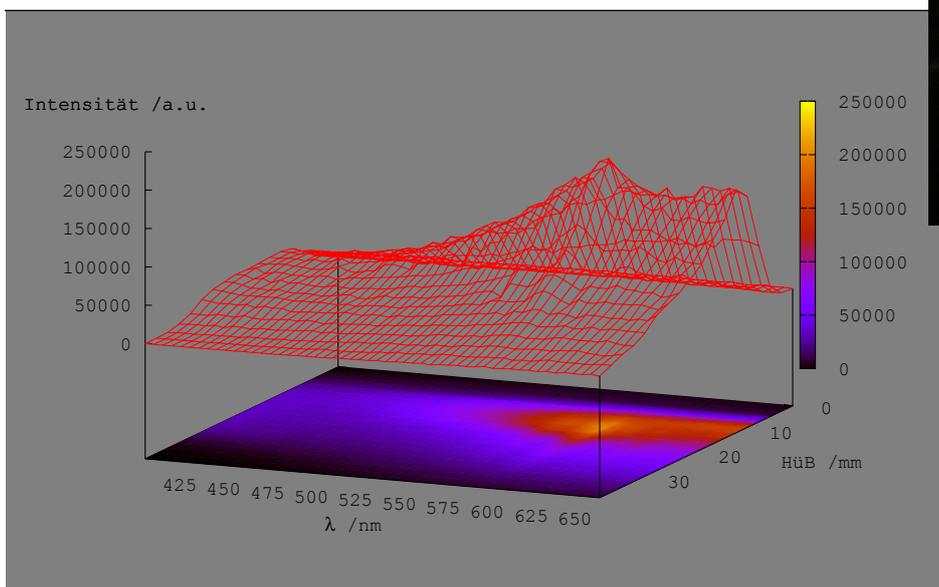
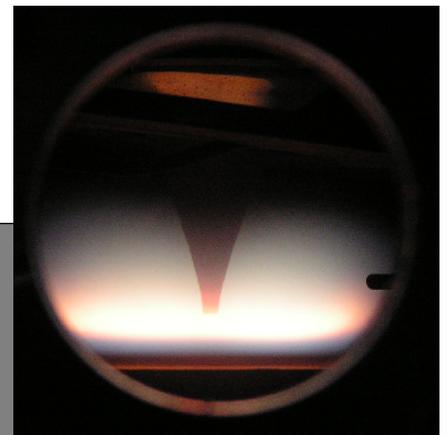


Holger Dörr

Vergleichende Untersuchung von *in situ*-Prozessdiagnostiken
bei der Flammensynthese kleinster
nanoskaliger Metalloxidpartikeln



Holger Dörr

Vergleichende Untersuchung von *in situ*-Prozessdiagnostiken bei der Flammensynthese kleinster nanoskaliger Metalloxidpartikeln

Vergleichende Untersuchung von *in situ*-Prozessdiagnostiken bei der Flammensynthese kleinster nanoskaliger Metalloxidpartikeln

von
Holger Dörr



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, 2008

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziiert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2009
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-337-2

**Vergleichende Untersuchung von *in situ*-Prozessdiagnostiken
bei der Flammensynthese
kleinster nanoskaliger Metalloxidpartikeln**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

DISSERTATION

von
Diplom-Chemiker
Holger Dörr
aus Homberg/Efze

Dekan: Prof. Dr. Stefan Bräse

Referent: Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn

Korreferent: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2008

Meiner Familie gewidmet

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Mai 2003 bis September 2006 am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie an der Universität Karlsruhe (TH). Diese Forschung fand im Rahmen des Forschungszentrums für Funktionelle Nanostrukturen (CFN) statt, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Für die interessante Themenstellung und die mir gewährten Freiräume danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn und Herrn Prof. Dr. R. Suntz. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. O. Deutschmann für die Übernahme des Korreferats.

Bei den Mitarbeitern der Arbeitskreise von Frau Prof. Dr. Gerthsen (TEM), Frau Prof. Dr. Powell und Herrn Prof. Dr. Feldmann möchte ich für die Unterstützung bei den *ex situ*-Messungen bedanken. Weiterhin danke ich Herrn Baumann vom FZK für die Zusammenarbeit bei der Partikelmassenspektrometrie. Ein Großteil der verwendeten Software stammt aus dem quellenoffenen (*Open Source*) Bereich, deren Autoren ich meinen Dank ausdrücken möchte.

Herrn Siegel und seinen Mitarbeitern von der mechanischen Werkstatt und Herrn Finsterle von der elektronischen Werkstatt gilt mein ausdrücklicher Dank für die Anfertigung der Versuchsaufbauten und die technische Beratung. Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie und Polymerchemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich hierfür bedanken.

Besondere Freude hat mir die Zusammenarbeit mit Beate Jungfleisch, die zu früh am 27.12.2008 gestorben ist, Janbernd Hentschel, Nicole Ebersohl und Olaf Häbler in unserer Lasergruppe gemacht, ihnen sei für die gemeinsamen Jahre herzlich gedankt! Für die Durchsicht des Manuskripts danke ich im Besonderen Beate Jungfleisch, Janbernd Hentschel und Ute Milewski.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	v
1 Einleitung und Motivation	1
1.1 Stoffsystemauswahl	1
1.2 Stand der Literatur: <i>in situ</i> - und <i>online</i> -Partikeldiagnostiken	3
1.2.1 Optische <i>in situ</i> - und <i>online</i> -Partikeldiagnostiken	3
1.2.1.1 Transmissionsmessungen	3
1.2.1.2 Dynamische Lichtstreuung (Photonenkorrelationsspektroskopie)	4
1.2.1.3 Statische Lichtstreuung kombiniert mit Transmissionsmessungen	4
1.2.1.4 Laserinduzierte Glühtechnik	5
1.2.2 Probenehmende <i>online</i> -Partikeldiagnostiken	5
1.3 Aufgabenstellung	6
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Stoffsysteme	7
2.1.1 Eisenoxide und Titandioxide	7
2.2 Magnetismus von nanoskaligen Eisenoxidpartikeln	10
2.3 Partikelbildung und Partikelwachstum in der Gasphase	14
2.3.1 Simulation von Vormischflammen	16
2.3.2 Die Partikelbildung und das Partikelwachstum	17
2.4 Laserdiagnostische Partikelgrößenbestimmung	21
2.4.1 Streuung und Absorption von Licht an Nanopartikeln	22
2.4.1.1 Kalibrierung der Streulichtmessung	25
2.4.2 Depolarisationsmessungen	27
2.4.3 Pyrometrie	27
2.4.4 Allgemeines zur laserinduzierten Glühtechnik (LII)	33
2.4.5 Modellierung der laserinduzierten Glühtechnik	34

2.4.5.1	Laserabsorption	35
2.4.5.2	Wärmeleitung	36
2.4.5.3	Sublimation	37
2.4.5.4	Wärmestrahlung	38
2.4.5.5	Innere Energie	38
2.4.5.6	Numerische Lösung	38
2.5	Partikelmassenspektrometrie	41
2.5.1	Die Auswertung der Elektronenstoßexperimente	48
3	Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung	51
3.1	Gas- und Eduktdosierung	52
3.2	Brenner und Brennkammer	53
3.3	Aufbau der optischen Partikeldiagnostik	55
3.4	Partikelmassenspektrometrie	58
3.4.1	Der Aufbau des PMS	60
3.5	Versuchsprogramm	62
4	Ergebnisse	65
4.1	Untersuchte Flammen	65
4.1.1	Nasschemische Analyse von Fe_xO_y	66
4.1.2	BET-Oberflächenmessungen	67
4.1.3	UV/VIS-Spektren und IR-Transmissionsmessungen	67
4.2	TEM-Charakterisierungen, Kristallinität	68
4.3	Magnetische Eigenschaften	71
4.4	Dynamische Lichtstreuung in kolloidaler Lösung	76
4.5	Pyrometrie und Chemolumineszenzspektren	76
4.5.1	Pyrometrische Temperaturmessungen	76
4.5.1.1	Eisenoxidsynthesen	77

4.5.2	Chemolumineszenzmessungen	84
4.5.3	Vergleich von Simulation und Messung der OH [*] -Chemolumineszenz	93
4.6	Zeitaufgelöste LII-Messungen	97
4.6.1	Voruntersuchungen zur zeitaufgelösten LII	97
4.6.2	Kalibration des LII-Modells	101
4.6.3	Ergebnisse der LII-Messungen	105
4.6.4	Empfindlichkeitsanalyse: Stoffsystem- und E_{Laser} -Variation	108
4.7	Kombinierte Extinktions- und Streulichtmessungen	109
4.7.1	Eisenoxidsynthesen	109
4.7.2	Titandioxidsynthesen	111
4.8	Partikelvolumenbrüche f_V aus der Flammenlumineszenz	114
4.9	Ergebnisse der PMS-Messungen	117
4.9.1	Voruntersuchung an rußenden Vormischflammen	117
4.9.2	Vergleich von PMS-Messungen mit der Simulation der Rußbildung	122
4.9.3	Partikelgeschwindigkeitsmessung	125
4.9.4	Flammenreihenuntersuchung	127
4.9.5	Reproduzierbarkeit und Wartung	130
4.9.6	Höhenaufgelöste PMS-Messungen	132
4.9.6.1	Eisenoxidpartikel	132
4.9.6.2	Titandioxidpartikel	136
4.9.7	Chemische Aufladung	138
4.9.8	Physikalische Aufladung über Elektronenstoß	141
4.10	Partikelbildungs- und Partikelwachstumskinetik	143
4.10.1	Synthese Fe ₂ O ₃ _2500A	143
4.10.2	Synthese Fe ₂ O ₃ _100C	146
4.10.3	Synthese TiO ₂ _2500B	148
4.10.4	Synthese TiO ₂ _800A	148

5 Zusammenfassung	151
A Kinetische Konstanten	171
B Versuchsaufbau PMS	173
C Messprogramme	175
D Photodiodenverstärker und Elektrometerverstärker	177

Verzeichnis ausgewählter Abkürzungen und Symbole

Abkürzungsverzeichnis

a. u.	<i>engl.</i> : arbitrary unit, willkürliche Einheit ^{0.1}
B	magnetische Flussdichte
C	Curie-Konstante
C_{scat}, C_{abs}	Streu-, Absorptionsquerschnitt
cw-Laser	kontinuierlich emittierender Laser (<i>engl.</i> : continuous wave)
D_P	Diffusionskonstante der Partikel
d_i	Abstand (z. B. $i = k$: Kondensator)
d_P	Partikeldurchmesser
E_j	Energie (z. B. $j = kin$: kinetische)
e	Elementarladung
f_V	Partikelvolumenbruch
h	Planksche Konstante, Planksches Wirkungsquantum
h_i	spezifische Enthalpie
H	magnetische Feldstärke
H_c bzw. H_{cr}	Koerzitivitätsfeldstärke
HüB	Höhe über dem Brenner
I bzw. I_0	transmittierte bzw. einfallende Lichtintensität
I_{scat}	Streulichtintensität
k_B	Boltzmannsche Konstante
k	Imaginärteil des komplexen Brechungsindizes
K_{PMS}	Gerätekonstante des PMS
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LII	Laserinduzierte Glühtechnik
l_i	Länge (z. B. $i = k$: Kondensator)
M	Magnetisierung
M_r	Remanenzmagnetisierung
M_S	Sättigungsmagnetisierung
m	magnetisches Dipolmoment (z. B. Kap. 2.2)
$m = m_\lambda$	komplexer (optischer) Brechungsindex (z. B. Kap. 2.4)
m, m_P	Masse, Partikelmasse (z. B. Kap. 2.5)
MRI	<i>engl.</i> : Magnetic resonance imaging
n	Realteil des komplexen Brechungsindizes
$N(v, t)$	Partikelgrößenfunktion
N_V	Partikelanzahldichte
OMA	optischer Multikanalanalysator
p	absoluter Druck
$P(r)$	Partikelgrößenverteilungsfunktion
pH_{zpc}	„Zero Point of Charge“-pH-Wert

^{0.1} Diese Abkürzung ist weitverbreitet, in der Atomphysik wird sie für *atomic unit* verwendet.

