nur $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aber kein $\text{Fe}(\text{CO})_4$ vor der Düse vorliegt.

Tabelle 4-2: Ionisationsenergien

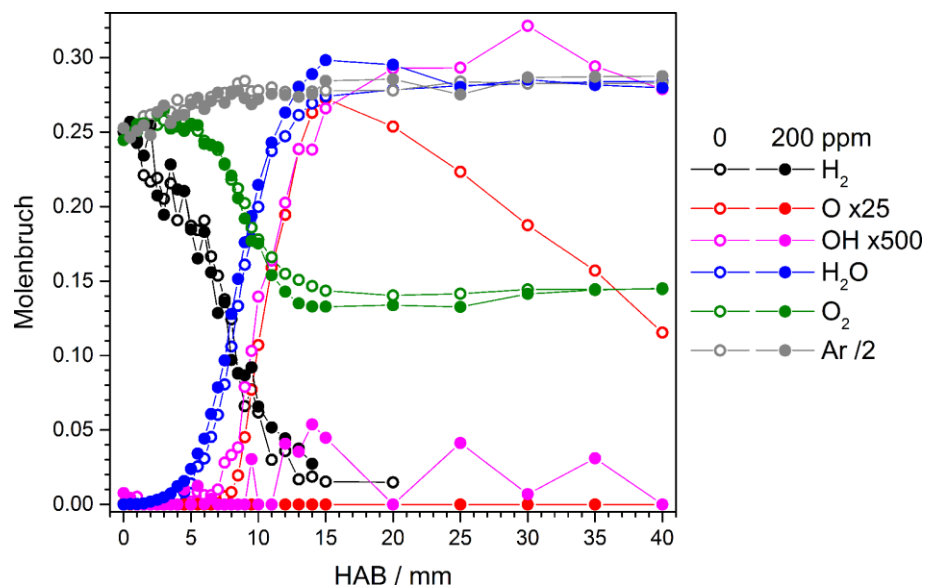
| Ion | Ionisationsenergie / eV | | | | |
|----------------------------|-------------------------|-------|--------|-----------------|------------|
| | Diese Arbeit | [113] | [112] | [111] thermisch | [111] kalt |
| $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ | 8.0 | 7.98 | 7.897 | | |
| $\text{Fe}(\text{CO})_4^+$ | 8.8 | 8.77 | 8.670 | 8.86 | 9.20 |
| $\text{Fe}(\text{CO})_3^+$ | 10.0 | 9.72 | 9.763 | 9.69 | 10.17 |
| $\text{Fe}(\text{CO})_2^+$ | 11.1 | 10.70 | 10.876 | 10.88 | 11.27 |
| $\text{Fe}(\text{CO})_1^+$ | 12.7 | 11.53 | 12.677 | 12.40 | 12.40 |
| Fe^+ | | 14.03 | 14.383 | 14.59 | 14.58 |

Um den Zerfall von Eisenpentacarbonyl in der Flamme und den Einfluss eisenhaltiger Spezies auf die Flammenchemie zu untersuchen, wurden Konzentrationsprofile verschiedener Spezies (H_2 , O_2 , H_2O , Ar, O^\bullet und OH^\bullet) gegen die Höhe über dem Brenner bei verschiedenen Photonenenergien mit und ohne Eisenpentacarbonyl aufgenommen. Die gemessenen Daten wurden entsprechend Kapitel 3.4.4 bzw. der Strategie von Schenk et al. [90] ausgewertet, wobei die Massendiskriminierung mittels einer Gasmischung aus Wasserstoff, Methan, Acetylen, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Krypton, Xenon und Argon ermittelt wurde. Die für Gleichung 3.74 benötigten Photoionisationsquerschnitte sind aus der Literatur entnommen und in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

Tabelle 4-3: Quellen für die Photoionisationsquerschnitte

| Spezies | Referenz |
|-------------------------------|------------|
| H ₂ | [114, 115] |
| O ₂ | [116] |
| Ar | [117] |
| H ₂ O | [118] |
| Kr | [117] |
| Xe | [117] |
| CH ₄ | [119] |
| C ₂ H ₂ | [120] |
| CO | [121] |
| CO ₂ | [122] |
| O | [123] |
| OH | [124] |

Die Konzentrationsprofile der Hauptspezies der dotierten und der undotierten Flamme, die in Abbildung 4-14 vergleichend dargestellt sind, zeigen, dass H₂ innerhalb der ersten 15 mm verbraucht wird, wobei das Signal des molekularen Wasserstoffs auf Grund eines großen Untergrundsignals als Folge des Triggerimpulses ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis hat und daher nicht auf 0 abfällt. Auch O₂ erreicht den Endwert innerhalb von etwa 15 mm. Das Profil von Wasser als einziges Produkt der reinen Flamme erreicht ebenfalls nach etwa 15 mm seinen finalen Molenbruch. Die Gesamtheit dieser Ergebnisse lässt auf eine vollständige Verbrennung des Wasserstoffs innerhalb von 15 mm HAB schließen. Der Molenbruch von Argon ist aus Gründen der besseren Darstellung durch 2 geteilt und ändert sich entlang der Flamme nur geringfügig, da Argon selbst nicht reagiert. Der Molenbruch ändert sich dennoch auf Grund der Änderung der Summe aller Stoffmengen der Gasmoleküle in der Flamme. Anhand der Nettoreaktionsgleichung 4.1 wird deutlich, dass sich die Anzahl der gasförmigen Teilchen in der Flamme um den Faktor 3,5/4 reduziert, es sich also um eine nicht-volumenkonstante Reaktion handelt.

Abbildung 4-14: Konzentrationsprofile der Hauptspezies ohne (offen) und mit 200 ppm Fe(CO)₅ (gefüllt).

Der Hauptunterschied zwischen der dotierten und der undotierten Flamme zeigt sich für die Profile der Radikale O[•] (mit Faktor 25 skaliert) und OH[•] (mit Faktor 500 skaliert). Der Nachweis dieser Radikale gelingt durch die nahezu fragmentfreien Photoionisation der Hauptspezies O₂ und H₂O. Bei Messungen

mit Elektronenstoß-Ionisation mit der ihr eigenen Energieverteilung hingegen liegen O^{\bullet} und OH^{\bullet} zu großen Teilen als Fragmente aus der Ionisation von O_2 und H_2O vor und überdecken so die Messsignale der natürlichen Radikale aus der Flamme. In der Flamme ohne $Fe(CO)_5$ lassen sich O^{\bullet} und OH^{\bullet} gut nachweisen und zeigen einen Anstieg ab 7 mm HAB. Für die Flamme mit 200 ppm Eisenpentacarbonyl hingegen liegt das Signal der O^{\bullet} unter dem Detektionslimit, das Signal von OH^{\bullet} ist ebenfalls deutlich um etwa eine Größenordnung reduziert.

Um nachzuvollziehen, inwiefern die Molenbruchprofile der gezeigten Spezies (Ar , H_2 , H_2O , O^{\bullet} , OH^{\bullet} und O_2) durch bekannte Reaktionsmechanismen beschrieben werden können, wurden die Temperaturprofile der Flammen ohne bzw. mit 200 ppm $Fe(CO)_5$ nach Gleichung 3.6 aus dem gemessenen Argon-Signal über die Höhe berechnet. Diese Temperaturprofile dienen als Eingangsparameter für 1D-Simulationen der Spezieskonzentrationsprofile und sind im oberen Teil der Abbildung 4-15 dargestellt. Beide Flammen zeigen ein Temperaturmaximum zwischen 15 und 20 mm HAB, wobei die Zugabe von $Fe(CO)_5$ zu einer Temperaturerhöhung von etwa 200 K führt. Neben der Temperaturerhöhung erfolgt durch den Prekursor auch eine Verschiebung des Temperaturanstiegs um etwa 1 mm in Richtung des Brenners. Beide Effekte ließen sich mit der katalytischen Rekombination von Flammenradikalen an Eisenspezies erklären, wie sie Linteris et al. [52] für die reduzierte Zündverzugszeit einer mageren Wasserstoff/Luft-Mischung bei Zugabe von $Fe(CO)_5$ durch numerische Simulationen zeigen konnten.

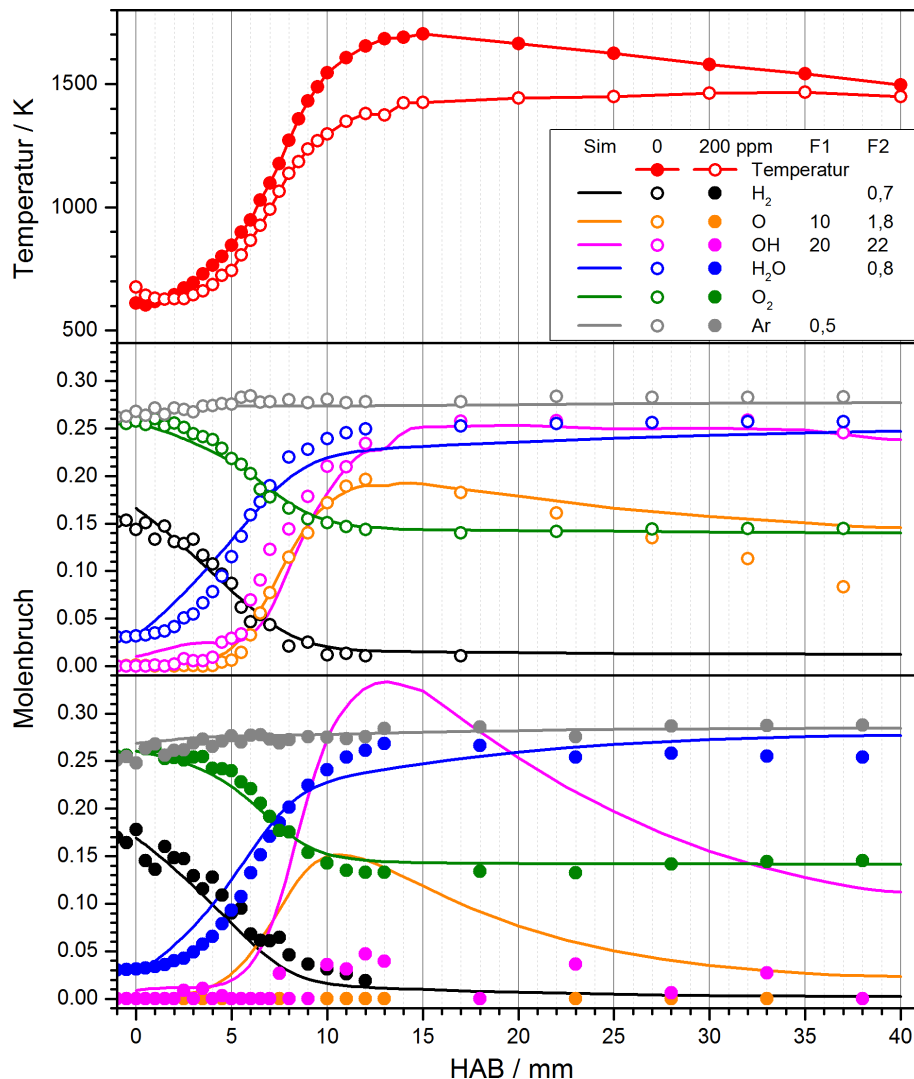


Abbildung 4-15: Oben: Aus dem Argonsignalprofil ermittelte Temperatur mit bzw. ohne $Fe(CO)_5$. Mitte/Unten: Molenbrüche der Hauptkomponenten für Flamme mit (unten) beziehungsweise ohne (Mitte) $Fe(CO)_5$. Symbole sind Messpunkte (um 2 bzw. 3 mm HAB verschoben und skaliert um den Faktor F2), Linien 1D-Simulationsergebnisse. Messpunkte und Simulationen von O^{\bullet} , OH^{\bullet} und Ar sind zusätzlich zu Darstellungszwecken um den Faktor F1 skaliert.

Anhand der Temperaturprofile wurde eine 1D-Simulation der Flammenchemie mit Cantera [103] durchgeführt, wobei der von Feroughi et al. [45] publizierte Mechanismus verwendet wurde. Der Mechanismus besteht aus mehreren Teilen. Die Flamme selbst wird durch den GRI 3.0-Mechanismus [44] für Methan/Sauerstoff-Flammen beschrieben, da die Wasserstoffverbrennung ein Untermechanismus des GRI 3.0 ist. Die Reaktionen von Eisenpentacarbonyl werden mit dem Mechanismus von Wen et al. [46], einer angepassten Version des Mechanismus von Rumminger et al. [47] und dem Mechanismus von Wlokas et al. [24] beschrieben. Der Gesamtmechanismus besteht aus 85 Spezies und 458 Reaktionen und wurde ohne weitere Optimierung von Reaktionsratenkoeffizienten verwendet. Da die Sub-Mechanismen von Wen et al. [46], Rumminger et al. [47] und Wlokas et al. [24] alle validiert sind, können auf Basis dieser Mechanismen die Haupteffekte der Flamme (Wechselwirkungen von Eisenspezies mit Flammenspezies, Wachstumsspezies, usw.) mittels des Mechanismus von Feroughi et al. [45] untersucht werden.

Die simulierten Spezieskonzentrationsprofile sind in Abbildung 4-15 als durchgezogene Linien für die reine Flamme (Mitte) und für die Flamme mit 200 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (unten) gezeigt. Aus Darstellungsgründen sind die Messungen und Simulationen von O^* , OH^* und Ar um einen Faktor F1 skaliert. Die bereits in Abbildung 4-14 gezeigten Messwerte wurden zusätzlich auf den jeweiligen Messwert der Eintritts/Austrittskonzentrationen (Faktoren F2: H_2 0,7; H_2O 0,8) beziehungsweise auf den Maximalwert der Simulation skaliert (Faktoren F2: O^* 1,8; OH^* 222) und um 3 mm (0 ppm) bzw. 2 mm (200 ppm) zu kleineren HAB verschoben. Die Skalierung auf Eintritts-/Austrittskonzentrationen beruht auf dem etablierten Ansatz, die Werte an der Brenneroberfläche beziehungsweise weit im Abgas auf die Nettoreaktionsgleichung zu skalieren [90]. Die Skalierung der Konzentrationen der Radikale O^* und OH^* ist insofern plausibel, als dass Rekombinationen der Radikale bei der Probenahme nicht völlig auszuschließen sind und die Ionisationsquerschnitte der Radikale nicht so gut bekannt sind [87]. Die Verschiebung der Profile ist auch ein gängiger Ansatz, um der invasiven Natur der Probenahme und der damit verbundenen Verschiebung des lokalen Konzentrationsprofils Rechnung zu tragen [85, 87, 88]. Eine perfekte Übereinstimmung der verschobenen und skalierten gemessenen Speziesprofile mit denen der Simulation ist dennoch nicht zu erwarten. Wie Deng et al. [89] für die Molekularstrahl-Probenahme aus einer atmosphärischen Flamme zeigen konnten, bedarf es einer Kombination aus rechnerisch aufwendiger 2D-Simulation von Brenner und Probenahme mit einem reduzierten Mechanismus und anschließender 1D-Simulation mit detailliertem Mechanismus, um die Probenahmeeffekte numerisch mit guter Genauigkeit zu beschreiben. Hierbei werden die Temperatur- und Geschwindigkeitsfelder entlang einer Stromlinie aus der 2D-Simulation als Eingangsparameter der 1D-Simulation genutzt.

Die Molenbruchprofile der reinen H_2/O_2 -Flamme stimmen sowohl für die Hauptspezies als auch für die Radikale O^* und OH^* gut mit der Simulation überein. Eine noch bessere Übereinstimmung ist durch reine 1D-Simulationen nicht zu erreichen.

Die starke Reduzierung der Radikalkonzentration in der Flamme mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Abbildung 4-15 unten) wird durch das Modell nicht in dem Maße vorhergesagt, wie es die Messergebnisse zeigen, obwohl der Sub-Mechanismus von Wlokas et al. [24] die Wechselwirkungen zwischen Eisenspezies und Flammenradikalen berücksichtigt. Hier wäre eine Kombination von weiteren umfangreichen Messungen mittels Photoionisation und detaillierter Modellierung nötig, wie sie Deng et al. [89] für die Probenahme aus einer atmosphärischen Flamme gezeigt haben, um den Grund für die Abweichung zwischen Simulation und Experiment genauer zu studieren. Der Einfluss der Zugabe von Eisenspezies zur Flamme auf die Konzentration der OH-Radikale ließe sich möglicherweise auch über Messungen der OH-Radikalkonzentration über OH-LIF untersuchen [108]. Eine weitere Erklärung für die niedrigen Radikalkonzentrationen in den Messungen ist eine möglicherweise limitierte Sensitivität der Apparatur für diese Radikale, da diese z.B. durch Rekombinationen während der Freistrahlexpansion und/oder an den Wänden der Düse abgebaut werden. Aus diesem Grund werden die Profile von H^* , O^* und OH^* häufig über Gleichgewichtskonzentrationen im Abgas statt aus den teils ungenauen Ionisationsquerschnitten berechnet [87]. Da der Einfluss der eisenhaltigen Spezies auf die Reaktionen in der Rekombinationszone der Flamme jedoch

nicht bekannt ist, wurde auf eine Gleichgewichtsberechnung für diese Flamme verzichtet. Alternativ wurden die gleichen Faktoren für die Skalierung der Radikalkonzentrationen (O^{\bullet} 1,8; OH^{\bullet} 20) wie für die undotierte Flamme verwendet, um dadurch so gut wie möglich die instrumentellen Unsicherheiten zu berücksichtigen.

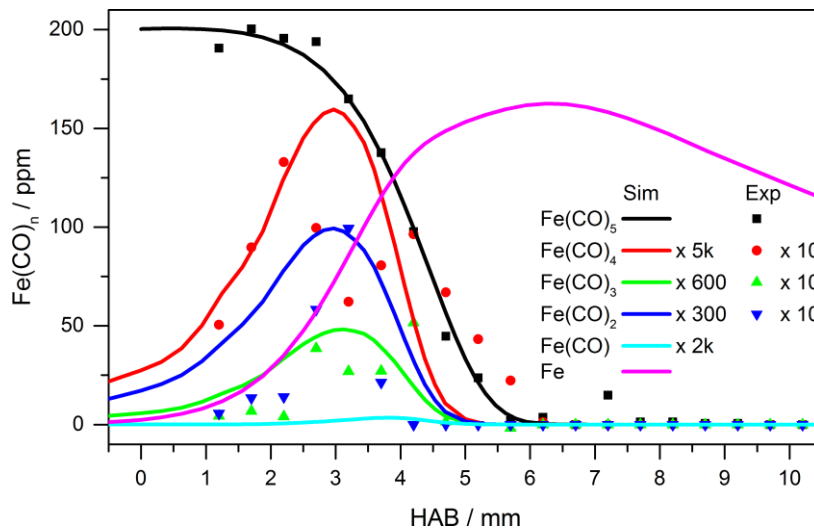


Abbildung 4-16: Gemessene (Punkte) und simulierte Konzentrationsprofile für $Fe(CO)_n$. Die gemessenen Konzentrationsprofile sind um 1,2 mm zu höheren HAB verschoben und für $Fe(CO)_{2-4}$ um den Faktor 10 verstärkt dargestellt. Für die simulierten Profile gelten die Verstärkungsfaktoren hinter der jeweiligen Linie. $Fe(CO)$ und Eisenatome konnten in der Messung nicht beobachtet werden.

Die gemessenen Speziesprofile der $Fe(CO)_n$ -Moleküle sind in Abbildung 4-16 im Vergleich mit den Ergebnissen der 1D-Simulation dargestellt. Um die Ergebnisse vergleichend in einem Diagramm darstellen zu können, wurden die gemessenen Profile der Spezies $Fe(CO)_{2-4}$ mit dem Faktor 10 multipliziert. Um einen qualitativen Vergleich der Profile durchführen zu können, wurden – trotz der Unsicherheit in den Simulationen – die simulierten Konzentrationsverläufe um den Faktor 5000 für $Fe(CO)_4$, 600 für $Fe(CO)_3$, 300 für $Fe(CO)_2$ und 2000 für $Fe(CO)$ verstärkt. Anders als bei den Hauptspeziesprofilen (Abbildung 4-15) wurden die gemessenen Konzentrationsprofile der verschiedenen Eisencarbonyle nicht zu kleineren HAB sondern um 1,2 mm zu größeren HAB verschoben. Diese Verschiebung steht im Einklang mit den Ausführungen von Deng et al. [89], die anhand ihrer 2D-CFD-Rekonstruktionen zeigen konnten, dass es für sehr kleine Abstände von Düse und Brenner zu einer Stauchung der Flamme in Richtung des Brenners kommen kann. Ein weiterer Grund für die notwendige Verschiebung kann die geringe thermische Stabilität des Eisenpentacarbonyls sein. Erwärmt sich die Brennermatrix im Experiment stärker als dies bei den Modellierungen berücksichtigt wird, kann es bereits im Brenner zu einer beginnenden Zersetzung des Prekursors kommen. Die Simulation hingegen berücksichtigt einen Anstieg der Temperatur erst ab dem Ausgang der Brennermatrix, da diese wassergekühlt ist. Möglicherweise handelt es sich bei der Diskrepanz der Ergebnisse aber auch um eine nicht ideale Anpassung der Ratenkonstanten der Zerfallsreaktionen von Eisenpentacarbonyl an die Bedingungen in der Flamme. Aufgrund fehlender Messdaten zu Konzentrationsprofilen von Eisenpentacarbonyl und seinen Fragmenten konnte diese Anpassung bisher nicht erfolgen. Die Fragmente werden in der Simulation daher in weit geringeren Konzentrationen vorhergesagt als es die Experimente zeigen. Unter der Berücksichtigung der Verschiebung der gemessenen Profile ist die qualitative Übereinstimmung des Signals von Eisenpentacarbonyl mit der Simulation sehr gut.

Mögliche Fehler in den gemessenen Konzentrationsprofilen aufgrund von Unterschieden in den Photofragmentations-Wahrscheinlichkeiten zwischen den Kaltgasmessungen und den Flammenbedingungen sind sehr wahrscheinlich. Fieber-Erdmann et al. [111] geben, wie in Tabelle 4-2 gezeigt, für die thermischen Ionen $Fe(CO)_{2,4}^+$ etwa 0,4 eV geringere Ionisationsenergien an als für die jeweiligen kalten Ionen. Liegt die reale Photofragmentations-Wahrscheinlichkeit in der Flamme über der für das kalte Gas gemess-

senen Wahrscheinlichkeit, so treten dadurch bei der Messung in der heißen Flamme vermehrt Fragmente auf, die nicht durch die Verbrennung sondern durch die Ionisation entstanden sind.

Eine plausible Begründung dafür, warum sich die aus dem Zerfall gebildeten Eisenatome mit TOF-MS nicht nachweisen ließen, konnte nicht gefunden werden. Möglicherweise kommt es zu einer Kondensation der Eisenatome während der Freistrahlexpansion [89, 125].

Zusammenfassend lässt sich zu den Flugzeitmassenspektrometrie-Messungen mit Photoionisation sagen, dass es sich aufgrund der schmalen Energieverteilung der Photonen um eine wertvolle Diagnostiktechnik zur Untersuchung des Prekursorzerfalls in der Flamme und dem Einfluss von Eisenspezies auf die Flammenradikale handelt. Im Rahmen dieser Arbeit sind zum ersten Mal Zerfallsspektren des Eisenpentacarbonyls zusammen mit Konzentrationsprofilen der Fragmente in der Flamme aufgenommen und im Rahmen einer Konferenz publiziert worden [126]. Aufgrund der Energieverteilung bei Elektronenstoß-Ionisation und der damit verbundenen starken Fragmentierung wären diese Messungen mit der Apparatur in Duisburg nicht möglich gewesen. Auch der starke Einfluss der Eisenspezies auf die Radikalchemie der Flamme ließe sich mit einem Elektroionisationsaufbau nicht in diesem Maße untersuchen, da auch hier Fragmente im Ionisationsprozess das Signal stark verfälschen würden. Aufgrund des hohen apparativen Aufwands an einem Synchrotron sind Elektronenstoß-Ionisationsexperimente als Messmethode trotz der Einschränkungen nicht wegzudenken. Sofern Speziesprofile mittels Elektronenstoß-Ionisation gemessen wurden, wäre es sinnvoll im Nachhinein für die gleichen Flammenbedingungen Anregungsspektren mit VUV-Ionisation aufzunehmen, um mögliche Einflüsse durch Fragmente aus der Elektronenstoß-Ionisation abschätzen zu können.

4.4 Detaillierte Untersuchung des Einflusses der Probenahme auf Spezieskonzentrations- und Temperaturprofile der Flamme

Bei der Probenahme mit geringen Abständen zwischen Düse und Brenner kommt es durch die Probenahme-Düse zu Störungen des Temperaturfeldes und der Speziesverteilungen der Flamme. In der Vergangenheit wurden diese Effekte häufig – wie auch im vorangegangene Kapitel – durch kleine Verschiebungen der gemessenen Profile korrigiert [85, 88, 127]. Dass es einen Einfluss der Probenahmeeffekte auf die Strömung im Reaktor und die daraus resultierenden Messergebnisse gibt, wurde von Gururajan et al. [128] durch 2D-Fluiddynamiksimulationen für Niederdruckflammen und von Deng et al. [89] für atmosphärische Flammen gezeigt.

Im Folgenden werden, wie bereits eingangs des Kapitels 4 erwähnt, laserbasierte Messungen an dem in dieser Arbeit verwendeten Brenner, die mit Unterstützung der Diagnostikgruppe aufgenommen wurden, mit Simulationen verglichen, die in der AG Kempf durchgeführt wurden. Der Vergleich dient der Untersuchung des Einflusses der Probenahme-Düse auf die Flammenstruktur, um diesen zu beschreiben und zu quantifizieren.

Abbildung 4-17 zeigt den Vergleich von gemessenem und berechnetem Temperaturfeld in der Flamme bei 8 mm Abstand zwischen Brenneroberfläche und Probenahme-Düse (HAB). Der qualitative Verlauf der Temperaturfelder zwischen Simulation und Experiment passt gut, die absoluten Werte unterscheiden sich jedoch. Die Maximaltemperatur auf der Mittellinie liegt für die Simulation bei etwa 1250 K, bei der Messung jedoch nur bei 900 K. Beide Methoden zeigen, dass für 8 bzw. 9 mm Abstand von Probe und Brenner das Temperaturfeld nur leicht von der Düse beeinflusst wird. In der Simulation wird die Düse adiabat simuliert, so dass die Kühlung der Flamme durch eine kalte Düse nicht berücksichtigt wird. Die Düse hat eine Wandstärke von 70 μm an der Spitze, wodurch der Wärmestrom entlang der Düse reduziert wird, so dass die Annahme einer adiabaten Düse vertretbar ist. Der Haupteinfluss auf das Temperaturfeld wird sowohl durch die Experimente als auch durch die Simulation aerodynamischen Effekten zugeordnet, da es durch den großen Druckunterschied zwischen Brennkammer und Messkammer zu einer Beschleunigung der Gase in die Düse hinein kommt.

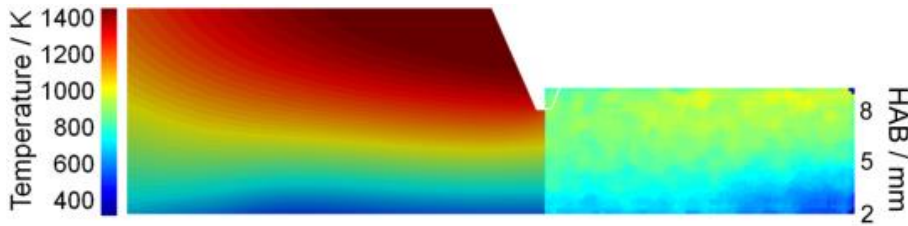


Abbildung 4-17: Temperaturfelder mit Probenahme-Düse für Flamme A und 200 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aus Simulation (8 mm HAB, links) und Multilinen NO-LIF (9 mm HAB, rechts) [49].

Der Einfluss der Probenahme-Düse ist auch für die Speziesprofile zu beobachten. In Abbildung 4-18 ist die Eisenatomkonzentrationsverteilung bei einem Abstand von Düse und Brenner von 4 bzw. 5 mm gezeigt. Das Konzentrationsfeld der Eisenatome im linken Teilbild ist das Ergebnis der Simulation, im rechten Teilbild das Ergebnis von Fe-LIF-Messungen. Durch die vergleichsweise große Öffnung der Düse kommt es zu einer starken Beschleunigung der Gase in die Düse hinein, was sich sowohl in der Simulation, als auch in der Messung des Konzentrationsprofils der Eisenatome durch eine reduzierte Eisenatomkonzentration im Bereich vor der Düse zeigt. Der Effekt der Probenahme-Düse ist hier hauptsächlich auf Strömungsmechanik zurückzuführen.

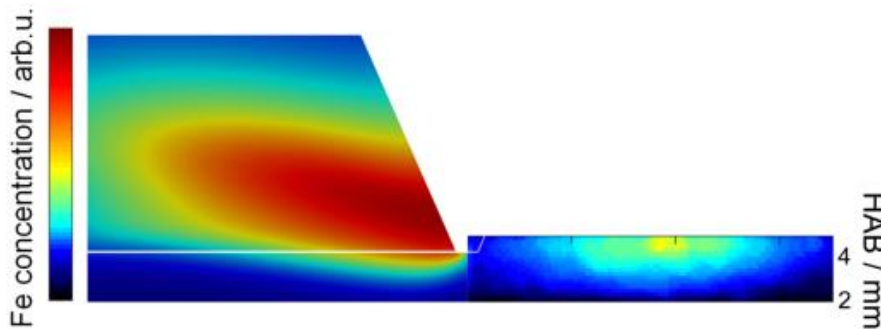


Abbildung 4-18: Eisenatomkonzentration mit Probenahme-Düse für Flamme A und 200 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aus Simulation (4 mm HAB, links) und Fe-LIF (5 mm HAB, rechts) [49].

Der Einfluss der Düse auf das Fe-Konzentrationsfeld nimmt mit steigendem Abstand von Brenner und Düse ab, wie in Abbildung 4-19 für die Flamme mit 100 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (links) bzw. 200 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (rechts) gezeigt ist. Während es für einen Abstand von 5 mm (unten) noch zu einer starken Verarmung der Eisenatomkonzentration durch Expansion in die Düse kommt, ist dieser Effekt bei 9 mm HAB (oben) nahezu verschwunden. Die Messung mittels Molekularstrahl-Probenahme bei geringen Höhen über dem Brenner erzeugt somit eine signifikante Abweichung von dem angenommen 1D-Verhalten der flachen, vorgemischten Flamme, die sich allerdings mittels fluiddynamischer Simulationen und zusätzlicher optischer Diagnostik gut bewerten und berechnen lässt.

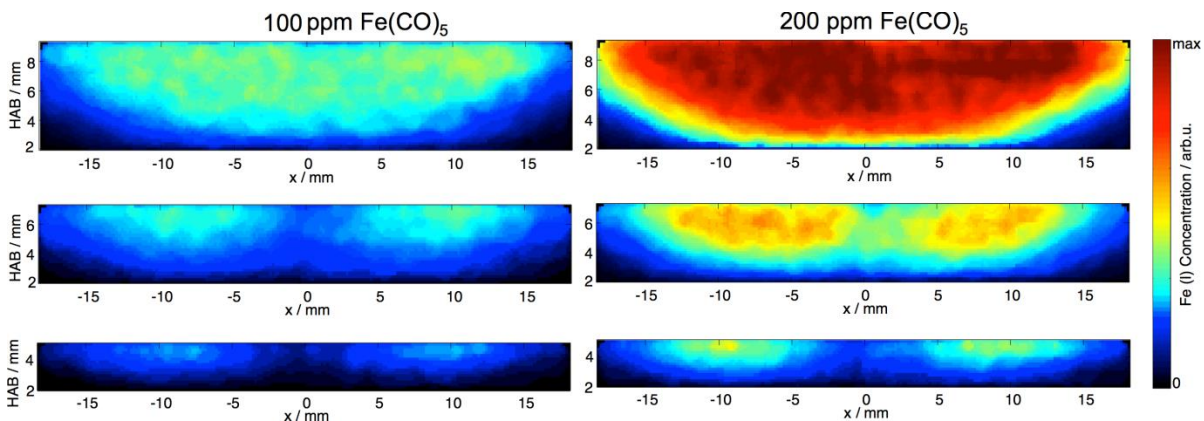


Abbildung 4-19 Fe-LIF-Messungen (Flamme A) mit einem Brenner-Düse-Abstand von 9 mm (oben), 7 mm (Mitte) bzw. 5 mm (unten) [49].

4.5 Einfluss von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf die Flammentemperatur

Es ist seit langem bekannt und konnte auch in den Kapiteln 4.3 und 4.4 gezeigt werden, dass die Zugabe von Eisenpentacarbonyl einen Einfluss auf die Flammenchemie hat. Miller [129] fasste bereits 1969 Experimente zum Verlöschen von Flammen durch Zugabe von Metallspezies zusammen. Er beschreibt dabei auch den Einfluss von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf die Flammen. Sowohl in Diffusionsflammen von Methan und Sauerstoff bei 10,13 mbar, als auch in vorgemischten Flammen von Methan/Luft (10,13 mbar) und Hexan/Luft (1013 mbar) reichen Konzentrationen von wenigen tausend ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aus, um die Flamme verlöschen zu lassen. Untersuchungen von Jensen und Jones [54] an fetten, laminaren, atmosphärischen Wasserstoff/Sauerstoff-Flammen mit Stickstoffzugabe zeigten, dass Eisenspezies die Radikalrekombinationsreaktionen in der Flamme katalysieren, wie es bereits weiter oben diskutiert worden ist. Wechselwirkungen von Prekursorbestandteilen metallhaltiger Verbindungen mit Flammenspezies wurden auch von Linteris et al. [51, 52] und Rumminger et al. [47] untersucht, wobei ebenfalls katalytische Rekombinationen von Flammenradikalen durch die metallhaltigen Spezies festgestellt wurden.

Der bereits im Zusammenhang mit Abbildung 4-15 diskutierte Einfluss der Zugabe von Eisenpentacarbonyl auf das Temperaturprofil einer Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme wurde auch in numerischen Simulationen gefunden wie in Abbildung 4-20 gezeigt. Dazu wurde in einer Kooperation von der AG Kempf das Temperaturfeld der ungestörten Flamme A ohne (untere Bildhälfte) bzw. mit 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (obere Bildhälfte) berechnet. Um das Temperaturfeld in 2D berechnen zu können wurde wie in Kapitel 2.1 beschrieben der C1-Mechanismus [43] mit dem Eisenmechanismus von Feroughi et al. [45] kombiniert und der resultierende detaillierte Mechanismus durch Einsatz eines genetischen Algorithmus [48] auf einen Mechanismus mit 40 Spezies und 66 Reaktionen reduziert [49]. Im Einklang mit früheren Beobachtungen [24] ergibt sich ein deutlicher Temperaturanstieg durch die Zugabe des Eisenpentacarbonyls. Die Erhöhung der Peaktemperatur bei Eisenzugabe kann dabei auf die katalytische Rekombination von Flammenradikalen an Eisenspezies zurückgeführt werden.

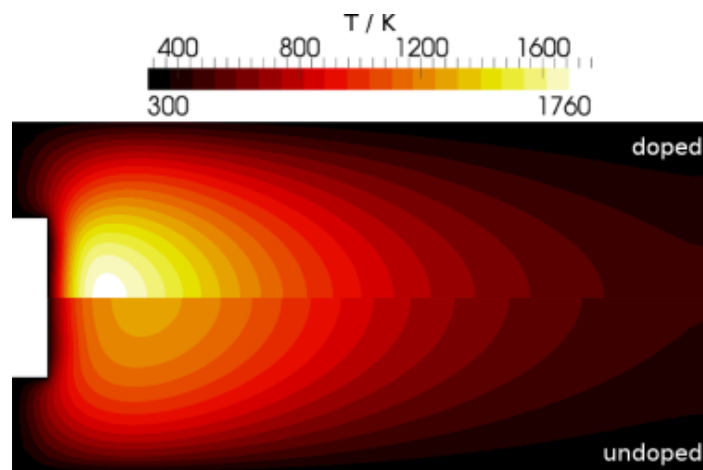


Abbildung 4-20: Simulierte Temperaturfelder für die ungestörte Flamme A. (Aus Darstellungsgründen um 90° gedreht dargestellt); Obere Bildhälfte: mit 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$; Untere Bildhälfte: ohne Prekursor [49, 130].

Der Einfluss der Prekursorzugabe auf das Temperaturfeld der Flamme wurde im Rahmen dieser Arbeit auch durch Multilinien-NO-LIF-Thermometrie gezeigt. In Abbildung 4-21 sind links die Temperaturfelder für Konzentrationen von 0/100/200 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dargestellt, wobei im Untersuchungsbereich ein deutlicher Anstieg der Temperatur mit der Dotierkonzentration beobachtet werden kann. Die Temperatur entlang der Reaktorachse wird gewöhnlich als Eingangsparameter für detaillierte 1D-Rechnungen genutzt (z.B. für die Simulation in Abbildung 4-25), die Temperaturprofile in einem 3 mm breiten Bereich entlang der Reaktorachse ($\pm 1,5$ mm) sind im rechten Teil der Abbildung 4-21 gezeigt.

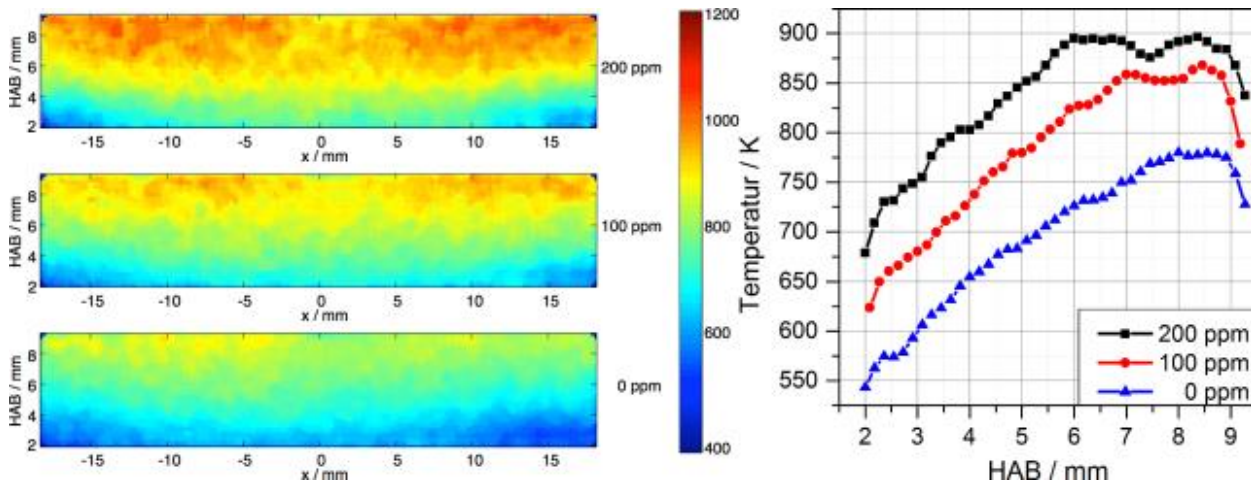


Abbildung 4-21: Mit Multilinen-NO-LIF gemessene Temperaturen für die Flamme A bei 9 mm Abstand von Düse und Brenner unter Variation der $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Konzentration. (200/100/0 ppm). Links: Temperaturfelder; Rechts: Temperaturprofile entlang der Reaktorachse [49].

4.6 Nachweis früher Eisencluster mit der Quarzmikrowaage

Wie bereits in der Einleitung zum aktuellen Kapitel 4 erwähnt, wurden von Feroughi et al. [45] bei der Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln mit einer Diffusionsflamme Ablagerungen von Eisen auf der Düse beobachtet. Poliak et al. [74] zeigten durch Quarzmikrowaagen-Messungen im Molekularstrahl, dass auch für eine vorgemischte laminare Niederdruckflamme von Methan und Sauerstoff bei Zugabe von Eisenpentacarbonyl eine Bildung kondensierter Spezies vor der eigentlichen Flammenfront stattfindet. Diese frühe Cluster/Partikelbildung lässt sich mittels des Mechanismus von Feroughi et al. [45] beschreiben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Bildung früher kondensierter Eisenspezies mit der Quarzmikrowaage untersucht.

Betrachtet man die in Kapitel 4.1 (Abbildung 4-6 bis Abbildung 4-9) dargestellten Messwerte der Massendepositionsrates von Eisenoxid-Nanopartikeln in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner, so zeigt sich, dass für die untersuchten Höhen zwischen 30 und 60 mm HAB keine kondensierbare Spezies in der Flamme vorhanden waren. Diese Beobachtung passt gut zu den Reaktionsmechanismen zur Beschreibung der Bildung von Eisenoxid-Nanopartikeln. Erst eine Erweiterung des Messbereichs zu sehr geringen Höhen über dem Brenner von weniger als 10 mm zeigt ein der Bildung von Eisenoxid vorgelagertes Ansteigen der Massendepositionsrates. In Abbildung 4-22 oben sind Messungen in der Flamme A mit verschiedenen Konzentrationen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gezeigt. Bereits für 70 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ lässt sich zwischen 3 und 7 mm HAB eine messbare Massendeposition nachweisen. Die Kurvenform für die verschiedenen Dotierstoff-Konzentrationen ist vergleichbar. Die maximale Depositionsrates ändert sich mit der Konzentration gemäß dem in Abbildung 4-22 unten gezeigtem Verlauf. Poliak et al. [74] verwendeten zur Beschreibung der maximalen Massendeposition in Abhängigkeit der Eisenpentacarbonyl-Konzentration eine Funktion, die auf zwei konkurrierenden Prozessen basiert. Dazu definierten sie eine Ratenkonstante für die Konversion von Eisenatomen zu Gasphasen-Spezies und eine Ratenkonstante für die Nukleation von Eisenatomen zu messbaren Eisenclustern, um so ihre Ergebnisse zu beschreiben. Für die in dieser Arbeit ermittelten Messwerte führt der von Poliak et al. [74] gewählte Ansatz für die Konzentrationen bis 200 ppm zu einer guten Anpassung, der Punkt mit 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ liegt jedoch deutlich über dem Fit, es erscheint somit fraglich inwiefern sich die Ratenkonstanten von Poliak et al. auf unsere Ergebnisse übertragen lassen. Die blaue Kurve entspricht einem exponentiellen Fit an die Messdaten, der für alle Konzentrationen eine sehr gute Übereinstimmung zeigt.

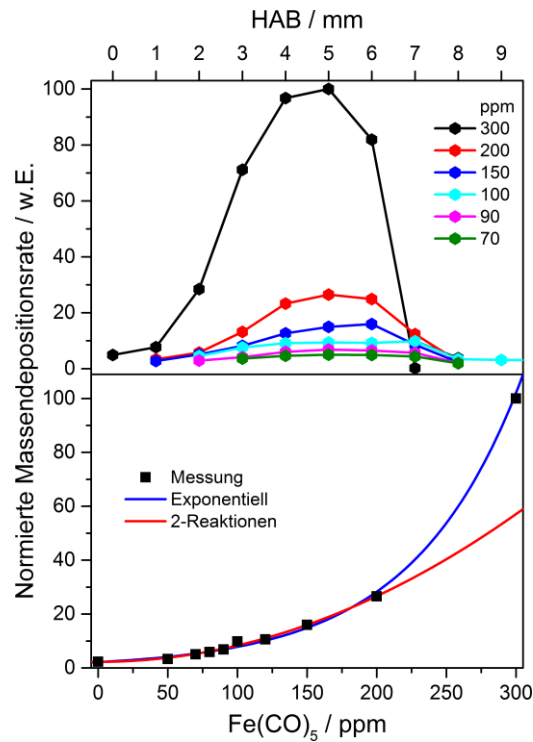


Abbildung 4-22: Mit der Quarzmikrowaage gemessene Massendepositionsrates in der Flamme A bei Variation der Konzentration von $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Oben: Höhenprofil der Massendepositionsrates. Unten: Abhängigkeit der maximalen Massendepositionsrates von der Konzentration, die blaue Linie ist ein exponentieller Fit, die rote Linie ein Fit anhand des Zwei-Reaktionen-Modells von Poliak et al. [74].

Die Bildung früher Eisencluster lässt sich auch durch CFD-Simulationen unter Berücksichtigung des Zerfalls von Eisenpentacarbonyl beschreiben. Hierfür wurden die Konzentrationen von Clustern, die sich durch Nukleation aus zwei bis acht Eisenatomen bilden, mit dem von Feroughi et al. [45] beschriebenen Reaktionsmechanismus berechnet, summiert und in Abbildung 4-23 gemeinsam mit den zugehörigen Temperaturfeldern (jeweils links dargestellt) aufgetragen. Die zusätzlich zu den Temperaturfeldern eingezeichneten Stromlinien im linken Teil der Abbildungen verdeutlichen, dass anders als in 1D-Simulationen angenommen, nicht alle Spezies, die in die Düse strömen, die gleiche Temperaturhistorie besitzen, das Problem also nicht eindimensional ist. Betrachtet man nur die Stromlinien, die in die Düsenöffnung führen, so wird deutlich, dass z.B. bei 2 mm HAB (unteres rechtes Teilbild) deutliche Abweichungen im Temperatur-Zeit-Profil zwischen den bei dieser Höhe über dem Brenner gesampelten Stromlinien auftreten. Eine 1D-Rechnung entlang der Reaktorachse führt so zwangsläufig zu Abweichungen zwischen Simulation und Messung. Bemerkenswert ist, dass sich der mittels der CFD-Simulationen aus Abbildung 4-23 untersuchte Einfluss der Probenahme-Düse auf das Konzentrationsprofil der Eisencluster mit der Höhe verändert. Während für 4 mm (Abbildung 4-23 unten links) und 6 mm HAB (Abbildung 4-23 oben) das Konzentrationsprofil der Eisencluster auf der Reaktorachse zur Düse hin verschoben wird, wird es für 2 mm HAB (Abbildung 4-23 unten rechts) in Richtung des Brenners gestaucht. Beide Effekte führen dazu, dass die Messung mit der Probenahme-Düse zu einer scheinbar größer ausgedehnten Reaktionszone der Flamme im Vergleich zu einer ungestörten Flamme führt.

Aus der Beispielrechnung zur Molekularstrahl-Probenahme von reinem Argon (siehe Gleichung 3.5) wurde ein Verhältnis des Stoffmengenstroms durch die Düse \dot{n} zum gesamten Stoffmengenstrom durch den Brenner \dot{n}_{Ges} von 4,13% abgeschätzt. Nimmt man das gleiche Verhältnis von 4,13% für die durchströmte Fläche aus der Gas in die Düse gesaugt und der gesamten Brennerfläche an, so ergibt sich eine Fläche mit einem Durchmesser von 7,3 mm, aus der das Gas in die Probenahme-Düse gesaugt wird. Der Durchmesser des Bereichs in Abbildung 4-23, aus dem die Stromlinien in die Düse laufen, ist von vergleichbarer Größe. Die Abschätzung nach Gleichung 3.5 und die Ergebnisse der 2D-CFD-Simulation sind somit in guter Übereinstimmung.

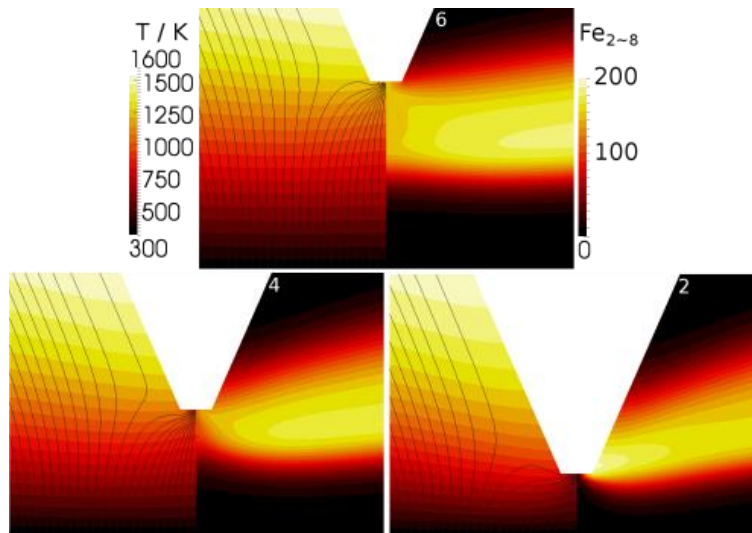


Abbildung 4-23: 2D-CFD Simulation der Flamme A mit 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ für 6 mm (oben), 4 mm (unten links) und 2 mm (unten rechts) HAB. Jeweils links: Temperaturfeld und Stromlinien; Rechts: kumulierte Konzentration der Eisencluster [130].

Für die bei 200 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gemessenen Massendepositionsraten (rote Kurve in Abbildung 4-22) sind in Abbildung 4-24 drei Simulationsansätze dargestellt, die in Zusammenarbeit mit Lei Deng (AG Kempf) berechnet wurden. Die blaue Kurve (ungestört) stellt die Ergebnisse einer 1D-Simulation mit Cantera [103] auf Basis des detaillierten Mechanismus von Feroughi et al. [45] dar, wobei die experimentellen, mit NO-LIF gemessenen Temperaturprofile verwendet werden. Die simulierte Kurve ist im Vergleich zu den mittels MBMS ermittelten Werten (Exp) zu niedrigeren HAB verschoben, was sich durch die fehlende Berücksichtigung der „Streckung“ durch Probenahme über die Düse erklären lässt (vgl. Abbildung 4-23 Mitte und oben).

Die roten Kreuze in Abbildung 4-24 sind jeweils das Ergebnis einer 2D-CFD-Simulation bei gegebener Höhe über dem Brenner, wobei dort der Massenfluss der Eisencluster durch die Düse berechnet wurde. Die Ergebnisse der 2D-Simulationen passen für kleine Höhen über dem Brenner qualitativ sehr gut zu den Messwerten, überschätzen jedoch die Massenkonzentration bei 8 bzw. 10 mm HAB deutlich im Vergleich zu den gemessenen Werten.

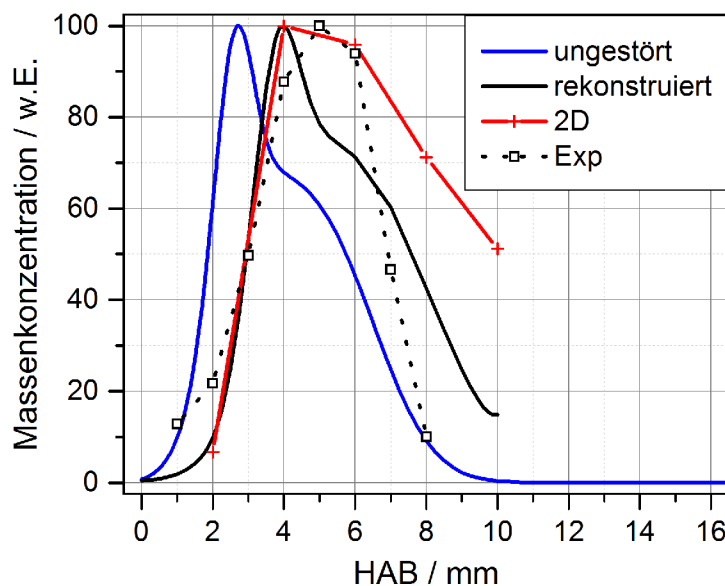


Abbildung 4-24: Gemessene normalisierte Eisenclusterkonzentration (Flamme A, 200 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$) im Vergleich mit verschiedenen Simulationen (s. Text) [49].

Für die schwarze Kurve (rekonstruiert) wurde nicht die gemessene sondern die berechnete Temperaturverteilung vor der Probenahme-Düse aus der 2D-Simulation als Eingangsparameter für eine 1D-Simulation genutzt, wodurch sich eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation ergibt, die stark darauf hindeutet, dass es sich bei den mit der Mikrowaage gemessenen Spezies wirklich um Eisen-Cluster bzw. Eisen-Nanopartikel handelt.

4.7 Messungen zur Wachstumsspezies der Eisenoxid-Nanopartikel

Um den Verbleib der Eisenatome nach Verschwinden der Eisen-Cluster zu untersuchen, werden in Abbildung 4-25 die gemessenen Eisenatomkonzentrationen der Fe-LIF-Experimente mit den 1D-Rechnungen (unter Verwendung der gemessenen Temperaturprofile) verglichen. Auch für die weiteren Simulationen wird sofern vorhanden auf gemessene Temperaturprofile zurückgegriffen, da diese die Wärmeverluste im Reaktor besser wiedergeben. Das Messsignal ist auf das Maximum der Simulation skaliert, da eine geeignete Kalibrierung der absoluten Konzentration der Eisenatome in der Gasphase fehlt. Die qualitative Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung ist gut. Das geringfügige Absinken der gemessenen Eisenatomkonzentration für Höhen von 9 mm kann, wie in Abbildung 4-19 gezeigt, durch die Probenahme-Düse erklärt werden. Die gute Übereinstimmung ist insofern nicht überraschend, als dass der Mechanismus anhand der Eisen-LIF-Messungen in einer ähnlichen Flamme [8, 24] bereits validiert wurde. Die Anwesenheit der Probenahme-Düse, die in der Arbeit von Hecht et al. [8] nicht verwendet wurde, beeinflusst die Güte der Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung nicht negativ.

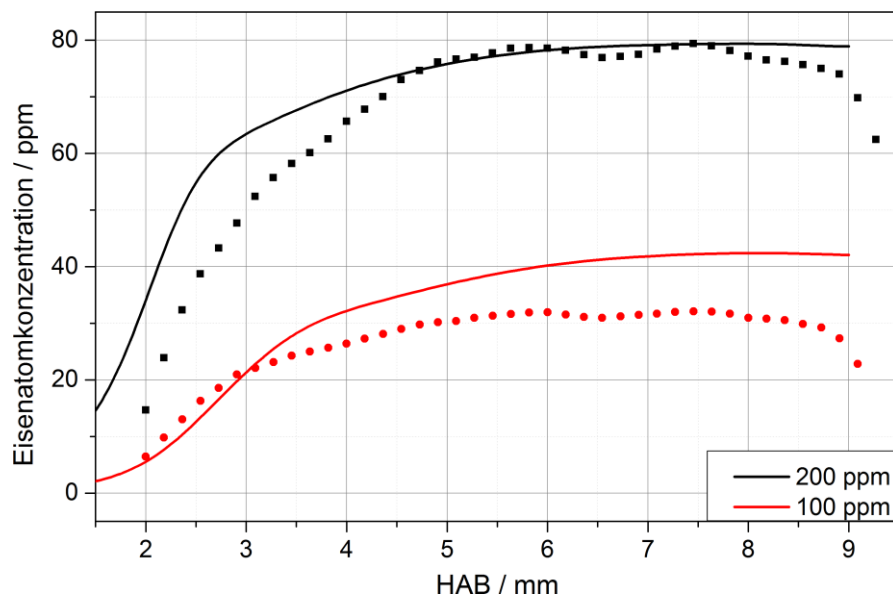


Abbildung 4-25: Eisenatomkonzentration aus Fe-LIF-Messungen (Symbole) und Simulation unter Verwendung des gemessenen Temperaturprofiles (durchgezogene Linien) für die Flamme A mit 200 bzw. 100 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [49].

Für die Flamme A mit 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sind die Höhenprofile der häufigsten Eisenspezies, die anhand eines beispielhaften Temperaturprofiles aus einem Argonsignalprofil mit Hilfe des Reaktionsmechanismus von Feroughi et al. [45] berechnet wurden, in Abbildung 4-26 gezeigt. Für geringe Höhen über dem Brenner (< 25 mm) liegt nach dieser Simulation Eisen nahezu quantitativ als atomares Eisen vor. Wie bereits in Abbildung 4-25 gezeigt, lassen sich die Eisenatome mit Fe-LIF messen und unter einigem Aufwand sogar quantitativ validieren, wie von Hecht et al. gezeigt [8]. Fe, $\text{Fe}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeO_2 wurden von Gerasimov et al. [131] in einer atmosphärischen $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Flamme durch TOF-MS nachgewiesen.

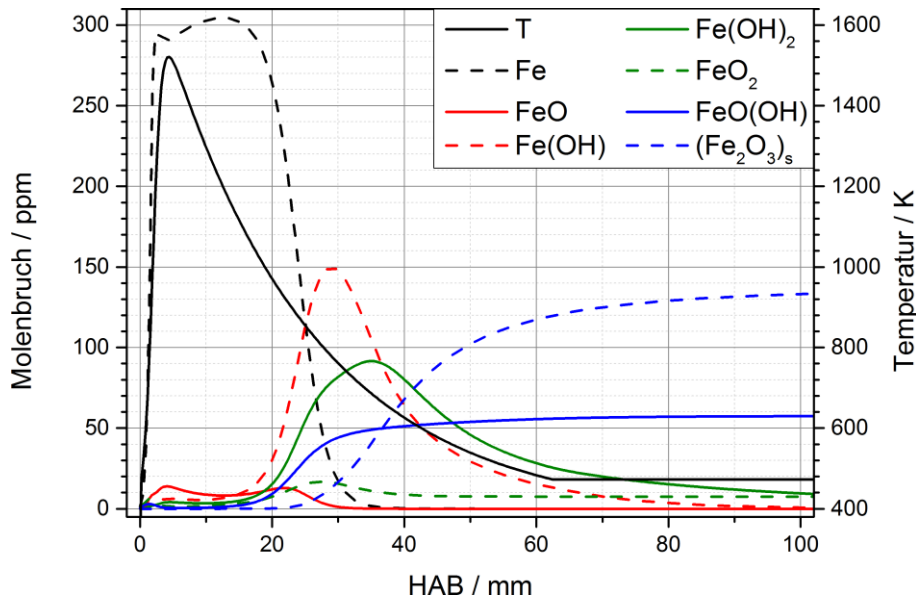


Abbildung 4-26: 1D-Simulation zur Veranschaulichung der vom Modell angenommenen Wachstumsspezies (Flamme A, 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$, aus dem Argon-Signalprofil ermitteltes Temperaturprofil)

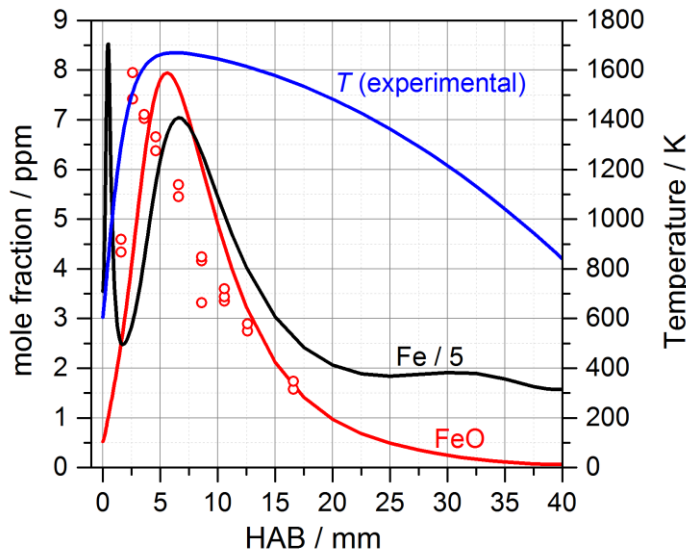


Abbildung 4-27: Normiertes FeO-Konzentrationsprofil und mit OH-LIF-Thermometrie gemessenes Temperaturprofil im Vergleich mit Ergebnissen der 1D-Simulation anhand des Mechanismus von Feroughi et al. [45, 49].

Neben atomarem Eisen sagt der Reaktionsmechanismus von Feroughi et al. [45] für $\text{HAB} < 25$ mm auch einen gewissen Anteil von FeO in der Gasphase voraus. FeO lässt sich in der Gasphase durch ICAS (Intracavity absorption spectroscopy) qualitativ nachweisen [132]. Im Rahmen einer Kooperation mit den Forschern aus Israel wurden dafür in Tel Aviv ICAS-Messungen von FeO an einer zu unseren sonstigen Experimenten vergleichbaren, vorgemischten, laminaren Niederdruck-Flamme (vgl. Tabelle 4-1) durchgeführt. In Abbildung 4-27 sind die gemessenen relativen FeO-Konzentrationen zusammen mit der mit OH-LIF-Thermometrie ermittelten Temperatur gezeigt. Das Temperaturprofil wurde außerdem für eine 1D-Simulation als Eingangsparameter genutzt. Die Simulationsergebnisse bezüglich der Konzentrationen von Fe und FeO sind ebenfalls gezeigt. Die Übereinstimmung zwischen gemessenem und errechnetem FeO-Profil ist qualitativ gut, die gemessenen Daten sind etwas zu niedrigeren HAB verschoben. Eine absolute Messung der FeO-Konzentration erfolgte nicht. Der schnelle Abbau des FeO bei Höhen von 40 mm zeigt jedoch auch, dass FeO nicht Wachstumsspezies der erst ab einer Höhe von >80 mm HAB (vgl. Abbildung 4-8) nachweisbaren Eisenoxid-Nanopartikel sein kann.

Für den Nachweis anderer eisenhaltiger Spezies wie Fe(OH) , FeO_2 , Fe(OH)_2 und FeO(OH) (vgl. Abbildung 4-26) sind keine optischen Messverfahren vorhanden, daher wurde untersucht, inwieweit ein Nachweis von Fe(OH) , FeO_2 , Fe(OH)_2 und FeO(OH) analog zu den Kapiteln 4.2 und 4.3 mittels TOF-MS möglich ist. Für die Molekularstrahl-basierten TOF-MS-Messungen (vgl. Abbildung 3-7 und Abbildung 4-12) konnten – mit Ausnahme des bereits diskutierten Eisenpentacarbonyls und seiner Fragmente – weder durch Elektronenstoß-Ionisation noch durch Photoionisation Eisenspezies in der Niederdruckflamme nachgewiesen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher in Ergänzung der bisherigen Messungen in Kooperation mit der AG Kasper (Thomas Bierkandt, Yasin Karakaya und Tina Kasper) Experimente an einem TOF-MS-Aufbau mit Probenahme mit Ionentrichter durchgeführt. Der in der AG Kasper eingesetzte Aufbau unterscheidet sich zu dem hauptsächlich im Rahmen dieser Arbeit verwendeten TOF-MS (Abbildung 3-7) durch den Einsatz eines orthogonalen TOF-MS mit einer höheren Massenauflösung von etwa 4000. Diese Massenauflösung erlaubt beispielsweise die Auflösung des Massenunterschieds zwischen CO und N_2 [98]. Der Hauptunterschied zu den sonstigen Aufbauten mit Molekularstrahl-Probenahme (Abbildung 3-7 und Abbildung 4-12) besteht jedoch in der Probenahme, die in Abbildung 4-28 skizziert ist und auf einer Ionenoptik basiert.

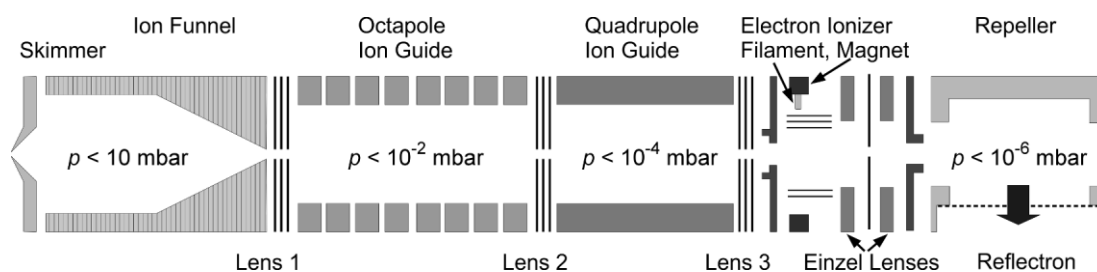


Abbildung 4-28: Schematischer Aufbau der TOF-MS-Probenahme mit Ionenoptik. [98]. Nach der Probenahme-Düse (Skimmer) werden die Ionen durch einen Ionentrichter (Ion Funnel) geführt und fokussiert. Die folgende Ionenoptik dient dazu, nur geladene Teilchen zum Repeller des senkrecht beschleunigenden TOF-MS zu bringen.

Die Probenahme-Düse wird hier abweichend mit Skimmer bezeichnet und entnimmt eine Probe aus der Flamme. Anders als im Falle der Molekularstrahl-Probenahme beträgt der Druck hinter der Probenahme-Düse noch 1–10 mbar. Dieser höhere Druck wird benötigt, um elektrische Überschlüge im nachgeschalteten Ionentrichter (Ion Funnel) zu verhindern. Der Druck im Reaktor musste dafür ebenfalls erhöht werden und beträgt für die gezeigten Messungen 173,3 mbar. Der für das TOF-MS benötigte Druck von 10^{-6} mbar wird über sukzessives Abpumpen dreier durch Blenden (Lens 1–3) getrennter Bereiche erreicht. Geladene Spezies werden über den Ionentrichter bzw. den Oktapol und den Quadropol auf der Achse der Probenahme gehalten und in Richtung des TOF-MS bewegt. Ungeladene Spezies hingegen werden effektiv abgepumpt und erreichen das TOF-MS nicht. Die Apparatur führt somit hauptsächlich relativ zur Molekularstrahl-Probenahme kleine, natürlich geladene Spezies ($m < 2000$ u) in das Extraktionsvolumen des TOF-MS. Auf eine zusätzliche Ionisation im TOF-MS wird verzichtet. Wie bereits bei den Synchrotron-Messungen (Kapitel 4.3) wird auch in diesem Aufbau ein McKenna-Brenner [78] verwendet. Die Massenflüsse für die untersuchte Flamme waren identisch zu denen an der Beamline (1 slm H_2 , 1 slm O_2 und 2 slm Ar), die Flamme brannte bei einem Druck von 173,3 mbar in der Reaktorkammer. Die Höhe über dem Brenner war 21,95 mm.

Abbildung 4-29 zeigt, dass mit der Ionenoptik in der reinen Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme prominente Signale bei 19, 37, 55 und 73 u vorliegen. Hierbei handelt es sich um H_3O^+ -Ionen (19 u) mit zunehmender Anzahl zusätzlicher Wassermoleküle (jeweils +18 u). Das Vorhandensein von H_3O^+ ist in guter Übereinstimmung mit dem Übersichtsartikel von Fialkov [81], der H_3O^+ und e^- als einzige Ladungsträger in reinen Wasserstoff/Sauerstoff-Flammen identifiziert hat. Die Cluster mit zusätzlichem Wasser stammen in unserer Messung wahrscheinlich aus Kollisionen von H_3O^+ mit Wassermolekülen im Bereich direkt

hinter der Probenahme-Düse. Weitere Signale gehören wahrscheinlich zu Verunreinigungen, die sich aus früheren Kohlenwasserstoff-Messungen im Bereich der Ionenoptik und des TOF-MS im System angesammelt haben.

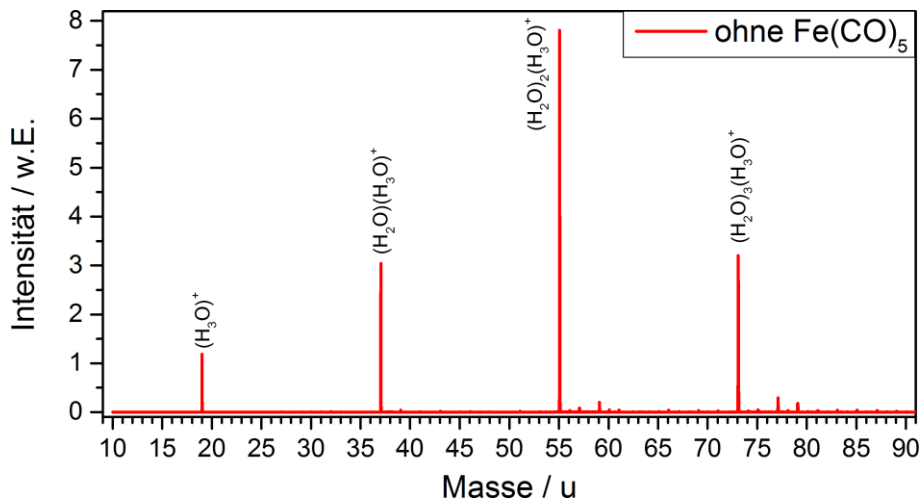


Abbildung 4-29: TOF-MS-Messung der Wassercluster in der reinen Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme ($\phi = 0,5$, $p = 173,3$ mbar, HAB = 21,95 mm).

Die Zugabe von 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zur H_2/O_2 -Flamme erzeugt das in Abbildung 4-30 gezeigte Massenspektrum. Es treten eine Reihe neuer Signale im Vergleich zur undotierten Flamme auf. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, sind die Signale unterhalb von 94,5 u um den Faktor 12 verstärkt dargestellt, wodurch ein neues Signal bei 91 u deutlich sichtbar wird. Die Masse 91 u ist dem Ion $\text{FeO}(\text{H}_3\text{O})^+$ zuzuordnen. Daneben treten bei den Messungen weitere Signale der Struktur $\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_3\text{O})^+$ mit $n = 1-3$ entsprechend bei den Massen 109, 127 und 145 u auf. Aufgrund der Tendenz zur Anlagerung von Wassermolekülen an die Ionen, die sich in der reinen Flamme (Abbildung 4-29) beobachten lässt, gibt es zwei mögliche Erklärungen für das Vorliegen von $\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_3\text{O})^+$. Einerseits können FeO^+ -Ionen vor der Düse vorliegen, an die sich dann neutrale Wassermoleküle hinter der Düse anlagern. Andererseits kann auch neutrales FeO vor der Düse vorliegen und dann hinter der Probenahme-Düse durch Anlagerung geladener Wassercluster ionisiert werden.

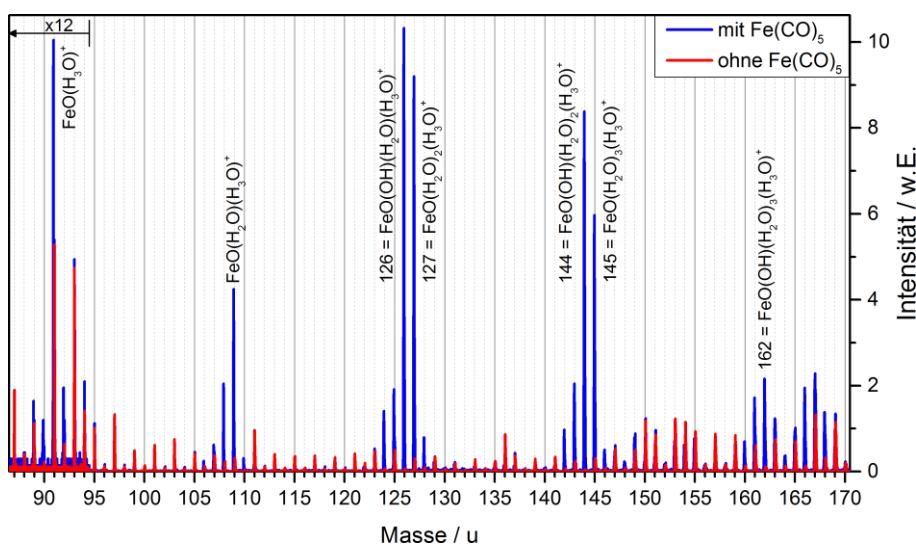


Abbildung 4-30: Massenspektrum bei Zugabe von 300 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Signale unter 94,5 u sind um den Faktor 12 verstärkt dargestellt, $\phi = 0,5$, $p = 173,3$ mbar, HAB = 21,95 mm).

Eine Messung der FeO -Konzentration vor der Probenahme-Düse mit ICAS könnte hilfreich sein, da sich mit dem hier angewandten TOF-MS nicht zwischen der Entstehung des Grundions bei 91 u ($\text{FeO}(\text{H}_3\text{O})^+$)

durch Anlagerung von H_3O^+ an FeO oder Protonentransfer von H_3O^+ auf $\text{Fe}(\text{OH})_2$ unterscheiden lässt. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ist gemäß des Reaktionsmechanismus von Feroughi et al. [45], wie in Abbildung 4-26 gezeigt, eine mögliche Wachstumsspezies für die Bildung von Eisenoxid-Nanopartikeln.

Zusätzlich zu der oben diskutierten Serie gibt es weitere Signale, die sich gut mit gasförmigem $\text{FeO}(\text{OH})$ erklären lassen, welches wiederum durch H_3O^+ -Ionen ionisiert wird und durch Anlagerung von Wassermolekülen bei den Massen 126, 144 und 162 u entsprechende Signale erzeugt. $\text{FeO}(\text{OH})$ ist wie in Abbildung 4-26 gezeigt ebenfalls eine der Wachstumsspezies für die Eisenoxid-Nanopartikel.

Auch für die weiteren Wachstumsspezies $\text{Fe}(\text{OH})$ und FeO_2 lassen sich Signale bei 92, 110, 128, 146 und 164 u für $\text{Fe}(\text{OH})$ und 125, 143 und 161 u für FeO_2 finden, wenn man die Ionisation durch H_3O^+ -Ionen und die Anlagerung von Wassermolekülen zugrunde legt.

Die Probenahme mit Ionenoptik erweist sich somit als sehr gut geeignetes Werkzeug zur Analyse der Wachstumsspezies von Eisenoxid-Nanopartikeln.

4.8 Zusammenfassung zur Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln

Für die Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln aus Eisenpentacarbonyl wurden die verschiedenen Stufen des Partikelbildungsprozesses analysiert.

Durch den reduzierten Zerfall bei der Ionisation mit Photonen am Synchrotron konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals Intermediatprofile des Eisenpentacarbonylzerfalls in der Flamme aufgenommen werden.

Der schnelle Zerfall des Eisenpentacarbonyls führt bei ausreichender Konzentration des Prekursors zu homogener Nukleation von Eisen in der Nähe der Brenneroberfläche. Diese Eisencluster lassen sich mit der Quarzmikrowaage in Abhängigkeit der Höhe über dem Brenner nachweisen.

Eisenatome in der Gasphase entstehen sowohl direkt aus dem Zerfall des Eisenpentacarbonyls, als auch aus dem Zerfall der frühen Eisencluster sobald diese die heiße Flammenfront erreichen. Die räumliche Verteilung der Eisenatome im Reaktor wurde mit Fe-LIF aufgenommen.

Die Anwesenheit von Eisenspezies führt zu einer deutlichen Temperaturerhöhung der Flamme und einer damit einhergehenden Verschiebung der Hauptspeziesprofile, die durch TOF-MS detektiert wurden, zu kleineren Höhen über dem Brenner.

Die von Wlokas et al. [24] beschriebenen Wachstumsspezies der Eisenoxid-Nanopartikel lassen sich durch eine Ionenoptik-Flugzeitmassenspektrometrie nachweisen, wobei weitere Messungen bei anderen Höhen über dem Brenner nötig sind, um die postulierten Spezies zu validieren.

Mit größerem Abstand vom Brenner kommt es zum Wachstum der Eisenoxid-Nanopartikel, das sich mit der Kombination aus Quarzmikrowaage und Partikelmassenspektrometer beobachten lässt, dabei wurde für Messungen mit Methanzugabe im Gegensatz zu Flammen ohne Methan eine Verschiebung der mit dem PMS ermittelten Massendepositionsrate zu kleineren Höhen über dem Brenner beobachtet, die auf eine erhöhte Aufladung kleiner Partikel durch Kollisionen mit den in Methanflammen häufiger vorkommenden Flammenionen zurückzuführen ist. Die Zugabe von Methan ermöglicht die Detektion kleiner Partikel bei niedrigen HAB, die ein schnelleres Wachstum zeigen, als die Partikel bei größeren HAB in den Methan- und Wasserstoff-Flammen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden außerdem durch Kooperationen mit der AG Kempf/Wlokas aus dem Vergleich von Messungen und Simulationen wertvolle Informationen zu Fehlerquellen in der Messauswertung erhalten. Bei waagerechter Ausrichtung der Flamme kommt es zu Auftriebseffekten, die die Messungen bei großen Abständen vom Brenner nutzlos machen. Für kleine Abstände von Brenner und Probenahme-Düse hingegen treten Abweichungen vom gewünschten eindimensionalen Verhalten der Flamme aufgrund von Probenahmeeffekten auf.

5 Untersuchungen zur Synthese von Wolframoxid-Nanopartikeln

Die Synthese von Wolframoxid-Nanopartikeln aus dem Prekursor Wolframhexafluorid WF_6 wurde im Rahmen dieser Arbeit mit verschiedenen Apparaturen und Methoden analysiert. Anders als für die Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln liegen kaum Vorarbeiten vor. Die Synthese von WO_x -Partikeln im Niederdruckflammenreaktor wurde in dieser Arbeitsgruppe nur von Ifeacho [72] und Gupta [37] untersucht. Aus diesen Vorarbeiten ist unter anderem bekannt, dass sich die Stöchiometrie der Partikel über die Zusammensetzung der Primärflamme einstellen lässt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dazu weiterführende Untersuchungen mittels Molekularstrahl-Massenspektrometrie durchgeführt, um Intermediate und Produkte während der vorgemischten Niederdruckflammsynthese von Wolframoxid und deren Wechselwirkung mit der Flamme zu untersuchen.

Die Gliederung des Kapitels ist angelehnt an das Partikelbildungsschema in Abbildung 2-1. Am Anfang stehen Messungen mit dem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS). Dabei wurden die Wechselwirkung des Prekursors mit der Flammenchemie, der Prekursorzerfall und die Bildung von Wachstumsspezies untersucht. Zur Charakterisierung des weiteren Wachstumsprozesses wurden mit einem Partikelmassenspektrometer (PMS) mit integrierter Quarzmikrowaage (QCM) die Bildung und das Wachstum der Wolframoxid-Nanopartikel bei größeren HAB analysiert.

Ergänzt wurden die Inline-Messungen durch optische In-situ-Temperaturfeld-Bestimmungen nach dem Stickoxid-Multilinen-Verfahren (NO-LIF), wodurch einerseits Eingangparameter für eine Modellierung des Partikelbildungsprozesses ermittelt wurden und andererseits erneut der Einfluss der Wolframspezies auf die Flamme und hier insbesondere die Untersuchung der globalen Flammentemperatur im Fokus stand.