Abkürzungsverzeichnis

PMS	Partikelmassenspektrometer
PMT	Photoelektronenvervielfacherröhren (<i>engl.</i> : <u>Photomultiplier Tube</u>)
R	universelle Gaskonstante
r	Reaktionsgeschwindigkeiten
r_m	mittlerer Partikelradius
S_0	homogene Nukleationsrate
SG	Oberflächenwachstum (<i>engl.</i> : Surface Growth)
S/R	Signal-Rausch-Verhältnis
t	Zeit
T	absolute Temperatur
T_C	Curie-Temperatur
T_M	Morin-Temperatur
T_N	Néel-Temperatur
U_K	Ablenkungsspannung
UV	Ultraviolett
v	Strömungsgeschwindigkeit
$V = V_P = v_i$	Partikelvolumen
VIS	sichtbarer Spektralbereich (<i>engl.</i> : visible)
z	Ladungszahl

Griechische Symbole

α_m	Massen-Akkommodationskoeffizient
α_t	thermischer Akkommodationskoeffizient
$\beta_{j,i}$	Koagulationskoeffizienten
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
λ	Wellenlänge
λ	Luftzahl (Verbrennung)
λ_{cw}	zentrale Wellenlänge (<i>engl.</i> : central wavelength)
μ_r	relative magnetische Permeabilitätskonstante
μ_0	magnetische Permeabilitätskonstante des Vakuums
χ	magnetische Suszeptibilität
v_i	stöchiometrischer Koeffizient
ρ	Dichte
σ	Verteilungsbreite, Standardabweichung

1 Einleitung und Motivation

Gasphasensynthesen von nanoskaligen Partikeln werden seit Jahrzehnten in der industriellen Herstellung anorganischer Pigmente und Füllmaterialien angewandt [1–3]. Die Flammensynthese als Gasphasensynthesemethode von Metalloxiden und auch von Nichtoxiden hat sich als ausgesprochen kostengünstig für die großtechnische Produktion erwiesen. Zu den Metalloxiden zählen die in dieser Arbeit untersuchten Halbleiter Eisenoxid und Titandioxid. Als Nichtoxid wird unter anderem Ruß als Toner und Füllstoff in Reifen hergestellt. Ein Großteil der nanoskaligen Partikel geht auch heute in die Farbenherstellung, dient als Füllstoff oder Katalysator. In wachsendem Umfang erschließen sich für einige nanoskalige Systeme neue Anwendungen [4].

Trotz der großtechnischen Herstellung diverser nanoskaliger Pulver in Gasphasensynthesen werden *in situ*- und *online*-Partikeldiagnostiken bislang kaum zur Prozesskontrolle eingesetzt. Dies liegt für *in situ*-Messungen großteils an den extremen Bedingungen in der Reaktionszone, wie hohe Temperaturen und hohe Konzentrationen korrosiver Spezies. Die Prozessüberwachung beschränkt sich häufig auf die Messung der Edukt- und Produktströme, Temperatur- und Druckmessungen. Zunehmend finden bildgebende Messverfahren im Bereich der Pyrometrie Anwendung. Vergleichsweise gut implementiert sind kontinuierliche und diskontinuierliche Prozessgasanalyseysteme, die als optische oder elektrochemische Verfahren kontinuierlich Spezieskonzentrationen erfassen. Als diskontinuierliche Gasanalysemethoden werden gaschromatographische und massenspektrometrische Analyseysteme eingesetzt [5]. Die Anwendung von *in situ*- und *online*-Partikeldiagnostiken hängt stark vom Stoffsystem und den Prozessbedingungen ab.

Nachfolgend werden die Stoffsysteme dieser Arbeit vorgestellt. Daran schließt sich eine Übersicht über einige Partikeldiagnostiken an. Die Aufgabenstellung dieser Arbeit folgt am Ende des Kapitels.

1.1 Stoffsystemauswahl

Nanoskaliges Eisenoxid wird mit seinen ferri- bzw. ferromagnetischen Modifikationen Maghemit (γ - Fe_2O_3) und Magnetit (Fe_3O_4) seit längerem in Datenspeichersystemen eingesetzt. Mit Magnetfeldern kann in Ferrofluiden, Flüssigkeiten mit darin suspendierten magnetischen (Eisenoxid-)Partikeln, die Viskosität richtungsabhängig kontrolliert werden. Damit können aktive magnetische Dämpfungssysteme in Fahrzeugen realisiert werden. Ferrofluide werden als magnetisch fixierbare Dichtflüssigkeiten oder als magnetische Wärmeleitmedien in Lautsprechern verwendet. Magnetische Wechselfelder können Kleber mit darin suspendierten magnetischen Nanopartikeln schnell und homogen erwärmen und damit zu erheblich kürzeren Abbinde- und Aushärtezeiten beitragen. Aufgrund der magnetischen Eigenschaften

und der toxikologischen Unbedenklichkeit werden kolloidale Eisenoxidlösungen seit einigen Jahren als Kontrastmittel bei kernspintomographischen Untersuchungen und in der Hyperthermie-Behandlung von Krebstumoren getestet [6–8]. Die Eisenoxide Magnetit und das antiferromagnetische Hämatit werden in großem Maßstab als Buntpigmente und als Katalysatoren eingesetzt.

Die Titandioxide, vornehmlich die Modifikationen Rutil und Anatas, sind aufgrund ihrer optischen Eigenschaften die am weitesten eingesetzten Weißpigmente. Aufgrund ihrer toxikologischen Unbedenklichkeit werden sie zudem als Füller, Katalysator, UV-Absorber und als Photokatalysator im Bereich der photochemischen Abwasserbehandlung verwendet. Bei der heterogenen Photokatalyse zeigen Titandioxide ein hohes Redoxpotential gegenüber den meisten im Abwasser vorkommenden organischen Substanzen und erlauben u. a. die vollständige Umwandlung von halogenierten Kohlenwasserstoffen zu H_2O , CO_2 und den entsprechenden Halogensäuren. Andere nasschemische Verfahren führen dagegen häufig zur unvollständigen Umwandlung von Halogenkohlenwasserstoffen. Ein Nachteil der heterogenen Photokatalyse an Titandioxiden ist, dass zur Bildung der Elektronen-Loch-Paare durch Bandlückenenergie Photonen mit einer Energie von ca. 3 eV und höher ($\lambda \leq 400$ nm) benötigt werden. Damit wird nur ein kleiner Anteil von ca. 5 % der auf der Erdoberfläche einfallenden solaren Strahlung genutzt [9, 10].

Dies schränkt die Effizienz des Prozesses für die Abwasserbehandlung auch in sonnenreichen Gebieten stark ein. Ein Konzept diesen Nachteil zu überwinden liegt darin, den Photokatalysator mit einem geeigneten Lichtfänger zu modifizieren, um einen größeren Anteil des solaren Spektrums nutzen zu können. Dieser Lichtfänger muss eine geeignete Bandenlage für den Ladungsübergang besitzen und sollte hinreichend stabil sein. Eisenoxide besitzen eine geeignete Bandenlage und absorbieren entsprechend der Bandlückenenergie von ca. 2 eV (Hämatit/Maghemit: $\lambda < 620 - 650$ nm) wesentlich mehr Licht aus dem solaren Spektrum. Sie zeigen selbst nur eine geringe photokatalytische Aktivität, zudem neigen sie im wässrigen Milieu zur Photoauflösung. Ein Lösungsansatz zur Nutzung der Vorteile beider oxidischer Systeme wäre die Einkapselung des Eisenoxids in eine möglichst nicht poröse Hülle aus Titandioxid. Das Bild 1.1 zeigt solch ein Nanokompositpartikel schematisch. Für eine Anwendung als suspendierte Photokatalysatoren können magnetische Eisenoxidkerne die Abtrennung des Photokatalysators von der flüssigen Phase mittels magnetischer Retentionsverfahren erleichtern.

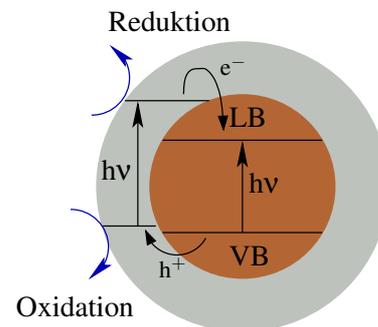


Bild 1.1: Idealisiertes $TiO_2-Fe_2O_3$ -Nanokompositpartikel mit schematischer Darstellung der Ladungsübergänge, LB: Leitungsband, VB: Valenzband.

Die nasschemischen Synthesen von solchen Nanokompositen führen zu porösen TiO₂-Hüllen. Durch Sintern kann die Porosität der Hülle stark abgesenkt und die Stabilität des Komposits erhöht werden, aber die photokatalytische Aktivität nimmt durch das Sintern ebenfalls stark ab. Als alternative Synthesestrategie bieten sich Flammensynthesen analog den Titandioxid-Siliziumdioxid-Synthesen [11] oder Siliziumdioxid-Eisenoxid-Synthesen an. Bei Letzteren werden magnetische Eisenoxidpartikel in eine inerte Siliziumdioxidmatrix eingebettet [12, 13]. Bei den Flammensynthesen muss beachtet werden, dass neben den gewünschten Nanokompositen auch Mischoxide wie das Ilmenit (FeTiO₃) gebildet werden können. Bei Siliziumdioxid-Eisenoxid-Synthesen konnte die unerwünschte Fe₂SiO₄-Bildung durch ein Quenchen bei der Probenahme minimiert werden [12]. Gegenüber den nasschemischen Synthesen haben die Flammensynthesen häufig den Vorteil, dass sie Materialien mit hoher katalytischer Aktivität und geringer Porosität erzeugen können, wie es am Beispiel des pyrolytisch hergestellten TiO₂-Photokatalysators Degussa P25 gezeigt werden kann.

Die Partikeleigenschaften hängen stark von den Synthesebedingungen ab: Im Wesentlichen sind das die Flammenstöchiometrie, die Flammenstruktur, die Kaltgasströmungsgeschwindigkeit, das Druck- und das Temperaturfeld. Um diese Synthesebedingungen messen zu können, werden umfangreiche *in situ*-Messtechniken eingesetzt und evaluiert.

1.2 Stand der Literatur: *in situ*- und *online*-Partikeldiagnostiken

In den untersuchten Unterdruckvormischflammen bilden sich hauptsächlich Primärpartikel bis 25 nm Durchmesser, das Gros der Partikeldurchmesser liegt im Bereich 4 - 12 nm, die vereinzelte und geringfügige Aggregat- bzw. Agglomeratbildung wird vernachlässigt. Der Prozessdruck beträgt zwischen 10 - 40 hPa absolut. Einige Partikeldiagnostiken, berührungslose optische und probenehmende, werden mit Bezug zu diesen Randbedingungen vorgestellt. Auf die in dieser Arbeit verwendeten Methoden wird ab dem Kapitel 2.4 genauer eingegangen.