5.1 Einfluss von Wolframspezies auf die Flammenchemie

In der Arbeit von Miller [129] wurde gezeigt, dass 1800 ppm WF_6 zu einem Verlöschen einer vorgemischten Methan/Sauerstoff-Flamme bei 10,13 mbar führt. Die Arbeit von Jensen und Jones [50] benennt für Wolframspezies einen katalytischen Rekombinationszyklus der Wasserstoffradikale in der Flamme (Abbildung 2-2) analog zu den Mechanismen, die für Eisenspezies bekannt sind [54] und bereits in Kapitel 4 diskutiert wurden.

Am Anfang der Untersuchungen des Einflusses von Wolframspezies auf die Flammenchemie stehen TOF-MS-Untersuchungen in den Flammen A ($\phi = 0,5$; kein CH_4 , 71 W), C ($\phi = 0,375$; 33,3% CH_4 , 95 W) und E ($\phi = 0,5$; 2,4% CH_4 , 71 W).

Die Spezieskonzentrationsprofile von H_2 , O_2 , H_2O und Ar wurden gemäß der in den experimentellen Grundlagen (Kapitel 3.4.4) beschriebenen Prozedur über eine direkte Kalibration der Signale des TOF-MS der Spezies gegenüber Argon aus den Messdaten ermittelt. Für die Flammen C und E wurden nach dem gleichen Verfahren die Profile von CH_4 und CO_2 bestimmt. Für CO als Zwischenprodukt wurde über eine Massenbilanz der C-Atome ein $k_{CO,Ar}$ für Formel 3.75 abgeschätzt, die in Abbildung 5-1 gezeigten CO-Konzentrationsprofile sind daher nur semi-quantitativ, da eine quantitative Bestimmung der Stoffmenge so nicht möglich ist. Eine Messung mit kalten Gasen zur direkten Kalibration von CH_4 , H_2 und O_2 ist im Weiteren mit der Höhe 0 mm HAB bezeichnet. Die direkte Kalibration von H_2O und CO_2 wurde wie bei den Untersuchungen zu Eisenoxid anhand der Annahme durchgeführt, dass in mageren Flammen bei 250 mm HAB der gesamte Wasserstoff zu Wasser und das gesamte Methan zu Kohlendioxid verbrannt sind. Die Molenbrüche der Spezies wurden aus dem Quotienten der errechneten Stoffmenge einer Spezies und der Summe der ermittelten Stoffmengen von H_2 , O_2 , Ar, H_2O , CH_4 und CO_2 bei der gegebenen Höhe über dem Brenner gebildet.

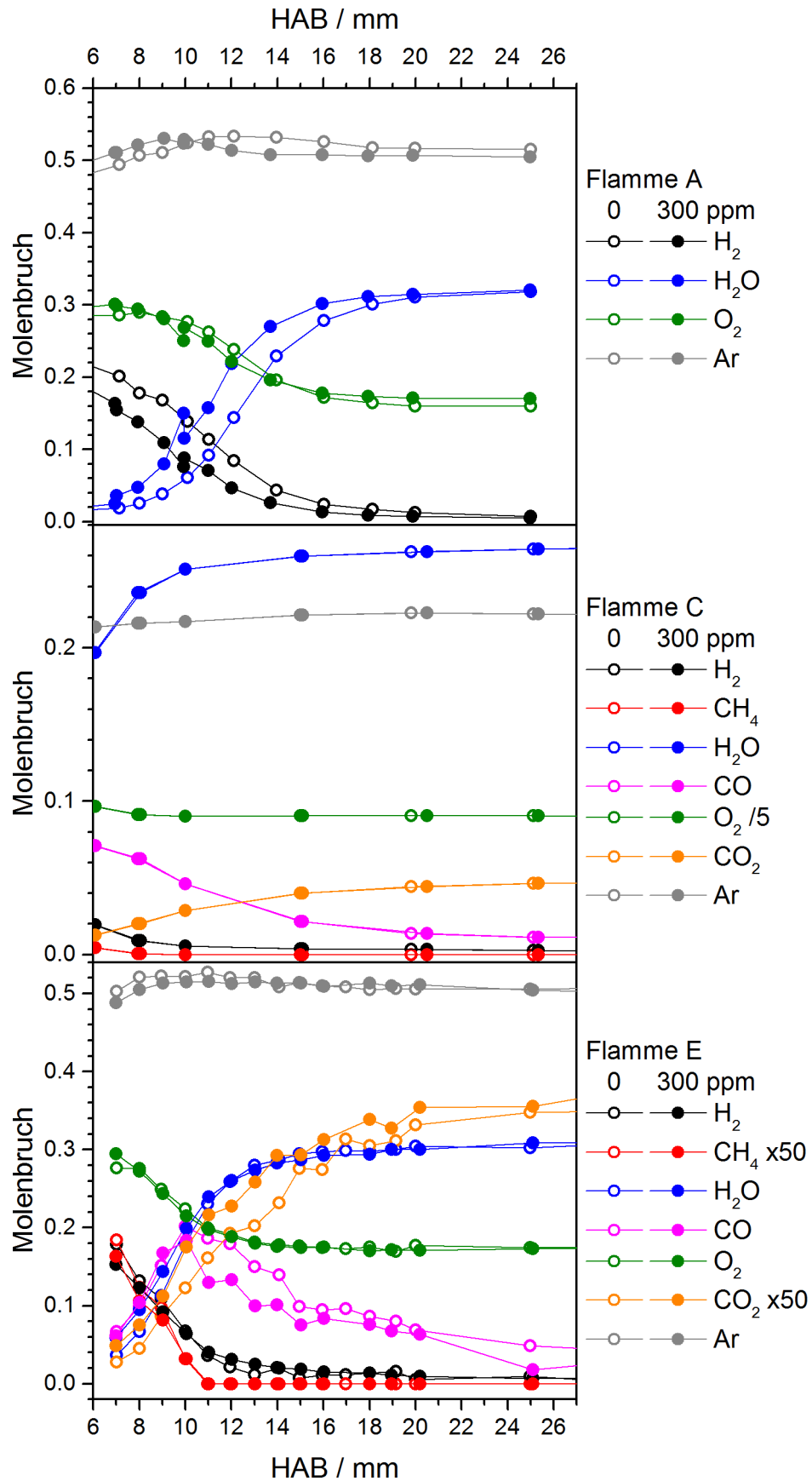


Abbildung 5-1: Hauptspezieskonzentrationsprofile in den Flammen A (oben), C (mittig) und E (unten) jeweils ohne bzw. mit Zugabe von 300 ppm WF_6 . In Flamme C sind die Werte für O_2 zur besseren Übersichtlichkeit um den Faktor 5 reduziert dargestellt. Für Flamme E sind aus dem gleichen Grund die Werte für CH_4 und CO_2 um den Faktor 50 verstärkt dargestellt. Die Werte für CO sind semi-quantitativ.

Die Form der in Abbildung 5-1 oben gezeigten Konzentrationsprofile für H_2 , O_2 und H_2O der Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme A mit und ohne Prekursor ist ähnlich. Die Zugabe von 300 ppm WF_6 verursacht wie bei den Untersuchungen an $Fe(CO)_5$ eine leichte Verschiebung der Konzentrationsprofile um etwa 2 mm zu kleineren HAB.

Für die beiden untersuchten Flammen mit Methan (Flamme C, Abbildung 5-1 mittig und Flamme E, Abbildung 5-1 unten) ist kein Einfluss der Wolframspezies auf die Konzentrationsprofile von Wasser, Wasserstoff, Sauerstoff und Argon erkennbar, die mit und ohne Prekursor jeweils nahezu identisch sind.

Der Übersichtlichkeit halber sind die Werte von Sauerstoff in Flamme C (Abbildung 5-1 mittig) um den Faktor 5 reduziert dargestellt. Der Verlauf des Kohlenmonoxids ist semi-quantitativ, stimmt aber für die Messungen mit und ohne Prekursor in Flamme C sehr gut überein.

In Abbildung 5-1 unten sind bei den Hauptspezieskonzentrationsprofilen für die Flamme E für eine bessere Übersichtlichkeit die Werte von Methan und Kohlendioxid aufgrund des geringen Flusses von 9 sccm um den Faktor 50 verstärkt dargestellt. Die Werte von Kohlenmonoxid sind erneut semi-quantitativ. Wird Wolframhexafluorid zugegeben, so ist eine leichte Verschiebung der Konzentrationsprofile von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zu geringeren Höhen über dem Brenner (um ca. 2 mm) zu beobachten.

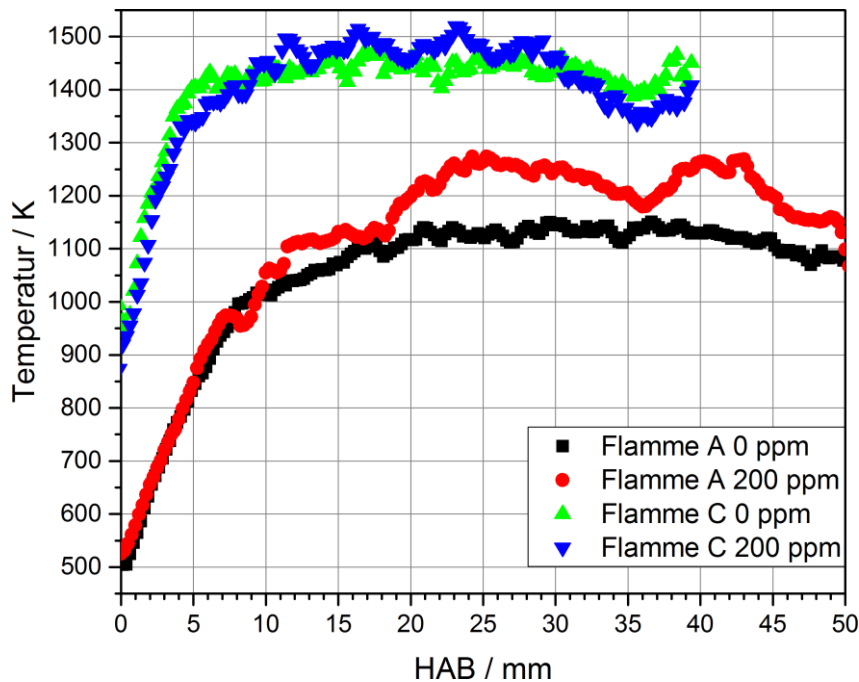


Abbildung 5-2: Temperaturprofile entlang der Mittelachse aus NO-LIF-Thermometrie für die Flammen A und C jeweils ohne bzw. mit 200 ppm WF_6 . Der Abstand zwischen Probenahme-Düse des TOF-MS und der Brenneroberfläche beträgt 50 mm bei Flamme A und 40 mm bei Flamme C.

Zur Temperaturbestimmung wurde in Kooperation mit der AG Dreier (Schneider, Chrystie) für die Flammen A und C außerdem NO-LIF-Thermometrie analog zu den Arbeiten von Kronemayer et al. [133] und Staude et al. [53] mit und ohne WF_6 durchgeführt. Bei diesen Messungen betrug der Abstand von Brenneroberfläche und der Probenahme-Düse des TOF-MS 50 mm für die Messungen in Flamme A und 40 mm für die Messungen in Flamme C; entsprechend enden die Messungen in Abbildung 5-2 bei diesen HAB. Es sind die jeweiligen Temperaturprofile entlang der Mittelachse dargestellt. Flamme C (mit Methan, 95 W) ist deutlich wärmer als Flamme A (ohne Methan, 71 W). Bereits unmittelbar über der Brenneroberfläche bei nominell 0 mm HAB wird in Flamme C eine Temperatur von 900 K ermittelt. Ein Einfluss des Wolframhexafluorids auf das Temperaturprofil von Flamme C ist nicht zu beobachten. In Flamme A werden für Höhen größer als 10 mm HAB mit Wolframhexafluorid Temperaturen gemessen, die etwa 100 bis 200 K über den Temperaturen ohne Prekursor liegen.

Auf Basis der gemessenen Hauptspezieskonzentrationsprofile und der Temperaturprofile wird vermutet, dass die Zugabe von WF_6 zu einer Flamme mit Methan keinen signifikanten Einfluss auf die Flammenchemie hat. Für die reine Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme A scheint es hingegen einen Einfluss zu geben. Jensen und Jones [50] postulieren einen katalytischen Zyklus zur Rekombination von H-Radikalen zu H_2 unter Beteiligung der Spezies H_2O , WO_3 , $\text{WO}_2(\text{OH})$ und $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ gemäß Abbildung 2-2. Der katalytische Eingriff der Wolframspezies in die Radikalchemie würde auch den lokalen Temperaturanstieg ab etwa 10 mm HAB in der Flamme A erklären. In Flamme C mit Methan tragen andere Flammenradikale zum Flammenfortschritt bei, die sich anscheinend nicht so sehr von den Wolframspezies beeinflussen lassen. Für eisenhaltige Spezies wurde von Staude, Hecht et al. [53, 125] ein vergleichbares Verhalten für magere Flammen mit Wasserstoff bzw. Propan als Brennstoff beobachtet. Während die Autoren für die Flamme mit Wasserstoff bei Zugabe von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ einen Anstieg der Maximaltemperatur beobachten, ändern sich die Temperaturprofile der Flamme mit Propan als Brennstoff nicht signifikant.

Rumminger, Linteris und Babushok [51, 134] haben durch Experimente mit Flammen mit Methan, Kohlenmonoxid und Wasserstoff als Brennstoffe gezeigt, dass der Einfluss von Eisenpentacarbonyl auf die Flammenchemie stark von der Konzentration der Radikale O^* und H^* abhängt. Aus 1D-Simulationen von brennerstabilisierten Flammen mittels des GRI 3.0-Mechanismus [44] in Cantera [103] folgt, dass für die Flamme A die Konzentration der H-Radikale doppelt so hoch ist wie in Flamme C. Die Konzentration der O-Radikale in Flamme A ist hingegen nur 70% des Wertes in Flamme C. Experimente zum Einfluss der Prekursoren WF_6 und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf die Flammentemperatur in den Flammen, in denen ein Teil des Wasserstoffes durch Methan ersetzt wird (A und E bis L), könnten helfen, um die Abhängigkeit der Temperaturerhöhung von der Konzentration der Radikale H^* und O^* zu untersuchen. Während sich die errechnete Konzentration der O-Radikale in diesen Flammen (A und E bis L) mit der Zugabe des Methans nur um maximal 10% reduziert, sinkt die errechnete Konzentration der H-Radikale um 60%. Sollte die Temperaturerhöhung also hauptsächlich durch die katalysierte Rekombination der H-Radikale an Metallspezies erzeugt werden, müsste dieser Effekt mit der Methankonzentration sinken.

5.2 Kaltgasmessungen von WF_6

Kaltgasmessungen des Prekursors im Massenspektrometer geben Auskunft darüber, inwiefern man den Zerfall in der Flamme mit dem TOF-MS untersuchen kann und welche Fragmente sich bereits durch die Ionisation bilden, wie bereits in den Kapiteln 3.4.1 und 4.2 diskutiert.

In Abbildung 5-3 ist oben der Vergleich des gemessenen Spektrums bei 70 eV Ionisationsenergie mit dem Spektrum aus der NIST-Datenbank dargestellt. Das charakteristische Isotopenmuster des Wolframs ist für sechs Massenbereiche zu sehen und besteht aus den Isotopen ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W , und ^{186}W mit den relativen Häufigkeiten 27%, 14%, 31% und 28%. Fluor liegt in der Natur zu nahezu 100% als ^{19}F vor. Die sechs Gruppen gehören somit zu $\text{WF}_{0,5}$ und stimmen gut mit dem Literaturspektrum überein.

Im Vergleich mit den Kaltgasmessungen an $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Abbildung 4-10) gibt es eine Reihe von Unterschieden für die beiden Prekursoren WF_6 und $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Im Falle des Wolframhexafluorids gibt es anders als beim Eisenpentacarbonyl keine Signale des ionisierten Moleküls selbst, sondern nur von seinen Fragmenten unter Abspaltung von Fluor. Das erste Fragment WF_5 zeigt dafür eine deutlich größere Stabilität als das erste Fragment des Eisenprekursors $\text{Fe}(\text{CO})_4$ und ist selbst bei 70 eV Elektronenenergie noch die häufigste Spezies im Spektrum. Das Signal der reinen Metallatome ohne Liganden macht im Falle von Wolfram etwa 5% des maximalen Signals aus, bei Eisen jedoch 50%. Die Detektion von möglichen intermediären Spezies aus dem Zerfall von WF_6 in der Flamme bis hin zu den atomaren Spezies wird somit weniger mit Hintergrundsignal aus der Fragmentation im Ionisationsprozess überlagert, als dies für Eisenpentacarbonyl der Fall ist.

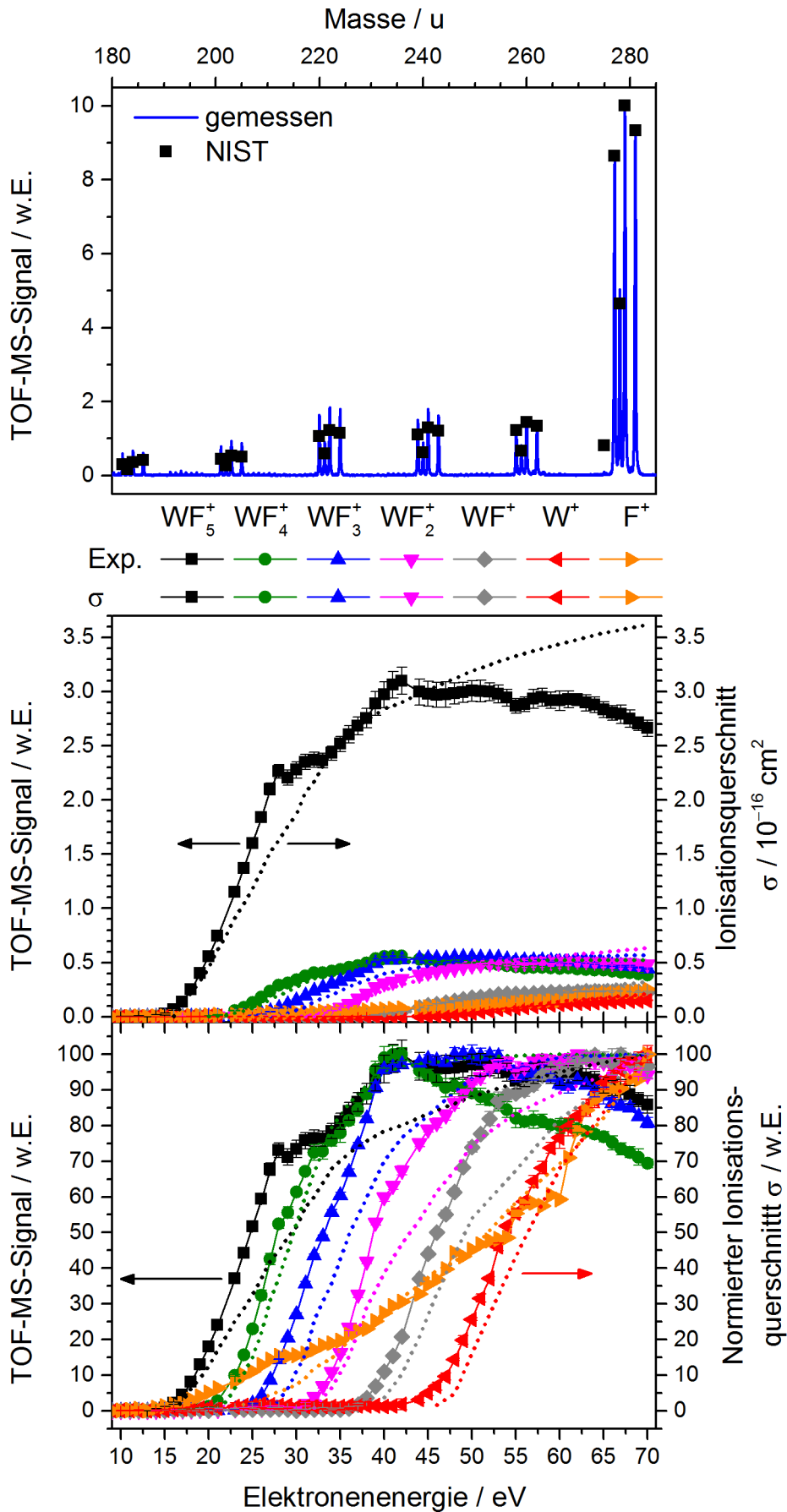


Abbildung 5-3: Oben: Kaltgasmessung von WF_6 mit 70 eV Ionisationsenergie im Vergleich mit dem Spektrum aus der NIST-Datenbank, Mitte/Unten: Energiescan von kaltem WF_6 („Exp.“, links) mit Ionisationsquerschnitten σ von Basner et al. [135] (rechts). Die untere Darstellung ist normiert.

$$S(E) \propto \varphi(E) \int \sigma(E)f(E)dE \quad 5.1$$

Wie bereits in den Kapiteln 4.2 und 4.3 für Eisenpentacarbonyl beschrieben, bilden Kaltgasmessungen des Prekursors mit Variation der Ionisationsenergie, sogenannte Energiescans, die Grundlage für spätere Brennerscans zur Messung des Prekursorzerfalls in der Flamme als Funktion der Höhe über dem Brenner. Einerseits müssen Fragmente aus der Ionisation bei der späteren Datenauswertung berücksichtigt werden, andererseits kann eine Ionisationsenergie ausgewählt werden, bei der das Signal maximal wird. Für den Verlauf des Signals eines Ions mit der Energie vereinfacht sich Gleichung 3.73 zu Gleichung 5.1. Als Unbekannte bleiben der Elektronenfluss φ , der Ionisationsquerschnitt σ und die Verteilungsfunktion der Elektronenenergie $f(E)$.

Die mittlere Darstellung in Abbildung 5-3 zeigt das Signal der Fragment-Ionen von WF_6 als Funktion der Elektronenenergie mit Symbolen und durchgezogenen Linien. Die gepunkteten Linien sind die von Basner et al. [135] ermittelten Ionisationsquerschnitte für die Elektronenstoß-Ionisation von WF_6 . WF_6 selbst liegt nicht als Ion vor sondern zerfällt offensichtlich direkt in vergleichsweise stabiles WF_5 . Die Fehlerbalken der Messwerte resultieren aus der gewichteten Anpassung der vier Wolframisotope ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W , und ^{186}W . Die Signale der Fragmente wurden dabei gemeinsam skaliert, so dass die relativen Intensitäten erhalten bleiben. Die Übereinstimmung zwischen gemessenem Signal und dem Literaturwert für den Ionisationsquerschnitt ist sehr gut. Insbesondere die relativen Intensitäten sind gut getroffen. Für alle verwendeten Energien ist das häufigste Ion WF_5^+ . Es wird ein Fluoratom bzw. eine Fluorid-Ion abgespalten. Eine Erhöhung der Ionisationsenergie auf Werte größer 22 eV führt zur Abspaltung von weiteren Fluorid-Ionen.

Zur besseren Übersicht über die Verläufe sind im unteren Teil der Abbildung 5-3 die Kurven jeweils einzeln normiert auf den Maximalwert dargestellt. Die Verschiebung des Anstiegs der gemessenen Signale gegen den Anstieg der Literaturquerschnitte um etwa 3 eV zu kleineren Energien lässt sich durch die Breite der Energieverteilungsfunktion der Elektronen erklären.

Für den Nachweis des Prekursors in der Flamme ergeben sich für die Ionisation zwei Energiebereiche, die vielversprechend sind. Für Energien bis 20 eV liegt als Fragment aus der Ionisation nur WF_5^+ vor, sollte also WF_4^+ in der Flamme nachweisbar sein, so stammt dieses nicht aus der Ionisation von WF_6 . Ionisationsenergien zwischen 40 eV und 44 eV liefern zudem ein sehr gutes Signal des WF_5^+ , ohne dass bereits Wolframatom durch Ionisation entstehen, eine Energie von 42 eV wurde daher für die Messung der Spezies mit einem Wolframatom in der Flamme verwendet (Abbildung 5-20). Ein Nachweis von Wolframatom bei diesen Energien würde also analog auf andere Spezies als WF_6 schließen lassen. Zusätzlich wird noch die Ionisation mit 70 eV durchgeführt (z.B. in der Messung in Abbildung 5-4), da dies die Standardenergie der NIST-Datenbank ist.

5.3 Wolframhaltige Moleküle in der Flamme

Auch bei brennender Flamme lassen sich Spezies mit einem Wolframatom gut anhand des Isotopenmusters von Wolfram (vergleiche Isotopenmuster für WF_{0-5} in Abbildung 5-3) identifizieren. In Abbildung 5-4 ist oben ein repräsentatives Spektrum mit der Zuordnung der Signale zu den Spezies WO_2 , WO_3 , $WO_2(OH)$ und $WO_2(OH)_2$ gezeigt. Es handelt sich um eine Messung der Flamme A aus Tabelle 7-1 mit 300 ppm WF_6 bei einer Höhe von 20 mm und 70 eV Ionisationsenergie. Die Zuordnung der verschiedenen Signale ist in der Regel einfach. Sie ist für WO_3 und $WO_2(OH)$ durch überlappende Signale für die Massen 231 u und 232 u erschwert, lässt sich aber anhand der Massen 230 u, 234 u für WO_3 bzw. 233 u und 235 u für $WO_2(OH)$ eindeutig durchführen. Die farbig eingezeichneten Näherungen basieren auf der gewichteten Anpassung anhand der Isotopenverteilung. Für die gezeigten Bedingungen sind die Hauptsignale bei WO_2 , $WO_2(OH)$ und $WO_2(OH)_2$. Da sowohl die Ionisationsquerschnitte, als auch die Fragmentationsmuster der $WO_x(OH)_y$ unbekannt sind, sind diese Anpassungen nur als qualitative Information

zu verstehen. Dennoch handelt es sich hierbei um einen eindeutigen Nachweis der Bildung von Wolframoxohydroxiden als Intermediate der Flammensynthese von Wolframoxid.

Unten in Abbildung 5-4 ist ein Energiescan der verschiedenen $WO_x(OH)_y$ -Spezies für feste Flammenbedingungen von 100 mm HAB und 500 ppm WF_6 in Flamme A dargestellt. Die Spezies WO_2 und $WO_2(OH)_2$ sind gemäß des gewichteten Mittelwertes und der Standardabweichung aus dem Isotopenverhältnis gezeigt. Aufgrund der Überlappungen für einige Massen sind WO_3 und $WO_2(OH)$ nur anhand eines bzw. zweier Isotope repräsentiert. Dass die Spezies $WO_2(OH)_{1,2}$ schon bei niedrigen Energien von 20 eV vorhanden sind, ließe sich damit erklären, dass es sich bei diesen Molekülen um in der Gasphase vorliegende Spezies handelt, während WO_2 und WO_3 erst durch Fragmentierung gebildet werden. Diese Hypothese wird durch Experimente von Ackermann et al. [136] gestützt, in denen ebenfalls durch Variation der Elektronenstoß-Ionisationsenergie WO_2 und WO_3 als Fragmente identifiziert wurden. Im Unterschied zu den Energiescans des Prekursors (Abbildung 5-3 Mitte und unten) kann man hier allerdings schwer zwischen Fragmenten aus der Flamme und Fragmenten aus der Ionisation unterscheiden.

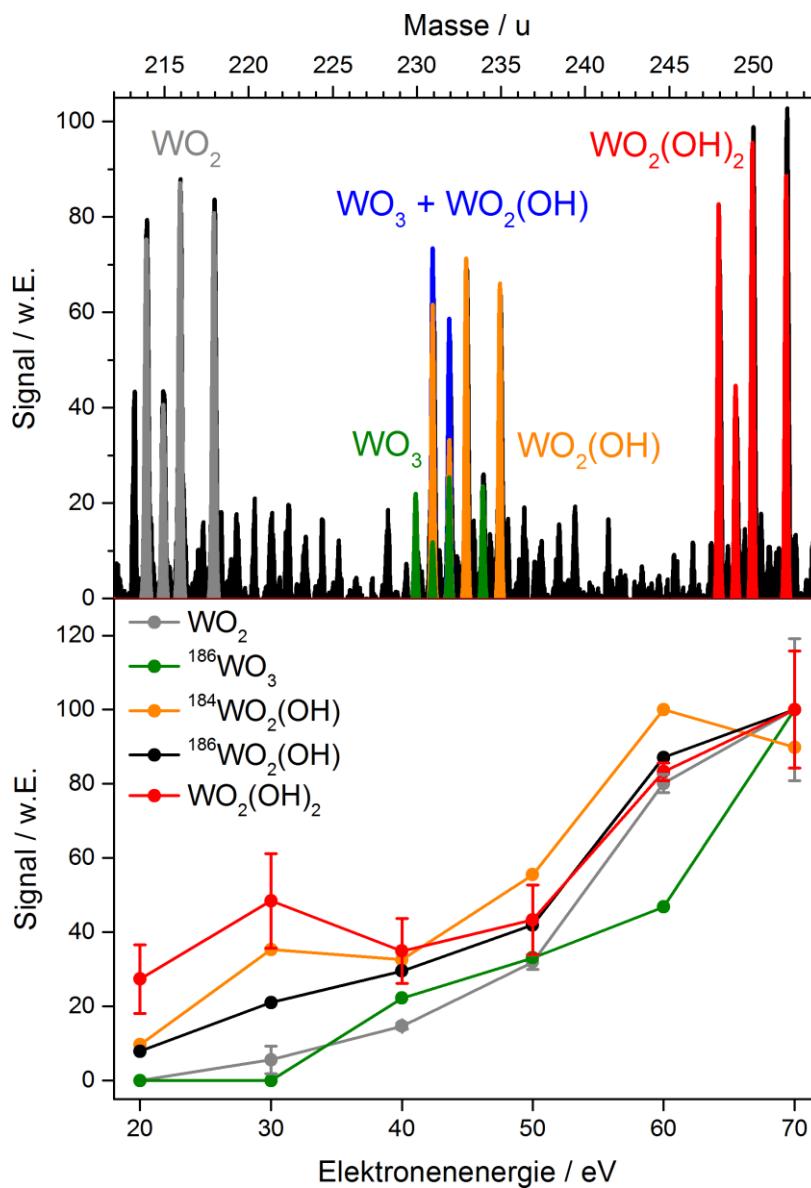


Abbildung 5-4: $WO_x(OH)_y$ -Spezies in Flamme A (Oben: 300 ppm WF_6 , 20 mm HAB, 70 eV; Unten: 500 ppm WF_6 , 100 mm HAB). Oben: Massenspektrum mit Zuordnung der $WO_x(OH)_y$. Relative Intensitäten: $WO_2:WO_3:WO_2(OH):WO_2(OH)_2 = 2.4:1:2.8:3.6$. Unten: Energiescans für $WO_x(OH)_y$ -Spezies.

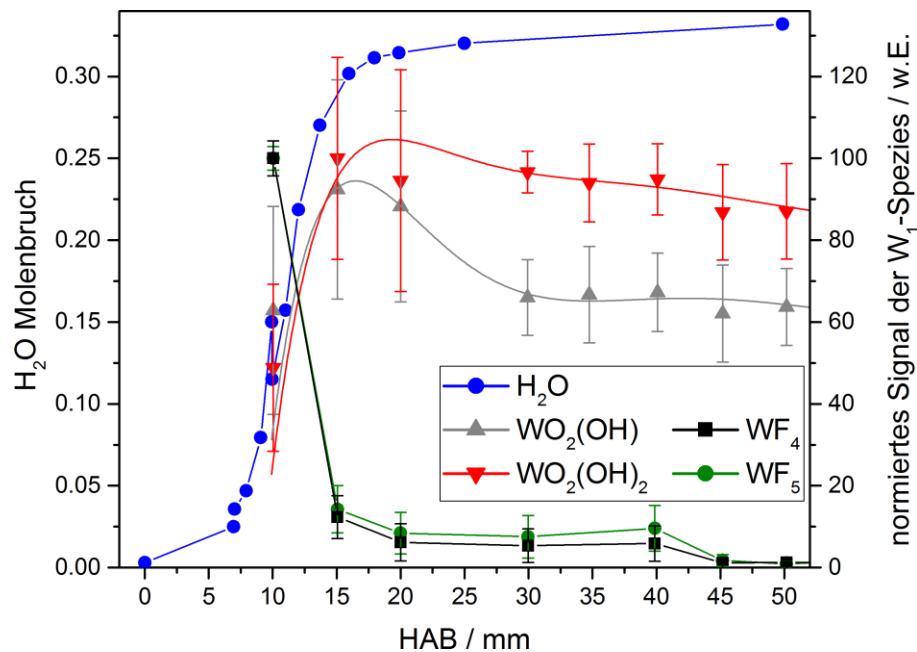
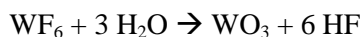


Abbildung 5-5: Normierte Signale für W_1 -Spezies (42 eV Elektronenenergie) im Vergleich mit dem Molenbruch von H_2O aus Abbildung 5-1 oben für Flamme A mit 300 ppm WF_6

Ein Brennerscan in Flamme A unter Zugabe von 300 ppm WF_6 mit 42 eV Elektronenenergie ist in Abbildung 5-5 gezeigt. In dieser Messung waren für Spezies mit einem Wolframatom nur Signale von $WO_2(OH)$ und $WO_2(OH)_2$ und den Elektronenstoß-Ionisationsfragmenten des Prekursors WF_6 zu beobachten. Die eingezeichneten Fehlerbalken ergeben sich aus dem gewichteten Mittelwert der Isotope. Im Vergleich zu den Konzentrationsprofilen von $WO_2(OH)_{1,2}$ und $WF_{4,5}$ ist der Molenbruch von Wasser dargestellt, der bereits in Abbildung 5-1 oben gezeigt wurde. Der Vergleich von Wasser und Wolframspezies lässt vermuten, dass Wolframhexafluorid in der Flamme in Anwesenheit von Wasser hydrolysiert wird und sich eher nicht thermisch zersetzt. Die von Gupta et al. [37] vorgeschlagene Beschreibung des Zerfalls von WF_6 in einer Flamme anhand der Einschrittreaktion 5.2 könnte somit für die Beschreibung der Kinetik des Prekursorzerfalls ausreichen. Das entstehende WO_3 würde dann mit einem weiteren Wassermolekül zu dem gemessenen $WO_2(OH)_2$ reagieren, wie im katalytischen Rekombinationszyklus (Abbildung 2-2) vorhergesagt wurde.



5.2

Um den Einfluss von Wasser auf den Zerfall von Wolframhexafluorid zu untersuchen, können Flammen mit CO als Brennstoff verwendet werden, bei denen der Wassergehalt durch gezielte Variation der Wasserstoffzugabe variiert werden kann, wie sie von Rumminger et al. [134] für die Identifikation von Wechselwirkungen von $Fe(CO)_5$ mit Flammenradikalen untersucht wurden.

5.4 Intermediäre Cluster bei der Synthese von WO_3

Für die TOF-MS-Messungen bei der Synthese von Wolframoxid lassen sich im Unterschied zu den entsprechenden Untersuchungen für Eisenoxid neben den eben diskutierten Messungen auch Signale bei langen Flugzeiten beobachten, deren Intensität sich mit der Höhe über dem Brenner verändert. In Abbildung 5-6 sind beispielhaft Messungen für Flamme A mit 300 ppm WF_6 bei 110 und 125 mm HAB gezeigt. Mit steigender Höhe über dem Brenner nimmt die Intensität der Signale bei langen Flugzeiten weiter zu, was sich mit einem Wachstum größerer Spezies aus kleineren erklären lässt.

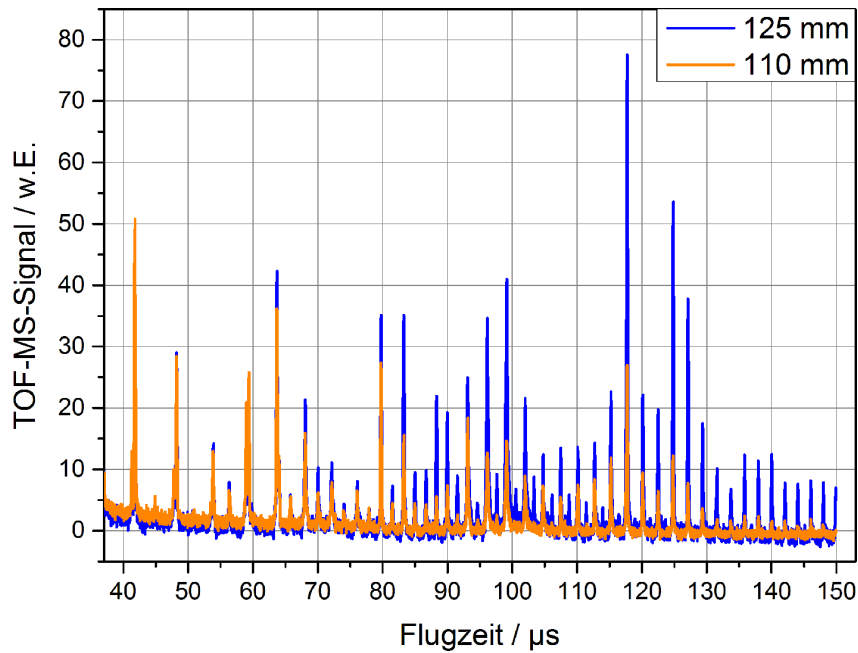


Abbildung 5-6: TOF-MS-Messung bei langen Flugzeiten (Flamme A, 300 ppm WF_6 , 70 eV EI).

Diese Signale wurden genauer untersucht. Eine Massenkalisierung für die hohen Massen ist problematisch, weil dafür ein geeigneter Standard fehlt. Kommerziell erhältlich ist unter der Bezeichnung Ultramark 1621, eine Mischung verschiedener fluorierte Polyphosphazene ($\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{P}_e\text{F}_f$), die unter Elektronenstoß-Ionisation Signale über einen breiten Massenbereich mit einem Maximum bei 970 u ($\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_{26}$) und einer höchsten detektierbaren Masse von 1922 u ($\text{C}_{38}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_{64}$) [137, 138] zeigen. Verwendet wird Ultramark 1621 vor allem als Massenstandard in der Untersuchung von Nucleinsäuren, Phospholipiden und Oligosacchariden in der Biochemie. Die in Abbildung 5-6 gezeigte Flugzeit von 150 μs entspricht jedoch einer 4,5-fach höheren Masse von etwa 9000 u. Da also auch Ultramark 1621 nicht bis in den gewünschten Massenbereich hin als Standard ausreicht und auf Grund eines geringen Dampfdruckes in unserem Vormischkessel schwer zu verarbeiten ist, wurde nur eine Erweiterung des kalibrierten Massenbereichs durch Versuche mit Perfluortributylamin ($\text{C}_{12}\text{F}_{27}\text{N}$, PFTBA) durchgeführt, das einen ausreichenden Dampfdruck besitzt.

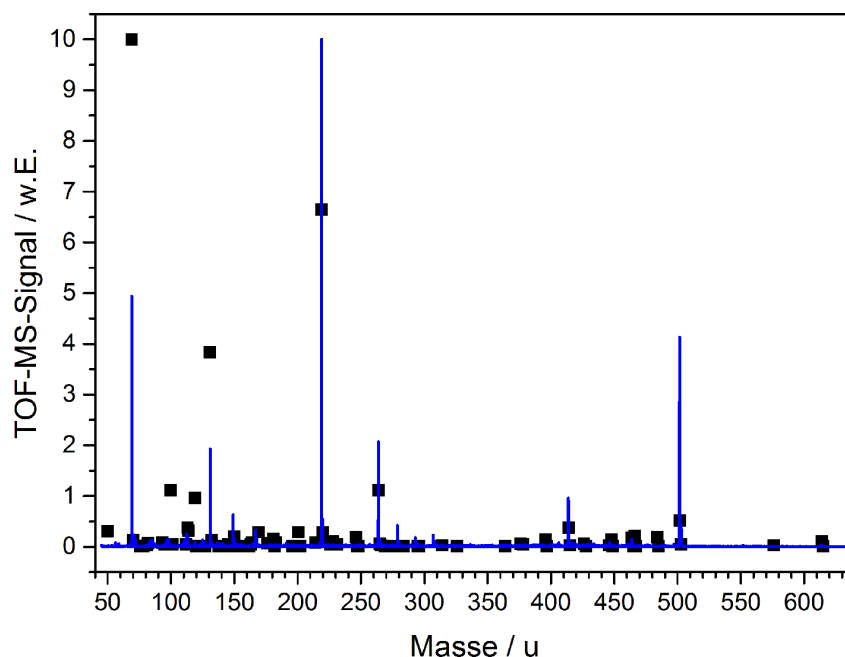


Abbildung 5-7: Kaltgasmessung an Perfluortributylamin (PFTBA, $\text{C}_{12}\text{F}_{27}\text{N}$) bei 20 eV EI im Vergleich zu NIST-Daten.

In Abbildung 5-7 sind neben dem gemessenen Signal, das mit den Massenkalkulationsfaktoren aus der Kaltgasmessung von WF_6 aus Abbildung 5-3 auf die Masse umgerechnet wurde, noch die Werte aus der NIST-Datenbank aufgetragen. Im NIST-Spektrum sind die kleinen Massen deutlich intensiver als in den Messungen. Dies liegt daran, dass die NIST-Spektren zumeist bei 70 eV aufgenommen werden, die Messung hier dagegen bei 20 eV durchgeführt wurde. Die Positionen der intensiven Signale sind sehr genau getroffen. Die höchste eindeutig identifizierbare Masse liegt bei 502 u. Anhand dieser Massenkalkulation bis zur Masse von 502 u wurde dann das Signal bei 41,78 μs in Abbildung 5-6 $(\text{WO}_3)_3$ zugeordnet. Anschließend wurden sukzessive Wertepaare von Masse und Flugzeit von $(\text{WO}_3)_n$ -Spezies zur Massenkalkulation hinzugefügt (48,23 μs zu $(\text{WO}_3)_4$ usw.).

Die Massenkalkulation ist in Abbildung 5-8 gezeigt. Gemäß der Gleichung 3.71 ist die Flugzeit t gegen die Wurzel der Masse m aufgetragen, so dass aus Achsenabschnitt und Steigung der angepassten Geradengleichung die Koeffizienten β und α gewonnen werden können.

$$t = \frac{L}{v} = \frac{L}{\sqrt{\frac{2E_{\text{kin}}}{m}}} + t_0 = \alpha\sqrt{m} + \beta \quad 3.71$$

Die Qualität der Anpassung ist sehr gut und passt hinsichtlich der errechneten Parameter α und β zu den Werten, die für die Massenkalkulation bis 502 u aus der Messung an PFTBA (Abbildung 5-7) gewonnen werden konnten.

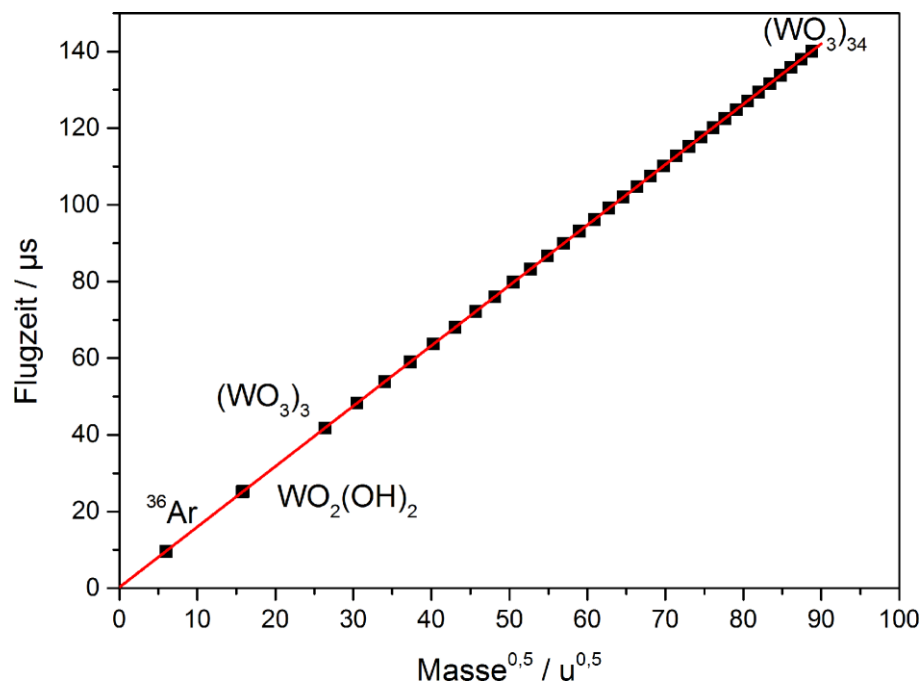


Abbildung 5-8: Massenkalkulation zur TOF-MS-Messung bei langen Flugzeiten aus Abbildung 5-6

Abbildung 5-9 zeigt die gleiche Messung, die auch in Abbildung 5-6 gezeigt ist. Im Unterschied zu Abbildung 5-6 wurde die Skalierung der x -Achse gemäß Gleichung 3.71 zunächst auf die Masse (in u) umgerechnet und dann auf die mittlere Masse eines WO_3 von 231,85 u normiert. Man erkennt sehr schön, dass Signale für alle Vielfachen von WO_3 bis zu $n = 38$ (8810 u) zu beobachten sind. Die Intensitäten von benachbarten Signalen unterscheiden sich mitunter deutlich, was sich mit unterschiedlichen Stabilitäten der Cluster erklären ließe. Auch aus Laserverdampfung und besonders Flüssigphasenexperimenten ist bekannt, dass Wolframoxid zur Bildung stabiler Polyanionen und Heteropolyanionen mit verschiedener Wolframoxidstrukturgröße neigt [139]. Diese großen Polyanionen beinhalten typischerweise Fragmente mit einigen WO_3 -Einheiten als Strukturelement [140]. Mittels Dichtefunktionaltheorie konnten Sai et al. [141] zeigen, dass unter den kleinen Clustern das Trimer $(\text{WO}_3)_3$ eine außerordentliche Stabilität aufweist. Wolframoxid-Cluster wurden von Johnson et al. [142] und Sun et al. [143] durch Laserablation

bzw. Bogenentladung von reinem Wolfram in einer Sauerstoffatmosphäre hergestellt und untersucht. Beide Gruppen konnten ebenfalls Cluster von $(\text{WO}_3)_n$ in der Gasphase nachweisen, allerdings nur für kleine n . Maleknia et al. [144] berichten bei Experimenten zur kollisionsinduzierten Dissoziation von vergleichbaren $(\text{MoO}_3)_n$ -Clustern in der Gasphase von höherer Stabilität der Cluster $(\text{MoO}_3)_3$ und $(\text{MoO}_3)_7$ im Vergleich zu $(\text{MoO}_3)_5$.

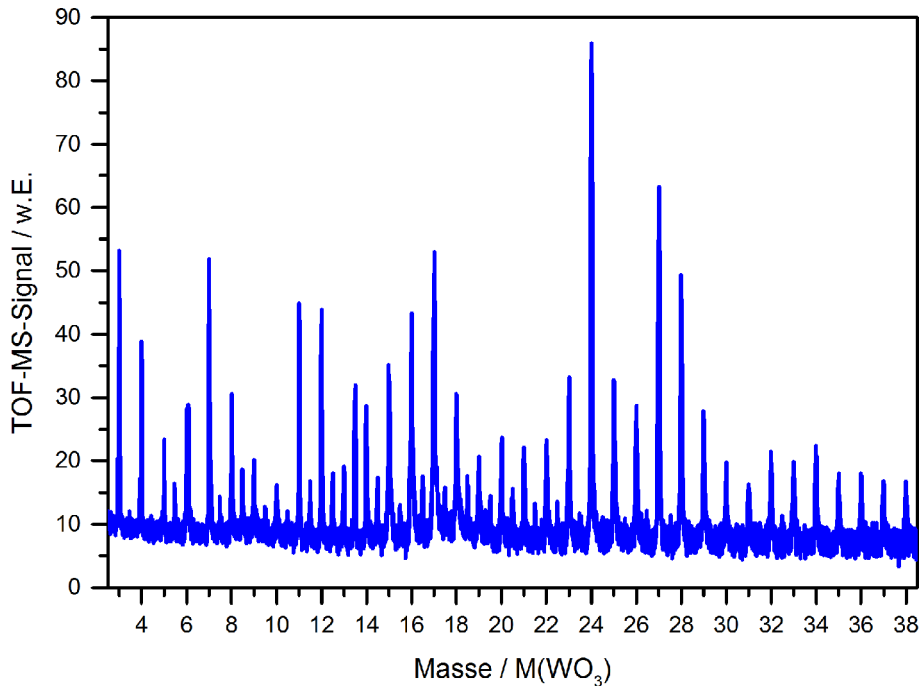


Abbildung 5-9: TOF-MS-Messung bei langen Flugzeiten (Flamme A, 300 ppm WF_6 , 125 mm, 70 eV) aus Abbildung 5-6. Die x -Achse ist auf die mittlere Masse eines WO_3 skaliert (231,85 u).

Ob es sich bei den beobachteten übermäßigen Häufigkeiten eines Cluster gegenüber seinen benachbarten Clustern um Stabilität in der Flamme, Stabilität als Fragment der Elektronenstoß-Ionisation oder abweichende Ionisationswahrscheinlichkeiten handelt, müsste weiter untersucht werden. Einerseits könnten hierfür weitere Messungen bei verschiedenen sehr scharf definierten Ionisationsenergien angewendet werden, wofür Messungen mit Photoionisation besser geeignet wären (vgl. Kapitel 4.3) als Elektronenstoß-Ionisation. Andererseits wäre es möglich, auf Ionisation der Cluster im TOF-MS zu verzichten (vgl. Kapitel 4.7) und nur Cluster zu detektieren, die bereits in der Flamme über Chemiionisation geladen wurden, auf diese Weise fällt die Fragmentation als Fehlerfaktor weg. Ergebnisse zur Messung von Clustern ohne weitere Ionisation sind in Abbildung 5-14 gezeigt.

Die Isotopenverteilung von Wolfram, wie sie für Spezies mit einem Wolframatom in Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4 durch je vier Signale gut zu beobachten ist, wirkt sich durch Kombinatorikeffekte auch auf das Massenspektrum von Clustern aus. In Abbildung 5-10 sind gemessene und gerechnete Signale für die Cluster $(\text{WO}_3)_3$ und $(\text{WO}_3)_{27}$ dargestellt. Für $(\text{WO}_3)_3$ sind die nun zwölf charakteristischen Signale für ein Cluster in der Messung noch zu erkennen, für $(\text{WO}_3)_{27}$ hingegen zeigt sogar das gerechnete Signal bei einer Massenauflösung von 2000 (wie sie unser TOF-MS bei dieser hohen Massenzahl bestenfalls liefern kann) keine einzelnen Maxima mehr.

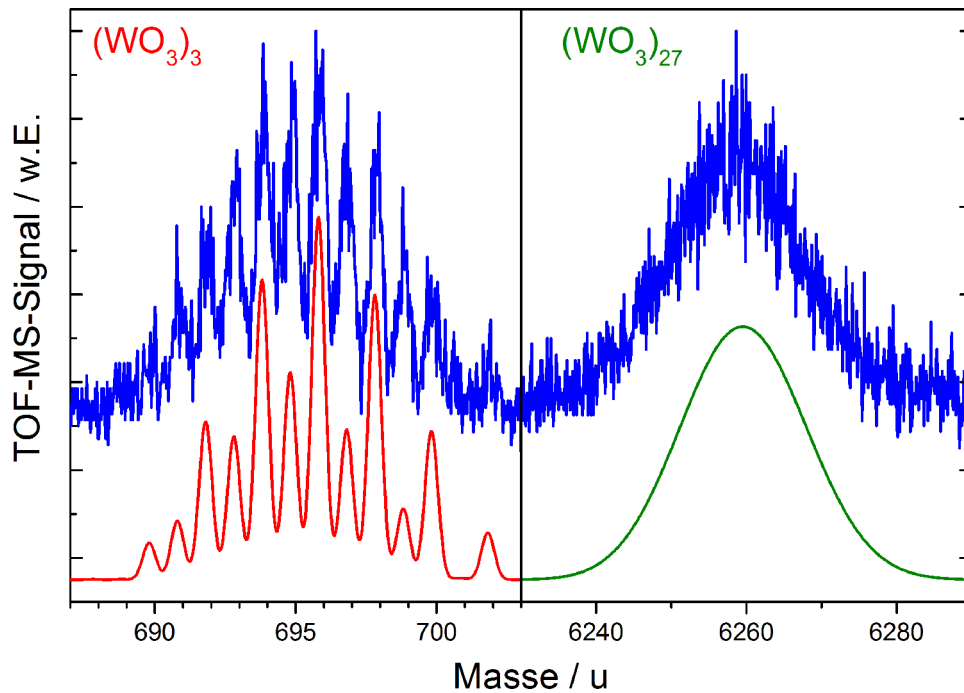


Abbildung 5-10: Peakverbreiterung aufgrund des Isotopenmusters bei Massenauflösung 2000.

Neben den Signalen bei ganzzahligen n zeigt Abbildung 5-9 zusätzlich Werte mit halbem n (z.B. $n = 13,5$). Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um doppeltgeladene größere Cluster. In Abbildung 5-11 ist zur Klärung, inwieweit dies tatsächlich ein Effekt sein kann, das Messsignal aus Abbildung 5-9 gezeigt (blau) und mit einem Signal überlagert (rot), das sich unter der Annahme von Doppelladungen aller Cluster ergeben würde — konkret wurden hierfür alle Massen halbiert. Die Intensität wurde dann so angepasst, dass der Peak bei $n = 13,5$ genau getroffen wurde. Es ist zu erkennen, dass dann auch alle anderen halbzahligen Signale überdeckt werden. Darüber hinaus lässt sich aber auch das Signal bei $n = 12$ vollständig durch doppeltgeladene $((\text{WO}_3)_{24})^{2+}$ beschreiben.

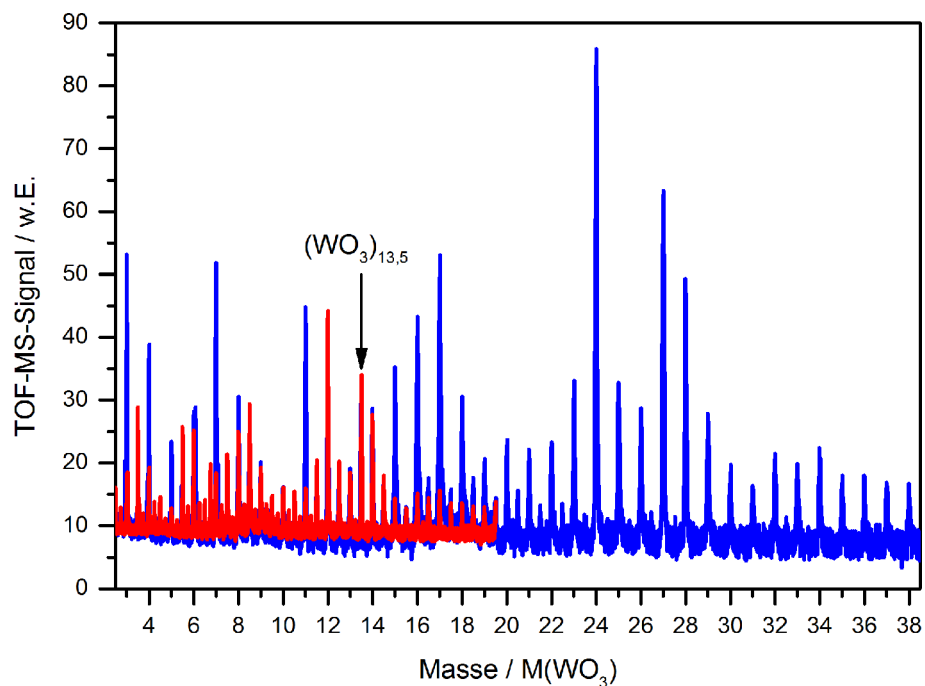


Abbildung 5-11: Messung aus Abbildung 5-9 (blau) im Vergleich mit der Kurve bei Doppelladung (rot)

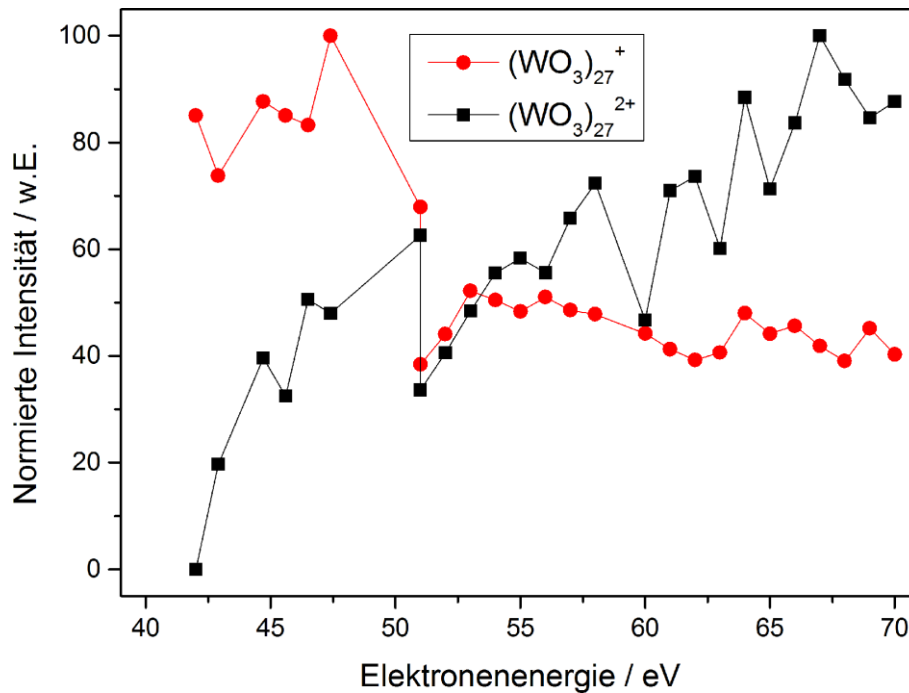


Abbildung 5-12: Energiescan von einfach und doppelt geladenen $(\text{WO}_3)_{27}$ Clustern (Flamme A, 100 mm, 100 ppm WF_6)

Der Energiescan für einfach und doppelt geladene $(\text{WO}_3)_{27}$ -Cluster ist in Abbildung 5-12 normiert gezeigt und dient der Analyse, ab welchen Ionisationsenergien es zur Entstehung doppelt geladener Cluster kommt. Doppelt geladene Cluster treten für hohe Elektronenenergien auf, lassen sich jedoch selbst für den prominentesten doppelt geladenen Cluster auf einem halbzahligen n $(\text{WO}_3)_{27}^{2+}$ (vgl. Abbildung 5-9) für eine Energie von 42 eV nicht mehr nachweisen. Kollisions-induzierte-Dissoziationsexperimente von Maleknia et al. [144] zeigen, dass für Energien unterhalb von 60 eV kein Zerfall solcher kleiner $(\text{WO}_3)_n$ -Cluster beobachtet werden kann. Messungen mit 42 eV Elektronenenergie sollten also sowohl durch Reduzierung von Doppelladungen, als auch von Fragmenten, gut geeignet sein, um die Cluster in der Gasphase zu charakterisieren. Geringere Elektronenenergien führen zu einem Abfall des Ionisationsquerschnittes (vgl. Abbildung 5-3 Mitte/unten und Abbildung 5-4 unten) und somit zu geringerem Signal, daher wird 42 eV für weitere Messungen als Standard-Ionisationsenergie verwendet. Eine deutliche Verbesserung der Aussagekraft der TOF-MS-Messungen ließe sich durch Photoionisation mit VUV-Photonen mit etwa 10 eV erreichen, die in Zukunft anhand einer gepulsten VUV-Lampe realisiert werden und das Auftreten von Fragmenten reduzieren sollen.

In dieser Arbeit wird im Folgenden das Auftreten erster Cluster und größerer Nanopartikel mit der Höhe über dem Brenner in Zusammenhang gebracht. Dazu sind Höhenprofile einiger ausgesuchter Cluster in Abbildung 5-13 normiert dargestellt, die Cluster wurden dabei als Repräsentanten bestimmter Clustergrößen ausgewählt. Da festgestellt wurde, dass sich das Intensitätsverhältnis der Signale zu ihren unmittelbaren Nachbarn auch bei verschiedenen Bedingungen in der Flamme nur geringfügig ändert (vgl. Abbildung 5-6), wurden die Peaks als Repräsentanten ausgesucht, die ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis liefern. Der Verlauf der Signale lässt sich dabei grob in drei Gruppen einteilen. Die kleinen Cluster $(\text{WO}_3)_3$, $(\text{WO}_3)_4$ und $(\text{WO}_3)_7$ erscheinen bereits ab einer Höhe von etwa 75 mm HAB. Die Gruppe der mittleren Cluster mit $n = 11, 15, 17$ tritt erst ab etwa 85 mm HAB auf, größere Cluster sind zu noch weiteren Höhen verschoben. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die größeren Cluster auf Kosten kleinerer Cluster wachsen, wobei jedoch das mögliche Auftreten „magischer“ Clusterzahlen, das in Abbildung 5-9 angedeutet ist und einer außerordentlichen Stabilität spezifischer Clustergrößen entsprechen würde, nicht vernachlässigt werden sollte, da die energetischen Unterschiede zweier benachbarter Cluster für das Wachstum wichtig sein könnten und durch eventuelle Zerfallsreaktionen instabilerer Cluster zu stabileren Clustern in einen zukünftigen Reaktionsmechanismus einfließen müssten.

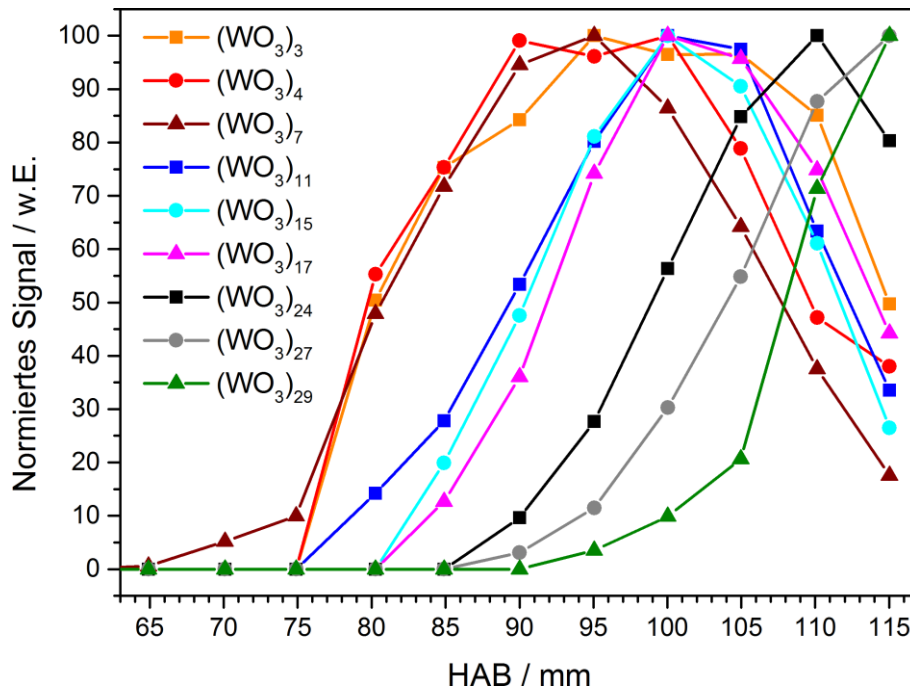


Abbildung 5-13: Höhenprofil der normierten Signalintensitäten ausgewählter Cluster (Flamme A, 42 eV EI, 300 ppm WF_6)

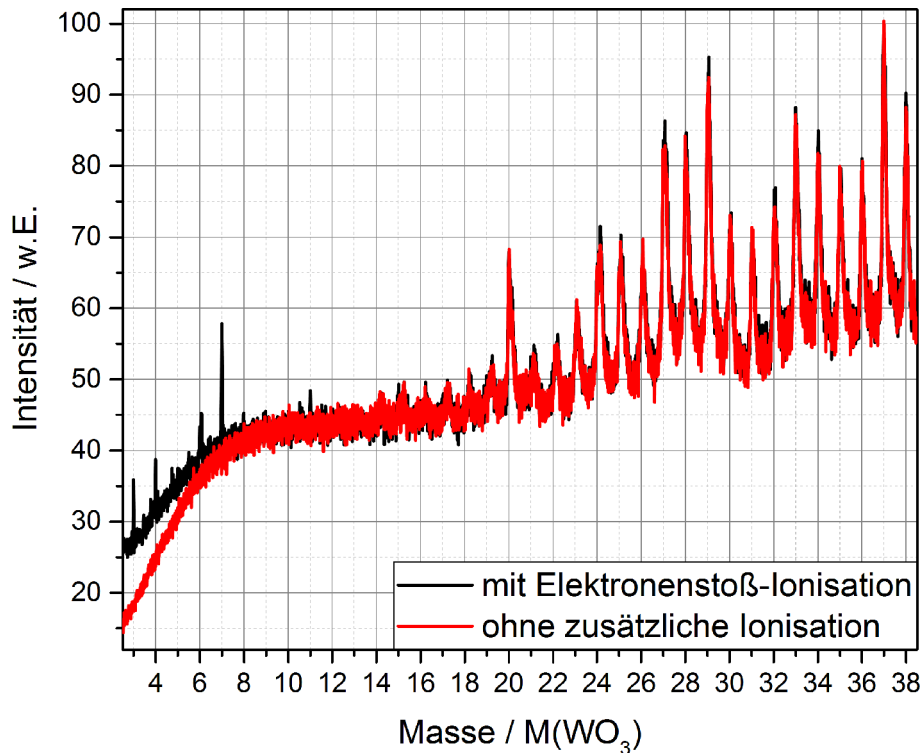


Abbildung 5-14: TOF-MS-Messung in Flamme E mit 300 ppm WF_6 für 95 mm HAB mit Elektronenstoß-Ionisation (42 eV, schwarz) bzw. ohne zusätzliche Ionisation (rot)

Alle bisher gezeigten TOF-MS-Ergebnisse wurden an einer reinen Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme gemessen. Im Unterschied dazu kommt es bei Zugabe von Methan bereits in der Flamme zur Bildung geladener Cluster, was durch TOF-MS-Messungen nachgewiesen werden konnte. In Abbildung 5-14 sind TOF-MS-Spektren bei 95 mm Höhe über dem Brenner für die Zugabe von 300 ppm WF_6 zu Flamme E gezeigt. Die schwarze Kurve entspricht dabei der Messung mit Elektronenstoß-Ionisation bei 42 eV Elektronenenergie. Die rote Kurve ist das Signal ohne zusätzliche Ionisation. Für Cluster mit 14 und mehr WO_3 -Einheiten ist keine zusätzliche Ionisation durch Elektronenstoß zu beobachten. Lediglich kleine

Cluster mit 3, 4, 6 bzw. 7 WO_3 -Einheiten treten nur in der Messung mit Elektronenstoß auf. Auch für die Messung ohne zusätzliche Ionisation gibt es wie bereits in Abbildung 5-9 gezeigt Clustergrößen, die im Vergleich mit ihren Nachbarn bevorzugt auftreten. Für die in Abbildung 5-14 gezeigte Messung sind hier besonders die Cluster mit $(\text{WO}_3)_{20}$, $(\text{WO}_3)_{29}$, $(\text{WO}_3)_{33}$ und $(\text{WO}_3)_{37}$ zu nennen. Nennenswert ist noch der starke Untergrund, der sowohl für die Messungen mit als auch für die Messungen ohne Ionisation zu hohen Massen ansteigt und der für reine Wasserstoff-Flammen nicht beobachtet werden konnte. Dieses Untergrundsignal scheint mit noch größeren Clustern zu korrelieren, da es für Messungen bei größeren Höhen als 105 mm HAB weiter ansteigt, obwohl dort keine Signale für einzelne Cluster im TOF-MS mehr gemessen werden können. Beachtlich ist die fast identische Intensitätsverteilung der Signale mit und ohne Elektronenstoß-Ionisation. Dies deutet darauf hin, dass unter diesen Bedingungen die Elektronenstoß-Ionisation die Massenverteilung nicht aufgrund Clustergrößen-abhängiger Ionisations- oder Fragmentierungswahrscheinlichkeiten zu Verzerrungen der beobachteten Massenverhältnisse führt.

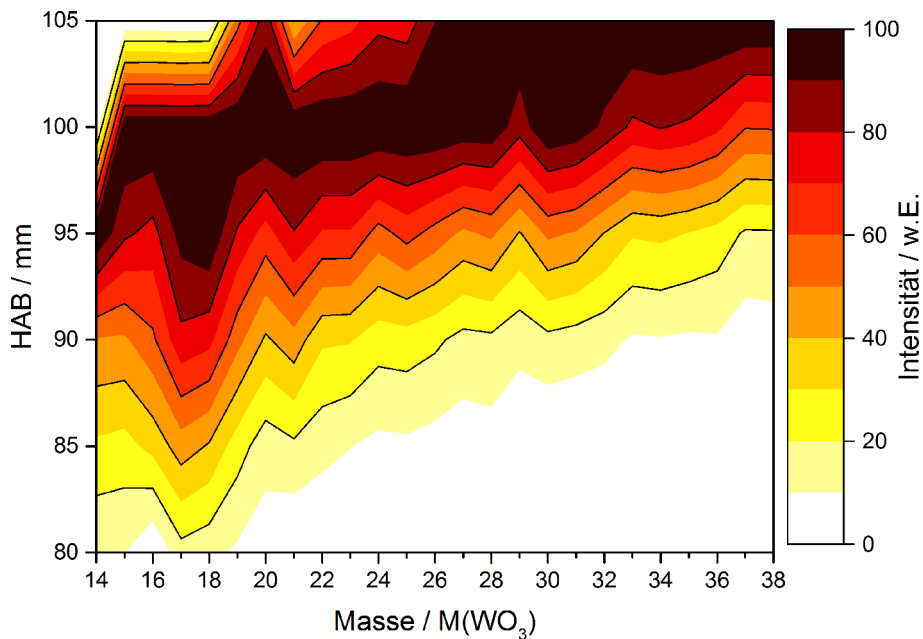


Abbildung 5-15: Relative WO_3 -Clusterhäufigkeit in Abhängigkeit der Höhe über dem Brenner ohne zusätzliche Ionisation (Flamme E, 300 ppm WF_6).

Für die in Abbildung 5-15 gezeigte Heatmap wurde für die Signalintensität der Cluster von 14 bis 38 WO_3 -Einheiten jeweils normiert auf das maximale Auftreten des spezifischen Clusters gegen die Höhe über dem Brenner farbig dargestellt. Aus dieser Auftragung wird der Trend gut sichtbar, dass größere Cluster ihr jeweiliges Maximum für höhere HAB erreichen als kleine Cluster.

5.5 Unterstöchiometrische Wolframoxid-Cluster

Der Einfluss der Stöchiometrie der Niederdruckflamme auf die entstehenden Wolframoxid-Nanopartikel wurde bereits von Hülser et al. und Gupta et al. [37, 145] gezeigt. Beide Arbeiten berichten davon, dass für die Synthese von stöchiometrischem weißem WO_3 sehr magere Flammen ($\phi < 0,4$) nötig sind, fettere Flammen führen zur Bildung von unterstöchiometrischem WO_{3-x} .

Der Einfluss der Flammenstöchiometrie auf die Bildung von Wolframoxid wurde im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht. Im oberen Teil von Abbildung 5-16 sind die Farben der hergestellten Partikel für drei Äquivalenzverhältnisse der H_2/O_2 -Flamme ($\phi = [0,375; 0,500; 1,070]$) gezeigt. Das Pulver aus Flamme C in Tabelle 7-1 ($\phi = 0,375$) ist weißlich bis gelblich (links). Mit steigendem Äquivalenzverhältnis entsteht dann ein bläuliches Pulver, wobei die Partikel aus Flamme D ($\phi = 1,070$) tief blau sind (rechts). Leicht gelbliches beziehungsweise grünliches Pulver lässt sich stöchiometrischem WO_3 zuordnen [136].

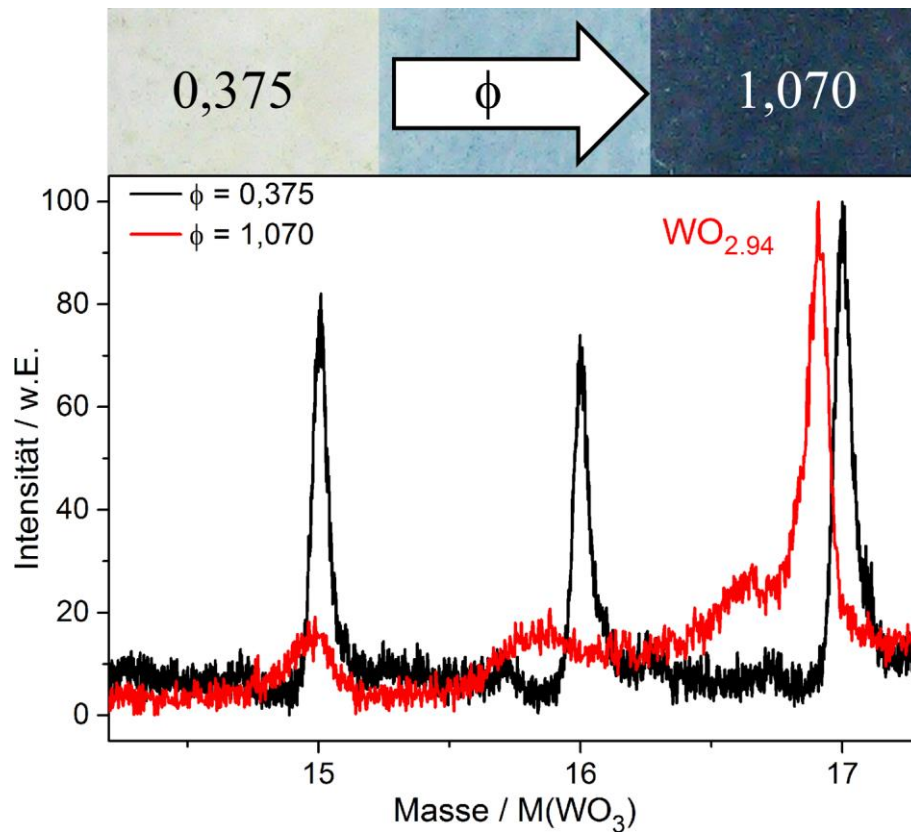


Abbildung 5-16: Oben: Farben verschiedener WO_x -Partikel in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses ϕ während der Flammensynthese. Unten: TOF-MS-Messung der Cluster für eine magere und eine fette Flamme.

Im unteren Teil von Abbildung 5-16 ist der Vergleich zwischen einer TOF-MS-Messung der beiden Flammen C ($\phi = 0,375$) und D ($\phi = 1,070$) gezeigt, wobei die x -Achse erneut auf die mittlere Masse eines WO_3 normiert ist. Für die Flamme mit $\phi = 0,375$ liegen die Signale genau auf den Massen der Cluster $(\text{WO}_3)_{15}$, $(\text{WO}_3)_{16}$ und $(\text{WO}_3)_{17}$ (schwarze Kurve). In der fetten Flamme ($\phi = 1,070$; rote Kurve) sind die Signale zu kleineren Massen verschoben. Für den nominellen $(\text{WO}_3)_{17}$ -Cluster beträgt die Verschiebung $\Delta m \approx 16$ u. Rechnerisch fehlt diesem Cluster somit ein Sauerstoffatom im Vergleich zum Signal der mageren Flamme. Der Cluster entspräche dann $\text{W}_{17}\text{O}_{50}$ beziehungsweise der Summenformel $\text{WO}_{2.94}$. Die anderen Signale für noch weiter unterstöchiometrische Cluster weisen ein zu schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis auf. Das Auftreten unterstöchiometrischer Cluster in der Gasphase über festem WO_{3-x} wurde von Ackermann et al. [136] ebenfalls mittels eines TOF-MS nachgewiesen beziehungsweise aus der Verdampfungscharakteristik abgeleitet.

5.5.1 Thermische Analyseverfahren

Eine Möglichkeit, die Stöchiometrie der hergestellten Partikel zu ermitteln, ist das Verfahren der simultanen thermischen Analyse (STA). STA ist eine Kombination aus Thermogravimetrie (TG) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) [146, 147]. In der TG wird die Veränderung der Masse einer Probe beim Aufheizen aufgenommen. Bei der DSC wird der Unterschied, der von der Probe aufgenommenen beziehungsweise abgegebenen Wärmemenge im Vergleich zu einer Referenz, gemessen, wodurch exotherme und endotherme Prozesse wie beispielsweise Phasenumwandlungen aufgedeckt werden. Für die hier gezeigten Messungen wurde das STA 449 der Firma Netzsch verwendet. Um den thermischen Kontakt zwischen Probe und Halter zu verbessern, wurden die Partikel zu einem Pellet verpresst.

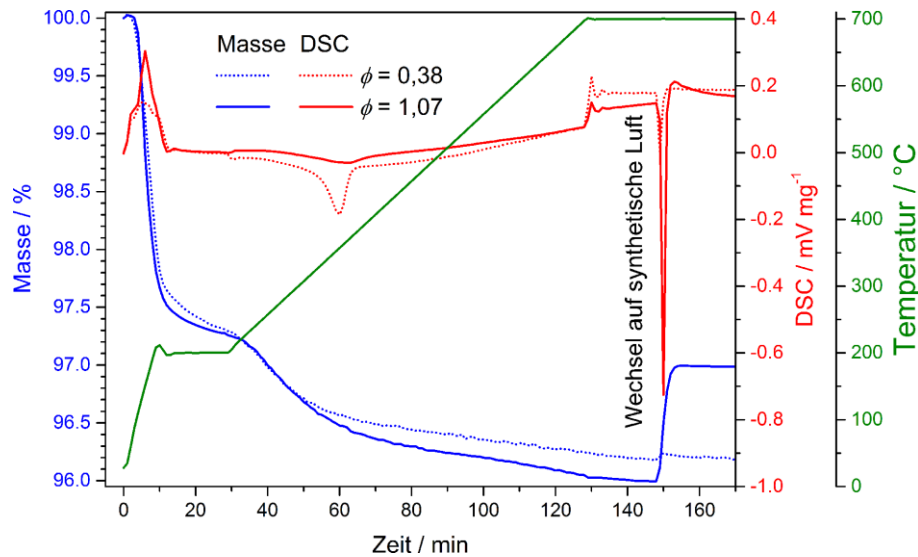


Abbildung 5-17: STA-Messung an WO_x -Partikeln aus einer mageren (Flamme C) bzw. einer fetten Flamme (Flamme D).