1.2.1 Optische *in situ*- und *online*-Partikeldiagnostiken

1.2.1.1 Transmissionsmessungen

Das Dispersionsquotientenverfahren nach Cashdollar [14] bzw. weiterentwickelt nach Zahoransky [15] nutzt die Wellenlängenabhängigkeit der Transmission zur Partikelgrößenbestimmung auf Basis der Mie-Theorie. Bei stark absorbierenden Partikeln (z. B. Ruß) können mittlere Partikelgrößen von 10 nm bis 800 nm gemessen werden, bei nicht absorbierenden Partikeln (z. B. SiO₂) erstreckt sich der Messbereich

von 0,1 - 10 μm . Damit eignet sich die Messmethode aufgrund des Messbereichs nicht für die Partikelgrößenbestimmung in dieser Arbeit.

1.2.1.2 Dynamische Lichtstreuung (Photonenkorrelationsspektroskopie)

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) misst die elastische Streuung an Partikeln und wertet die zeitlichen Fluktuationen des Streulichtsignals aufgrund der Brownschen Bewegung zur Bestimmung der hydrodynamischen Partikelgröße aus. Die Auswertungsmöglichkeiten erlauben prinzipiell bei hinreichend gutem S/R-Verhältnis^{1.1} die Breite einer Partikelgrößenverteilung zu bestimmen. Die genaue Kenntnis der optischen Eigenschaften in Form des komplexen Brechungsindex sind für die DLS nicht notwendig, da sie zeitlich aufgelöst nur relative Änderungen misst. Die DLS setzt die genaue Kenntnis des Temperaturfeldes (T), der mittleren Molekülmasse der Gasphase (\bar{m}_g) und der Diffusionskonstante der Partikel (D_P) voraus. Diese Größen sind aber bei Untersuchungen von reaktiven Strömungen in Gasphasenprozessen häufig nur unzulänglich bekannt und grenzen die Anwendbarkeit der DLS ein [16]. Obwohl die Messmethode bereits seit 1976 für die Partikelgrößenbestimmung in Flammen eingesetzt wird, sind in den letzten Jahren nur relativ wenige DLS-Flammenuntersuchungen publiziert worden. Apparativ benötigt die DLS für Gasphasenuntersuchungen relativ leistungsstarke cw-Laser (typ. $> 1 \text{ W}$) und leistungsfähige Korrelatoren zur Berechnung der Korrelationsfunktionen. Charalampopoulos et al. haben die DLS bei der Untersuchung der Bildung von kettenförmigen Fe_2O_3 -Aggregaten [17, 18] in Flammen eingesetzt, um Partikelgrößenverteilungen zu bestimmen. Um das vergleichsweise niedrige S/R-Verhältnis selbst bei einer mittleren Primärpartikelgröße von 30 - 50 nm zu erhöhen, fordert Charalampopoulos cw-Laserleistungen von $> 3 \text{ W}$ und Messzeiten von mindestens 30 Minuten [17]. Aufgrund der Messzeit und der komplexen Datenauswertung mit einer guten *a priori* Kenntnis der Flamme (T , D_P , \bar{m}_g) eignet sich die DLS weniger zur Prozessdiagnostik in den untersuchten Flammen.

1.2.1.3 Statische Lichtstreuung kombiniert mit Transmissionsmessungen

Diese Partikelmessmethode wird im Rahmen dieser Arbeit unter anderem eingesetzt. Die Vorteile liegen in den moderaten apparativen Anforderungen, sie stellt eine etablierte und schnelle Messmethode dar und eignet sich prinzipiell als Prozessdiagnostik für absorbierende Partikel. Partikelgrößenverteilungen können mit rein winkelaufgelösten Messungen der elastischen Streuung, d. h. ohne Transmissionsmessungen, aufgrund der geringen Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität bei Rayleigh-Streuern (siehe Kapitel 2.4.1) nicht mehr bestimmt werden. Im Vergleich zur DLS benötigt die Methode eine

^{1.1} Signal-Rausch-Verhältnis

möglichst genaue Kenntnis der optischen Eigenschaften und eine sorgfältige Kalibration zur Messung absoluter Streulichtintensitäten. Im Rayleigh-Bereich kann sie nur mittlere Partikelgrößen bestimmen. Im RAYLIX-Verfahren wird sie mit der zeitlich integral aufgenommenen laserinduzierten Glühtechnik (LII^{1,2}) (s. Kap. 2.4.4) zu einem zweidimensionalen Messverfahren von mittleren Partikelgrößen, -anzahldichten und -volumenbrüchen umgesetzt [19].

1.2.1.4 Laserinduzierte Glühtechnik

Die laserinduzierte Glühtechnik (LII) nutzt die erhöhte Wärmestrahlung von Partikeln, die durch einen kurzen Laserpuls aufgeheizt werden, zur Partikelgrößenbestimmung. Die zeitlich aufgelösten LII-Messungen und deren Auswertung basieren auf einer gekoppelten Energie- und Massenbilanzierung der laserinduzierten Prozesse, die Partikelgrößenbestimmung erfolgt durch eine Anpassung des Modells an die Messdaten (s. Kap. 2.4.4). Sie wird intensiv seit ca. 15 Jahren vorwiegend bei Rußmessungen untersucht, siehe z. B. [20, 21], und erste kommerzielle Geräte sind erhältlich. Aufgrund der Varianten der Energiebilanzierung gibt es zahlreiche relativ ähnliche Ansätze, zum Teil unterscheiden sie sich nur in den verwendeten physikalischen Eigenschaften. Vergleichsstudien zeigen aber mitunter große Unterschiede in den Ergebnissen [20, 21]. Die LII wird im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls angewandt und evaluiert. Bei den Metalloxiden sind für den *Hochtemperaturprozess* LII fast keine Stoffdaten verfügbar und es liegen relativ wenige publizierte Messergebnisse für Flammensynthesen vor.

1.2.2 Probenehmende *online*-Partikeldiagnostiken

Als nichtoptische Partikeldiagnostiken existieren unter anderem die Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), die aus einem Differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA) gekoppelt mit einem Partikelzähler oder einem Faraday-Elektrometer bestehen. Die SMPS besitzen einen großen Messbereich (z. B. mit zwei austauschbaren DMA-Einheiten 1 - 1000 nm), eine hohe Messgenauigkeit und eine weite Anwendbarkeit. Die Partikelaufladung wird im DMA mit ionisiertem Trägergas bewirkt, damit ist der DMA nicht unter dem hier vorliegenden reduzierten Prozessdruck einsetzbar.

Weitere Aerosolmassenspektrometer fallen wegen der unteren Messgrenze als vergleichbare Messmethode aus, da aufgrund optischer Flugzeitmessungen die untere Messgrenze im Bereich von minimal 50 - 100 nm liegt.

Das Partikelmassenspektrometer (PMS) in dieser Arbeit ist in verschiedenen Varianten bereits in mehreren Untersuchungen eingesetzt worden (z. B. [22–25]). Die Vorteile des Messkonzepts nach Roth und

^{1,2} *engl.*: Laser Induced Incandescence

Hospital [26] sind die Molekularstrahlprobenahme und das rein elektrostatische Funktionsprinzip mit einem Messbereich von ca. 0,5 - 30 nm. Die zahlreichen Untersuchungen mit den Partikelmassenspektrometern in Unterdruckgasphasenprozessen haben die Anwendbarkeit bei einigen Systemen, aber auch die grundsätzliche Problematik hinreichend hoher Konzentrationen geladener Partikeln aufgezeigt.

1.3 Aufgabenstellung

Es sollen vergleichende Untersuchungen der *in situ*-Prozessdiagnostiken mit dem PMS, den laseroptischen Methoden, LII, elastische Streuung und Extinktion, begleitet von pyrometrischen Messungen und detaillierten Mess- und Stoffsystemcharakterisierungen vorgenommen werden. Die Untersuchungen sollen mit einem Unterdruckbrenner an einer laminaren mageren $H_2/O_2/Ar$ -Vormischflamme durchgeführt werden, der u. a. Eisenpentacarbonyl $Fe(CO)_5$ bzw. Titantetraisopropoxid $Ti(O^iC_3H_7)_4$ als Metalloxidvorläufer zudosiert werden können.

Wichtige Parameter für eine Prozessdiagnostik sind die Messgenauigkeit, die Reproduzierbarkeit und ob eine direkte Rückkoppelung zum Prozess für eine Prozesskontrolle besteht, was den Zeitbedarf für die Methode beschränkt. Wie verhalten sich die Messmethoden bei Änderung der Partikelkonzentrationen? Sind sie eher für industrielle Prozesse mit sehr hohen Konzentrationen und zur *in situ*-Diagnostik in Flammen geeignet? Oder liegen die Stärken einer Messtechnik mehr im Bereich der Umweltdiagnostik (Feinstäube/PM^{1.3}), die relativ kleine Partikelkonzentrationen (Primärpartikel, Aggregate, Agglomerate) „fern des Entstehungsortes“ zuverlässig messen können sollte?

In dieser Arbeit sollen neben diesen grundlegenden Fragen die Partikelbildung und das -wachstum untersucht werden. Sind die Prozessdiagnostiken geeignet, um in den Unterdruckflammen die kinetischen Daten der Partikelbildung und des -wachstums bestimmen zu können? Wie schneiden die Methoden hinsichtlich des Aufwands (apparativ, zeitlich), der Orts- und Zeitauflösung ab? Zudem sollen auch über die Kombination verschiedener *in situ*- und *ex situ*-Charakterisierungen Korrelationen zwischen den Synthesebedingungen und den Produkteigenschaften aufgezeigt werden. Die mathematische Modellierung der Flammensynthese ist intensiver Gegenstand aktueller Forschung. In dieser Arbeit werden daher auch punktuell Flammensimulationen durchgeführt und soweit möglich mit dem Experiment verglichen. Im Rahmen der Erforschung von funktionellen Nanomaterialien (z. B. photonische Kristalle, UV-Schutzfilter) interessiert es generell, ob aus den Messdaten Ansätze zur systematischen Produkt- und Prozessoptimierung gewinnbar sind.

^{1.3} *engl.*: Particulate Matter (PM): Nach Definition des Umweltbundesamtes bzw. nach EU-Richtlinien umfassen Feinstäube Partikel von wenigen Nanometern bis 100 μm . Die Primärpartikelgrößen dieser Arbeit fallen in einer weiteren Unterteilung unter die ultrafeinen Stäube mit Partikelgrößen bis 100 nm.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die Eigenschaften der untersuchten Stoffsysteme, die theoretischen Grundlagen der Partikelbildung und des Partikelwachstums vorgestellt. Es schließt sich daran die Vorstellung der verwendeten Mess- und Auswertungsmethoden der Partikeldiagnostik mit den physikalischen Grundlagen an, soweit es sich um keine Standardverfahren handelt.

2.1 Stoffsysteme

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei Stoffsysteme in unterschiedlichem Umfang untersucht. Als Referenzsystem für das PMS dient die Rußbildung, die in einer vorgemischten flachen Ethin-Sauerstoffunterdruckflamme bezüglich der Partikelbildung und des Partikelwachstums partikelmassenspektrometrisch charakterisiert wird. Zusätzlich wird die Rußbildung numerisch simuliert und die Simulationsergebnisse werden mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

Wesentlich umfangreicher erfolgen die Messungen an Eisenoxid- und Titandioxidsynthesen. Neben der Partikelmassenspektrometrie werden laserdiagnostische, pyrometrische bzw. Lumineszenzmessungen und einige *ex situ*-Charakterisierungen durchgeführt. Aus diesem Grund werden die Metalloxide kurz vorgestellt.