In Abbildung 5-17 zeigt die grüne Kurve das für die Messungen der Partikel aus der mageren und der fetten Flamme verwendete Temperaturprofil, das in der Arbeit von Soutanidis et al. [148] ebenfalls als Temperaturprofil für STA-Messungen an Wolframoxid verwendet wurde. Die Temperatur wird dabei innerhalb der ersten 10 Minuten mit einer Heizrate von $20^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 200°C erhöht und dann für 20 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird langsam (Heizrate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$) auf 700°C erwärmt (30.-130. Minute) und danach dort gehalten. Nach insgesamt 150 Minuten wird die Atmosphäre unter der sich die Probe befindet von Argon auf synthetische Luft umgeschaltet, die Temperatur jedoch bei 700°C belassen.

Die Messwerte der Partikel, die mit der mageren Flamme hergestellt wurden (gepunktet) werden mit denen der Partikel aus der fetten Flamme (durchgezogen) verglichen. Die blauen Kurven gehören zu den TG-Messungen und stellen die Änderung der Probenmasse mit der Zeit dar. Der Verlauf ist für beide Proben anfangs sehr ähnlich. Innerhalb der ersten etwa 60 Minuten, also für Temperaturen bis etwa 400°C , kommt es bei beiden Proben zu der für Metalloxid-Nanopartikel typischen Desorption von Wasser [149], das (als Reaktionsprodukt der Verbrennung und durch Handhabung an Umgebungsluft) an die Partikel über Chemie- oder Physisorption gebunden war. Die Massenänderung von 3,5% entspricht einem halben Wassermolekül pro WO_3 -Einheit und liegt im Rahmen der Literaturwerte für WO_3 -Filme [149]. Als Reaktion auf das Umschalten auf synthetische Luft bei 150 Minuten und 700°C kommt es zu einer Massenzunahme, die sich mit einer Oxidation des substöchiometrischen WO_x erklären lässt. Nimmt man an, dass nach dem Erreichen des Grenzwertes jeweils reines WO_3 vorliegt, so kann die Stöchiometrie der Partikel aus der Massendifferenz vor und nach dem Umschalten berechnet werden. Für die Partikel aus der fetten Flamme ergibt sich eine Summenformel von $\text{WO}_{2,85}$, für die magere Flamme eine von $\text{WO}_{2,99}$. Es wurden also, wie schon aus der Farbe der Partikel angenommen (vgl. Abbildung 5-16), näherungsweise stöchiometrische Partikel in der mageren Flamme und unterstöchiometrische Partikel in der fetten Flamme hergestellt. Die Stöchiometrie der Partikel aus der fetten Flamme ist stärker unterstöchiometrisch als der Cluster $\text{W}_{17}\text{O}_{50}$ ($\text{WO}_{2,94}$ in Abbildung 5-16). Es muss also bereits kleinere Cluster (als W_{17}O_y) geben, denen ein Sauerstoffatom fehlt und/oder größere Cluster denen mehrere Sauerstoffatome fehlen.

Die roten Messkurven in Abbildung 5-17 zeigen die DSC-Messungen der beiden Proben. Ausschläge in Richtung positiver Werte gehören zu endothermen Prozessen, wohingegen Ausschläge zu negativen Werten exothermen Prozessen zuzuordnen sind. Beide Proben zeigen während des ersten Aufheizens bis 200°C endothermes Verhalten, welches im Einklang mit der Desorption von Wasser steht. Im Bereich um 320°C (60. Minute) kommt es zu einem exothermen Prozess, der auf Kristallisation des amorphen Anteils der Partikel bei etwa 350°C schließen lässt und durch einen Vergleich von Röntgendiffraktometrie vor

und nach der STA validiert wurde (Kapitel 5.6). Die scharfen exothermen Signale für beide Proben beim Umschalten der Atmosphäre nach 150 Minuten werden der Oxidation des Wolframoxids zugeordnet, wobei hier die Partikel aus der fetteren Flamme ein deutlich intensiveres Signal liefern, womit die unterschiedlichen Stöchiometrien von $\text{WO}_{2,99}$ und $\text{WO}_{2,85}$ qualitativ bestätigt werden können.

5.6 Ex-situ-Untersuchungen der Kristallstruktur der Partikel

Die Kristallinität der Partikel wurde mit Röntgendiffraktometrie (XRD) und Raman-Messungen untersucht. Das Diffraktogramm der Partikel ist in Abbildung 5-18 zu sehen. Es wurden die Partikel aus der mageren Flamme C direkt als Pulver und als gesintertes und oxidiertes Pellet nach der STA-Messung untersucht.

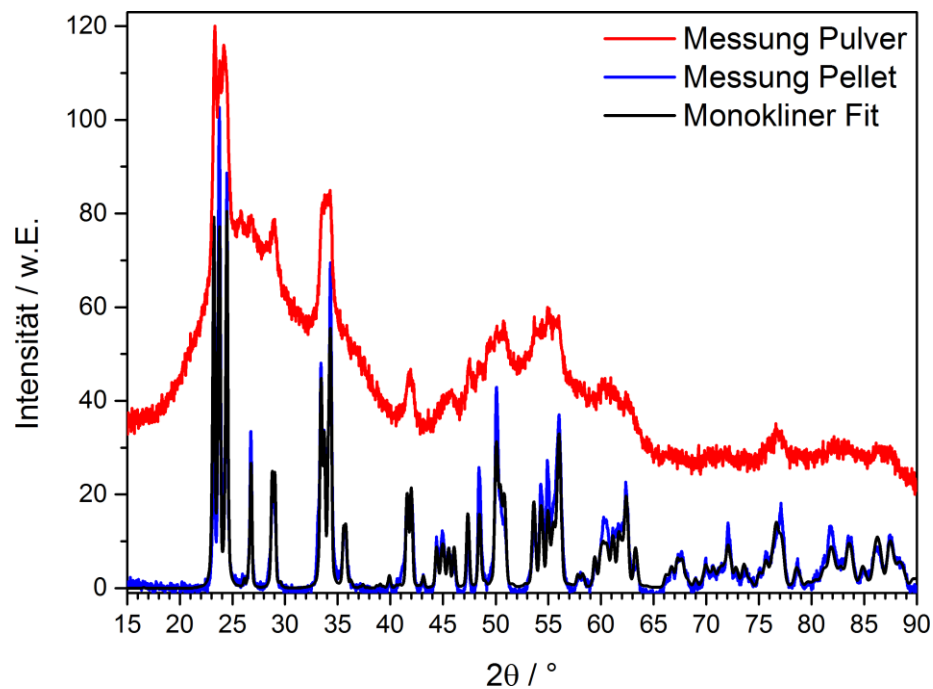


Abbildung 5-18: Diffraktogramm der Partikel aus Flamme C als Pulver direkt aus dem Reaktor bzw. als Pellet nach der STA-Untersuchung

Für die Messung am Pellet (blaue Kurve) wurde mit dem Programm MAUD [150] eine Rietveldverfeinerung durchgeführt. Als Eingangsparameter wurden die von Loopstra und Rietveld [151] ermittelten Werte für monoklines WO_3 verwendet. Die Näherung ist qualitativ gut. Bei dem gesinterten, oxidierten Pellet handelt es sich somit um monoklines WO_3 . Das Vorliegen einer weiteren kristallinen Phase ist nicht zu erkennen.

Das Messsignal des Pulvers (rote Kurve) zeigt ebenfalls zur monoklinen Phase gehörende Reflexe, die auf kristalline Anteile schließen lassen. Außer den kristallinen Anteilen ist allerdings, wie schon anhand der STA-Messungen vermutet, auch amorphes Wolframoxid vorhanden, das einen zusätzlichen Untergrund im Diffraktogramm erzeugt. Durch die geringe Kristallitgröße kommt es außerdem zu einer deutlichen Verbreiterung der Signale. Es gibt keine Anzeichen für eine weitere kristalline Phase im Pulver.

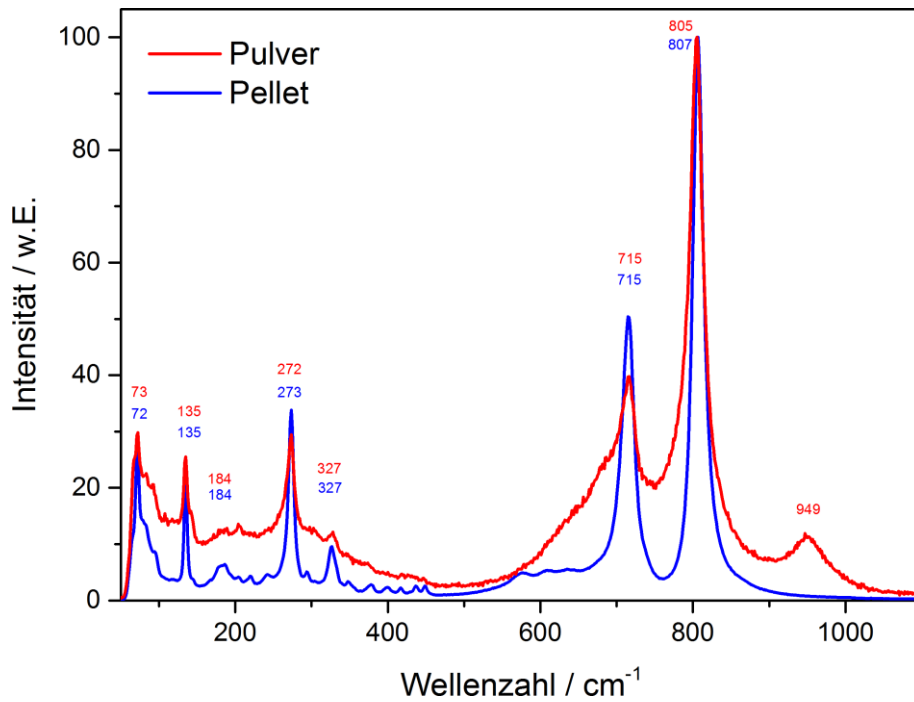


Abbildung 5-19: Ramanspektren des Pulvers im Vergleich zum gesinterten Pellet.

Zur weiteren Untersuchung des kristallinen/amorphen Charakters der Pulver und seiner Kristallstruktur wurden sowohl für das Pulver, als auch für das Pellet Raman-Messungen an einem Renishaw InVia Raman-Mikroskop durchgeführt. Die Spektren sind in Abbildung 5-19 dargestellt. Die Breite der Reflexe ist für das Pellet geringer als für das Pulver, was auf das Kristallitwachstum zurückzuführen ist [152]. Die einzelnen Peaks lassen sich spezifischen Schwingungen zuordnen. So handelt es sich bei der Wellenzahl 805 cm^{-1} bzw. 807 cm^{-1} um Streckerschwingungen und bei 715 cm^{-1} um Deformationsschwingungen der O-W-O Bindungen [153]. Die Signale beider Spektren lassen sich der monoklinen Phase zuordnen [154, 155]. Für das unbehandelte Pulver tritt lediglich ein zusätzliches Signal bei 949 cm^{-1} auf, das laut Ou et al. [154] auf Wasser in der Probe zurückzuführen ist.

Die beiden Ex-situ-Methoden XRD und Raman deuten somit übereinstimmend darauf hin, dass Teile der Partikel aus Flamme C in monokliner Phase vorliegen, Teile allerdings auch amorph sind.

5.7 Messung größerer Wolframoxidspezies

Wie bereits in den Grundlagen beschrieben, eignet sich die Kombination aus Partikelmassenspektrometer und Quarzmikrowaage sowohl zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung geladener Partikel, als auch zur Messung der Massendepositionsrate geladener Partikel und ungeladener kondensierbarer Spezies.

Analog zu den TOF-MS-Messungen wurden auch für die PMS- und QCM-Messungen Höhenprofile der Signalintensitäten ermittelt. Es zeigte sich, dass in der reinen Wasserstoff-Flamme A auch bei Zugabe von WF_6 (im Unterschied zu den PMS-Messungen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$) kein PMS-Signal gemessen werden konnte. Dies wurde auf die zu geringe Konzentration ionischer Spezies in reinen Wasserstoff-Flammen zurückgeführt (vgl. Kapitel 2.6) und wird später durch gezielte Erhöhung der Ionenkonzentration in der Flamme durch Methanzugabe untersucht.

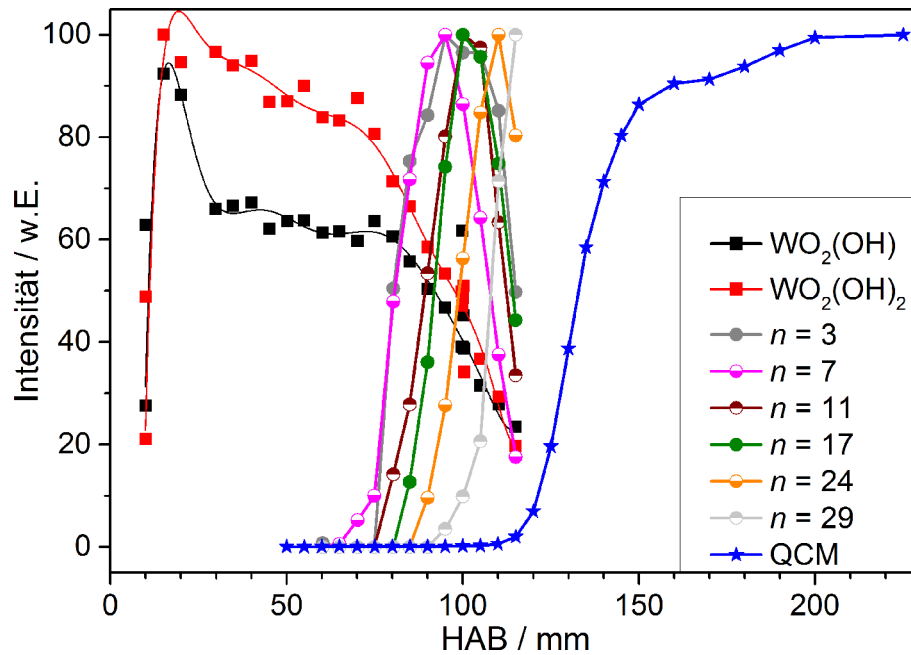


Abbildung 5-20: Vergleich von TOF-MS- und QCM-Messungen für Flamme A mit 300 ppm WF_6 . Es zeigt sich ein stufenweiser Wachstumsprozess angefangen mit Spezies mit einem Wolframatom, über sukzessive größere Cluster aus WO_3 -Molekülen, bis hin zu größeren Spezies, die sich durch QCM detektieren lassen (42 eV Ionisationsenergie im TOF-MS).

Für die Flamme A mit 300 ppm WF_6 ist daher in Abbildung 5-20 nur die Massendepositionsrates, die mit der Quarzmikrowaage bestimmt wurde, zusammen mit den TOF-MS-Messungen von Spezies mit einem Wolframatom ($\text{WO}_2(\text{OH})_x$) und ausgewählten Clustern von Wolframoxid ($(\text{WO}_3)_n$) aufgetragen. Die TOF-MS-Messungen wurden analog zu den Kapiteln 5.3 und 5.4 ausgewertet und mit 42 eV Ionisationsenergie aufgenommen. Der Vergleich von Speziesprofilen aus den TOF-MS-Messungen und Massendepositionsrates aus den QCM-Messungen zeigt, dass im Fall von Wolframoxid der Anstieg des Signals der Quarzmikrowaage mit dem Verschwinden der Cluster korreliert. Ab der Höhe von etwa 120 mm HAB steigt das QCM-Signal, wobei sowohl die Signale der Spezies mit einem Wolframatom, als auch die Signale der Wolframoxid-Cluster verschwinden. Dieses Ergebnis wird so interpretiert, dass die großen, durch die QCM nachweisbaren, Spezies auf Kosten von kleineren Wolframspezies und Clustern wachsen. Anders als die Speziesprofile aus dem TOF-MS, die durch den Vergleich mit dem Argonprofil korrigiert werden, ist das QCM-Signal nicht bezüglich größerer Massenströme durch die Düse bei niedrigerer Gastemperatur gemäß Gleichung 3.1 korrigiert, weil eine geeignete Referenzspezies in der QCM-Messung fehlt und die lokale Temperatur vor der Düse nicht für alle Positionen bekannt ist. Änderungen der Temperatur im Reaktor mit der Höhe über dem Brenner sollten bei diesen großen Höhen über dem Brenner jedoch nur so gering sein, dass das Messsignal nur geringfügig durch unterschiedliche Sampling-Raten der Molekularstrahl-Probenahme beeinflusst wird.

Wie bereits weiter oben berichtet, wurde in einer älteren Arbeit zur PMS-Messung während der Synthese von Wolframoxid im Niederdruckflammenreaktor [37] ermittelt, dass für Äquivalenzverhältnisse $\phi < 0,4$ stöchiometrisches WO_3 entsteht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher für die Vergleichbarkeit der PMS-Messungen ebenfalls eine magere Flamme mit $\phi = 0,38$ genutzt (Flamme C, 30 mbar in Tabelle 7-1). Dabei wurde im Unterschied zu Gupta et al. [37] Methan zugegeben, um zusätzliche Ionen zu erzeugen und dadurch ein gutes PMS-Signal zu erhalten. Für die in der Arbeit von Gupta et al. gegebenen Flammenbedingungen einer reinen Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme mit 524 ppm WF_6 konnte im Rahmen dieser Arbeit kein PMS-Signal erhalten werden. Warum im vorherigen Paper starke Signale detektiert werden konnten, kann nicht mehr ermittelt werden. Eine mögliche Vermutung wären Spuren von Kohlenwasserstoffen, entweder aus vorherigen Rußexperimenten oder auf Grund eines kleinen Leckstroms durch den damals angeschlossenen Ethen-MFC.

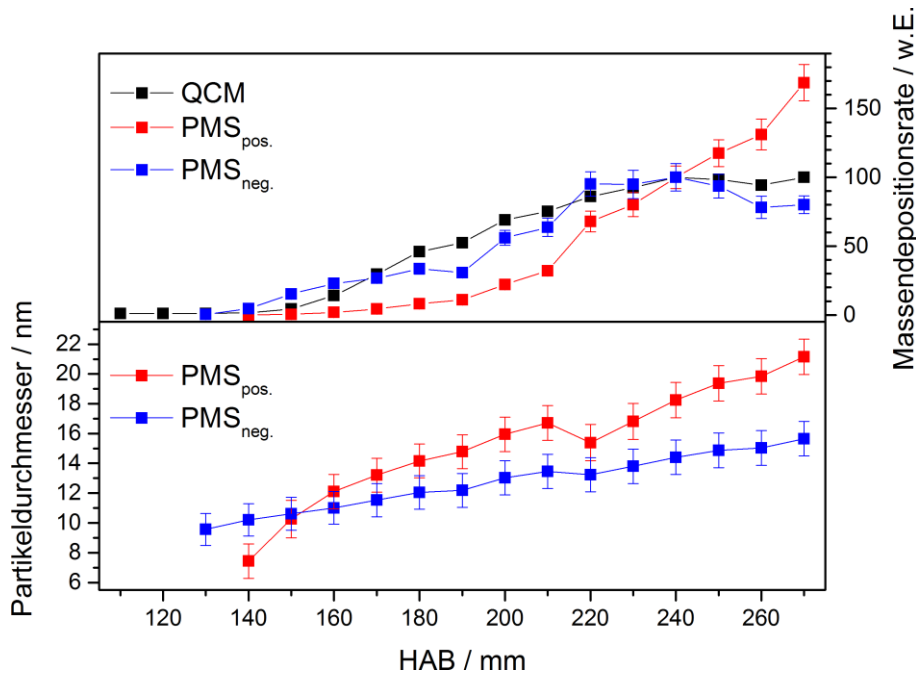


Abbildung 5-21: PMS- und QCM-Signal für die Flamme C mit 200 ppm WF_6 bei 30 mbar

Der Mediandurchmesser der Partikel wurde aus den PMS-Messungen ermittelt und in Abbildung 5-21 analog zu Abbildung 4-6 für positiv (rot) und negativ (blau) geladene Partikel aufgetragen, wobei hier die Fehlerbalken der Breite σ der Log-Normal-Verteilung entsprechen. Im oberen Teil von Abbildung 5-21 sind auf den jeweiligen Wert bei 240 mm HAB normierte Massendepositionsraten aufgetragen, wie sie entweder direkt mit der QCM gemessen oder gemäß Gleichung 3.69 aus dem PMS-Signal berechnet wurden.

Abbildung 5-21 (unten) zeigt, dass die Partikelgröße wie erwartet mit der Höhe über dem Brenner steigt, wobei die kleinste ermittelte Partikelgröße bei etwas über 7 nm liegt und für große Höhen über dem Brenner ($\text{HAB} = 270$ mm) sehr große Partikel mit fast 22 nm Durchmesser vorliegen. Wie schon für die Eisenoxid-Nanopartikel kommt es zu einem annähernd linearen Partikelwachstum. In der Arbeit von Gupta et al. [37] wurde ein Abknicken des Wachstums beobachtet (s. Abbildung 5-22), das mit dem Vorhandensein zweier unterschiedlicher Reaktionsmechanismen erklärt wurde. Dieses Abknicken konnte für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht beobachtet werden. Wahrscheinlicher als die Anwesenheit zweier Reaktionsmechanismen sind Messartefakte aufgrund von Auftriebseffekten [80], wie sie für das Abknicken der Wachstumsrate von Eisenoxid-Nanopartikeln (vgl. Kapitel 4.1) beobachtet und durch fluiddynamische Modellierung erklärt wurden.

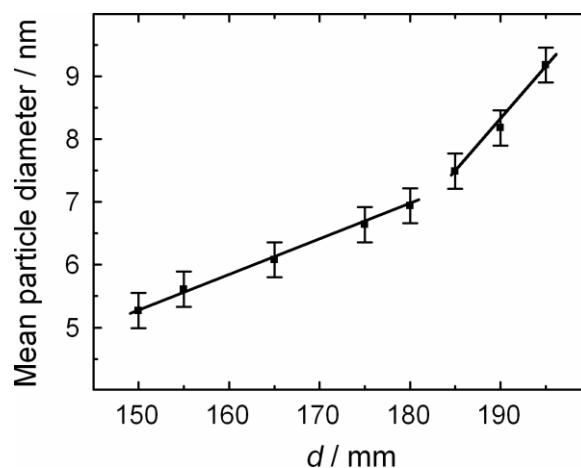


Abbildung 5-22: PMS-Signal für WO_3 in waagerechter Konfiguration des Brenners für eine H_2/O_2 -Flamme ($\phi = 0,5$, 524 ppm WF_6) gemessen von Gupta et al. [37].

Die normierten Massendepositionsraten im oberen Teil von Abbildung 5-21 zeigen, analog zu den Messungen für Eisenoxid-Nanopartikel in einer Flamme mit 200 ppm Prekursor und 100 sccm Methan (Flamme B, Abbildung 4-9), vergleichbare Verläufe der Signale gegen die Höhe über dem Brenner für geladene und ungeladene Partikel, woraus sich auf eine Aufladung nennenswerter Anteile der Partikel bereits für geringe Höhen über dem Brenner schließen lässt.

Abbildung 5-23 zeigt für die Flamme E bei Zugabe von 300 ppm WF_6 Speziesprofile, die mit TOF-MS und QCM/PMS gemessen wurden. Im oberen Teil der Abbildung sind normierte Höhenprofile von für ihre jeweilige Größenklasse repräsentativen $(WO_3)_n$ -Clustern (siehe Abbildung 5-15) mit der Massendepositionsrate, die mit der Quarzmikrowaage bestimmt wurde, verglichen. Der untere Teil der Abbildung zeigt die zugehörigen Partikelgrößen aus den Messungen mit dem Partikelmassenspektrometer. Aus dem Vergleich von Clustermessungen und Massendepositionsrate sieht man, wie bereits in Abbildung 5-20, dass die Deposition auf der Mikrowaage erst ansteigt, nachdem die Cluster mit bis zu 37 Einheiten bereits verschwunden sind. Gleichzeitig zum Anstieg des QCM-Signals können Partikel mit einem Durchmesser von etwa 4 bis 5 nm gemessen werden, die dann mit der Höhe über dem Brenner wachsen. Wie bereits für die Messungen in Flamme C (Abbildung 5-21) scheinen also selbst bei der Zugabe geringer Mengen Methans (2,4% des Brennstoffs in Flamme E, gegen 33,3% in Flamme C, vgl. Abbildung 3-1) schon früh ausreichend Ionen in der Flamme vorzuliegen, um ein messbares PMS-Signal zu erzeugen, was dazu führt, dass QCM- und PMS-Messungen ein analoges Verhalten zeigen. Das Ergebnis kann so interpretiert werden, dass kleine Zugaben von Methan nötig sind, um die nötigen Ionen für ein gutes PMS-Signal zu erzeugen. Der Einfluss der Zugabe unterschiedlicher Mengen von Methan auf die Aufladewahrscheinlichkeit wurde dann im kommenden Kapitel durch eine Messreihe unter sonst möglichst konstanten Flammenbedingungen untersucht (Flammen A und E bis L).

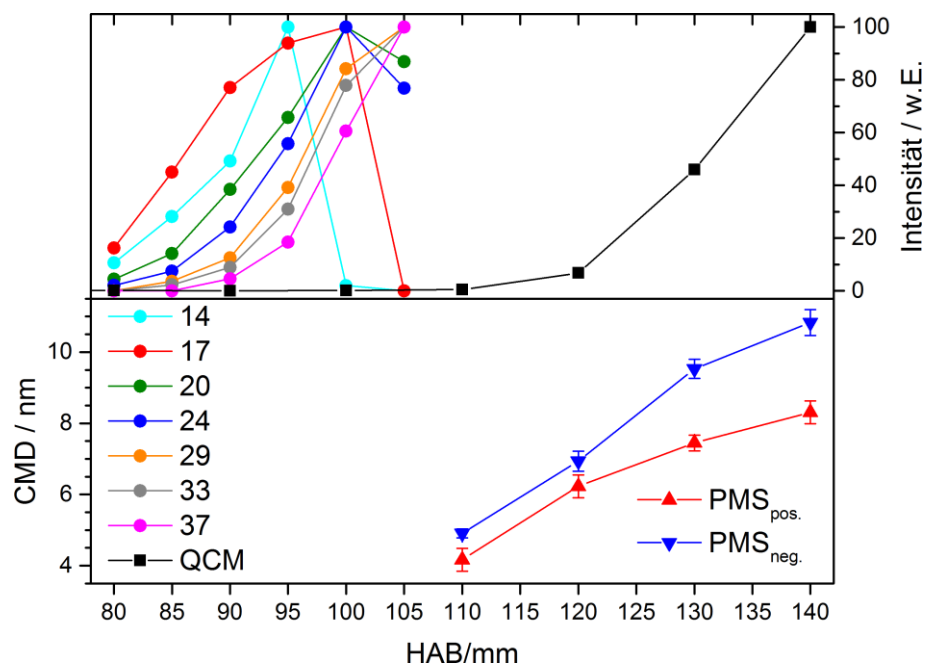


Abbildung 5-23: Messungen für Flamme E mit 300 ppm WF_6 . Oben: Vergleich von ausgewählten mittels TOF-MS gemessenen WO_3 -Clustern (14 bis 37) mit der ermittelten Massendepositionsrate aus QCM-Messungen. Unten: Zugehörige Partikeldurchmesser aus PMS-Messungen.

5.8 Bestimmung der Aufladewahrscheinlichkeit der WO₃-Partikel

Im folgenden Kapitel sollen die Massendepositionsraten, die mit QCM und PMS gemessen werden können, detaillierter verglichen werden, um sowohl einen Eindruck über mögliche Auflademechanismen der Partikel, als auch über die Gültigkeit der in den Grundlagen (Kapitel 3.3.6) angenommenen Vereinfachung, dass alle Partikel im Molekularstrahl zur Massendeposition auf der Mikrowaage beitragen, zu gewinnen.

Um einen Eindruck über den Einfluss der Chemiionisation zu erhalten, werden Flammen mit nahezu konstanter thermischer Leistung und gleichem Äquivalenzverhältnis, aber unterschiedlicher Konzentration von Methan verglichen. Die Ionenbildung wurde abgeschätzt, indem die Flammen A und E bis L als brennerstabilisierte Flammen mit dem GRI 3.0 Mechanismus [44] in Cantera [103] berechnet wurden. Die Bildung der Ionen in der Flamme wurde gemäß der Arbeit von Kim et al. [156] anhand der Elementarreaktion 5.3 mit der Ratenkonstanten k , die ein Arrheniusverhalten gemäß Gleichung 5.4 zeigt, beschrieben. Diese Reaktion gilt als wichtigste Quelle für Ionen in Kohlenwasserstoff-Flammen [81].



$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad 5.4$$

Anders als bei Kim et al. [156] wurden die ionischen Spezies nicht direkt in den in Cantera verwendeten Reaktionsmechanismus implementiert, da die Bewegungsparameter der Ionen unbekannt sind und eine Annäherung anhand der Bewegungsparameter der Neutralteilchen eine mögliche Fehlerquelle darstellt. Im Rahmen der Simulation sollte hier nur ein semi-quantitativer Eindruck über die Gesamtanzahl von Ionen in den jeweiligen Flammen erhalten werden, wofür ein Transport der Ionen nicht nötig ist. Die Bildung der Ionen wurde beschrieben, indem die aus dem GRI-Mechanismus resultierenden Profile der Spezies CH[•] und O[•] für jede Höhe über dem Brenner mit $\exp(-1 \text{ K}/T)$ multipliziert wurden. Das Ionensignal ergibt sich dann als Integral der Ionenbildung über die Höhe über dem Brenner.

5.8.1 Bestimmung der Aufladewahrscheinlichkeit durch Kombination von PMS- und QCM-Messungen

In Abbildung 5-24 ist oben sowohl die mit Cantera ermittelte Maximaltemperatur der jeweiligen Flammen, als auch das berechnete Ionensignal der Flammen dargestellt. Aufgrund unterschiedlicher Wärmekapazitäten der verschiedenen Flammenspezies ergibt sich trotz konstanter thermischer Leistung der Flammen ein Abfall der berechneten Maximaltemperatur der Flammen bei Zugabe von Methan. Der Unterschied beträgt jedoch nur 80 K, also unter 4% der maximalen Flammentemperatur. Für die Ionen ergibt sich ein linearer Anstieg des Signals mit dem Anteil von Methan im Brennstoff. Dieser Effekt ist gut bekannt und wird zur Detektion von Kohlenwasserstoffen in sogenannten Flammenionisationsdetektoren verwendet. Flammenionisationsdetektoren bestehen aus einer Wasserstoffflamme, die in einem elektrischen Feld brennt und messen den Ionenstrom, der bei Zugabe von Kohlenwasserstoffen ansteigt [82].

Unten in Abbildung 5-24 ist das Verhältnis von mit PMS und mit QCM gemessenen Massendepositionsraten für positiv (PMS⁺) und negativ geladene Partikel (PMS⁻) in den jeweiligen Flammen aufgetragen. Wie bereits in Kapitel 5.7 erwähnt, konnte für die Flamme A ohne Methanzugabe kein PMS-Signal detektiert werden. Bereits bei 9 sccm Methan in der Flamme E zeigt sich jedoch ein gut messbares Signal geladener Partikel. Das Verhältnis aus PMS-Signal und QCM-Signal steigt ab etwa 5% Methan im Brennstoff linear mit dem Methangehalt an. Der lineare Anstieg des Messsignals lässt sich gut mit dem in Abbildung 5-24 oben gezeigten berechneten linearen Anstieg der Ionenkonzentration in der Flamme erklären. Aus diesem Vergleich lässt sich schließen, dass die Kollision der Partikel mit geladenen Spezies in der Flamme (Chemiionisation) der wesentliche Ladungsmechanismus für die Ionisation der Partikel ist. Der höhere Anteil positiv gegenüber negativ geladener Partikel ließe sich mit der größeren Mobilität der primären negativ geladenen Spezies aus Gleichung 5.3 (e⁻) gegenüber der primären positiv geladenen

Spezies (HCO^+) erklären, wenn die Elektronen schneller an die Reaktorwand gelangen und dort neutralisiert werden, wodurch sie für die Ionisation der Partikel nicht mehr zu Verfügung stehen.

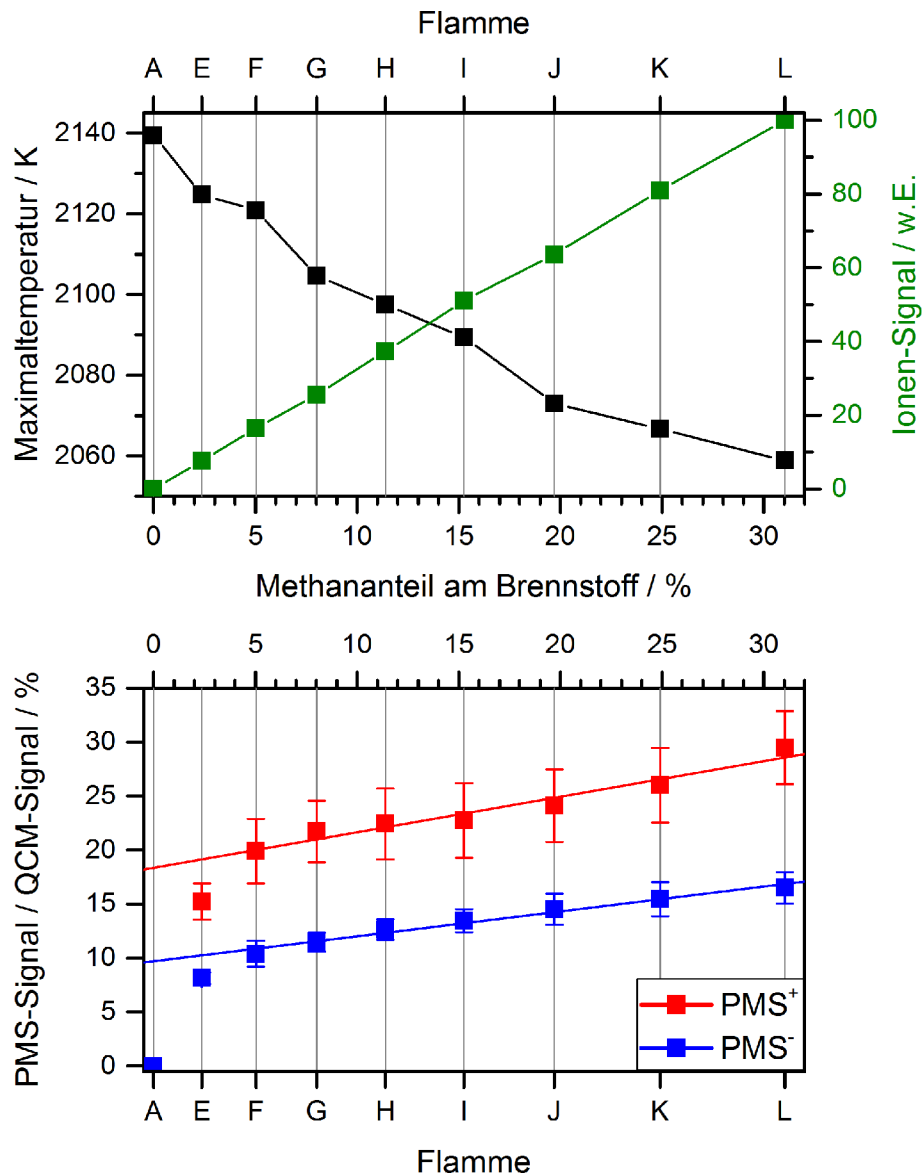


Abbildung 5-24: Flammen (A und E bis L) mit konstanter thermischer Leistung und $\phi = 0.5$ bei unterschiedlichem Anteil von Methan am Brennstoff. Oben: Mit Cantera berechnete Maximaltemperatur und Ionenbildung. Unten: Vergleich von mit PMS und QCM gemessenen Massendepositionsraten für positiv geladene (PMS^+) beziehungsweise negativ geladene Partikel (PMS^-) in den gleichen Flammen, jedoch mit 200 ppm WF_6 .

5.8.2 Bestimmung der Aufladewahrscheinlichkeit nur aus QCM-Messungen

Eine andere Möglichkeit der direkteren Messung der Ionisationswahrscheinlichkeit der Partikel ist der von Lee und Winterer [12] gezeigte Vergleich der Massendepositionsraten auf der Mikrowaage mit und ohne angelegtes Ablenkefeld. Für Partikel aus einem Heißwandreaktor konnten die Autoren auf diese Weise in Abhängigkeit von der Temperatur im Reaktor Anteile geladener Partikel von bis zu 35% ermitteln. Die Messung der Ionisationswahrscheinlichkeit über das Mikrowaagen-Signal wurde daher auch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

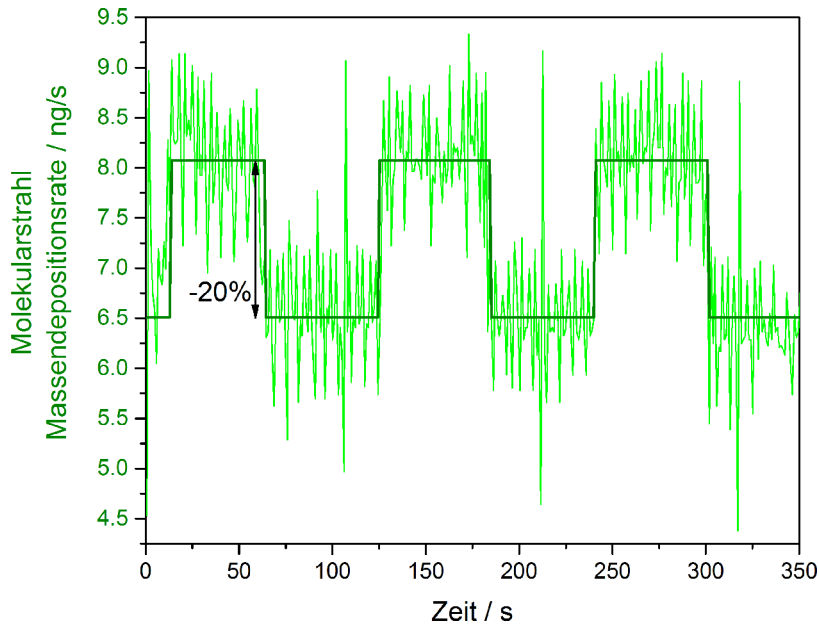


Abbildung 5-25: Messung der Massendepositionsrates mit einer Quarzmikrowaage auf der Achse des Molekularstrahls. Die Spannung am Ablenkkondensator wurde manuell zwischen Masse und 100 V für je etwa 50 s geschaltet (Flamme C, 200 ppm WF_6 , 200 mm HAB).