2.1.1 Eisenoxide und Titandioxide

Die Synthese und Charakterisierung von nanoskaligen Eisenoxid- und Titandioxidpartikeln in einer flachen laminaren Unterdruckflamme ist Hauptgegenstand dieser Arbeit. Zur Übersicht sind in der Tabelle 2.1 einige Modifikationen und in der Tabelle 2.2 einige physikalische Eigenschaften der Metalloxide aufgeführt. Bei den Eisenoxiden und Titandioxiden handelt es sich um sogenannte metalloxidische Halbleitermaterialien, deren pH-Wert, bei dem die Gesamtgleichgewichtsladung an der Oberfläche Null beträgt, der sogenannte pH_{zpc} ^{2.1} zwischen 5,6 bis 8,6 liegt [27]. Allgemein gilt für die Metalloxide, dass ihre Eigenschaften vor allem durch die Synthesebedingungen, die Nachbehandlung, eventuelle Dotierungen und durch ihre Umgebung, z. B. dem pH-Wert in einer Pigmentdispersion, bestimmt werden. Daher können sich beispielsweise verschiedene Hämatitproben trotz der gemeinsamen Struktur in ihrer Farbigkeit, ihrer spezifischen Oberfläche oder ihrer katalytischen Aktivität mitunter signifikant unterscheiden. Die Unterschiede beruhen unter anderem auf der Partikel- oder Kristallitgröße, auf Fehlstellen im Kristallgitter und auf der Hydratisierung der Oberfläche. Bei Metalloxiden, vor allem natürlichen Ursprungs,

^{2.1} *engl.: zero point of charge*

Tabelle 2.1: Überblick über einige Eisen- und Titandioxide

Modifikation	Strukturkennzeichner und Summenformel	Vorkommen, Anwendungsgebiet
Hämatit (α -Hämatit)	α -Fe ₂ O ₃	Katalysatoren, Pigmente
Maghemit (γ -Hämatit)	γ -Fe ₂ O ₃	Ferromagnetika (z. B. Magnetspeicher), Ferrofluide
Magnetit	Fe ₃ O ₄ (FeO · Fe ₂ O ₃)	Ferromagnetika (z. B. Magnetspeicher), Pigmente, Ferrofluide, MRI-Kontrastmittel
Anatas	TiO ₂	Pigmente, Katalysatoren, Füller, Sensoren
Rutil	TiO ₂	Pigmente, Katalysatoren, Füller, Sensoren
Brookit	TiO ₂	Pigmente

beeinflussen vermehrt andere Dotierungen, z. B. kationisch Al³⁺, die Eigenschaften. Desweiteren führt eine Vielzahl von Synthesen nicht nur zu einer Modifikation, sondern zu einer Mischung mehrerer, z. B. zu Maghemit/Magnetit-Pulvern wie die Synthese Fe2O3_2500A in dieser Arbeit. Für die photokatalytische Anwendung wird Anatas als die katalytisch aktivste Titandioxidmodifikation für eine Vielzahl von Reaktionen betrachtet, bei zahlreichen Untersuchungen zeigten aber Mischungen aus Anatas und Rutil höhere Aktivitäten als reines Anatas (siehe z. B. [9]).

Tabelle 2.2: Ausgewählte physikalische Eigenschaften der Metalloxide

Formel, Mineral	Bandlücke [eV]	λ_{max} [nm]
α -Fe ₂ O ₃ ^a	1,9 - 2,2	564 - 653
γ -Fe ₂ O ₃ ^a	2,2 - 2,5	490 - 560
Fe ₃ O ₄	0,1	
TiO ₂ , Anatas ^b	3,2	385
TiO ₂ , Rutil ^c	3,03 - 3,05	406 - 409

^a [28], ^b [29], ^c [30]

Eine vielfältige Übersicht über die Eisenoxide geben Cornell und Schwertmann in dem Buch „The Iron Oxides“, das die Strukturen, Eigenschaften, Reaktionen, das Auftreten und die Verwendung dieser seit langem verwendeten Metalloxide beschreibt [31]. Zu den ferrimagnetischen Modifikationen zählen Maghemit γ -Fe₂O₃ und Magnetit Fe₃O₄. Letzteres ist ein Vertreter von magnetischen Spinellen der

Zusammensetzung $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Me = Metall²⁺), welche sich vom Spinell MgAl_2O_4 ableitet. Magnetit besitzt eine inverse Spinellstruktur, die Fe^{3+} -Ionen sind tetraedrisch von O^{2-} -Ionen umgeben, die Fe^{2+} -Ionen verteilen sich gleichmäßig auf die Oktaeder- und Tetraederplätze. Magnetit ist neben Hämatit das wichtigste Eisenerz und ein wichtiges Eisenoxidpigment, unter oxidativen Bedingungen wandelt es sich langsam in Maghemit um. Das synthetische Pigment Eisenoxidschwarz besteht aus Magnetit.

Maghemit besitzt eine Struktur ähnlich der des Magnetits, hier liegt aber das Eisen dreiwertig vor. Die Modifikation Maghemit ist metastabil und wandelt sich bei höheren Temperaturen in das stabile Hämatit um. Die höheren Temperaturen umfassen den Bereich von ca. 640 K bis 838 K und die Umwandlungstemperatur hängt maßgeblich von den gefahrenen Temperaturrampen ab. Je schneller die Probe aufgeheizt wird, umso höher wird aufgrund einer kinetischen Hemmung die Umwandlungstemperatur ausfallen, was unter anderem in den kinetischen Untersuchungen von Schimanke [32] beschrieben wird. Trotz der prinzipiellen Eignung wird Maghemit so gut wie nicht als Buntpigment eingesetzt.

Die Struktur des Hämatits $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ entspricht der von Korund mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle, die sowohl hexagonal als auch rhomboedrisch indexiert sein kann [31]. Hämatit ist das wichtigste Eisenerz, es findet neben der Eisenverhüttung vor allem als Pigment Verwendung. Aufgrund der thermischen Stabilität können Hämatit-Pigmente u. a. in Einbrennlacken eingesetzt werden.

Die TiO_2 -Modifikationen Anatas und Rutil kristallisieren im tetragonalen und Brookit im orthorhombischen Kristallsystem [33–35]. Für Brookit existieren kaum experimentelle Daten zur elektronischen Struktur, Anatas und Rutil sind vor allem aufgrund ihres weiten Einsatzes als Pigmente und Photokatalysatoren und ihrer Stabilität sehr gut untersucht [9, 10, 35, 36]. Rutil ist von den drei Modifikationen die bei hohen Temperaturen stabilste Modifikation. Bei höheren Temperaturen erfolgt die Umwandlung von Anatas zu Rutil analog der von Maghemit zu Hämatit abhängig von den Versuchsbedingungen [37]. Für Anatas wird eine ausgeprägte Photolumineszenz bei $\lambda = 540$ nm beobachtet, die Intensität nimmt im Bereich von 10 K bis 300 K mit steigender Temperatur ab [29, 30].

Auf die weiteren Eigenschaften der Metalloxide wird passend zu den Messmethoden in den folgenden Kapiteln eingegangen. Zusätzlich werden einige Intermediate wie zum Beispiel die elektronisch angeregten Moleküle FeO^* bzw. TiO^* bei den Chemolumineszenzmessungen bezüglich ihrer Emissionsbanden besprochen. Eine umfangreiche Übersicht über die Strukturen, die elektronischen und magnetischen Eigenschaften vieler Metalloxide findet sich in dem Übersichtsartikel von Goodenough [38], der die angeführten Literaturstellen ergänzt.

2.2 Magnetismus von nanoskaligen Eisenoxidpartikeln

Nanoskalige Eisenoxidpartikel haben technisch eine hohe Bedeutung für die Herstellung ferrimagnetischer Materialien für z. B. Datenspeicher oder als magnetisch aktive Komponenten von Ferrofluiden. Im Gegensatz zu den metallischen Ferromagnetika weisen die oxidischen Ferrimagnetika Magnetit und Maghemit eine um einige Größenordnungen niedrigere Leitfähigkeit auf, was die Ausbildung von Wirbelströmen im Magnetfeld reduziert. Damit können ferrimagnetische Metalloxide in magnetischen Wechselfeldern bei höheren Frequenzen eingesetzt werden als entsprechende metallische Ferromagnetika [39]. Demgegenüber fällt die Sättigungsmagnetisierung M_S , das ist die Magnetisierung bei der die maximal mögliche Anzahl der magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind, gegenüber den Ferromagneten kleiner aus.

Im Rahmen dieser Arbeit werden unter anderem nanoskalige Eisenoxidpartikel hergestellt und zum Teil bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften charakterisiert. Zum Verständnis der magnetischen Eigenschaften der charakterisierten Eisenoxidpartikel folgt eine Einführung in die Grundlagen des Magnetismus kleiner Partikel. Für eine weitergehende Einführung sei auf die Literatur verwiesen (siehe z. B. [39–41]).

Die magnetischen Eigenschaften von Materialien beruhen im Wesentlichen auf der Bahnbewegung, dem Spin der Elektronen und ob eine weiterreichende Kopplung der atomaren Bahn- und Spinmomente, der sogenannten magnetischen Dipolmomente m , vorliegen^{2,2}. Die magnetische Flussdichte B in einem Stoff und die Feldstärke H eines Magnetfeldes sind über die relative Permeabilitätskonstante μ_r und die Permeabilitätskonstante im Vakuum μ_0 wie folgt verknüpft:

$$B = \mu_r \mu_0 H \quad (2.1)$$

Ein äußeres Magnetfeld H verursacht bei jeder Materie eine Magnetisierung $M = \frac{\sum m}{V}$:

$$M = \chi H \quad (2.2)$$

mit der Suszeptibilitätskonstante χ . Die Magnetisierung M beeinflusst die magnetische Feldstärke B in Form von:

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0 H(1 + \chi). \quad (2.3)$$

Die relative Permeabilitätskonstante μ_r kann daher mit der Suszeptibilitätskonstante χ als $\mu_r = 1 + \chi$ ausgedrückt werden. Der Ordnung der magnetischen Dipole entgegengesetzt wirkt die thermische Energie und über die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung M können ebenfalls Stoffe charakterisiert werden.

^{2,2} Der Kernspinmagnetismus fällt wesentlich kleiner aus und wird hier nicht weiter explizit berücksichtigt.

Das magnetische Verhalten von Stoffen in einem Magnetfeld kann in fünf Hauptgruppen eingeteilt werden:

1. Diamagnetismus ($\chi < 0$, $|\chi| \ll 1$)
2. Paramagnetismus ($0 < \chi \ll 1$)
3. Ferromagnetismus ($\chi \gg 0$)
4. Antiferromagnetismus ($\chi > 0$)
5. Ferrimagnetismus ($\chi \gg 0$)

Im allgemeinen Sprachgebrauch sind mit magnetischen Substanzen genaugenommen ferromagnetische und ferrimagnetische Substanzen gemeint.

Diamagnetische Substanzen bauen im Magnetfeld ein entgegengesetzt wirkendes Magnetfeld auf, erniedrigen das Feld und weisen eine geringfügige negative magnetische Suszeptibilität $|\chi| \ll 1$ auf, die weitestgehend temperaturunabhängig ist.