Eine Messung der Massendepositionsrates mit einer Quarzmikrowaage auf der Achse des Molekularstrahls ist in Abbildung 5-25 gezeigt. Die Spannung am Ablenkkondensator U_{PMS} wurde manuell zwischen Masse und 100 V für je etwa 50–60 s geschaltet, um den Einfluss geladener Partikel auf die Massendepositionsrates der Mikrowaagen zu ermitteln. Für die Auswertung der Messung auf der Achse wurde die Ableitung der gemessenen Frequenz des Kristalls über die Zeit gebildet, wodurch sich das Rauschen erhöht. Diese Ableitung wurde dann gemäß der Sauerbrey-Gleichung 3.70 [93] in eine Massendepositionsrates umgerechnet. Ohne angelegte Spannung (z.B. 14–64 s) wurde eine deutlich höhere Rate ermittelt (8,1 ng/s) als mit angelegter Spannung (z.B. 65–125 s, 6,5 ng/s), woraus sich ein Anteil geladener Partikel von etwa 20% für die Summe aus positiv und negativ geladenen Partikeln ergibt.

Tabelle 5-1: Messwerte zur Aufladewahrscheinlichkeit in Flamme C mit 200 ppm WF_6 bei 200 mm HAB

| | Massendepositionsrates / ng/s |
|---------------------------------|-------------------------------|
| PMS positive Partikel | 3,8 |
| PMS negative Partikel | 6,9 |
| QCM auf der Achse ohne Spannung | 8,1 |
| QCM auf der Achse mit Spannung | 6,5 |

Als Mittelwert von je sechs PMS-Spektren ergibt sich gemäß Gleichung 3.69 für die gleichen Bedingungen wie in Abbildung 5-25 eine Massendepositionsrates von 6,90 ng/s für negativ und 3,8 pg/s für positiv geladene Partikel (siehe Tabelle 5-1). Setzt man aus Tabelle 5-1 die mittels des Partikelmassenspektrometers ermittelten Werte für die Massendepositionsrates ins Verhältnis zu den Werten der QCM auf der Achse ohne Ablenkspannung, so ergeben sich Aufladewahrscheinlichkeiten von 47% und 85% für positiv und negativ geladene Partikel.

Die Diskrepanz zwischen den verschiedenen Aufladewahrscheinlichkeiten aus dem Vergleich von PMS- und QCM-Messungen einerseits und QCM-Messungen mit und ohne angelegte Spannung andererseits lässt sich nur erklären, wenn man die Annahme aus Kapitel 3.3.6, dass alle Partikel im Molekularstrahl zur Massendeposition auf der Mikrowaage beitragen, verwirft. Setzt man die über die Quarzmikrowaage gemessene Änderung der Massendeposition auf der Achse ins Verhältnis zu den Massendepositionsrates der geladenen Partikel so lässt sich eine 15%ige Depositionswahrscheinlichkeit der Partikel auf der Mikrowaage abschätzen.

$$p_{\text{QCM}} = \frac{m_{\text{QCM}}(U_{\text{PMS}} < 1 \text{ V}) - m_{\text{QCM}}(U_{\text{PMS}} \gg 10 \text{ V})}{m_{\text{PMS}^+} + m_{\text{PMS}^-}} = \frac{8,1-6,5}{3,8+6,9} = 15\% \quad 5.5$$

Die Deposition von Clustern und Nanopartikeln auf Oberflächen wurde in der Literatur für eine Reihe von Bedingungen untersucht. Die Einteilung der Wechselwirkung zwischen eintreffenden Teilchen und der Oberfläche erfolgt zumeist gemäß der kinetischen Energie des Clusters pro Atom. Schätzt man gemäß Gleichung 5.6 die spezifische kinetische Energie pro Atom von WO_3 -Partikeln und Clustern anhand einer für unsere Experimente repräsentativen Geschwindigkeit von 600 m/s ab, so ergibt sich ein Wert von etwa 0,1 eV/Atom. Diesen Wert von 0,1 eV/Atom bezeichnet Binns [157] als „low energy“ Deposition, von dieser Deposition sind leicht zu entfernende Partikel-Filme unter Beibehaltung der Form der einfallenden Cluster/Partikel zu erwarten. Harbich [158] hat mit molekulardynamischen Simulationen gezeigt, dass für solch niedrige Energien keine Implantation der Cluster in das Substrat zu erwarten ist. Der Depositionsprozess bei 0,1 eV/Atom wird auch „soft-landing“ genannt [159].

$$\frac{E_{\text{Kin}}}{N_{\text{Atom}}} = \frac{\frac{1}{2} m_c v^2}{\frac{m_c}{\bar{m}_{\text{Atom}}}} = \frac{1}{2} \bar{m}_{\text{Atom}} v^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{232}{4} \cdot 1 \text{ u} \cdot \left(600 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2 \approx 0,1 \text{ eV} \quad 5.6$$

Für die Deposition der Nanopartikel und Cluster aus dem Molekularstrahl auf die Quarzmikrowaage handelt es sich um eine Multilagenabscheidung, die in der Literatur nicht diskutiert wird. Qualitativ lässt sich festhalten, dass eine etwa 15%ige Depositionswahrscheinlichkeit für die Mikrowaage, möglicherweise aber auch für den Faraday-Detektor plausibel ist. Im Unterschied zur Mikrowaage muss im Falle der Detektion mit dem Faraday-Detektor allerdings nur die Ladung des Partikels (gegebenenfalls auch nur mittels eines kurzen Kontakts) übertragen werden, während für die Detektion mit der Mikrowaage die Partikel dauerhaft mechanisch abgelagert werden müssen.

Sofern keine signifikante Reduzierung der Massendepositionsrate auf der Achse für Messungen mit angelegter Ablenkspannung U_{PMS} im Vergleich zu Messungen ohne angelegte Ablenkspannung U_{PMS} zu beobachten ist, wie im Fall von Eisenoxid-Nanopartikeln (Kapitel 4 und Fomin et al. [14]), kann die Methode die Aufladewahrscheinlichkeit nur über das QCM-Signal zu berechnen, nicht angewendet werden, beziehungsweise sie liefert eine Aufladewahrscheinlichkeit von 0%. In diesem Fall ist es sinnvoll, eine konstante Depositionswahrscheinlichkeit auf der Mikrowaage anzunehmen und durch Vergleich aus errechneter Massendeposition aus den PMS-Signalen und gemessener Massendeposition mit der QCM auf der Achse des Molekularstrahls einen qualitativen Eindruck der Aufladewahrscheinlichkeit für verschiedene Höhen über dem Brenner zu gewinnen.

5.9 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mit einer QCM

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Quarzmikrowaage in der Lage ist, eine Massendepositionsrate auf der Achse des Molekularstrahls zu bestimmen, ist es plausibel zu versuchen, mit einer Quarzmikrowaage statt eines Faraday-Detektors eine Größenverteilung der Partikel aufzunehmen. Die Messung der Partikelgrößenverteilung mit einer Quarzmikrowaage neben der Achse kann wichtige Informationen zu größenabhängiger Deposition und Aufladewahrscheinlichkeiten liefern, auch wenn zu erwarten ist, dass sie aufgrund von längerer Messzeit und der Aufnahme einer massebasierten Größenverteilung, die kleine Partikel benachteiligt, schlechter für die Messung der Größenverteilung geeignet ist als ein Faraday-Detektor, diesen somit nicht ersetzen wird.

Im ersten Schritt wurde dazu ein Vorversuch durchgeführt, indem eine zweite Quarzmikrowaage, für diese Messung in ca. 25 mm Abstand von der Strahlachse angebracht wurde. Die blaue Kurve in Abbildung 5-26 zeigt die Massenänderung dieser zweiten QCM im Vergleich mit den bereits in Abbildung 5-25 gezeigten Messwerten der Mikrowaage auf der Achse des Strahls. In den Zeitfenstern mit angelegter Ablenkspannung von 100 V, also dort, wo das Signal der Mikrowaage auf der Achse abfällt, ergibt sich eine höhere Steigung für die deponierte Masse als im Falle ohne angelegte Spannung. Im Rahmen dieser

Arbeit konnte so erstmals die Massendeposition geladener Partikel (100 V entsprechen für diese Bedingungen einer Partikelgröße von 15 nm) mit einer QCM im PMS gezeigt werden. Die resultierende Massendepositionsrates von 30,3 pg/s ist jedoch sehr niedrig und liegt nur um einen Faktor von etwa 10 über der thermischen Drift des Kristalls von 3,6 pg/s, wie sie bei abgeschaltetem Feld gemessen wird. Da die thermische Drift, wie in Abbildung 5-26 gezeigt, innerhalb der Messung sehr konstant ist, könnte man diese jedoch herausrechnen, wodurch das Signal/Rausch-Verhältnis der Messung ansteigt.

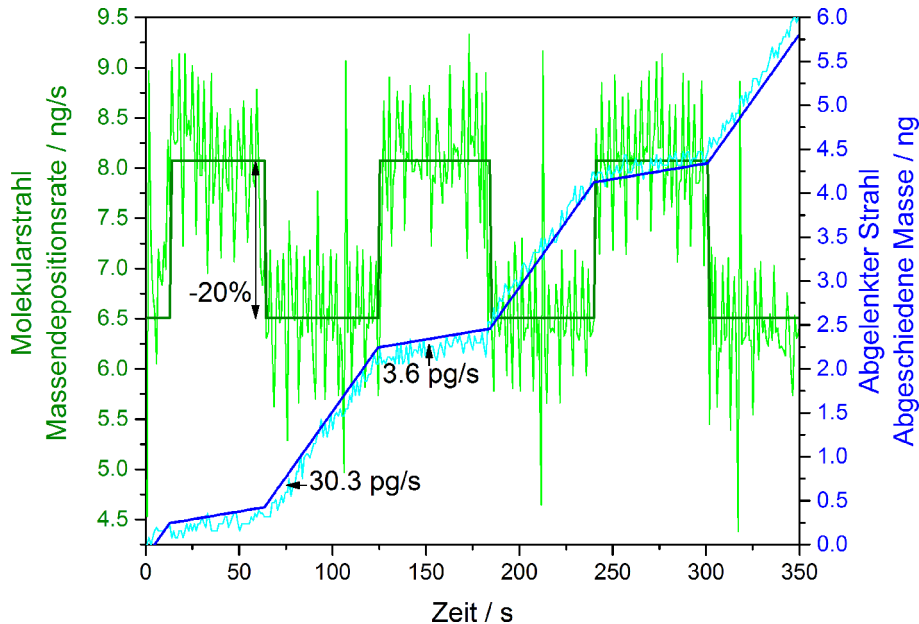


Abbildung 5-26: Messung der Massendepositionsrates mit einer Quarzmikrowaage auf der Achse des Molekularstrahls (grün) bzw. in ca. 25 mm Abstand von der Achse (blau). Die Spannung am Ablenkkondensator wurde manuell zwischen Masse und 100 V für je etwa 50 s geschaltet, um den Einfluss geladener Partikel auf die Massendepositionsrates der Mikrowaage zu ermitteln (Flamme C, 200 ppm WF_6).

Nachdem prinzipiell gezeigt werden konnte, dass die Messung von im PMS abgelenkten Partikeln durch eine Quarzmikrowaage möglich ist, soll durch eine Herleitung in Anlehnung an Kapitel 3.3.2 gezeigt werden, welche Signalform auf der Quarzmikrowaage resultiert, wenn eine Log-Normal-Verteilung der Partikel vorliegt und die Ablenkspannung variiert wird. Außerdem soll anhand der Berechnungen bewertet werden, wie gut die Mikrowaage geeignet ist, die Partikelgrößenverteilung zu ermitteln und welche Rahmenbedingungen für derartige Experimente eingesetzt werden sollten.

Im Folgenden wird zwischen der Mikrowaage auf der Achse und der Mikrowaage im abgelenkten Strahl unterschieden. Der Einfachheit halber wird hier davon ausgegangen, dass die Mikrowaage neben der Achse positive Partikel misst, daher wird sie im weiteren Text QCM^+ genannt.

Analog zu der Herleitung des PMS-Signals (vgl. Kapitel 3.3.2) ist zu erwarten, dass für logarithmisch normalverteilte Partikel eine Funktion des Messsignals der QCM^+ gemäß Gleichung 5.7 (vgl. Gleichung 3.34) resultiert, wobei sich die Parameter p_{m2-4} von denen im Falle eines PMS-Signals (p_{2-4}) unterscheiden. Der Parameter p_{m1} entspricht dem Signal der Mikrowaage ohne echte Massendeposition und wird hauptsächlich durch thermischen Drift erzeugt (vgl. Abbildung 5-26).

Auf einer Mikrowaage entsteht das Signal dadurch, dass Partikel mit ihrer Masse m_p auf dieser deponiert werden. Analog zu den Gleichungen 3.30 und 3.33 ergibt sich, dass die Massendepositionsrates auf der Mikrowaage QCM^+ sich gemäß Gleichung 5.9 beschreiben lässt, wobei in diesem Fall die Anzahl der Partikel N mit der Partikelmasse m_p multipliziert werden muss. Aus Vergleich der beiden Gleichungen 5.7 und 5.9 und Integration wie in Kapitel 3.3.2 lassen sich Gleichungen für die Parameter p_{m2-4} herleiten.

Da in diesem Fall in Gleichung 5.9 über das Produkt aus Partikelmasse und Partikelgrößenverteilung integriert werden muss, ist der Intensitätsparameter p_{m2} (Gleichung 5.9) neben dem Teilchenfluss \dot{N}_{QCM^+} auch proportional zu der mittleren Partikelmasse \bar{m} (Gleichung 3.45). Ebenso wie der Intensitätsparameter p_2 im Falle des PMS-Signals ist p_{m2} (Gleichung 3.67) außerdem proportional zu dem Verhältnis aus Breite des Detektors Δd zu seiner Position d neben der Achse.

Die Parameter für die Breite des Signals p_{m3} und p_3 sind gleich (Gleichung 5.10).

Für den Lageparameter des Signals p_{m4} (Gleichung 5.11) ergibt sich, außer der Abhängigkeit von der Gerätekonstanten k_2 ein Lageparameter für die Verteilung μ_{QCM^+} . Anders als der Lageparameter μ_m , der auf dem „Count Median Diameter“ (CMD, μ_d) basiert (vgl. Gleichung 3.44), basiert der μ_{QCM^+} auf dem „Mass Median Diameter“ (MMD). Mit der Hatch-Choate-Gleichung 5.13 [62, 75] lässt sich der CMD in den MMD umrechnen. Der Lageparameter μ_{QCM^+} stellt also nichts anderes dar, als den auf die Masse umgerechneten Massenmediandurchmesser, was für ein Messverfahren, bei dem nicht die Anzahl der Partikel sondern deren Masse gemessen wird, zu erwarten ist.

$$\dot{m}_{\text{QCM}^+}(U_{\text{PMS}}) = p_{m1} + \frac{p_{m2}}{\sqrt{2\pi} \cdot \ln p_{m3}} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{U_{\text{PMS}}}{p_{m4}}\right)}{2 \ln^2 p_{m3}}\right) \quad 5.7$$

$$\dot{m}_{\text{QCM}^+}(U_{\text{PMS}}) = k_1 + U_{\text{PMS}} \cdot m_p \cdot k_2 \cdot \text{LogNorm}(U_{\text{PMS}}) \quad 5.8$$

$$p_{m2} \approx \dot{N}_{\text{QCM}^+} \cdot \bar{m} \cdot \frac{\Delta d}{d} \quad 5.9$$

$$\bar{m} = \exp\left(\ln \mu_m + \frac{1}{2} \ln^2 \sigma_m\right) \quad 3.45$$

$$p_{m3} = p_3 = \sigma_m = \sigma_d^3 \quad 5.10$$

$$p_{m4} = \frac{\mu_{\text{QCM}^+}}{k_2} \quad 5.11$$

$$\mu_{\text{QCM}^+} = \mu_m \exp(\ln^2 \sigma_m) = \frac{\rho\pi}{6} \mu_d^3 \exp(9 \ln^2 \sigma_d) = \frac{\rho\pi}{6} [\mu_d \exp(3 \ln^2 \sigma_d)]^3 \quad 5.12$$

$$\text{MMD} = \text{CMD} \exp(3 \ln^2 \sigma_d) \quad 5.13$$

$$\mu_{\text{QCM}^+} = \frac{\rho\pi}{6} \text{MMD}^3 \quad 5.14$$

In Abbildung 5-27 sind Beispielkurven für drei fiktive Partikelgrößenverteilungen gezeigt. Die Breite der Verteilung ist in allen Fällen $\sigma = 1,2$. Der Anzahlmediandurchmesser wurde auf 5 nm (schwarz), 10 nm (rot) und 15 nm (blau) festgelegt. Die gepunkteten Kurven entsprechen den PMS-Signalen. Die Anzahl der Partikel wurde so gewählt, dass sich bei den PMS-Signalen eine typische Amplitude von 2 pA ergibt und ist für alle Kurven gleich. Für die Massendepositionsraten auf den Mikrowaagen wurde eine Depositionswahrscheinlichkeit von $p_{\text{QCM}} = 15\%$ angenommen (vgl. Gleichung 5.5). Das Anbringen einer QCM₅₀ an der gleichen Position ($d = 50$ mm) wie den Faraday-Detektor führt dazu, dass sich das gemessene Signal zu größeren Spannungen (also Massen) verschiebt, wie anhand der durchgezogenen Kurven in Abbildung 5-27 zu erkennen ist. Die Detektion kleiner Partikel wird dadurch weiter benachteiligt. Da die Intensität des Signals der QCM₅₀ schwach ist und die Partikelgrößenverteilung auch für kleine Partikel gemessen werden soll, ist es vorteilhaft, die zweite QCM fest in geringerem Abstand der Strahlachse als den Faraday-Detektor zu montieren. Durch den geringeren Abstand bei gleichem Durchmesser der Mikrowaage kommt es zu einer größeren Signalintensität, die auf Kosten der Massenauflösung erzielt wird, wie sich aus den Formeln für die Konstanten k_2 , k_3 und k_4 (Gleichungen 3.22, 3.23 und 3.24)

ergibt. In Abbildung 5-27 sind daher auch die Signale für eine QCM mit 28 mm Abstand von der Achse (QCM₂₈, gestrichelt) gezeigt. Die Erhöhung der Signalintensität unter Einbußen bei der Auflösung ist auf Grund der ohnehin geringeren Signalintensität auf der Quarzmikrowaage zielführend.

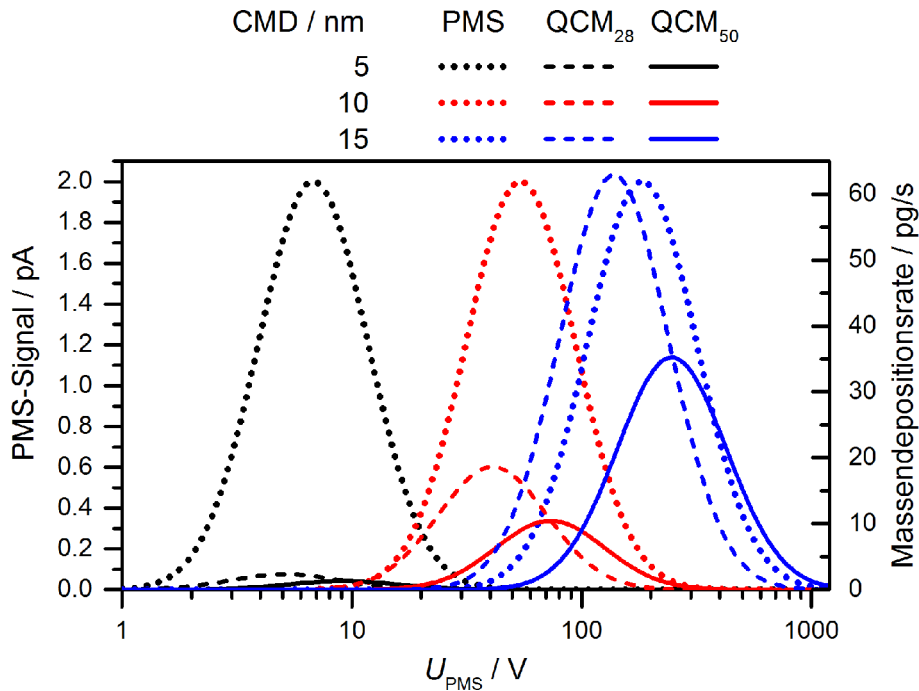


Abbildung 5-27: Beispielkurven für Signale für Partikel mit einer Log-Normal-Verteilung (CMD = 5; 10; 15 nm) für das PMS und eine Mikrowaage in 28 mm Abstand von der Achse (QCM₂₈) bzw. in 50 mm Abstand von der Achse (QCM₅₀)

Zusätzlich wurde die Ansteuerung der Messelektronik dahingehend verändert, dass die Messung der Frequenz der Quarzmikrowaagen auf und neben der Achse simultan zu den PMS-Signalen und der Ablenkspannung in einem gemeinsamen Programm aufgezeichnet werden.

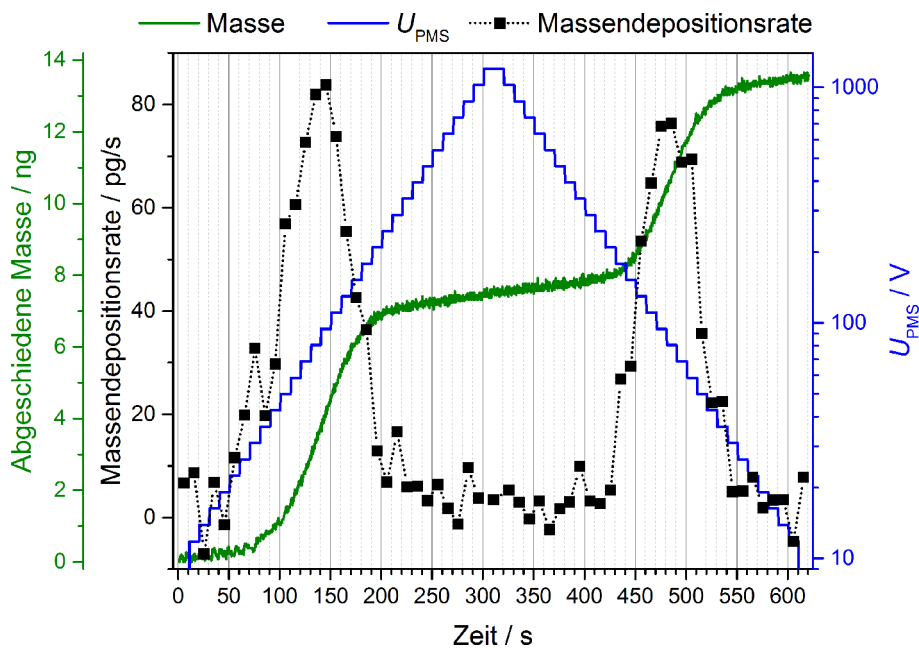


Abbildung 5-28: Gemessene Massendeposition auf der QCM⁺ 28 mm abseits der Achse (grün) als Funktion der Zeit im Vergleich mit der angelegten Ablenkspannung (blau) und die daraus errechnete Massendepositionsrates (schwarz) für die Flamme L mit 200 ppm WF₆ bei 220 mm HAB.

Für die 28 mm neben der Strahlachse angebrachte Quarzmikrowaage – im Weiteren in Abgrenzung von der auf der Strahlachse angebrachten Mikrowaage mit QCM⁺ bezeichnet – ist die gemessene Massendeposition als Funktion der Messzeit in Abbildung 5-28 in grün dargestellt. Für die Messzeiten zwischen ca. 100 s und 180 s und zwischen ca. 450 s und 520 s steigt die detektierte Masse schneller an, als für die anderen Messzeiten. Die blaue Kurve in Abbildung 5-28 entspricht der angelegten Ablenkspannung U_{PMS} , die in logarithmisch äquidistanten Schritten für je 10 s von 12 V auf 1200 V erhöht wurde und am Anfang und Ende der Messzeit auf Masse lag. Mit Matlab wurde nun für Zeiten, in denen die Spannung konstant war, über eine lineare Anpassung die abgeschiedene Masse gegen die Zeit berechnet. Die jeweiligen Steigungen der Anpassung ergeben die Massendepositionsrate, die in schwarz dargestellt ist. Es zeigt sich, dass für die Zeiten, zu denen die Ablenkspannung U_{PMS} im Bereich um 100 V liegt, die Massendepositionsrate auf der QCM⁺ maximal wird. Trägt man nun die Massendepositionsrate auf der QCM⁺ gegen U_{PMS} auf, so ergibt sich eine Kurve, die den PMS-Signalen ähnelt. Es ist also möglich, mit der QCM⁺ die Partikelgrößenverteilung zu messen.

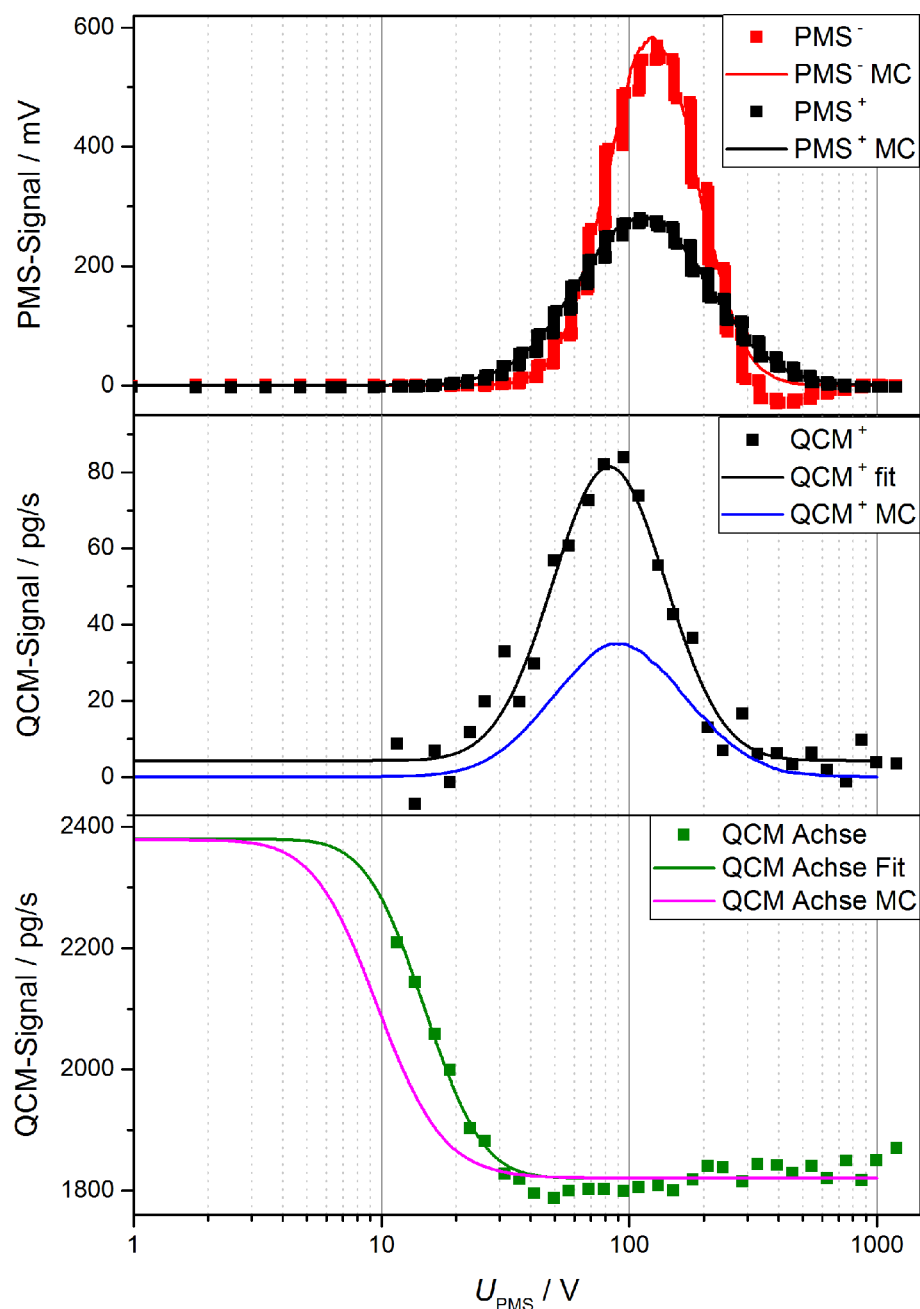


Abbildung 5-29: Messungen mit PMS und QCM für die Flamme L mit 200 ppm WF_6 bei 220 mm HAB inklusive der jeweiligen Anpassungen im Vergleich zu berechneten Werten (MC).

In Abbildung 5-29 sind für dieselbe Messung wie in Abbildung 5-28 die Messungen mit PMS, einer Mikrowaage in 28 mm neben der Achse (QCM⁺) und der QCM auf der Achse zusammen mit ihren Anpassungen bzw. berechneten Werten (MC) gezeigt. Die aus den Anpassungskurven (Fits) ermittelten Werte für die Partikelgrößenverteilungen anhand der verschiedenen Messverfahren sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst und werden im Anschluss an die Tabelle vergleichend diskutiert.

Oben in Abbildung 5-29 sind PMS-Signale für positiv bzw. negativ geladene Partikel inklusive ihrer Anpassungskurven aufgetragen. PMS-Ergebnisse $CMD^\pm, \sigma^\pm, \dot{N}^\pm$ für die positiv bzw. negativ geladenen Partikel sind in Tabelle 5-2 aufgeführt.

In Abbildung 5-29 in der Mitte ist die mit der QCM⁺ gemessene Massendepositionsrates aus Abbildung 5-28 jetzt gegen die Ablenkspannung U_{PMS} aufgetragen (schwarze Symbole). Die blaue Kurve ist das Ergebnis der Umrechnung, der mit PMS ermittelten Werte für positive Partikel ($CMD^+, \sigma^+, \dot{N}^+$) auf ein QCM-Signal mit einer Depositionswahrscheinlichkeit von $p_{QCM} = 9,2\%$ anhand von Gleichung 5.7. Die Depositionswahrscheinlichkeit wurde hier gemäß Formel 5.5, aus der unten in Abbildung 5-29 gezeigten Messung der Massendepositionsrates auf der Achse des Strahls, berechnet, indem die Massendepositionsrates mit und ohne angelegte Spannung verglichen wurden. Die Kurvenform passt gut überein, die Depositionswahrscheinlichkeit scheint jedoch für die Mikrowaage im abgelenkten Strahl unterschätzt zu sein. Die aus den angepassten Parametern p_{m1-4} berechneten Werte für den Durchmesser, die Breite der Verteilung und den Teilchenfluss der positiven Partikel ($CMD^+, \sigma^+, \dot{N}^+$) aus den QCM-Messungen abseits der Achse sind ebenfalls in Tabelle 5-2 aufgeführt.

Auch für die Messungen der Massendepositionsrates auf der Achse ergibt sich eine Abhängigkeit von der angelegten Spannung, die im unteren Teil von Abbildung 5-29 gezeigt ist. Die magentafarbene Linie ist dabei das anhand der PMS-Messwerte berechnete Signal. Die qualitative Übereinstimmung mit der gemessenen Kurvenform ist gut. Mit der Mikrowaage auf der Achse werden Partikel gemessen, die nicht weiter als den Radius der Mikrowaage von der Strahlachse abgelenkt werden. Es handelt sich hier sowohl um die ungeladenen als auch – je nach angelegter Spannung – um einen Teil der geladenen Partikel. Für die geladenen Partikel stellt diese Messung also eine Messung der komplementären kumulativen Verteilungsfunktion der Partikelmassen dar, woraus sich für eine Log-Normal-Verteilung mit Gleichung 3.32 als Fitfunktion Gleichung 5.15 ergibt. Die anhand der angepassten Parameter $p_{5,6}$ errechneten Werte für $CMD^\pm, \sigma^\pm, \dot{N}^\pm$ sind ebenfalls in Tabelle 5-2 aufgeführt.

$$\dot{m}_{QCM,Achse}(U_{PMS}) = \dot{m}_{ungeladen} + \frac{1}{2} \dot{m}_{geladen} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\ln \left(\frac{U_{PMS}}{p_5} \right)}{p_6} \right) \right] \quad 5.15$$

$$p_5 = \frac{v^2 \Delta d_{QCM}}{2 k_1} \mu_{QCM} \quad 5.16$$

$$p_6 = \sqrt{2} \ln \sigma_m \quad 5.17$$

$$\dot{N} = \frac{\dot{m}_{ungeladen} + \dot{m}_{geladen}}{\bar{m}} \quad 5.18$$

$$\dot{N}^\pm = \frac{\dot{m}_{geladen}}{\bar{m}} \quad 5.19$$

Aus den in Tabelle 5-2 zusammengefassten Werten wird deutlich, dass die ermittelten Parameter der Log-Normal-Verteilung CMD und σ für die PMS-Messungen und die Messung mit der Mikrowaage abseits der Achse gut übereinstimmen. Der Anzahlmediandurchmesser ist $CMD \approx 13$ nm, der Parameter für die Breite der Größenverteilung liegt bei $\sigma \approx 1,2$. Die Messung mit der QCM auf der Strahlachse liefert ebenfalls einen übereinstimmenden Wert für σ , der CMD wird jedoch um 2 bis 3 nm höher angepasst als bei

den PMS-Messungen. Woher dieser Unterschied resultiert, lässt sich nur vermuten. Möglicherweise ist der Molekularstrahl nicht exakt auf der Achse des Messgeräts. Da bei der Mikrowaage auf der Achse nur sehr kleine Ablenkungen ($r = 3,2$ mm) nötig sind, um die Partikel nicht mehr zu detektieren, wirkt sich eine mögliche Abweichung des Molekularstrahls auf diese Messung stark aus.

Tabelle 5-2: Ergebnisse der angepassten Kurven aus Abbildung 5-29

| Messung | CMD / nm | σ_d | $\bar{m} / 10^{-21}$ kg | $\dot{N} / 10^7$ s $^{-1}$ | |
|------------------|----------|------------|-------------------------|---|-------|
| PMS ⁺ | 12,81 | 1,23 | 9,49 | 26,82 | |
| PMS ⁻ | 13,14 | 1,15 | 9,28 | 37,94 | |
| QCM ⁺ | 12,75 | 1,19 | 8,93 | 4,98 | |
| QCM Achse | 15,30 | 1,15 | 14,73 | $\dot{N}(\bar{m}_{\text{PMS}^+})$ | 25,08 |
| | | | | $\dot{N}^\pm(\bar{m}_{\text{PMS}^+})$ | 5,89 |
| | | | | $\dot{N}(\bar{m}_{\text{QCM-Achse}})$ | 16,15 |
| | | | | $\dot{N}^\pm(\bar{m}_{\text{QCM-Achse}})$ | 3,80 |

Aus den ermittelten Teilchenflüssen lassen sich erneut verschiedene Werte für die Aufladewahrscheinlichkeit und die Depositionswahrscheinlichkeit von Partikeln auf den Mikrowaagen errechnen wie in den Kapiteln 5.8.1 und 5.8.2.

Der Ansatz von Fomin et al. [14] verwendet für die Berechnung des Teilchenflusses auf der Mikrowaage auf der Achse die mittlere Masse der positiven Partikel aus dem PMS. Für die Messungen aus Tabelle 5-2 würde sich gemäß dieses Ansatzes ein Teilchenfluss von $\dot{N}(\bar{m}_{\text{PMS}^+}) = 25,08 \times 10^7$ s $^{-1}$ ergeben, woraus unrealistische Aufladewahrscheinlichkeiten von 107% für positiv bzw. 151% für negativ geladene Partikel resultieren.

$$p^+ \left(\frac{\text{PMS}}{\text{QCM-Achse}} \right) = \frac{\dot{N}_{\text{PMS}^+}}{\dot{N}(\bar{m}_{\text{PMS}^+})} = \frac{26,82}{25,08} = 107\% \quad 5.20$$

$$p^- \left(\frac{\text{PMS}}{\text{QCM-Achse}} \right) = \frac{\dot{N}_{\text{PMS}^-}}{\dot{N}(\bar{m}_{\text{PMS}^+})} = \frac{37,94}{25,08} = 151\% \quad 5.21$$

Verwendet man die mittlere Partikelmasse aus der QCM-Messung auf der Achse, so werden die Aufladewahrscheinlichkeiten sogar noch größer. Der Teilchenfluss aller Partikel muss also deutlich höher liegen, als mit der Mikrowaage auf der Achse bestimmt wurde, daher sollte eine Depositionswahrscheinlichkeit p_{QCM} der Partikel auf der Mikrowaage wie in Gleichung 5.5 eingeführt werden.

Zum Vergleich wird die Aufladewahrscheinlichkeit gemäß der Strategie von Lee und Winterer [12] ermittelt, indem die Massendepositionsrate auf der Mikrowaage mit angelegter Ablenkspannung ins Verhältnis zu der Massendepositionsrate ohne Ablenkspannung gesetzt wird, woraus sich direkt der Anteil ungeladener Partikel ergibt, sofern die Depositionswahrscheinlichkeit p_{QCM} geladener Partikel auf der Mikrowaage gleich derer von ungeladenen Partikeln ist. Für die Werte aus Tabelle 5-2 entspricht die Aufladewahrscheinlichkeit gemäß der Strategie von Lee und Winterer [12] dann dem Verhältnis der Teilchenströme auf der Mikrowaage auf der Achse für geladene gegenüber aller Partikel sofern die gleiche mittlere Masse genommen wird, wobei allerdings nur eine Aufladewahrscheinlichkeit $p^\pm(\text{QCM} - \text{Achse})$ für positiv und negativ geladene Partikel in Summe ermittelt wird. Der ermittelte Wert von 23,5% in Summe für positiv und negativ geladene Partikel liegt in der Größenordnung der Wahrscheinlichkeit einfach geladener Spezies im Boltzmann-Gleichgewicht [75] und den Ergebnissen von Lee und Winterer [12] für Nanopartikel in einem Heißwandreaktor.

$$p^\pm(\text{QCM} - \text{Achse}) = \frac{\dot{N}^\pm(\bar{m}_{\text{PMS}^+})}{\dot{N}(\bar{m}_{\text{PMS}^+})} = \frac{\dot{N}^\pm(\bar{m}_{\text{QCM-Achse}})}{\dot{N}(\bar{m}_{\text{QCM-Achse}})} = 23,5\% \quad 5.22$$

Für die Bestimmung der Depositionswahrscheinlichkeit p_{QCM} der Partikel auf der Mikrowaage ergeben sich zwei Wertepaare. Die erste Möglichkeit ist die Definition gemäß Gleichung 5.5 als Verhältnis des Massenflusses der geladenen Partikel auf der Mikrowaage auf der Achse und den errechneten Massenflüssen der geladenen Partikel an den beiden Faraday-Detektoren. Für die Werte aus Tabelle 5-2 ergibt sich der in der Berechnung verwendete Wert von $p_{\text{QCM}} = 9,2\%$ für positiv und negativ geladene Partikel.

$$p_{\text{QCM}} = \frac{3,80 \cdot 14,73 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot 10^{-21} \text{ kg}}{(26,82 \cdot 9,49 + 37,94 \cdot 9,28) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot 10^{-21} \text{ kg}} = 9,2\% \quad 5.23$$

Die Messung der Partikelgrößenverteilung mit der neben der Strahlachse angebrachten QCM^+ bietet die Möglichkeit, durch Vergleich des Teilchenflusses auf dieser Mikrowaage mit dem Signal des Faraday-Detektors für positive Partikel ebenfalls eine Depositionswahrscheinlichkeit zu berechnen, wobei sich dabei ein Wert von $p_{\text{QCM}^+} = 15,6\%$ ergibt.

$$p_{\text{QCM}^+} = \frac{N_{\text{QCM}^+}}{N_{\text{PMS}^+}} = \frac{4,98}{26,82} = 15,6\% \quad 5.24$$

Für das untersuchte System zeigt sich somit eine Depositionswahrscheinlichkeit auf der Mikrowaage im Bereich von unter 20%. Die Deposition geladener Partikel scheint nicht unwahrscheinlicher zu sein als die Deposition ungeladener Partikel. Da die Mikrowaagen mit Gold beschichtet und elektrisch kontaktiert sind, sollten die Ladungen der eintreffenden Partikel schnell genug abgeleitet werden, um eine Aufladung der Oberfläche, also eine Ablenkung weiterer eintreffender Partikel, zu verhindern. Als mögliche Erklärung für die Diskrepanz in den ermittelten Wahrscheinlichkeiten für die Deposition lässt sich anführen, dass eine nicht völlig auszuschließende leichte Abweichung des Molekularstrahls von der Mittelachse des Messgeräts sich stärker auf das Signal auf der Achse, als auf das Signal neben der Achse auswirkt. Auf der Mikrowaage auf der Achse würde die Abweichung des Strahls zu einer Reduzierung der Massendeposition führen. Für die abseits der Achse angebrachte Mikrowaage wird die Ablenkung teilweise durch Variation der Ablenkspannung kompensiert und der Teilchenfluss ergibt sich aus der Anpassung des QCM-Signals gemäß Gleichung 3.34.

Abschließend lässt sich festhalten, dass es zwar sowohl mit einer Quarzmikrowaage auf der Achse als auch neben der Achse des Molekularstrahls möglich ist, die Partikelgrößenverteilung zu messen, wenn die Ablenkspannung variiert wird. Da es sich bei diesem jedoch um eine massebezogene Messung handelt, werden schwerere Partikel bevorzugt und die Verfahren sind nicht gut für die Messung kleiner Partikel geeignet. Die benötigte Messzeit ist deutlich höher als für die Verwendung von Faraday-Detektoren, wodurch Probleme mit dem Zusetzen der Düse bei partikelbeladener Strömung verschlimmert werden. Für die Bestimmung der Größenverteilung kleiner Partikel im PMS sollten also weiter Faraday-Detektoren eingesetzt werden. Die Ergänzung dieser Messung durch Messungen mit einer Mikrowaage auf der Achse ist sinnvoll und liefert wertvolle Informationen über die Aufladewahrscheinlichkeit der Partikel in der Flamme.

6 Zusammenfassung

Die Erforschung, Entwicklung, Herstellung und Verarbeitung von Strukturen und Materialien im Nanometerbereich ist eine der Schlüsseltechnologien für die Zukunft. Eine wichtige Untergruppe stellen hierbei die metalloxidischen Nanopartikel dar. Nanopartikel haben in alle drei Raumrichtungen eine Ausdehnung im Nanometerbereich, wodurch ihre Eigenschaften sich deutlich von denen ihres jeweiligen Volumenmaterials unterscheiden können.

Die Herstellung von Nanopartikeln kann über Flüssig- oder Gasphasenprozesse erfolgen, wobei gerade die flammenbasierte Gasphasensynthese von metalloxidischen Nanopartikeln sowohl im industriellen als auch im akademischen Maßstab eine große Bandbreite hochfunktionaler Materialien bereitstellt. Die Eigenschaften der Produkte lassen sich durch eine geeignete Prozessführung über weite Bereiche steuern. Die zunehmende Komplexität in der Verfahrenstechnik einerseits, als auch die immer detaillierteren Möglichkeiten von Simulationswerkzeugen andererseits, erfordern in wachsendem Maße belastbare experimentelle Daten, da nur damit eine weitere fokussierte, wissensbasierte und zielorientierte Entwicklung der Verfahrenstechnik möglich ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Nanopartikel der Oxide von Eisen und Wolfram in einem vorgemischten Niederdruckflammenreaktor aus Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), beziehungsweise Wolframhexafluorid (WF_6), hergestellt und die Partikelbildungsprozesse durch Molekularstrahl-Massenspektrometrie untersucht. In der gewählten Flammenkonfiguration stehen die Aufenthaltszeit und das Auftreten/Verschwinden von Edukten, Intermediaten und Produkten im direkten Zusammenhang mit dem Abstand der Gasprobe von der Brenneroberfläche (Höhe über dem Brenner, HAB). Der reduzierte Druck führt zu einer räumlichen Trennung der einzelnen Prozessschritte wie Flammenchemie mit Prekursorzerfall, Nukleation kondensierbarer Spezies und Wachstum der Nanopartikel.

In Kombination mit numerischen Simulationen (AG Kempf) konnten Einflüsse der Strömungsbedingungen auf die Messergebnisse untersucht werden. Um Messfehler durch aufgezeigte Auftriebseffekte zu vermeiden, wurde der Reaktor samt Probenahme so umgebaut, dass die Flamme senkrecht nach oben brennt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Molekularstrahlprobenahme hauptsächlich durch die Beschleunigung der Gase in die Düse hinein zu Probenahmeeffekten und damit einhergehenden Abweichungen vom häufig angenommenen 1D-Verhalten von flachen Flammen führt. Diese Abweichungen lassen sich allerdings durch fluiddynamische Simulationen nachbilden, wodurch die Übereinstimmung von Messergebnis und Modell deutlich verbessert wird.

Durch selbstgeschriebene Matlab-Programme mit graphischer Benutzeroberfläche konnte die Zeit, die für die Versuchsauswertung benötigt wird, sowohl für die Flugzeit-Massenspektrometrie als auch für die Partikelmassenspektrometrie inklusive der Quarzmikrowaage erheblich reduziert werden.

Metallhaltige Verbindungen sind für ihren Einfluss auf die Flammenchemie bekannt, daher wurden die Auswirkungen der Zugabe von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und WF_6 auf die Konzentrationsprofile der Hauptspezies mit Flugzeitmassenspektrometrie (TOF-MS) untersucht. Für beide Verbindungen wurde in Wasserstoff/Sauerstoff-Flammen eine Beschleunigung der Flamme, also eine Verschiebung der Konzentrationsprofile der Hauptspezies zu niedrigeren Höhen über dem Brenner beobachtet. Der Einfluss der Zugabe der Prekursoren auf die Flammenchemie von H_2/O_2 -Flammen zeigte sich außerdem durch eine erhöhte Flammentemperatur in NO-LIF-Thermometriemessungen. Hier war der Einfluss der Zugabe von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf die Flammentemperatur stärker als im Falle von WF_6 . Die Verschiebung der Hauptspezieskonzentrationsprofile und die erhöhten Flammentemperaturen wurden auf katalytische Rekombinationen von Flammenradikalen an metallhaltigen Spezies zurückgeführt. Für Flammen mit Methan als Brennstoff konnte weder eine Temperaturerhöhung, noch eine Verschiebung der Hauptspezieskonzentrationsprofile durch Zugabe

von WF_6 beobachtet werden, woraus auf eine geringere Wechselwirkung von Wolframspezies mit dem Radikalpool von Methanflammen als mit dem von Wasserstoffflammen geschlossen wurde.

Der erste Schritt in Partikelbildungsprozessen ist der Zerfall des jeweiligen Prekursors in der Flamme. Hier zeigte sich ein deutlicher Unterschied im Verhalten von Eisenpentacarbonyl und Wolframhexafluorid. WF_6 reagiert mit dem Produktwasser der Flamme, wodurch sich nach der Reaktionszone der Flamme mit TOF-MS nachweisbare $\text{WO}_2(\text{OH})_n$ -Spezies bilden. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ hingegen zerfällt noch vor der Reaktionszone thermisch in Eisenatome und CO. Durch die hohe Konzentration von Eisenatomen kommt es zur Bildung von intermediären Eisenclustern, die mit einer Quarzmikrowaage (QCM) nachgewiesen werden konnten und auch in der Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln aus Diffusionsflammen beobachtet wurden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten durch Verwendung von Synchrotronstrahlung (Kooperation mit Nils Hansen, Sandia National Laboratories und der AG Kasper) erstmals Zerfallsprodukte von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in der Flamme nachgewiesen werden, die durch sukzessive Abspaltung von Carbonylgruppen entstehen.

Als Intermediate der Eisenoxid-Nanopartikelsynthese konnten durch den Einsatz eines Massenspektrometers mit Ionenoptik für die Messung natürlicher Flammenionen (AG Kasper) und optischer Methoden (AG Dreier und AG Rahinov/Cheskis, Tel Aviv) die im Modell vorhergesagten Moleküle bestätigt werden.

Bei der Synthese von Wolframoxid-Nanopartikeln konnte erstmals ein schrittweises Wachstum mit vielen Zwischenschritten beobachtet werden. Nach der Umwandlung des Prekursors in $\text{WO}_2(\text{OH})_n$ -Spezies kommt es zur Bildung von $(\text{WO}_3)_n$ -Clustern, wobei größere Cluster bei höheren Höhen über dem Brenner auf Kosten der kleineren Cluster wachsen. Cluster und Partikel, die für einen Nachweis mittels TOF-MS zu groß waren, konnten bei noch größeren Höhen über dem Brenner als Massendeposition mit der Quarzmikrowaage nachgewiesen werden. Das Signal mancher Cluster liegt während der Messungen immer höher als die Signale benachbarter Cluster, selbst wenn im Flugzeitmassenspektrometer ohne zusätzliche Ionisation gearbeitet wird, Fragmentationeffekte während der Ionisation also ausgeschlossen sind. Inwiefern es sich hierbei um wahrscheinlichere Aufladung bestimmter Cluster oder um erhöhte Stabilität in der Flamme handelt, konnte nicht abschließend bestimmt werden und sollte durch weitere Messungen in Kombination mit Modellierungen untersucht werden.

Die Messung der Partikelgrößenverteilung mit dem Partikelmassenspektrometer (PMS) zeigt, dass die Partikel gemäß einer Log-Normal-Verteilung vorliegen. Für die Eisenoxid-Nanopartikel aus Wasserstoff/Sauerstoff-Flammen liegt ein lineares Partikelwachstum mit der Höhe über dem Brenner vor. Das früher beobachtete Abknicken des Partikelwachstums ab etwa 120 mm Höhe über dem Brenner lässt sich mit den in der fluiddynamischen Simulation beobachteten Auftriebseffekten erklären, durch die es im waagerechten Betrieb des Reaktors zu Rezirkulationen kam, die ab etwa 120 mm HAB zu einer deutlichen Erhöhung der Aufenthaltszeit der gemessenen Partikel führten.

Während bei der Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ immer ausreichend geladene Partikel für die Partikelmassenspektrometrie vorliegen, konnte im Rahmen dieser Arbeit für Wolframoxid-Nanopartikel aus reinen Wasserstoff/Sauerstoff-Flammen keine Partikelgrößenverteilung ermittelt werden. Die simultanen Messungen mit der Quarzmikrowaage zeigten allerdings, dass genügend kondensierbare Materie in der Gasphase vorlag. Durch Zugabe von Methan zu der Flamme konnte die Anzahl der Ladungsträger erhöht werden, wodurch die Messung geladener WO_x -Partikel möglich war. Aus dieser Beobachtung ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Kollision mit Flammenionen der wesentliche Ladungsmechanismus für die Nanopartikel darstellt. Es konnte gezeigt werden, dass sich das Aufladeverhalten der Partikel durch Vergleich der Profile der kondensierbaren Spezies (QCM) und des berechneten Partikelmassenstroms (PMS) beobachten lässt. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Depositionswahrscheinlichkeit der Partikel auf der Quarzmikrowaage nicht 100% beträgt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Werte um etwa 15% Wahrscheinlichkeit bestimmt. Da kein signifikanter Unterschied für die Depositionswahrscheinlichkeit geladener und ungeladener Partikel beobachtet wurde, lässt sich die

Aufladewahrscheinlichkeit der Partikel am besten über einen Vergleich der Massendepositionsrate auf der Quarzmikrowaage auf der Strahlachse mit und ohne angelegte Spannung gemessen werden. Auf diese Weise wurden Anteile geladener Partikel bis etwa 20% ermittelt. Für die Messungen der Größenverteilung von Eisenoxid-Nanopartikeln mit und ohne Methan in der Flamme zeigt sich nur für kleine Höhen über dem Brenner ein signifikanter Unterschied. Mit Methan können schon bei niedrigeren Höhen Partikel gemessen werden, bei denen ohne Methan noch kein PMS-Signal vorliegt, auch dieser Umstand wird auf eine wahrscheinlichere Aufladung der Partikel durch Kollision mit den in den Methanflammen häufiger vorhandenen Flammenionen zurückgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals die Größenverteilung der geladenen Partikel mit einer Quarzmikrowaage anstelle eines Faraday-Detektors sowohl auf der Achse als auch neben der Achse ermittelt. Da es sich bei der Quarzmikrowaage um die Messung der Masse beim Faraday-Detektor jedoch um die Messung der Ladungszahl handelt, ist die gemessene Partikelgrößenverteilung im Falle der Quarzmikrowaage massebezogen im Falle des Faraday-Detektors jedoch anzahlbezogen. Beide Log-Normal-Verteilungen lassen sich über die Hatch-Choate-Gleichungen problemlos ineinander überführen. Da die Messungen mittels der Quarzmikrowaage einerseits deutlich zeitaufwendiger sind und andererseits größere Partikel bevorzugen, sollten die Partikelgrößenverteilungen in Zukunft weiter mit Faraday-Detektoren ermittelt werden. Der Einsatz einer Quarzmikrowaage auf der Achse stellt hingegen eine wertvolle Ergänzung des Partikelmassenspektrometers dar und liefert wie erwähnt wichtige Informationen über die Aufladewahrscheinlichkeit der Partikel und das Vorhandensein kondensierbarer Spezies unabhängig von der Partikelladung.

Wolframoxid ist für seine vielen unterstöchiometrischen Verbindungen bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals bereits während der Synthese in einer leicht fetten Wasserstoff/Sauerstoffflamme ($\phi = 1,070$) unterstöchiometrische Cluster ($W_{17}O_{50}$, $WO_{2,94}$) in der Gasphase nachgewiesen werden. Die Stöchiometrie der entstandenen Partikel wurde mittels simultaner thermischer Analyse zu $WO_{2,85}$ bestimmt. Der Zusammenhang der Konzentration unterstöchiometrischer Cluster mit der Stöchiometrie der entstandenen Partikel sollte durch weitere Messungen untersucht werden und ist ein weiterer Schritt zur Beschreibung der selektiven Synthese funktioneller Nanopartikel.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Rahmen dieser Arbeit der bestehende Reaktionsmechanismus zur Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln aus Flammen mit Zugabe von Eisenpentacarbonyl ergänzt beziehungsweise validiert werden konnte. Hinsichtlich eines Reaktionsmechanismus für die Synthese von Wolframoxid-Nanopartikeln aus Flammen mit Wolframhexafluoridzugabe wurden wichtige Intermediate identifiziert und deren Konzentrationsprofile ermittelt, wodurch die Erstellung eines Mechanismus ermöglicht wurde.

7 Anhang

7.1 Flammenbedingungen

Tabelle 7-1: Flammenbedingungen

| Flamme | Druck / mbar | H ₂ / sccm | CH ₄ / sccm | O ₂ / sccm | Ar + Prekursor / sccm | ϕ |
|--------|-----------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------|
| A | 30 | 400 | 0 | 400 | 600 | 0,500 |
| B | 30 | 200 | 100 | 600 | 500 | 0,500 |
| C | 20 oder 30 | 200 | 100 | 800 | 300 | 0,375 |
| D | 30 | 750 | 0 | 350 | 300 | 1,071 |
| E | 30 | 370 | 9 | 406 | 615 | 0,500 |
| F | 30 | 340 | 18 | 412 | 630 | 0,500 |
| G | 30 | 310 | 27 | 418 | 645 | 0,500 |
| H | 30 | 280 | 36 | 424 | 660 | 0,500 |
| I | 30 | 250 | 45 | 430 | 675 | 0,500 |
| J | 30 | 220 | 54 | 436 | 690 | 0,500 |
| K | 30 | 190 | 63 | 442 | 705 | 0,500 |
| L | 30 | 160 | 72 | 448 | 720 | 0,500 |

7.2 TOF-MS-Auswerteprogramm

Für die Auswertung der Rohdaten der TOF-MS-Messungen wurde ein Matlab-basiertes Auswerteprogramm mit Hilfe des Benutzerschnittstelleneditors GUIDE erstellt. Aufgabe des Programms ist es, die Auswertung der einzelnen Spektren als Rohdaten zu vereinfachen und zu beschleunigen, indem Spektren im Vergleich zueinander dargestellt, interessante Massen selektiert und mit Gauß-Funktionen angepasst werden können. Insbesondere die Auswahl interessanter Massen und die Bestimmung der integrierten Intensität durch Anpassung von Gauß-Funktionen wären mit einfacheren Datenverarbeitungsprogrammen wie Origin oder Excel aufgrund der großen Datenmenge sehr zeitaufwendig.

Installation, Abhängigkeiten und Starten des Programms

Matlab 2016a (9.0) muss inklusive der „Statistics and Machine Learning Toolbox 10.2“ und der „Curve Fitting Toolbox 3.5.3“ installiert sein. Der Dateordner mit den Skriptdateien muss zum aktuellen Matlab-Suchpfad hinzugefügt werden. Aus Matlab heraus wird das Auswerteprogramm dann durch Ausführen der „TOFStarter.m“ gestartet.

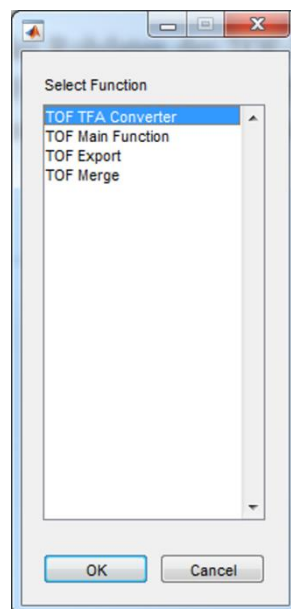


Abbildung 7-1: Auswahlmenü nach dem Starten der TOFStarter.m

Aus dem Auswahlmenü in Abbildung 7-1 kann nun die gewünschte Funktion selektiert und mit „OK“ gestartet werden. Die einzelnen Funktionen werden im nächsten Kapitel anhand einer beispielhaften Vorgehensweise für eine Auswertung erklärt.

Ablauf einer TOF-MS-Datenauswertung

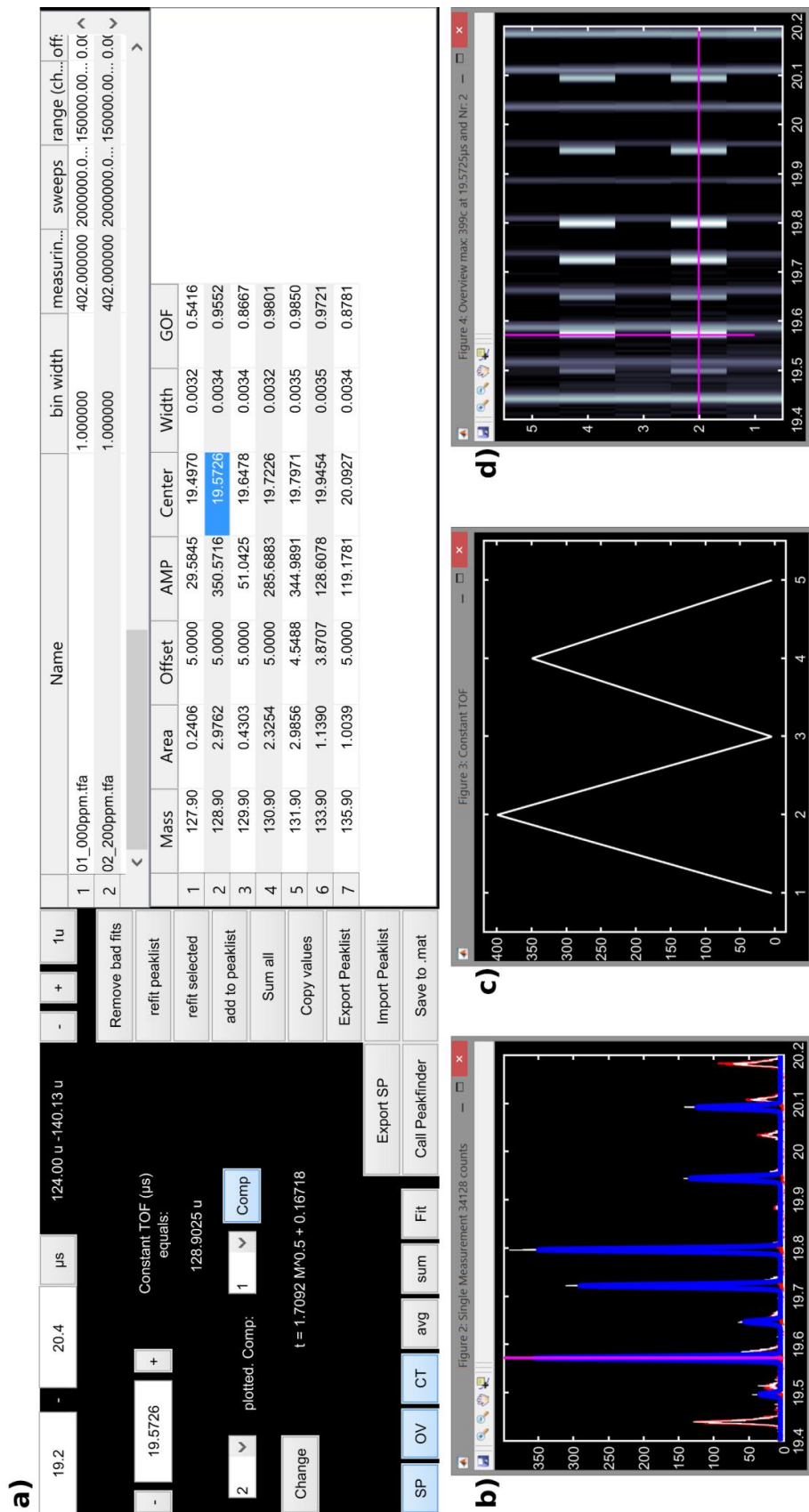


Abbildung 7-2: Hauptprogramm zur Betrachtung und Auswertung der TOF-MS-Daten bestehend aus a) Kontrollpanel, b) einem einzelnen TOF-MS-Spektrum c) einem Übersichtsplot und d) einem Plot bei konstanter Flugzeit.

Im ersten Schritt werden die Binärdateien mit den Werten für Flugzeit und zugehörigen Zählwerten für alle Messungen der Messreihe eingelesen und zusammen mit den Messparametern (Dateinamen, angelegte Spannungen am Spektrometer, usw.) in eine „mat“-Datei gespeichert, hierfür wird im TOFStarter die Funktion „TOF TFA Converter“ ausgeführt. Der Begriff Messung bezeichnet hier ein einzelnes Spektrum aus Flugzeiten und Zählwerten für eine definierte Bedingung, wohingegen die Messreihe mehrere Messungen umfasst, im Falle eines Brennerscans also zum Beispiel Messungen bei verschiedenen Höhen über dem Brenner.

Nach der Umwandlung der Daten in das Matlab-Format kann das Hauptprogramm über die Auswahl der Funktion „TOF Main Function“ in der TOFStarter geöffnet werden. Die Daten werden dann in den in Abbildung 7-2 gezeigten Fenstern betrachtet und ausgewertet. Das Programm besteht aus dem Kontrollpanel (Abbildung 7-2 a) und drei Plots. Das Kontrollpanel verfügt über eine Reihe von Optionen, die die Möglichkeit bieten, die Darstellung der Messdaten schnell zu verändern und so die Übersichtlichkeit zu verbessern. Beispielsweise lassen sich an Stelle der Auftragung gegen die Flugzeit die Messwerte auch gegen die zugehörige Masse auftragen. Die folgende Beschreibung der Plots basiert auf der Auftragung gegen die Flugzeit (für die Auftragung gegen die Masse ließe sich im Text einfach das Wort Flugzeit gegen Masse ersetzen).

Die Intensität des TOF-MS-Signals (Zählrate) in Abhängigkeit der Flugzeit ist für die betrachtete Messung der Messreihe in Weiß in Abbildung 7-2 b gezeigt. Zusätzlich ist in diesem Plot noch die Intensität des Signals einer frei wählbaren Vergleichsmessung aus der gleichen Messreihe in Rot dargestellt. Der Vergleich zweier Messungen – hier aktuelle Messung und Vergleichsmessung genannt – vereinfacht die Identifikation neuer Signale vor möglichem Hintergrund.

Die Routine zur Anpassung der Gaußkurven an die einzelnen Signale unterscheidet vier Fälle. Einerseits wird zwischen Massen kleiner und größer als 500 u unterschieden und andererseits zwischen Einzel- und Doppelpicks. Der Grund liegt darin, dass der Abstand, bei dem zwei Signale als Doppelpick behandelt werden müssen, von der Masse abhängt. Für Massen < 500 u beträgt der Bereich $\pm 0,5$ u vom jeweiligen Maximum eines Peaks aus gesehen. Für größere Massen muss aufgrund der endlichen Massenauflösung des Spektrometers ein breiterer Bereich gewählt werden. Dieser wurde im Programm auf $1/100$ der Flugzeit des lokalen Maximums festgelegt. Sollten sich in den jeweiligen Bereichen zwei Peaks entsprechend der obigen Bedingungen überlappen, so werden diese gemeinsam mit einer Doppelpick-Gaußfunktion angepasst. Die Breite des anzupassenden Bereichs wird jeweils nach unten von der kleineren Masse und nach oben von der größeren Masse analog zu der Breitenbestimmung für einen Peak festgelegt.

Die Signale, die mit einer Gauß-Funktion angepasst wurden, sind in Abbildung 7-2 b in Blau gezeigt und entsprechen den sieben häufigsten Isotopen von Xenon. Die Parameter der jeweiligen Gauß-Funktion sind im Kontrollpanel (Abbildung 7-2 a) in der unteren Tabelle zusammengefasst.

Die magentafarbene Vertikale in Abbildung 7-2 b bei $19,5726 \mu\text{s}$ markiert die Flugzeit, deren Intensität im Plot bei konstanter Flugzeit Abbildung 7-2 c als Funktion der verschiedenen Messungen der Messreihe dargestellt ist.

Der Graph in Abbildung 7-2 d ist eine Colormap, die die anderen beiden Graphen in Abbildung 7-2 b und c als Überblick vereint. Die x -Achse entspricht der Flugzeit, die y -Achse sind die verschiedenen Messungen der Messreihe und die Helligkeit kodiert die Intensität des Signals. Die magentafarbene Horizontale markiert die in Abbildung 7-2 b gezeigte Messung, die magentafarbene Vertikale die in Abbildung 7-2 c gezeigte Flugzeit. Diese Art der Darstellung wurde aus der Dissertation von Tina Kasper [79] übernommen und adaptiert und hat sich für das Erstellen eines schnellen Überblicks über Intermediate, Edukte und Produkte bewährt.

Die hier beispielhaft gezeigte Messreihe besteht aus fünf Einzelmessungen, wobei abwechselnd Argon (Messung 1, 3, 5) und ein Gemisches von etwa 0,2% Xenon in Argon (Messung 2 und 4) zugegeben wurde. In der Colormap erkennt man sehr gut, dass es neben durchgehenden senkrechten Linien in unter-

schiedlichen Grautönen auch helle Blöcke gibt, die nur bei Messung 2 und 4 auftreten. Die durchgehenden Linien in der Colormap gehören zu Hintergrundsignalen, die von Kohlenwasserstoffen kommen und sich für unsere Anlage nicht vermeiden lassen. Die zusätzlichen Signale, die nur in Messung 2 und 4 auftreten, können dem Gemisch mit Xenon zugeordnet werden. Es handelt sich in diesem Fall um die sieben häufigsten Isotope des Xenons. Xenon ist besonders gut zu identifizieren, da es ein charakteristisches Isotopenmuster aufweist, das in Abbildung 7-2 b dargestellt ist.

Anhand der sieben Wertepaare der angepassten Linienpositionen, die in der Tabelle in Abbildung 7-2 a in der Spalte „Center“ stehen, und der bekannten Massen der einzelnen Xenon-Isotope, lassen sich die Umrechnungsfaktoren α und β für Flugzeit und Masse gemäß Gleichung 3.71 ermitteln. Eine hohe Genauigkeit bezüglich der Massenzuordnung wird erreicht, wenn Wertepaare über einen großen Flugzeit/Massenbereich zur Berechnung von α und β genutzt werden. Standardmäßig werden die Umrechnungsfaktoren α und β nach der Optimierung der Auflösung durch Anpassung der Spannungen an Repeller, Extraktion, Einzellinse, Liner und dem Refletron (Mittelnetz und Endnetz) ermittelt und die Messungen entsprechend kalibriert. Durch das Nachjustieren der Spannungswerte zu Beginn einer Messreihe weichen die Umrechnungsfaktoren α und β geringfügig von den Werten der vorherigen Messung ab. α und β können sich während einer Messreihe, nicht aber während einer Messung, leicht ändern, wenn Druckschwankungen im TOF-MS auftreten (unterschiedliche Samplingraten, unterschiedliche Gasdichten, verschiedene Temperaturen im Reaktor). Für jede Messung werden die Konversionsfaktoren α und β in das Matlab-Programm eingetragen und zusammen mit den anderen Daten in der „mat“-Datei gespeichert, so dass Abweichungen der Konversionsfaktoren zwischen zwei Messungen in der Auswertung berücksichtigt werden können.

Die aus einer Messung ermittelten und angepassten Signale werden in der „mat“-Datei gespeichert und lassen sich auf andere Messungen übertragen, wo sie dann ebenfalls angepasst werden. Nach dem Übertragen ist es auf jeden Fall notwendig, die Güte der Anpassung nochmal visuell zu kontrollieren, indem im Programm alle Messungen durchgesehen werden. Die Ergebnisse werden mit in die „mat“-Datei gespeichert.

Zur Weiterverarbeitung können die Ergebnisse durch Auswahl der Funktion „TOF Export“ im Auswahlménü der TOFStarter in ein von Origin und Excel lesbares Format exportiert werden, dabei wird eine „dat“-Datei erzeugt, in der die einzelnen Messungen als Zeilen und die Massen als Spalten repräsentiert sind, als Werte sind dann also in den Zellen die integrierten Intensitäten einer Masse bei der jeweiligen Messung eingetragen.

7.3 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

| | |
|-----------------|---|
| ALS | Advanced Light Source, Synchrotron in Berkeley, USA |
| CDF | Verteilungsfunktion, Cumulative Distribution Function |
| CFD | Numerische Fluidodynamik, Computational Fluid Dynamics |
| CMD | Anzahlmediandurchmesser, Count Median Diameter |
| DSC | Dynamische Differenzkalorimetrie |
| EI | Elektronenstoß-Ionisation |
| erf | Gauß'sche Fehlerfunktion |
| FID | Flammenionisationsdetektoren |
| FWHM | Halbwertsbreite, Full Width Half Maximum |
| HAB | Höhe über dem Brenner |
| ICAS | Intracavity Absorption Spectroscopy |
| LIF | Laserinduzierte Fluoreszenz |
| LII | Laserinduzierte Inkandeszenz |
| MBMS | Molekularstrahl-Massenspektrometrie |
| MCP | Mikrokanalplattendetektor, Micro Channel Plate |
| MMD | Massenmediandurchmesser, Mass Median Diameter |
| PDF | Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion, Propability Density Function |
| PEPICO | Photoelectron Photoion Coincidence |
| PFTBA | Perfluortributylamin, C ₁₂ F ₂₇ N |
| ppm | Parts per Million, 10 ⁻⁶ |
| PMS | Partikelmassenspektrometer |
| QCM | Quarzmikrowaage, Quartz Crystal Microbalance |
| REMPI | Resonante Multiphotonenionisation |
| scm | Standardkubikzentimeter pro Minute |
| slm | Standardliter pro Minute |
| SPI | Einzelphotonenionisation |
| STA | Simultane thermische Analyse |
| TG | Thermogravimetrie |
| TOF-MS | Flugzeitmassenspektrometer, Time-of-flight mass spectrometer |
| XRD | Röntgendiffraktometrie |
| VUV | Vakuum-Ultraviolett |
| A | Fläche (Düse, QCM) |
| A | Verstärkung des TOF-MS |
| A | Vorfaktor |
| A _{IU} | Verstärkungsfaktor |

| | |
|-----------------------------|--|
| A_S | Verstärkungsfaktor |
| a | Beschleunigung |
| a | natürliche Zahl |
| b | Abstand zwischen den Platten des Ablenkkondensators |
| b | natürliche Zahl |
| c | natürliche Zahl |
| c_1 | Konstante |
| C_m | Sensitivität der QCM |
| D | Diffusionskoeffizient |
| d | Off-axis position des Faraday-Detektors |
| d | natürliche Zahl |
| d_N | Düsendurchmesser |
| d_p | Partikeldurchmesser |
| e | Elementarladung |
| E | Energie |
| e | natürliche Zahl |
| \vec{E} | Elektrisches Feld im Kondensator |
| E_{kin} | kinetische Energie |
| f | Reibungskoeffizient |
| f | natürliche Zahl |
| $F_{1;2}$ | Verstärkungsfaktor |
| f_r | Frequenz der Rechteckspannung |
| g | Anzahl |
| G | Übertragungsfunktion der Molekularstrahl-Probenahme |
| $H_{\text{H}_2}^{25^\circ}$ | Heizwert von Methan (119,97 kJ/g) |
| i | Index |
| $I_{1;2}$ | Integralwert |
| j | Index |
| k | Geschwindigkeitskonstante |
| k_1 | Gerätekonstante des PMS |
| k_2 | Rechenkonstante Faktor zwischen U_{PMS} und m |
| $k_{3;4;5}$ | Rechenkonstante |
| k_B | Boltzmann-Konstante |
| K_{FM} | Koagulationskonstante |
| $k_{i,\text{ref}}(E)$ | Kalibrationsfaktor |
| Kn | Knudsenzahl |
| L | Abstand des Kondensatoreingangs zum Faraday-Detektor |
| l_c | Länge des Ablenkkondensators |

| | |
|------------------------|---|
| l_g | Abstand der Potentiale zur Geschwindigkeitsmessung |
| M | Molare Masse |
| m | Masse |
| \dot{m} | Massenstrom |
| \bar{m} | mittlere Masse |
| m_1 | Molekülmasse |
| MD | Massendiskriminierungsfaktor |
| N | Teilchenzahl |
| n | Anzahl |
| n | natürliche Zahl |
| n | Anzahl von Elementarladungen |
| \dot{N}_{ges} | Stoffmengenstrom |
| N_{Atom} | Anzahl von Atomen |
| $n_{i;j}$ | Teilchendichte |
| N_{ij} | Kollisionsrate |
| p | Partialdruck |
| $p^{+;-}$ | Aufladewahrscheinlichkeit |
| p_0 | Druck im Reaktor |
| $p_{1;2;3;4}$ | Parameter der PMS-Fitfunktion |
| $\tilde{p}_{3;4}$ | Kurzschreibweise für $\ln p_{3;4}$ |
| $p_{5;6}$ | Parameter der Fitfunktion der QCM auf der Achse |
| $p_{m1; m2; m3; m4}$ | Parameter der QCM-Fitfunktion |
| p_{QCM} | Depositionswahrscheinlichkeit auf der QCM |
| p_s | Standarddruck 101350 Pa |
| p_{sat} | Sättigungsdampfdruck |
| R | universelle Gaskonstante |
| R | Massenauflösung |
| S | Übersättigung |
| S | Signal |
| S_{off} | Leckstrom |
| SW | Anzahl gemittelter Spektren (sweeps) |
| T | Temperatur |
| t | Zeit |
| T_0 | Temperatur im Reaktor |
| T_r | Periodendauer der Rechteckspannung |
| T_S | Standardtemperatur 273,15 K |
| t_v | Zeit zum Durchqueren der Geschwindigkeitspotentiale |
| u | Atomare Masseneinheit |

| | |
|------------------------------|---|
| U_{PMS} | Spannung am Ablenkkondensator |
| V | Volumen |
| v | Volumen eines Teilchens |
| v | Geschwindigkeit |
| v_{M} | Molekülvolumen |
| x | Molenbruch |
| x | Position in x -Richtung |
| x | reelle Zahl |
| $\overline{x^2}$ | mittleres Verschiebungsquadrat |
| y | Position in y -Richtung |
| y | reelle Zahl |
| z | Transformierte Koordinate |
| α | Faktor für die Umrechnung von Flugzeit in Masse |
| β | Faktor für die Umrechnung von Flugzeit in Masse |
| β_{ij} | Kollisionsratenfunktion |
| Δd | Breite des Detektors |
| ΔE | Breite der Energieverteilung |
| Δf | Frequenzänderung |
| Δm | Massenänderung |
| γ | Oberflächenspannung |
| κ | Adiabaten-Exponent |
| λ | mittlere freie Weglänge |
| $\mu_{v,m,d;\text{QCM}+}$ | Geometrischer Mittelwert der Log-Normal-Verteilung |
| ϕ | Äquivalenzverhältnis |
| φ | Fluss der Ionisationsspezies |
| ρ | Dichte |
| σ | Moleküldurchmesser |
| σ | Ionisationsquerschnitt |
| $\sigma_{v,m,d;\text{QCM}+}$ | Geometrische Standardabweichung der Log-Normal-Verteilung |
| τ_{c} | Charakteristische Kollisionszeit |
| τ_{s} | Charakteristische Sinterzeit |
| θ | Winkel |

7.4 Aus dieser Arbeit hervorgegangen Publikationen

Referierte Journale:

- Weise, C., A. Faccinotto, **S. Kluge**, T. Kasper, H. Wiggers, C. Schulz, I. Wlokas and A. Kempf, *Buoyancy induced limits for nanoparticle synthesis experiments in horizontal premixed low-pressure flat-flame reactors*. *Combustion Theory and Modelling*, 2013. **17**(3): p. 504-521
- **Kluge, S.**, L. Deng, O. Feroughi, F. Schneider, M. Poliak, A. Fomin, V. Tsionsky, S. Cheskis, I. Wlokas, I. Rahinov, T. Dreier, A. Kempf, H. Wiggers and C. Schulz, *Initial reaction steps during flame synthesis of iron-oxide nanoparticles*. *CrystEngComm*, 2015. **17**: p. 6930-6939
- Xiao, L., M. Schroeder, **S. Kluge**, A. Balducci, U. Hagemann, C. Schulz and H. Wiggers, *Direct self-assembly of Fe₂O₃/reduced graphene oxide nanocomposite for high-performance lithium-ion batteries*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015. **3**(21): p. 11566-11574
- **Kluge, S.**, H. Wiggers and C. Schulz, *Mass spectrometric analysis of clusters and nanoparticles during the gas-phase synthesis of tungsten oxide*. *Proceedings of the Combustion Institute*, accepted, DOI: 10.1016/j.proci.2016.06.165, Available online 12 July 2016
- Feroughi, O.M., L. Deng, **S. Kluge**, T. Dreier, H. Wiggers, I. Wlokas and C. Schulz, *Experimental and numerical study of a HMDSO-seeded premixed laminar low-pressure flame for SiO₂ nanoparticle synthesis*. *Proceedings of the Combustion Institute*, accepted