Paramagnetische Substanzen besitzen ein magnetisches Moment aufgrund ungepaarter Elektronen in teilweise gefüllten Orbitalen und richten sich zum Teil parallel in einem äußeren magnetischen Feld aus. Die magnetische Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen ist positiv und überwiegt trotz vergleichsweise kleiner Werte die diamagnetische Suszeptibilität. Ohne Magnetfeld fällt die Magnetisierung M aufgrund der thermischen Bewegung wie bei den diamagnetischen Substanzen auf Null ab. Im Gegensatz zu den diamagnetischen Substanzen ist die Ausrichtung im Magnetfeld temperaturabhängig und die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wird durch das Curie-Gesetz $\chi \propto 1/T$ beschrieben. Die paramagnetische Suszeptibilität hängt außer bei sehr hohen Magnetfeldstärken H und relativ tiefen Temperaturen $T \ll 100$ K nicht von der Magnetfeldstärke ab. Die Sättigungsmagnetisierung M_S wird bei paramagnetischen Substanzen erst bei sehr hohen Feldstärken und relativ tiefen Temperaturen erreicht und wird durch die Langevin-Funktion Gl. 2.4 beschrieben.

$$\frac{M}{M_S} = \coth x - \frac{1}{x} \quad \text{mit: } x = \frac{\mu_r H}{k_B T} \quad (2.4)$$

Ferromagnetische Substanzen zeichnen sich durch eine starke Austauschwechselwirkung der einzelnen atomaren magnetischen Momente aus. Es bilden sich Domänen mit parallel ausgerichteten magnetischen Momenten. Diese magnetischen Momente bleiben auch in Abwesenheit eines Magnetfeldes bestehen und kennzeichnen die spontane Magnetisierung. Diese Domänen werden als Weiss'sche Bezirke bezeichnet und je nach Stoffsystem liegen die Durchmesser im Bereich von ca. 10 nm bis 1 μm , d. h. die in dieser Arbeit hergestellten Eisenoxidpartikel mit Durchmessern von wenigen Nanometern sind

Ein-Domänen-Partikel. Bei Einwirkung eines äußeren magnetischen Feldes richten sich die einzelnen Weisschen Bezirke parallel im Magnetfeld aus.

Das Bild 2.1 zeigt am Beispiel einer Magnetisierungsmessung einer Eisenoxidprobe die Ausbildung der Remanenzmagnetisierung und die damit verbundene Hysterese. Bei Anlegen eines magnetischen Feldes H tritt in der Neukurve anfangs eine Anfangssuszeptibilität χ_0 auf, bei der die Magnetisierung M proportional zur magnetischen Feldstärke H ist. Die Sättigungsmagnetisierung M_S wird bei hohen Feldstärken erreicht. Wird das Magnetfeld wieder sukzessive erniedrigt, so bleibt bei $H = 0$ eine Rema-

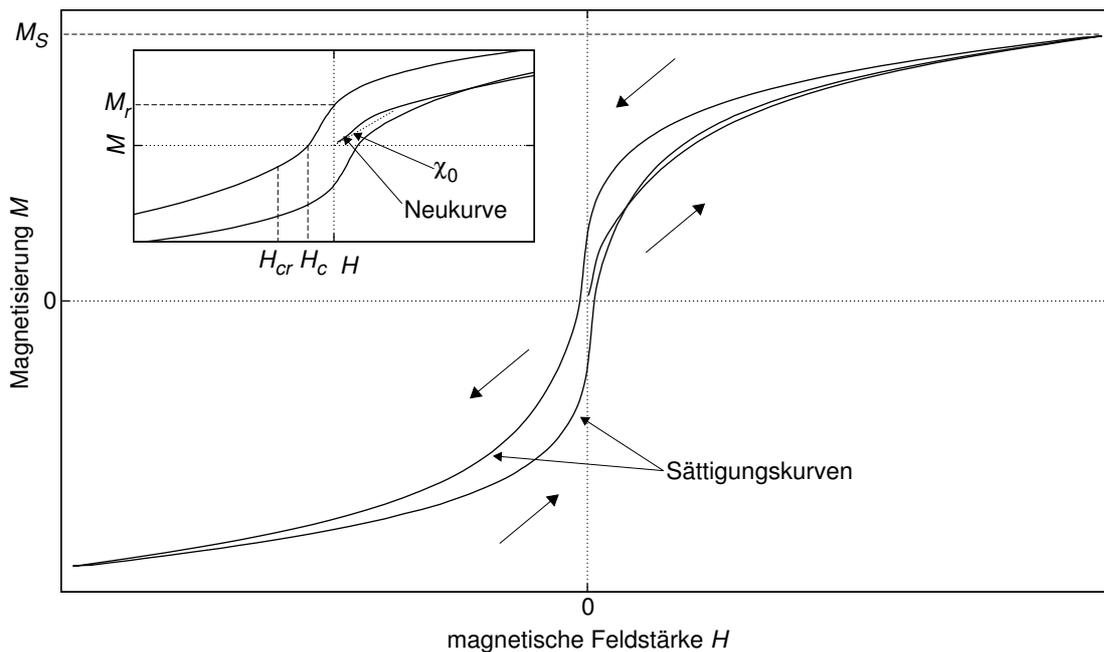


Bild 2.1: Magnetische Hystereseschleife am Beispiel einer Eisenoxidprobe bei $T = 5$ K, das eingesetzte Diagramm zeigt den zentralen Bereich vergrößert. Die Neukurve liegt bei dieser Messung zum Teil unter der unteren Sättigungskurve. Die Sättigungsmagnetisierung M_S bei $dM/dH = 0$ wird bei dieser Probe nicht erreicht, M_S ist hier nur zur Illustration eingezeichnet.

neszenzmagnetisierung M_r übrig (siehe Einsatz in Bild 2.1) und die Magnetisierung wird erst bei der Koerzitivfeldstärke H_c gleich Null. Wenn das Magnetfeld bei der Sättigungsfeldstärke abrupt abgeschaltet wird, kann erst die höhere Koerzitivfeldstärke H_{cr} die Remanenzmagnetisierung beseitigen.

Die Sättigungsmagnetisierung M_S wird im Vergleich zu Paramagneten bei moderaten Feldstärken H und relativ hohen Temperaturen erreicht [39]. Ferromagnetische Materialien zeigen bei Magnetisierungsmessungen eine ausgeprägte Hysterese, die unter anderem durch die Remanenzmagnetisierung M_r und die Koerzitivfeldstärke H_c charakterisiert ist. Die ferromagnetischen Substanzen weisen mit zuneh-

mender Temperatur eine langsam abnehmende Magnetisierung auf. Im Bereich der stofftypischen Curie-Temperatur T_C sinkt sie stark ab und ab der Curie-Temperatur verhält sich der ursprüngliche Ferromagnet paramagnetisch^{2,3} und es gilt das Curie-Weiss'sche Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.5)$$

mit der stoffspezifischen Curie-Konstante C .

In ionischen Verbindungen können aufgrund der Gitterstruktur komplexere Ordnungsmuster der magnetischen Momente auftreten und zu Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus führen. Es wird angenommen, dass die magnetische Struktur durch zwei magnetische Unterstrukturen A und B aufgebaut wird, die im Fall der Eisenoxide über Sauerstoffanionen verbunden sind. Die energetisch bevorzugte antiparallele Ausrichtung der Untergitter beruht auf der indirekten Wechselwirkung über die Sauerstoffanionen. Besitzen beide Untergitter gleiche magnetische Momente, so ist das effektive magnetische Moment Null und es liegt Antiferromagnetismus vor. Antiferromagnetische Materialien weisen keine Remanenzmagnetisierung und keine Hysterese auf. Ihre positive kleine magnetische Suszeptibilität hängt von der Temperatur ab. Oberhalb der materialspezifischen Néel-Temperatur T_N verhalten sich Antiferromagnetika wie Paramagnetika. Im Fall von Hämatit wird bei der Morin-Temperatur T_M von ca. 260 K ein Übergang vom schwachen Ferromagnetikum bei tiefen Temperaturen zum Antiferromagnetikum bei höheren Temperaturen beobachtet.

Besitzt das Untergitter A ein anderes magnetisches Moment als das Untergitter B, so heben sich die magnetischen Momente in antiparalleler Anordnung nicht auf und die Struktur ist ferrimagnetisch. Ferrimagnetische Substanzen besitzen bezüglich der spontanen und Remanenzmagnetisierung, der Hysterese und der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung die gleichen Eigenschaften wie die Ferromagnetika.

Wird die Partikelgröße von ferro- oder ferrimagnetischen Ein-Domänen-Partikeln soweit reduziert, dass bei Umgebungstemperaturen (typ. 300 K) keine Remanenzmagnetisierung vorliegt und keine Hysterese beobachtet wird, liegt Superparamagnetismus vor. Superparamagnetische Substanzen zeichnen sich gegenüber paramagnetischen Substanzen dadurch aus, dass das magnetische Moment nicht durch einzelne atomare magnetische Momente bewirkt wird, sondern durch bis zu 10^5 atomare Momente in den Ein-Domänen-Partikeln, die über intrapartikuläre Austauschkräfte wechselwirken [42]. Eine nennenswerte Hysterese bildet sich erst unterhalb der *Blocking*-Temperatur T_b aus. Die *Blocking*-Temperatur wird in sogenannten ZFC/FC- (Zero Field Cooled/Field Cooled-) Messungen bestimmt. Für die ZFC-Messung wird eine Probe ohne äußeres Magnetfeld auf die Temperatur von flüssigem Helium abgekühlt.

^{2,3} Magneto-optische Datenspeicherung nutzt diesen Effekt durch lokale Erhitzung über die Curie-Temperatur mittels eines Lasers.

Dann wird ein schwaches homogenes äußeres Magnetfeld zugeschaltet, die Probe mit einer konstanten Heizrate erwärmt und die Magnetisierung gemessen. Die beim Abkühlen ohne Feld zufällig ausgerichteten magnetischen Momente orientieren sich in dem schwachen Feld mittels der zugeführten thermischen Energie in dem äußeren Feld und die Magnetisierung steigt. Oberhalb der *Blocking*-Temperatur vermindert die thermische Energie zunehmend die Ausrichtung der magnetischen Momente im äußeren Feld und die Magnetisierung nimmt mit steigender Temperatur wieder ab. Bei FC-Messungen bleibt das äußere Magnetfeld während der Abkühlung und der anschließenden Erwärmung angeschaltet. Die Magnetisierung wird für gewöhnlich bei der Erwärmung gemessen. Die FC-Kurve unterscheidet sich nennenswert von der ZFC-Kurve bei Temperaturen im Bereich der *Blocking*-Temperatur und niedrigeren Temperaturen. Die magnetischen Momente versuchen sich beim Abkühlen im äußeren Magnetfeld in Richtung von Vorzugsachsen im kristallinen Gefüge auszurichten und bedingen damit die Abweichung zur ZFC-Kurve. Die magnetischen Eigenschaften der superparamagnetischen Partikel hängen unter anderem von der Kristallinität und damit von den Herstellungsbedingungen ab.

Neben einer oberen Partikelgröße darf ein superparamagnetisches Partikel wie bereits oben erwähnt keine Hysterese und damit Remanenzmagnetisierung aufweisen, bei realen Messungen wird aber eine sehr kleine Remanenzmagnetisierung bestimmt werden. Daher werden magnetische Partikel in das Domänenkonzept einerseits nach der Größe, andererseits nach dem Verhältnis der Remanenzmagnetisierung zur Sättigungsmagnetisierung M_r/M_S und nach dem Verhältnis der Koerzivitäten H_{cr}/H_c eingeteilt [31, 43]. Häufig wird aber auch das Kriterium nach Néel für eine obere Partikelgrenze bei superparamagnetischen Partikeln angewandt. Für identische kubische, superparamagnetische Partikel hat Néel die folgende Bedingung auf Basis der thermischen und magnetischen Wechselwirkung aufgestellt:

$$KV \leq 26k_B T \quad (2.6)$$

mit $K = 0,5M_S H_c$, der Boltzmann-Konstanten k_B und dem Partikelvolumen V [40]. Zur einfachen Beschreibung der magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Partikelgröße können die Partikel zusätzlich durch das Konzept eines magnetischen Kerns und einer nichtmagnetischen Korngrenze/Partikelhülle angenähert werden. Für eine Maghemit-Partikelprobe wird unter Anwendung der Gleichung 2.6 und des Kern-Hülle-Konzepts die kritische Größe mit ca. 25 nm und die Korngrenze mit einer Dicke von 0,6 nm angegeben [44].