Konferenzbeiträge:

- **Kluge, S.**, H. Wiggers and C. Schulz, *Molecular-beam Spectrometry in Low Pressure Flat-flame Nanoparticle Synthesis*, in MRS Fall 2012. 2012: Boston, USA
- **Kluge, S.**, H. Wiggers and C. Schulz, *Molecular-beam mass spectrometry in low-pressure flat-flame nanoparticle synthesis*, in 2nd COST Topical Workshop: Kinetic studies using laminar flame. 2013: Lund, Sweden
- **Kluge, S.**, H. Wiggers and C. Schulz, *Molekularstrahlmassenspektrometrie in Niederdruckflammensynthesen*, in 26. Deutscher Flammentag Verbrennung und Feuerung. 2013: Duisburg, Germany
- **Kluge, S.**, W. Crumpler, H. Wiggers and C. Schulz, *In-Line Molecular-Beam Diagnostics in Low Pressure Flat-Flame Nanoparticle Synthesis*, in MRS Fall 2014 p. HH1.10. 2014: Boston, USA.
- Xiao, L., H. Orthner, **S. Kluge**, C. Schulz and H. Wiggers, *A General Approach to Fabricate Nanoparticle/Graphene Nanocomposites for Electrochemical Applications from Gas-Phase Synthesized Nanoparticles*, in MRS Fall 2014. 2014: Boston
- Menser, J., **S. Kluge**, T. Dreier and C. Schulz, *Approach to standardize a spray-flame nanoparticle synthesis burner*, in 6th international Workshop and Meeting on Laser-Induced Incandescence 2014: Ven, Sweden
- Deng, L., **S. Kluge**, N. Sikalo, O. Hasemann, H. Wiggers, C. Schulz, A. Kempf and I. Wlokas. *Numerical and experimental investigation of early iron particle formation in Fe(CO)₅ doped premixed H₂/O₂/Ar flames at low pressure*. in *Proceedings of the 7th European Combustion Meeting*. 2015. Budapest, Hungary
- **Kluge, S.**, T. Bierkandt, I. Wlokas, T. Kasper, H. Wiggers and C. Schulz. *Photoionization time-of-flight mass spectrometry studies on iron pentacarbonyl-doped hydrogen/oxygen flat flames*. in *Proceedings of the 7th European Combustion Meeting*. 2015. Budapest, Hungary
- Menser, J., **S. Kluge**, H. Wiggers, T. Dreier and C. Schulz. *Approach to standardize a spray-flame nanoparticle synthesis burner*. in *Proceedings of the 7th European Combustion Meeting*. 2015. Budapest, Hungary

-
- Xiao, L., **S. Kluge**, C. Schulz and H. Wiggers, *High-performance lithium-ion batteries from Fe₂O₃/reduced graphene oxide nanocomposites*, in Nanomaterials for Applications in Energy Technology, Gordon Research Conference, February 22-27. 2015: Ventura, USA

7.5 Literaturverzeichnis

1. Schwirn, K. and Völker, D. (2016) *Nanomaterialien in der Umwelt - Aktueller Stand der Wissenschaft und Regulierungen zur Chemikaliensicherheit*.
2. Potocnik, J. (2011) *Empfehlung der Kommission vom 18. Oktober 2011 zur Definition von Nanomaterialien*.
3. Mueller, R., Kammler, H.K., Pratsinis, S.E., Vital, A., Beaucage, G. and Burtscher, P., *Non-agglomerated dry silica nanoparticles*. Powder Technology, 2004. **140**(1-2): p. 40-48.
4. Gurav, A., Kodas, T., Pluym, T. and Xiong, Y., *Aerosol Processing of Materials*. Aerosol Science and Technology, 1993. **19**(4): p. 411-452.
5. Pratsinis, S.E., *Flame aerosol synthesis of ceramic powders*. Progress in Energy and Combustion Science, 1998. **24**(3): p. 197-219.
6. Lorke, A., Winterer, M., Schmechel, R. and Schulz, C., *Nanoparticles from the Gasphase - Formation, Structure, Properties*. NanoScience and Technology, ed. P. Avouris, B. Bhushan, D. Bimberg, K.v. Klitzing, H. Sakaki and R. Wiesendanger. 2012, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
7. Dreier, T. and Schulz, C., *Laser-based diagnostics in the gas-phase synthesis of inorganic nanoparticles*. Powder Technology, 2016. **287**: p. 226-238.
8. Hecht, C., Kronmayer, H., Dreier, T., Wiggers, H. and Schulz, C., *Imaging measurements of atomic iron concentration with laser-induced fluorescence in a nanoparticle synthesis flame reactor*. Applied Physics B, 2009. **94**(1): p. 119-125.
9. Schulz, C., Kock, B.F., Hofmann, M., Michelsen, H., Will, S., Bougie, B., Suntz, R. and Smallwood, G., *Laser-induced incandescence: recent trends and current questions*. Applied Physics B, 2006. **83**(3): p. 333-354.
10. Weilmünster, P., Keller, A. and Homann, K.H., *Large molecules, radicals, ions, and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames: Part I: positive ions of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAH) in low-pressure premixed flames of acetylene and oxygen*. Combustion and Flame, 1999. **116**(1-2): p. 62-83.
11. Roth, P. and Hospital, A., *Design and test of a particle mass spectrometer (PMS)*. Journal of Aerosol Science, 1994. **25**(1): p. 61-73.
12. Lee, I.-K. and Winterer, M., *Aerosol mass spectrometer for the in situ analysis of chemical vapor synthesis processes in hot wall reactors*. Review of Scientific Instruments, 2005. **76**(9): p. 095104-8.
13. Hevroni, A., Golan, H., Fialkov, A., Rahinov, I., Tsionsky, V., Markovich, G. and Cheskis, S., *In situ measurement of the mass concentration of flame-synthesized nanoparticles using quartz-crystal microbalance*. Measurement Science and Technology, 2011. **22**(11): p. 115102.
14. Fomin, A., Poliak, M., Rahinov, I., Tsionsky, V. and Cheskis, S., *Combined particle mass spectrometer – Quartz crystal microbalance apparatus for in situ nanoparticle monitoring during flame assisted synthesis*. Combustion and Flame, 2013. **160**(10): p. 2131-2140.
15. Fozin Foyet, S., *Untersuchung des Ladungszustandes von Rußpartikeln in atmosphärischen Ethylen/Luft-Flammen*, in EBI-VBT. 2010, KIT, Karlsruhe: Eggenstein Leopoldshafen.
16. Kluge, S., Crumpler, W., Wiggers, H. and Schulz, C., *In-Line Molecular-Beam Diagnostics in Low Pressure Flat-Flame Nanoparticle Synthesis*, in MRS Fall 2014. 2014: Boston. p. HH1.10.
17. Chen, H.-C., Wang, C.-C. and Lu, S.-Y., *γ -Fe₂O₃/graphene nanocomposites as a stable high performance anode material for neutral aqueous supercapacitors*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(40): p. 16955-16962.

18. Xiao, L., Wu, D., Han, S., Huang, Y., Li, S., He, M., Zhang, F. and Feng, X., *Self-Assembled Fe₂O₃/Graphene Aerogel with High Lithium Storage Performance*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**(9): p. 3764-3769.
19. Zhang, H., Xie, A., Wang, C., Wang, H., Shen, Y. and Tian, X., *Novel rGO/ α -Fe₂O₃ composite hydrogel: synthesis, characterization and high performance of electromagnetic wave absorption*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(30): p. 8547-8552.
20. Lu, A.-H., Salabas, E.L. and Schüth, F., *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(8): p. 1222-1244.
21. Janzen, C. and Roth, P., *Formation and characteristics of Fe₂O₃ nano-particles in doped low pressure H₂/O₂/Ar flames*. Combustion and Flame, 2001. **125**(3): p. 1150-1161.
22. Buyukhatipoglu, K. and Morss Clyne, A., *Controlled flame synthesis of α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanoparticles: effect of flame configuration, flame temperature, and additive loading*. Journal of Nanoparticle Research, 2010. **12**(4): p. 1495-1508.
23. Strobel, R. and Pratsinis, S.E., *Direct synthesis of maghemite, magnetite and wustite nanoparticles by flame spray pyrolysis*. Advanced Powder Technology, 2009. **20**(2): p. 190-194.
24. Wlokas, I., Faccinetto, A., Tribalet, B., Schulz, C. and Kempf, A., *Mechanism of Iron Oxide Formation from Iron Pentacarbonyl-Doped Low-Pressure Hydrogen/Oxygen Flames*. International Journal of Chemical Kinetics, 2013. **45**(8): p. 487-498.
25. Sriyudthsak, M. and Supothina, S., *Humidity-insensitive and low oxygen dependence tungsten oxide gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006. **113**(1): p. 265-271.
26. Jiménez, I., Arbiol, J., Dezanneau, G., Cornet, A. and Morante, J.R., *Crystalline structure, defects and gas sensor response to NO₂ and H₂S of tungsten trioxide nanopowders*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003. **93**(1-3): p. 475-485.
27. Kukkola, J., Mäklin, J., Halonen, N., Kyllönen, T., Tóth, G., Szabó, M., Shchukarev, A., Mikkola, J.-P., Jantunen, H. and Kordás, K., *Gas sensors based on anodic tungsten oxide*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. **153**(2): p. 293-300.
28. Righettoni, M., Tricoli, A. and Pratsinis, S.E., *Si:WO₃ Sensors for Highly Selective Detection of Acetone for Easy Diagnosis of Diabetes by Breath Analysis*. Analytical chemistry, 2010. **82**(9): p. 3581-3587.
29. Niklasson, G.A. and Granqvist, C.G., *Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(2): p. 127-156.
30. Mi, Q., Zhanaidarova, A., Brunshwig, B.S., Gray, H.B. and Lewis, N.S., *A quantitative assessment of the competition between water and anion oxidation at WO₃ photoanodes in acidic aqueous electrolytes*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(2): p. 5694-5700.
31. Butler, M.A., *Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO₃* Journal of Applied Physics, 1977. **48**(5): p. 1914-1920.
32. Solarska, R., Jurczakowski, R. and Augustynski, J., *A highly stable, efficient visible-light driven water photoelectrolysis system using a nanocrystalline WO₃ photoanode and a methane sulfonic acid electrolyte*. Nanoscale, 2012. **4**(5): p. 1553-1556.
33. Brinker, C.J. and Scherer, G.W., *Sol-Gel Science*. Sol-Gel Science. 1990, San Diego: Academic Press. xvi-18.
34. Lu, Z., Kanan, S.M. and Tripp, C.P., *Synthesis of high surface area monoclinic WO₃ particles using organic ligands and emulsion based methods*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(4): p. 983-989.
35. Coşkun, S. and Koziol, K.K.K., *A facile water-assisted route for synthesis of tungsten dioxide (WO₂) nanopowders*. Powder Technology, 2014. **256**: p. 1-4.

36. Pokhrel, S., Birkenstock, J., Schowalter, M., Rosenauer, A. and Mädler, L., *Growth of Ultrafine Single Crystalline WO₃ Nanoparticles Using Flame Spray Pyrolysis*. *Crystal Growth & Design*, 2010. **10**(2): p. 632-639.
37. Gupta, A., Ifecho, P., Schulz, C. and Wiggers, H., *Synthesis of tailored WO₃ and WO_x (2.9 < x < 3) nanoparticles by adjusting the combustion conditions in a H₂/O₂/Ar premixed flame reactor*. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011. **33**(2): p. 1883-1890.
38. Ulrich, G.D., *Theory of Particle Formation and Growth in Oxide Synthesis Flames*. *Combustion Science and Technology*, 1971. **4**(1): p. 47-57.
39. Zachariah, M.R. and Carrier, M.J., *Molecular dynamics computation of gas-phase nanoparticle sintering: a comparison with phenomenological models*. *Journal of Aerosol Science*, 1999. **30**(9): p. 1139-1151.
40. Friedlander, S.K., *Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics*. 2000: Oxford University Press.
41. Warnatz, J., Mass, U. and Dibble, R.W., *Verbrennung*. 1997: Springer Berlin Heidelberg.
42. Konnov, A.A., *Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion*. *Combustion and Flame*, 2008. **152**(4): p. 507-528.
43. Li, J., Zhao, Z., Kazakov, A., Chaos, M., Dryer, F.L. and Scire, J.J., *A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH combustion*. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2007. **39**(3): p. 109-136.
44. Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Moriarty, N.W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C.T., Hanson, R.K., Song, S., Jr., W.C.G., Lissianski, V.V. and Qin, Z. *GRI-Mech 3.0*. Available from: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
45. Feroughi, O.M., Hardt, S., Wlokas, I., Hülser, T., Wiggers, H., Dreier, T. and Schulz, C., *Laser-based in situ measurement and simulation of gas-phase temperature and iron atom concentration in a pilot-plant nanoparticle synthesis reactor*. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015. **35**(2): p. 2299-2306.
46. Wen, J.Z., Goldsmith, C.F., Ashcraft, R.W. and Green, W.H., *Detailed Kinetic Modeling of Iron Nanoparticle Synthesis from the Decomposition of Fe(CO)₅*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(15): p. 5677-5688.
47. Rumminger, M.D., Reinelt, D., Babushok, V. and Linteris, G.T., *Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl*. *Combustion and Flame*, 1999. **116**(1-2): p. 207-219.
48. Sikalo, N., Hasemann, O., Schulz, C., Kempf, A. and Wlokas, I., *A Genetic Algorithm-Based Method for the Automatic Reduction of Reaction Mechanisms*. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2014. **46**(1): p. 41-59.
49. Kluge, S., Deng, L., Feroughi, O., Schneider, F., Poliak, M., Fomin, A., Tsionsky, V., Cheskis, S., Wlokas, I., Rahinov, I., Dreier, T., Kempf, A., Wiggers, H. and Schulz, C., *Initial reaction steps during flame synthesis of iron-oxide nanoparticles*. *CrystEngComm*, 2015. **17**: p. 6930-6939.
50. Jensen, D.E. and Jones, G.A., *Mass-spectrometric tracer and photometric studies of catalysed radical recombination in flames*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1975. **71**: p. 149-160.
51. Linteris, G.T., Rumminger, M.D. and Babushok, V.I., *Catalytic inhibition of laminar flames by transition metal compounds*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008. **34**(3): p. 288-329.
52. Linteris, G.T. and Babushok, V.I., *Promotion or inhibition of hydrogen-air ignition by iron-containing compounds*. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009. **32**(2): p. 2535-2542.
53. Staude, S., Hecht, C., Wlokas, I., Schulz, C. and Atakan, B., *Experimental and Numerical Investigation of Fe(CO)₅ Addition to a Laminar Premixed Hydrogen/Oxygen/Argon Flame*, in *Zeitschrift für Physikalische Chemie International journal of research in physical chemistry and chemical physics*. 2009. p. 639.

54. Jensen, D.E. and Jones, G.A., *Catalysis of radical recombination in flames by iron*. The Journal of Chemical Physics, 1974. **60**: p. 3421.
55. Yoshida, T., Kousaka, Y. and Okuyama, K., *Aerosol science for engineers : condensation, coagulation and dispersion*. 1979, Tokyo, Japan: Power Co., Ltd.
56. Blackburn, P.E., Hoch, M. and Johnston, H.L., *The Vaporization of Molybdenum and Tungsten Oxides*. The Journal of Physical Chemistry, 1958. **62**(7): p. 769-773.
57. Smoluchowski, M., *Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen*. Physikalische Zeitschrift, 1916. **17**: p. 557.
58. Jousten, K., *Wutz Handbuch Vakuumtechnik: Theorie und Praxis*. 2004: Vieweg+Teubner Verlag.
59. Otto, E., Fissan, H., Park, S.H. and Lee, K.W., *The log-normal size distribution theory of brownian aerosol coagulation for the entire particle size range: part II—analytical solution using Dahneke's coagulation kernel*. Journal of Aerosol Science, 1999. **30**(1): p. 17-34.
60. Landgrebe, J.D. and Pratsinis, S.E., *A discrete-sectional model for particulate production by gas-phase chemical reaction and aerosol coagulation in the free-molecular regime*. Journal of Colloid and Interface Science, 1990. **139**(1): p. 63-86.
61. Kruis, F.E., Maisels, A. and Fissan, H., *Direct simulation Monte Carlo method for particle coagulation and aggregation*. AIChE Journal, 2000. **46**(9): p. 1735-1742.
62. Hatch, T. and Choate, S.P., *Statistical description of the size properties of non uniform particulate substances*. Journal of the Franklin Institute, 1929. **207**(3): p. 369-387.
63. Vemury, S., Kusters, K.A. and Pratsinis, S.E., *Time-Lag for Attainment of the Self-Preserving Particle Size Distribution by Coagulation*. Journal of Colloid and Interface Science, 1994. **165**(1): p. 53-59.
64. Xing, Y. and Rosner, D.E., *Prediction of Spherule Size in Gas Phase Nanoparticle Synthesis*. Journal of Nanoparticle Research, 1999. **1**(2): p. 277-291.
65. Lehtinen, K.E.J. and Zachariah, M.R., *Energy accumulation in nanoparticle collision and coalescence processes*. Journal of Aerosol Science, 2002. **33**(2): p. 357-368.
66. Lehtinen, K.E.J., Windeler, R.S. and Friedlander, S.K., *Prediction of nanoparticle size and the onset of dendrite formation using the method of characteristic times*. Journal of Aerosol Science, 1996. **27**(6): p. 883-896.
67. Xiong, Y. and Pratsinis, S.E., *Aerosols in Materials Processing Formation of agglomerate particles by coagulation and sintering—Part I. A two-dimensional solution of the population balance equation*. Journal of Aerosol Science, 1993. **24**(3): p. 283-300.
68. Xiong, Y., Kamal Akhtar, M. and Pratsinis, S.E., *Aerosols in Materials Processing Formation of agglomerate particles by coagulation and sintering—Part II. The evolution of the morphology of aerosol-made titania, silica and silica-doped titania powders*. Journal of Aerosol Science, 1993. **24**(3): p. 301-313.
69. Zurita-Gotor, M. and Rosner, D.E., *Aggregate size distribution evolution for Brownian coagulation—sensitivity to an improved rate constant*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **274**(2): p. 502-514.
70. Kruis, F.E., Kusters, K.A., Pratsinis, S.E. and Scarlett, B., *A Simple Model for the Evolution of the Characteristics of Aggregate Particles Undergoing Coagulation and Sintering*. Aerosol Science and Technology, 1993. **19**(4): p. 514-526.
71. Ifeacho, P., Huelser, T., Wiggers, H., Schulz, C. and Roth, P., *Synthesis of SnO_{2-x} nanoparticles tuned between 0 < x < 1 in a premixed low pressure H₂/O₂/Ar flame*. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(2): p. 1805-1812.
72. Ifeacho, P., *Semi-conducting metal oxide nanoparticles from a low-pressure premixed H₂/O₂/Ar flame: Synthesis and Characterization* in *From the faculty of engineering, department of mechanical engineering*. 2008, University of Duisburg-Essen: Duisburg.

73. Zheng, H., Ou, J.Z., Strano, M.S., Kaner, R.B., Mitchell, A. and Kalantar-zadeh, K., *Nanostructured Tungsten Oxide – Properties, Synthesis, and Applications*. Advanced Functional Materials, 2011. **21**(12): p. 2175-2196.
74. Poliak, M., Fomin, A., Tsionsky, V., Cheskis, S., Wlokas, I. and Rahinov, I., *On the mechanism of nanoparticle formation in a flame doped by iron pentacarbonyl*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(1): p. 680-685.
75. Hinds, W.C., *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. 1999: Wiley.
76. Migliorini, F., De Iuliis, S., Cignoli, F. and Zizak, G., *How “flat” is the rich premixed flame produced by your McKenna burner?* Combustion and Flame, 2008. **153**(3): p. 384-393.
77. Egolfopoulos, F.N., Hansen, N., Ju, Y., Kohse-Höinghaus, K., Law, C.K. and Qi, F., *Advances and challenges in laminar flame experiments and implications for combustion chemistry*. Progress in Energy and Combustion Science, 2014. **43**: p. 36-67.
78. Senser, D.W., Morse, J.S. and Cundy, V.A., *Construction and novel application of a flat flame burner facility to study hazardous waste combustion*. Review of Scientific Instruments, 1985. **56**(6): p. 1279-1284.
79. Kasper, T., *Molekularstrahlmassenspektrometrie zur Analytik in Flammen oxygenierter Brennstoffe*. 2007, Bielefeld.
80. Weise, C., Faccineto, A., Kluge, S., Kasper, T., Wiggers, H., Schulz, C., Wlokas, I. and Kempf, A., *Buoyancy induced limits for nanoparticle synthesis experiments in horizontal premixed low-pressure flat-flame reactors*. Combustion Theory and Modelling, 2013. **17**(3): p. 504-521.
81. Fialkov, A.B., *Investigations on ions in flames*. Progress in Energy and Combustion Science, 1997. **23**(5–6): p. 399-528.
82. Holm, T., *Aspects of the mechanism of the flame ionization detector*. Journal of Chromatography A, 1999. **842**(1–2): p. 221-227.
83. Knuth, E.L., *Direct-Sampling Studies of Combustion Processes*, in *Engine Emissions*, G. Springer and D. Patterson, Editors. 1973, Springer US. p. 319-363.
84. Knuth, E.L., *Composition distortion in MBMS sampling*. Combustion and Flame, 1995. **103**(3): p. 171-180.
85. Struckmeier, U., Oßwald, P., Kasper, T., Böhling, L., Heusing, M., Köhler, M., Brockhinke, A. and Kohse-Höinghaus, K., *Sampling Probe Influences on Temperature and Species Concentrations in Molecular Beam Mass Spectroscopic Investigations of Flat Premixed Low-pressure Flames*, in *Zeitschrift für Physikalische Chemie International journal of research in physical chemistry and chemical physics*. 2009. p. 503.
86. Yi, A.C. and Knuth, E.L., *Probe-induced concentration distortions in molecular-beam mass-spectrometer sampling*. Combustion and Flame, 1986. **63**(3): p. 369-379.
87. Hansen, N., Cool, T.A., Westmoreland, P.R. and Kohse-Höinghaus, K., *Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry*. Progress in Energy and Combustion Science, 2009. **35**(2): p. 168-191.
88. Hartlieb, A.T., Atakan, B. and Kohse-Höinghaus, K., *Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low-pressure propene flame*. Combustion and Flame, 2000. **121**(4): p. 610-624.
89. Deng, L., Kempf, A., Hasemann, O., Korobeinichev, O.P. and Wlokas, I., *Investigation of the sampling nozzle effect on laminar flat flames*. Combustion and Flame, 2015. **162**(5): p. 1737-1747.
90. Schenk, M., Leon, L., Moshhammer, K., Oßwald, P., Zeuch, T., Seidel, L., Mauss, F. and Kohse-Höinghaus, K., *Detailed mass spectrometric and modeling study of isomeric butene flames; Related Data*. Combustion and Flame, 2013. **160**(3): p. 487-503.

91. Kasper, T., Oßwald, P., Struckmeier, U., Kohse-Höinghaus, K., Taatjes, C.A., Wang, J., Cool, T.A., Law, M.E., Morel, A. and Westmoreland, P.R., *Combustion chemistry of the propanol isomers — investigated by electron ionization and VUV-photoionization molecular-beam mass spectrometry*. *Combustion and Flame*, 2009. **156**(6): p. 1181-1201.
92. Ng, E.W. and Geller, M., *A Table of Integrals of the Error Functions*. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, B. Mathematical Sciences*, 1969. **73B**(1).
93. Sauerbrey, G., *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*. *Zeitschrift für Physik*, 1959. **155**(2): p. 206-222.
94. Bryson, C.E., Cazcarra, V., Chouarain, M. and Levenson, L.L., *High-Precision Measurements of Condensation Coefficients. Results for Carbon Dioxide and Water Molecules*. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1972. **9**(1): p. 557-560.
95. Bryson, C.E. and Levenson, L.L., *Critical cluster size determination from sticking coefficient and flash desorption measurements*. *Surface Science*, 1974. **43**(1): p. 29-43.
96. Stephens, W.E., *A pulsed mass spectrometer with time dispersion*. *Physical Review*, 1946. **69**(11-1): p. 691-691.
97. Gross, J.H., *Massenspektrometrie*. 2013, Berlin Heidelberg: Springer.
98. Akyildiz, E., Bierkandt, T. and Kasper, T., *Detection of naturally occurring flame ions using a high-temperature atmospheric pressure interface coupled to ToF mass spectrometer in European Combustion Meeting 2013 (ECM2013), Lund; Sweden*. 2013.
99. Cool, T.A., McIlroy, A., Qi, F., Westmoreland, P.R., Poisson, L., Peterka, D.S. and Ahmed, M., *Photoionization mass spectrometer for studies of flame chemistry with a synchrotron light source*. *Review of Scientific Instruments*, 2005. **76**(9): p. 094102.
100. Gilmore, I.S. and Seah, M.P., *Ion detection efficiency in SIMS: Dependencies on energy, mass and composition for microchannel plates used in mass spectrometry*. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000. **202**(1-3): p. 217-229.
101. Oßwald, P., *Systematische Analyse der Verbrennungsprozesse oxygenierter Brennstoffe mittels Molekularstrahlmassenspektrometrie*. 2009, Bielefeld.
102. OpenCFD, *OpenCFD release OpenFOAM*.
103. Goodwin, D.G. *An Open-Source, Extensible Software Suite for CVD Process Simulation*. in *ECS Proceedings Volume 2003-08*. 2003: The Electrochemical Society.
104. Bessler, W.G. and Schulz, C., *Quantitative multi-line NO-LIF temperature imaging*. *Applied Physics B*, 2004. **78**(5): p. 519-533.
105. Rahinov, I., Goldman, A. and Cheskis, S., *Intracavity Laser Absorption Spectroscopy for flame diagnostics*. *Israel Journal of Chemistry*, 2007. **47**(2): p. 131-140.
106. Bryukov, M., G., Kachanov, A., A., Panov, S., I. and Sarkisov, O., M., *Intracavity laser spectroscopy of elementary processes based on a CW ring dye laser*. *J. Phys. IV France*, 1991. **01**(C7): p. C7-485-C7-488.
107. Davis, G.P. and Gottscho, R.A., *Measurement of spatially resolved gas-phase plasma temperatures by optical emission and laser-induced fluorescence spectroscopy*. *Journal of Applied Physics*, 1983. **54**(6): p. 3080-3086.
108. Wolfrum, J., *Lasers in combustion: From basic theory to practical devices*. *Symposium (International) on Combustion*, 1998. **27**(1): p. 1-41.
109. Giesen, A., Herzler, J. and Roth, P., *Kinetics of the Fe-Atom Condensation Based on Fe-Concentration Measurements*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003. **107**(26): p. 5202-5207.
110. Hecht, C., *Laserspektroskopische Charakterisierung von Reaktionsprozessen zur Gasphasensynthese von Nanopartikeln*. 2011, Universität Duisburg-Essen: Duisburg.
111. Fieber-Erdmann, M., Holub-Krappe, E., Bröker, G., Dujardin, G. and Ding, A., *Fragmentation spectroscopy of photoionized Fe(CO)₅: a molecular model for a heterogeneous cluster*. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1995. **149-150**(0): p. 513-520.

112. Norwood, K., Ali, A., Flesch, G.D. and Ng, C.Y., *A photoelectron-photoion coincidence study of iron pentacarbonyl*. Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**(21): p. 7502-7508.
113. Distefano, G., *Photoionization study of Fe(CO)₅ and Ni(CO)₄*. J. Res. Nat. Bur. Stand. A, 1970. **74**: p. 233-239.
114. Backx, C., Wight, G.R. and Wiel, M.J.V.d., *Oscillator strengths (10-70 eV) for absorption, ionization and dissociation in H₂, HD and D₂, obtained by an electron-ion coincidence method*. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 1976. **9**(2): p. 315-331.
115. Glass-Maujean, M., Klumpp, S., Werner, L., Ehresmann, A. and Schmoranzer, H., *Cross sections for the ionization continuum of H₂ in the 15.3–17.2 eV energy range*. The Journal of Chemical Physics, 2007. **126**(9): p. -.
116. Holland, D.M.P., Shaw, D.A., McSweeney, S.M., MacDonald, M.A., Hopkirk, A. and Hayes, M.A., *A study of the absolute photoabsorption, photoionization and photodissociation cross sections and the photoionization quantum efficiency of oxygen from the ionization threshold to 490 Å*. Chemical Physics, 1993. **173**(2): p. 315-331.
117. Samson, J.A.R. and Stolte, W.C., *Precision measurements of the total photoionization cross-sections of He, Ne, Ar, Kr, and Xe*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2002. **123**(2-3): p. 265-276.
118. Katayama, D.H., Huffman, R.E. and O'Bryan, C.L., *Absorption and photoionization cross sections for H₂O and D₂O in the vacuum ultraviolet*. The Journal of Chemical Physics, 1973. **59**(8): p. 4309-4319.
119. Wang, J., Yang, B., Cool, T.A., Hansen, N. and Kasper, T., *Near-threshold absolute photoionization cross-sections of some reaction intermediates in combustion*. International Journal of Mass Spectrometry, 2008. **269**(3): p. 210-220.
120. Cool, T.A., Wang, J., Nakajima, K., Taatjes, C.A. and McLlroy, A., *Photoionization cross sections for reaction intermediates in hydrocarbon combustion*. International Journal of Mass Spectrometry, 2005. **247**(1-3): p. 18-27.
121. Samson, J.A.R. and Gardner, J.L., *Partial photoionization cross-sections and branching ratios of CO from 750 to 304 Å*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1976. **8**(1): p. 35-44.
122. Shaw, D.A., Holland, D.M.P., Hayes, M.A., MacDonald, M.A., Hopkirk, A. and McSweeney, S.M., *A study of the absolute photoabsorption, photoionisation and photodissociation cross sections and the photoionisation quantum efficiency of carbon dioxide from the ionisation threshold to 345 Å*. Chemical Physics, 1995. **198**(3): p. 381-396.
123. Samson, J.A.R. and Pareek, P.N., *Absolute photoionization cross sections of atomic oxygen*. Physical Review A, 1985. **31**(3): p. 1470-1476.
124. Dehmer, P.M., *Photoionization of OH in the region 750–950 Å*. Chemical Physics Letters, 1984. **110**(1): p. 79-84.
125. Staude, S., Bergmann, U. and Atakan, B., *Experimental and Numerical Investigations of Ferrocene-Doped Propene Flames*, in *Zeitschrift für Physikalische Chemie International journal of research in physical chemistry and chemical physics*. 2011. p. 1179.
126. Kluge, S., Bierkandt, T., Wlokas, I., Kasper, T., Wiggers, H. and Schulz, C., *Photoionization time-of-flight mass spectrometry studies on iron pentacarbonyl-doped hydrogen/oxygen flat flames*. in *Proceedings of the 7th European Combustion Meeting*. 2015. Budapest, Hungary.
127. Hansen, N., Miller, J.A., Westmoreland, P.R., Kasper, T., Kohse-Höinghaus, K., Wang, J. and Cool, T.A., *Isomer-specific combustion chemistry in allene and propyne flames*. Combustion and Flame, 2009. **156**(11): p. 2153-2164.

128. Gururajan, V., Egolfopoulos, F.N. and Kohse-Höinghaus, K., *Direct numerical simulations of probe effects in low-pressure flame sampling*. Proceedings of the Combustion Institute, 2015. **35**(1): p. 821-829.
129. Miller, W.J., *Inhibition of low pressure flames*. Combustion and Flame, 1969. **13**(2): p. 210-212.
130. Deng, L., Kluge, S., Sikalo, N., Hasemann, O., Wiggers, H., Schulz, C., Kempf, A. and Wlokas, I. *Numerical and experimental investigation of early iron particle formation in Fe(CO)₅ doped premixed H₂/O₂/Ar flames at low pressure*. in *Proceedings of the 7th European Combustion Meeting*. 2015. Budapest, Hungary.
131. Gerasimov, I.E., Knyazkov, D.A., Shmakov, A.G., Paletsky, A.A., Shvartsberg, V.M., Bolshova, T.A. and Korobeinichev, O.P., *Structure of an atmospheric-pressure H₂/O₂/N₂ flame doped with iron pentacarbonyl*. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2011. **47**(1): p. 1-11.
132. Rahinov, I., Fomin, A., Poliak, M. and Cheskis, S., *Absorption electronic spectrum of gaseous FeO: in situ detection with intracavity laser absorption spectroscopy in a nanoparticle-generating flame reactor*. Applied Physics B, 2014. **117**(1): p. 317-323.
133. Kronmayer, H., Ifeacho, P., Hecht, C., Dreier, T., Wiggers, H. and Schulz, C., *Gas-temperature imaging in a low-pressure flame reactor for nano-particle synthesis with multi-line NO-LIF thermometry*. Applied Physics B, 2007. **88**(3): p. 373-377.
134. Rumminger, M.D. and Linteris, G.T., *Inhibition of premixed carbon monoxide-hydrogen-oxygen-nitrogen flames by iron pentacarbonyl†*. Combustion and Flame, 2000. **120**(4): p. 451-464.
135. Basner, R., Schmidt, M. and Becker, K., *Measurements of absolute total and partial cross sections for the electron ionization of tungsten hexafluoride (WF₆)*. International Journal of Mass Spectrometry, 2004. **233**(1-3): p. 25-31.
136. Ackermann, R.J. and Rauh, E.G., *A thermodynamic study of the tungsten-oxygen system at high temperatures*. The Journal of Physical Chemistry, 1963. **67**(12): p. 2596-2601.
137. Jiang, L. and Moini, M., *Ultramark 1621 as a reference compound for positive and negative ion fast-atom bombardment high-resolution mass spectrometry*. Journal of The American Society for Mass Spectrometry, 1992. **3**(8): p. 842-846.
138. Moini, M., *Ultramark 1621 as a calibration/reference compound for mass spectrometry. II. Positive- and negative-ion electrospray ionization*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1994. **8**(9): p. 711-714.
139. Müller, A., Peters, F., Pope, M.T. and Gatteschi, D., *Polyoxometalates: Very Large Clusters Nanoscale Magnets*. Chemical Reviews, 1998. **98**(1): p. 239-272.
140. Drewes, D., Limanski, E.M., Piepenbrink, M. and Krebs, B., *Neue Heteropolyanionen des Wolframs mit Vanadium(IV) als Heteroatom*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2004. **630**(1): p. 58-62.
141. Sai, L., Tang, L., Huang, X., Chen, G., Zhao, J. and Wang, J., *Lowest-energy structures of (WO₃)_n (2 ≤ n ≤ 12) clusters from first-principles global search*. Chemical Physics Letters, 2012. **544**: p. 7-12.
142. Johnson, G.E., Tyo, E.C. and Castleman, A.W., *Cluster reactivity experiments: Employing mass spectrometry to investigate the molecular level details of catalytic oxidation reactions*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008. **105**(47): p. 18108-18113.
143. Sun, Q., Rao, B.K., Jena, P., Stolcic, D., Kim, Y.D., Gantefor, G. and Castleman, J.A.W., *Appearance of bulk properties in small tungsten oxide clusters*. JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 2004. **121**(15): p. 9417.
144. Maleknia, S., Brodbelt, J. and Pope, K., *Characterization of the reactive and dissociative behavior of transition metal oxide cluster ions in the gas phase*. Journal of The American Society for Mass Spectrometry, 1991. **2**(3): p. 212-219.

145. Huelser, T.P., Lorke, A., Ifeacho, P., Wiggers, H. and Schulz, C., *Core and grain boundary sensitivity of tungsten-oxide sensor devices by molecular beam assisted particle deposition*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(12): p. 124305-1-7.
146. Matuschek, G., Utschick, H., Namendorf, C., Bräuer, G. and Kettrup, A., *Simultane Thermische Analyse an Großen Proben*. Journal of thermal analysis, 1996. **47**(2): p. 623-632.
147. Skoog, D.A. and Leary, J.J., *Thermische Methoden*, in *Instrumentelle Analytik: Grundlagen — Geräte — Anwendungen*, D.A. Skoog and J.J. Leary, Editors. 1996, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 611-622.
148. Soultanidis, N. and Barron, A.R., *TGA/DSC-FTIR Characterization of Oxide Nanoparticles*. OpenStax-CNX module: m23038, 2008.
149. Zeller, H.R. and Beyeler, H.U., *Electrochromism and local order in amorphous WO₃*. Applied physics, 1977. **13**(3): p. 231-237.
150. Lutterotti, L., Bortolotti, M., Ischia, G., Lonardelli, I. and Wenk, H.R., *Rietveld texture analysis from diffraction images*. Zeitschrift für Kristallographie Supplements, 2007. **2007**(suppl_26): p. 125-130.
151. Loopstra, B.O. and Rietveld, H.M., *Further refinement of the structure of WO₃*. Acta Crystallographica Section B, 1969. **25**(7): p. 1420-1421.
152. Su, C.-Y., Lin, C.-K., Yang, T.-K., Lin, H.-C. and Pan, C.-T., *Oxygen partial pressure effect on the preparation of nanocrystalline tungsten oxide powders by a plasma arc gas condensation technique*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008. **26**(5): p. 423-428.
153. David Jeba Singh, D.M., Pradeep, T., Thirumoorthy, K. and Balasubramanian, K., *Closed-Cage Tungsten Oxide Clusters in the Gas Phase*. The Journal of Physical Chemistry A, 2010. **114**(17): p. 5445-5452.
154. Ou, J.Z., Yaacob, M.H., Breedon, M., Zheng, H.D., Campbell, J.L., Latham, K., Plessis, J.d., Wlodarski, W. and Kalantar-zadeh, K., *In situ Raman spectroscopy of H₂ interaction with WO₃ films*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(16): p. 7330-7339.
155. Filho, A.G.S., Filho, J.M., Freire, V.N., Ayala, A.P., Sasaki, J.M., Freire, P.T.C., Melo, F.E.A., Julião, J.F. and Gomes, U.U., *Phase transition in WO₃ microcrystals obtained by sintering process*. Journal of Raman Spectroscopy, 2001. **32**(8): p. 695-699.
156. Kim, D., Rizzi, F., Cheng, K.W., Han, J., Bisetti, F. and Knio, O.M., *Uncertainty quantification of ion chemistry in lean and stoichiometric homogenous mixtures of methane, oxygen, and argon*. Combustion and Flame, 2015. **162**(7): p. 2904-2915.
157. Binns, C., *Nanoclusters deposited on surfaces*. Surface Science Reports, 2001. **44**(1–2): p. 1-49.
158. Harbich, W., *Collision of Clusters with Surfaces: Deposition, Surface Modification and Scattering*, in *Metal Clusters at Surfaces: Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry*, K.-H. Meiwes-Broer, Editor. 2000, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 107-150.
159. Popok, V.N., Barke, I., Campbell, E.E.B. and Meiwes-Broer, K.-H., *Cluster–surface interaction: From soft landing to implantation*. Surface Science Reports, 2011. **66**(10): p. 347-377.