2.3 Partikelbildung und Partikelwachstum in der Gasphase

Bei laminaren Vormischflammen können idealerweise radiale Gradienten im Kernbereich der Flamme vernachlässigt werden und die Flamme wird als eindimensionale reagierende Strömung betrachtet. Die

Partikelbildung und das Partikelwachstum in Flammen wird zumeist durch die thermische und chemische Zersetzung der Edukte eingeleitet. Aufgrund der hohen Temperaturen und den in Flammen in höheren Konzentrationen vorliegenden radikalischen Molekülen, vor allem von OH-Radikalen^{2,4}, werden Bindungen in den Edukten gebrochen und es findet in sauerstoffreichen Flammen über Intermediate die Umsetzung zu den entsprechenden Oxiden statt. Für die Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in einer mageren H_2/O_2 -Flamme kann als Bruttoreaktion der Eisen(III)-oxidbildung die Gleichung 2.7 formuliert werden:



Eine typische schematische Darstellung der Partikelbildung und des -wachstums als Funktion von HüB gibt das Bild 2.2 wieder. Die gasförmigen Edukte reagieren in der chemischen Reaktion zu gasförmigen Produktmolekülen und Clustern und im anschließenden Nukleationsprozess findet der Phasenübergang zu festen Partikeln statt. Im weiteren Verlauf können die Partikel durch Koagulation, Oberflächenwachs-

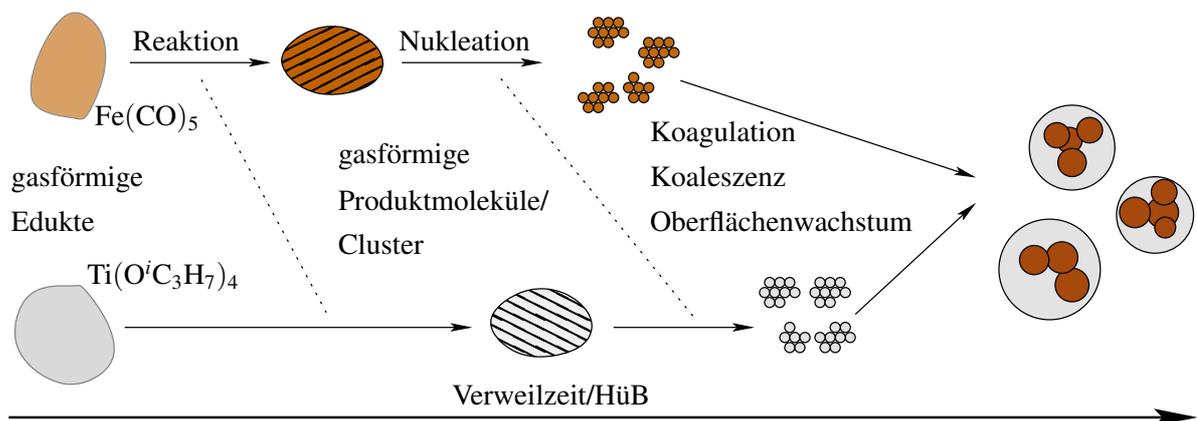


Bild 2.2: Schematisches Bild zur Partikelbildung am Beispiel eines TiO_2 - Fe_2O_3 -Nanokomposits als Funktion der Verweilzeit/ HüB.

tum und Koaleszenz weiter wachsen, wobei bereits gebildete Partikel als Nukleationskeime auftreten können. In Bild 2.2 treten Eisenoxidpartikel als Nukleationskeime bzw. Kondensationskeime für Titan-dioxidpartikel auf, die sich als Hülle um die Eisenoxidkerne legen und ein Nanokomposit entsprechend dem Bild 1.1 formen.

Die Modellierung der Partikelbildungsprozesse erfordert eine möglichst umfassende Beschreibung der Gasphasenchemie und des Phasenübergangs von gasförmigen Produktmolekülen und Clustern zu festen Partikeln über die Nukleation und des Partikelwachstums über Koagulation, Koaleszenz und Oberflächenreaktionen.

^{2,4} Ausnahmen sind hier z. B. reine CO-O_2 -Flammen

2.3.1 Simulation von Vormischflammen

Für stationäre, eindimensionale, isobare, laminare Vormischflammen können folgende Erhaltungsgleichungen für die Masse, die Massen der einzelnen Spezies und der Energie mit den Massenbrüchen w_i , angegeben werden [45]:

Masse (allgemeine Kontinuitätsgleichung)

$$\frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial v} = 0 \quad (2.8)$$

Massen für die einzelnen Spezies

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} + \rho v \frac{\partial w_i}{\partial z} + \frac{\partial j_i}{\partial z} = r_i \quad (2.9)$$

Energie

$$\rho v \sum_j w_j \frac{\partial h_j}{\partial z} + \rho \sum_j w_j \frac{\partial h_j}{\partial t} + \sum_j h_j r_j + \sum_j j_j \frac{\partial h_j}{\partial z} + \frac{\partial j_q}{\partial z} = 0 \quad (2.10)$$

mit: Dichte ρ , Strömungsgeschwindigkeit v , Diffusionsfluss $j_i = \rho w_i V_i = \rho_i V_i$, chemischer Quellterm r_i , spezifische Enthalpie h_j und dem Wärmefluss j_q . Als Zustandsgleichung für die Dichte (Masse/Volumen) wird das ideale Gasgesetz

$$\rho = \frac{p M_g}{R T} \quad (2.11)$$

mit der mittleren Molmasse des Gemischs M_g eingesetzt. Der chemische Quellterm r_i beschreibt die Änderung der Konzentration c_l der Spezies l aufgrund der chemischen Reaktion i .

$$r_i = \left(\frac{\partial c_l}{\partial t} \right)_{chem,i} = k_r (v_{r,i}^{(prod)} - v_{r,i}^{(edu)}) \prod_{s=1}^S c_s^{v_{r,s}^{(edu)}} \quad (2.12)$$

Dabei sind $v_{r,i}^{(prod)}$ und $v_{r,i}^{(edu)}$ die stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte bzw. der Edukte. Die Konzentrationen der S verschiedenen Komponenten s fließen mit c_s ein. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_r der r -ten Elementarreaktion werden durch einen erweiterten Arrhenius-Ansatz angegeben:

$$k_r = A_r T^n e^{-\frac{E_{A,r}}{RT}} \quad (2.13)$$

A_r ist ein Frequenzfaktor, $E_{A,r}$ die Aktivierungsenergie und der Faktor T^n berücksichtigt eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit von k_r [45]. Das Bild 2.3 zeigt die gerechneten relativen Konzentrationsverläufe einiger Spezies und den Temperaturverlauf in einer brennerstabilisierten vorgemischten laminaren $H_2/O_2/Ar$ -Flamme bei einem Umgebungsdruck von 30 hPa mit einer Kaltgasströmungsgeschwindigkeit von 0,4 m/s und den Gasvolumenstromverhältnissen $H_2 : O_2 : Ar$ von 1,7:1:2, wie sie in dieser Arbeit häufiger untersucht wird, s. S. 65. Der Reaktionsmechanismus in dieser Simulation umfasst 27 Elementarreaktionen und ist im Anhang auf Seite 171 aufgeführt. Die Berechnung der Temperatur und der Konzentrationsprofile der gasförmigen Spezies in der eindimensionalen vorgemischten $H_2/O_2/Ar$ -Flamme

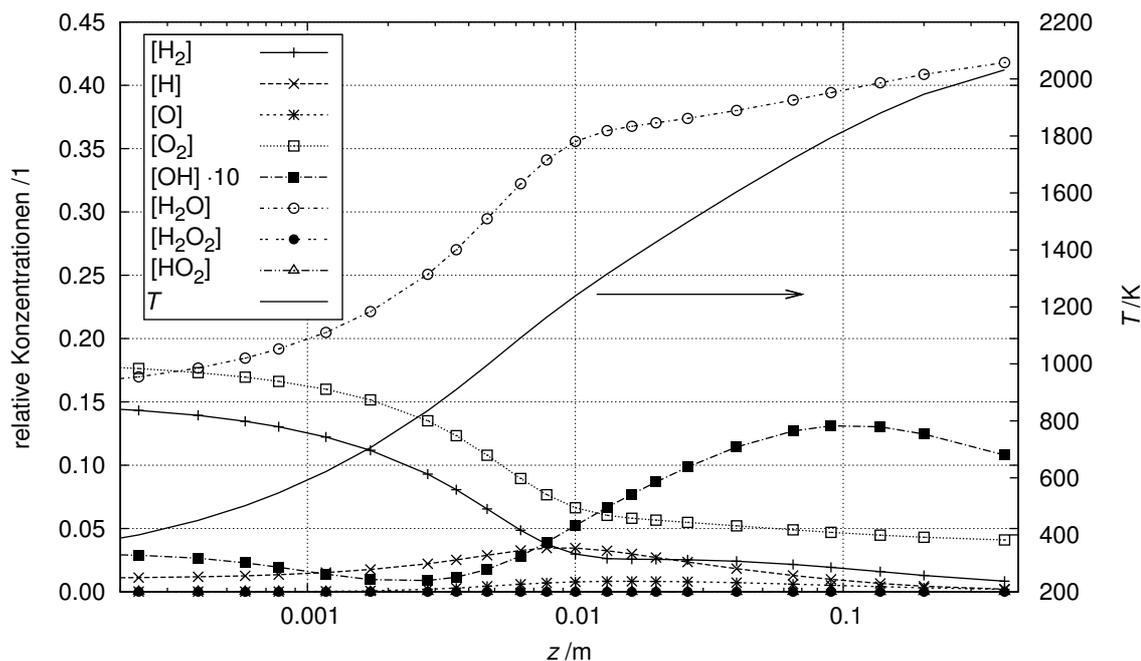


Bild 2.3: Gerechnete Spezies- und Temperaturverläufe für eine brennerstabilisierte laminare Unterdruckflamme als Funktion der Höhe über dem Brenner z .

erfolgt für die angegebenen Versuchsbedingungen mit dem Softwarepaket Cantera [46]. Für ruhende Ethin-Sauerstoffflammen kommt die Premix-Erweiterung SOFOKLES [47, 48] zum Einsatz, die neben der Gasphasenchemie auch die Partikelbildung und das Partikelwachstum berechnet.

2.3.2 Die Partikelbildung und das Partikelwachstum

Bei Zugabe von den Metalloxidvorläufern oder bei der Rußbildung entsteht in der Flamme ein übersättigter Dampf von gasförmigen Reaktionsprodukten mit sehr niedrigem Sättigungsdampfdruck (z. B. Metalloxide, Ruß). Diese Produkte kondensieren und leiten dabei die homogene Nukleation bzw. Keimbildung ein. Die Nukleation führt einerseits zur Erniedrigung der freien Energie, andererseits müssen bei der Ausbildung der neuen Phase die Oberflächenkräfte kompensiert werden. Die Clustergröße, bei der die Übersättigung des gasförmigen Produkts so groß ist, dass die Nukleation einzusetzen beginnt, wird in der Aerosolforschung als kritische Clustergröße bezeichnet. Die kritische Clustergröße i^* liegt selbst bei typischen Flammentemperaturen rechnerisch wegen des niedrigen Sättigungsdampfdrucks der Metalloxide häufig bei Werten unterhalb der Größe eines Moleküls^{2.5} [49]. Damit kann die Nukleationsrate

^{2.5} Über die Sinnhaftigkeit der kritischen Clustergröße $i^* < 1$ Molekül bei Metalloxiden lässt sich streiten [49], die theoretische Basis wurde vor allem am Beispiel der Kondensation relativ leichtflüchtiger Moleküle aufgestellt (siehe z. B. [50]).

in diesen Fällen mit der chemischen Bildungsrate gleichgesetzt werden. Für gewöhnlich wird der Übergang gasförmig zu fest als Nukleationsschritt angenommen, aufgrund der hohen Flammentemperaturen und der anfänglich sehr kleinen Nanopartikel muss aber speziell bei Flammen auch von sogenannten Nanotröpfchen ausgegangen werden. Für Nanopartikel mit $d_p < 10$ nm beobachtet man eine signifikante größenabhängige Schmelzpunktniedrigung, was zur bevorzugten Bildung von Nanotröpfchen in der heißen Umgebung führt und, was sich auch in der hohen Sphärizität und geringen Porosität der flammenerzeugten Primärpartikel widerspiegelt.

Nach der homogenen Nukleation wachsen die Partikel durch Koagulation, Koaleszenz von Partikeln und durch Oberflächenwachstum. Das Oberflächenwachstum umfasst die reaktive Abscheidung gasförmiger Produkte auf der Partikeloberfläche und wird auch als heterogene Nukleation bezeichnet. Gerade beim Wachstum von Rußpartikeln erfolgt das Oberflächenwachstum verstärkt über Reaktionen von gasförmigen Molekülen, z. B. polyaromatischen Verbindungen, und deren reaktive Abscheidung auf der Partikeloberfläche. Bei den Metalloxiden wird als dominierender Prozess die physikalische Abscheidung von Monomereinheiten, das wären z. B. TiO, FeO, angenommen.

Die Partikelbildung und das -wachstum kann quantitativ über die *Aerosol General Dynamics Equation* (GDE) beschrieben werden [51]:

$$\frac{dn_i}{dt} = S_0 - S_1 n_i + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{j,i-j} n_j n_{i-j} - n_i \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{j,j} n_j \quad (2.14)$$

Der erste Term $S_0 = I(i^*)\delta(i - i^*)$ auf der rechten Seite der Gleichung 2.14 beschreibt die Bildung der Größenklasse mit i Monomereinheiten aufgrund der homogenen Nukleation, die bei der Metalloxidsynthese mit der Reaktion zum Metalloxid gleichgesetzt werden kann [49]. Der zweite Term auf der rechten Seite trägt dem Verlust von Partikeln durch die Verdampfung oder eine chemische Reaktion zu einer anderen Verbindung, z. B. der Rußoxidation, Rechnung. Die Bildung durch Koagulation und anschließender Koaleszenz erfasst der dritte Term, der Verlust von Partikeln der Größenklasse mit i Monomereinheiten durch Koagulation zu größeren Partikeln wird mit dem vierten Term berücksichtigt. In Gleichung 2.14 und nachfolgend wird von Haft- bzw. Akkommodationskoeffizienten gleich eins ausgegangen, d. h. jeder Partikel-Partikel-Stoß führt zur Koagulation [52].

Für metalloxidische Partikel vereinfacht sich Gleichung 2.14 aufgrund des Wegfalls von Verdampfung oder chemischer Weiterreaktion zu [52, 53]:

$$\frac{dn_i}{dt} = S_0 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{j,i-j} n_j n_{i-j} - n_i \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{j,j} n_j \quad (2.15)$$

Die Ursache für die Koagulation sind interpartikuläre Stöße aufgrund der Brownschen Molekularbewegung. Für freie Molekularströmungsbedingungen, wie sie in den heißen Flammenzonen vorliegen, d. h.

große mittlere freie Weglängen verglichen mit den Partikeldimensionen, können die jeweiligen Koagulationskoeffizienten $\beta_{l,m}$ mit der Stoßhäufigkeit aus der kinetischen Gastheorie und einem Haftkoeffizienten für Partikel mit den Partikelvolumina v_l und v_m wie folgt berechnet werden [53]:

$$\beta_{l,m} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \cdot \left(\frac{6k_B T}{\rho_P}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{v_l} + \frac{1}{v_m}\right)^{1/2} \cdot (v_l^{1/3} + v_m^{1/3})^2 \quad (2.16)$$

mit ρ_P der Dichte des Partikels.

Die diskrete Lösung der GDE 2.14 ist bei typisch 1 Millionen und mehr Monomereinheiten pro Partikel auch bei modernen Rechnersystemen sehr speicheraufwändig und rechenzeitintensiv. Zur besseren numerischen Handhabung der GDE werden gewöhnlich Momentenansätze, sektionale/nodale Methoden und Quadratur-Momentenansätze eingesetzt. Zum Teil basieren Lösungsansätze für die Brownsche Koagulation auf der Annahme einer anfänglich monodispersen Verteilung oder einer selbsterhaltenden Verteilung [53]. Bei anfänglich monodispersen Verteilungen ergeben sich relativ einfache mathematische Näherungsausdrücke für die Verteilungsfunktionen n . Im Fall der selbsterhaltenden Größenverteilung kann gezeigt werden, dass die Form der Verteilung als Ähnlichkeitsfunktion erhalten bleibt, aber mit der Zeit eine entsprechende Skalierung erfolgen muss. Für Rayleigh-Streuer (siehe Kapitel 2.4.1) ist die Streulichtintensität proportional zum Quadrat des Partikelvolumens. Im Fall eines Aerosols aus koagulierenden Rayleigh-Streuern wächst die Streulichtintensität $I_{scat}^{2,6}$ für eine selbsterhaltende Größenverteilung mit der Zeit t mit $I_{scat} \propto t^{6/5}$ [53].

Momentenmethoden

Der Ausgangspunkt der Momentenmethode ist die kontinuierliche Darstellung der GDE als Funktion der Partikelvolumina v bzw. u und der Zeit t :

$$\frac{dN(v,t)}{dt} = S_0 - N(v,t) \int_j^\infty \beta(v,u)N(u,t)du + \frac{1}{2} \int_j^v \beta(u,v-u)N(u,t)N(v-u,t)du \quad (2.17)$$

mit einer gegebenen Partikelgrößenfunktion $N(v,t)$ [54, 55]. Für die koagulationsdominierte Bildung von Partikeln kann eine lognormale Verteilung angenommen werden:

$$N(v,t) = \frac{N}{v} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_v(t)}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\ln \frac{v/v_g(t)}{\sigma_v} \right)^2 \right] \quad (2.18)$$

mit dem mittleren Partikelvolumen v_g und der Standardabweichung σ_v . Die GDE kann nun durch ihre Momente ausgedrückt werden, was nachfolgend für die ersten drei Momente aufgeführt ist:

$$\frac{dM_0}{dt} = S_0(t) - \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \beta(u,v)N(v,t)N(u,t)dvdu \quad (2.19)$$

^{2.6} Abk., engl.: scattering = streuen

$$\frac{dM_1}{dt} = S_0(t)v_1 \quad (2.20)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = S_0(t)v_1^2 + \int_0^\infty \int_0^\infty vu\beta(u,v)N(v,t)N(u,t)dvdu \quad (2.21)$$

Dabei ist v_1 das Monomervolumen. Das nullte Moment M_0 gibt die Partikelanzahldichte $N = N_V$, das erste Moment M_1 das mittlere Partikelvolumen und das zweite Moment M_2 das mittlere Quadrat des Partikelvolumens wieder. Der Partikelvolumenbruch f_V kann als Produkt der Partikelanzahldichte N mal dem mittlerem Partikelvolumen v_1 berechnet werden und ist dem dritten Moment M_3 proportional. Das zweite Moment M_2 ist z. B. direkt der Streulichtintensität (siehe Kapitel 2.4.1) proportional. Die ersten drei Momente erlauben damit die Berechnung des mittleren Partikelvolumens v_g und der mittleren Standardabweichung σ_v der Partikelgrößenverteilung:

$$v_g = \frac{f_V^2}{N_V^{3/2} M_2^{1/2}} \quad (2.22)$$

$$\sigma_v^2 = \ln\left(\frac{M_2 N_V}{f_V^2}\right) \quad (2.23)$$

Die Momentenmethode kommt bei der Simulation der Rußbildung mit dem Programm SOFOKLES zum Einsatz [48]. Es wird auch eine Rückkopplung der Momente der Rußverteilung mit der Gasphasenchemie berücksichtigt. Durch die Rußbildung werden die Bilanzen für die H- und OH-Radikale beeinflusst, die ihrerseits mit der Partikelbildung und dem Partikelwachstum rückkoppeln [47]. Für das Oberflächenwachstum wird zudem nach Appel [47] ein zeitabhängiger Ausdruck für den Anteil der aktiven Oberflächenplätze $\alpha = \tanh(a/t)$ eingesetzt, der der fortschreitenden Deaktivierung der Partikeloberfläche Rechnung trägt. Der Parameter a ist spezifisch für die Flamme und ergibt sich aus der Formulierung des Mechanismus [47].

Bei unbekanntem Partikelgrößenverteilungsfunktionen werden Quadratur-Momentenmethoden eingesetzt, die eine Schließung des Partikelwachstums vor allem für die Momente niedriger Ordnung (Gleichungen 2.19 - 2.21) in guter Näherung erlauben.

Sektionale und nodale Methoden

Die sektionalen und nodalen Methoden fassen die vielzähligen diskreten Partikelgrößenklassen in Sektionen^{2.7} zusammen und führen so zur starken Reduzierung des numerischen Aufwands. Die nodale Methode reduziert die diskreten Partikelgrößensektionen weiter auf Knoten mit einer Verteilungsbreite von Null [56]. Das Partikelwachstum findet in der sektionalen Methode als inter- und intrasektionale Stoßprozesse statt. Eine feinere Einteilung der Größensektionen erhöht die Auflösung aber auch den numerischen Aufwand, daher wird gewöhnlich mit geometrischer Einteilung $V_i = q \cdot v_{i-1}$ mit $q = 2$ gearbeitet. Bei sehr kleinen Partikeln $d_p < 10$ nm können auch diskret-sektionale Ansätze angewendet

^{2.7} engl.: bins

werden. Kleinste Partikel (Oligomere) werden über die diskrete GDE behandelt und größere Partikel werden zusammengefasst über eine sektionale Formulierung der GDE berücksichtigt [57].

2.4 Laserdiagnostische Partikelgrößenbestimmung

Verschiedene laserdiagnostische Methoden werden in der Forschung und der Qualitätssicherung zur Partikelgrößenbestimmung eingesetzt, bieten sie doch häufig kurze Messzeiten gepaart mit hoher örtlicher und zeitlicher Auflösung. Zudem beeinflussen sie als berührungslose Messverfahren idealerweise nicht das zu vermessende System, wie es bei probenehmenden Messmethoden über die Absaugung bzw. Abscheidung der Fall ist, und können Messungen in Reaktionszonen gestatten, wo andere Verfahren aufgrund der chemischen Prozesse bzw. hoher Temperaturen nicht einsetzbar sind (s. S. 1).

Alle laserdiagnostischen Verfahren basieren auf der elastischen bzw. inelastischen Wechselwirkung der vom Laser emittierten Photonen mit den Partikeln. Die Wechselwirkung hängt nicht nur von den Materialeigenschaften, z. B. komplexer Brechungsindex (Morphologie/Struktur), sondern auch von dem Aggregations-/Agglomerationsgrad, der Partikelgröße und -form ab. Die Partikelgrößenbestimmung kann anhand von Beugungsmustern (Fraunhofer Beugung), Streu- und Extinktionsquerschnitten in statischen Methoden oder durch die zeitlich aufgelöste Messung laserinduzierter Prozesse bzw. durch die Messung der partikelgrößenabhängigen Fluktuationen wie bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) erfolgen (s. S. 4).

Im Rahmen dieser Arbeit werden die elastische Lichtstreuung, die Extinktion von Licht und die laserinduzierte Glühtechnik zur laserdiagnostischen *in situ*-Partikelgrößenbestimmung verwendet. Die Streulicht- und Extinktionsmessungen werden auf Basis der Mie-Theorie in der Rayleigh-Näherung ausgewertet, die hier kurz mit der Notation nach Bohren et al. [58] vorgestellt wird. Für ausführliche Darstellungen sei auf Lehrbücher (z. B. [58–60]) und Artikel (z. B. [61, 62]) verwiesen. Zum Vergleich werden als alternative Partikelgrößenbestimmungsmethoden transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Messungen im Laboratorium für Elektronenmikroskopie und DLS-Messungen im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Feldmann an der Universität Karlsruhe durchgeführt. Die DLS-Messungen bestimmen hydrodynamische Partikelgrößenverteilungen der in einem Lösungsmittel dispergierten Nanopartikel, d. h. durch die Solvathülle und Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel fallen die hydrodynamischen Partikelgrößen größer aus als bei z. B. vergleichbaren TEM-Messungen. Zur Theorie der DLS-Messungen, welche an einem kommerziellen Laborgerät der Fa. Malvern erfolgten, sei auf die Literatur verwiesen [63].

2.4.1 Streuung und Absorption von Licht an Nanopartikeln

In Bild 2.4 propagiert Licht als elektromagnetische Welle mit dem elektrischen Feldvektor \vec{E}_0 und dem senkrecht dazu stehenden magnetischen Feldvektor \vec{H}_0 in x -Richtung und wechselwirkt mit dem Partikel als „Dipolstreuer“. Die magnetischen Feldvektoren \vec{H}_i sind wegen der besseren Übersicht nicht eingezeichnet. Ausgehend von den Maxwell'schen Gleichungen der Elektrodynamik hat G. Mie [61] eine analytische Lösung für die Streuung an beliebigen kugelsymmetrischen und optisch isotropen Partikeln gefunden, mit deren Hilfe die elektrischen Feldvektoren \vec{E} und damit die Intensität des gestreuten Lichts als Funktion der einfallenden Intensität I_0 , des Beobachtungswinkels Θ , des komplexen Brechungsindex m , des Partikelradius r und des Abstands s des Beobachters zum Streuzentrum berechnet werden können. Die Polarisationsrichtung, d. h. das Verhältnis der Komponenten \vec{E}_\perp zu \vec{E}_\parallel des einfallenden Lichts

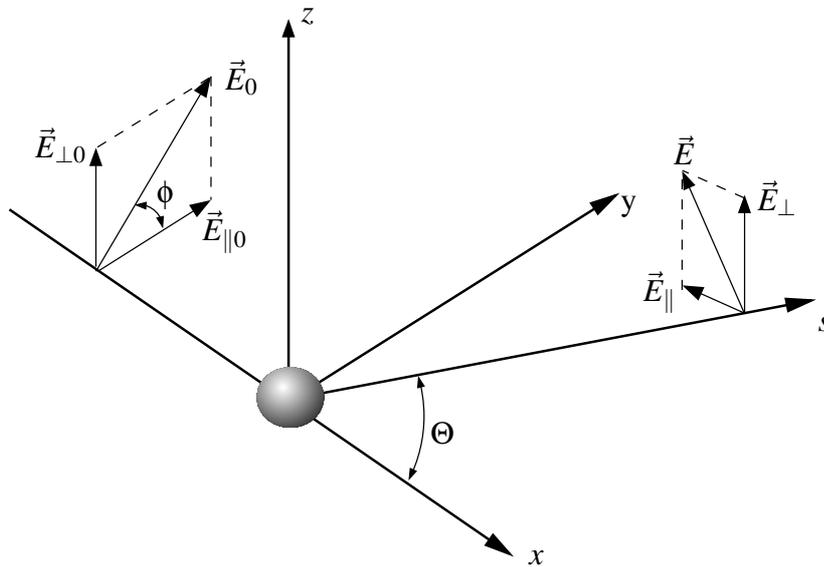


Bild 2.4: Schematische Darstellung der Lichtstreuung an einem Partikel

wird im Fall eines einzelnen kugelsymmetrischen und optisch isotropen Partikels nicht verändert und der Polarisationswinkel ϕ bleibt konstant. Für die Partikel können nach der Mie-Theorie die Wirkungsquerschnitte der Extinktion C_{ext} , Absorption C_{abs} und Streuung C_{scat} , die nur die Partikeleigenschaften m und r enthalten, wie folgt angegeben werden.

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{scat} \quad (2.24)$$

$$C_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re(a_n + b_n) \quad (2.25)$$

$$C_{scat} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2.26)$$

In den Gleichungen 2.25 und 2.26 sind a_n und b_n Streukoeffizienten, die die Funktionen von sphärischen Besselfunktionen und ihren Ableitungen darstellen und vom Partikelradius und dem komplexen Brechungsindex als Funktion der Anregungswellenlänge λ_{exc} (Wellenlänge des Lasers) abhängen. Die transversalen Komponenten des gestreuten elektrischen Felds sind

$$E_{s\Theta} \sim E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} \cos \phi S_2(\cos \Theta) \quad (2.27)$$

$$E_{s\phi} \sim E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} \sin \phi S_1(\cos \Theta) \quad (2.28)$$

mit den Amplitudenfunktionen S_1 und S_2 , in die neben der Abhängigkeit von den Streukoeffizienten auch die Winkelfunktionen π_n und τ_n einfließen.

$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n(\cos \Theta) + b_n \tau_n(\cos \Theta)\} \quad (2.29)$$

$$S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \tau_n(\cos \Theta) + b_n \pi_n(\cos \Theta)\} \quad (2.30)$$

Mit den Amplitudenfunktionen kann die Beziehung zwischen einfallendem und gestreutem Feld bei isotropen Partikeln wie folgt angegeben werden:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

Die Intensität des gestreuten Lichts berechnet sich bei horizontal polarisiert einfallendem Licht zu

$$I_{\parallel s} = \frac{1}{k^2 s^2} |S_2|^2 I_{\parallel i} \quad (2.32)$$

und bei vertikal polarisiert einfallendem Licht zu

$$I_{\perp s} = \frac{1}{k^2 s^2} |S_1|^2 I_{\perp i}. \quad (2.33)$$

Für Partikel mit Durchmessern, die wesentlich kleiner als die Anregungswellenlänge sind, können die Reihenentwicklungen in 2.25 und 2.26 nach dem ersten Term abgebrochen werden und es gilt in der Rayleigh-Näherung für die Querschnitte der Streuung und der Absorption mit $C_{abs} \approx C_{ext}$:

$$C_{scat} = \frac{128 \pi^5 r^6}{3 \lambda_{exc}^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (2.34)$$

$$C_{abs} = -\frac{8 \pi^2 r^3}{\lambda_{exc}} \Im \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (2.35)$$

Die Anwendbarkeit der Rayleigh-Näherung hängt nicht nur vom Partikeldurchmesser und der Anregungswellenlänge, sondern auch vom komplexen Brechungsindex ab. Bohren et al. [58] geben als Bedingung für die Anwendung der Rayleigh-Näherung die Ungleichung $x \cdot |m| \ll 1$ mit dem sogenannten Partikelgrößenparameter $x = 2\pi r N / \lambda_{exc}$ an, wobei $N = N_1 / m$ das Verhältnis des Brechungsindex des Umgebungsmediums zum relativen Brechungsindex m des Partikels angibt. Präziser formuliert

muss die Bedingung $\frac{4x^3}{3} \Im \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right) \ll 1$ lauten [58]. Eine ausführliche Diskussion der Anwendbarkeit der Rayleigh-Näherung gibt Kerker [59]. Eine Erweiterung des Gültigkeitsbereichs kann durch Hinzunahme weiterer Terme aus 2.25 und 2.26 und Berücksichtigung des elektrischen Felds in den Partikeln erzielt werden [62], was bei den in dieser Arbeit gemessenen Partikeldurchmessern kleiner 25 nm und der Brechungsindizes von Eisenoxiden und Titandioxiden nicht notwendig ist. Die Streulichtintensitäten in der xy -Streuebene berechnen sich zu:

$$I_{\parallel s} = \frac{8\pi^4 r^6}{\lambda_{exc}^4 s^2} \left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|^2 I_{\parallel 0} \cos^2 \Theta \quad (2.36)$$

$$I_{\perp s} = \frac{8\pi^4 r^6}{\lambda_{exc}^4 s^2} \left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|^2 I_{\perp 0} \quad (2.37)$$

Fällt das Licht vertikal polarisiert zur Streuebene ein, entfällt gemäß Gleichung 2.37 die Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel Θ .

Die maximale Extinktion liegt bei ca. 1,5 % und die Partikelanzahlkonzentrationen N_V sind in dieser Arbeit hinreichend gering, um Mehrfachstreuung und Interferenzen in dem Partikelensemble vernachlässigen zu können. Es ist daher zulässig, die einzelnen Beiträge jedes Partikels additiv zu berücksichtigen.

$$K_{scat} = N_V \cdot \bar{C}_{scat} = N_V \cdot \int_0^{\infty} C_{scat}(r) \cdot p(r) dr \quad (2.38)$$

Die Streulichtintensität an einem $P(r)$ -größenverteilten Partikelensemble berechnet sich dann bei einem Beobachtungswinkel $\Theta = 90^\circ$ zu:

$$I_{scat} = \frac{8\pi^4}{\lambda_{exc}^4 s^2} \left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|^2 I_0 \cdot N_V \cdot \int_0^{\infty} P(r) r^6(x, h) dr \quad (2.39)$$

Üblicherweise kann anhand zahlreicher Untersuchungen eine logarithmische Normalverteilung (*kurz*: lognormale Verteilung) $P(r)$ in kolloidalen Systemen mit dem Median r_m und der Standardabweichung σ bzw. der Varianz σ^2 der Verteilung angenommen werden [64].

$$P(r) = \frac{1}{\sigma r \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left\{ -\frac{(\ln r - \ln r_m)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (2.40)$$

Die Verteilungsparameter r_m und σ können z. B. aus den PMS-Spektren, TEM-Aufnahmen und zeitaufgelösten LII-Experimenten gewonnen werden. Die PMS-Spektren und TEM-Aufnahmen erlauben zudem eine Aussage über den Typ der Verteilungsfunktion, der bei den zeitaufgelösten LII-Experimenten *a priori* in der Auswertung vorausgesetzt werden muss.

Die Extinktion des einfallenden Lichtes in Ausbreitungsrichtung wird mit Hilfe des Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetzes beschrieben:

$$\frac{I_e}{I_0} = e^{-\int_0^{\infty} K_{ext}(x) dx} \quad (2.41)$$

mit

$$K_{ext} = N_V \cdot \bar{C}_{ext} = N_V \cdot \int_0^{\infty} C_{ext}(r) \cdot p(r) dr. \quad (2.42)$$

Die Extinktionsmessung misst die Lichtabschwächung in Ausbreitungsrichtung über die gesamte Weglänge integral bzw. über die Weglänge gemittelt und erlaubt keine Aussage über die örtliche Lichtabschwächung, wenn Gradienten der Absorption bzw. Streuung im Strahlengang vorliegen. Bei laminaren Vormischflammen können radiale Gradienten in guter Näherung vernachlässigt werden, d. h. die Extinktion findet in einem idealerweise optisch homogenen Zylinderabschnitt der Flamme statt und $K_{ext}(x)$ vereinfacht sich zu $K_{ext}(x) \approx K_{ext}$. Die Streuung und Absorption durch die umgebende Gasphase und dispersive Elemente im Strahlengang, z. B. Brennkammerfenster, können durch eine Messung ohne Nanopartikel in der Flamme berücksichtigt werden. Durch Messung der Extinktion kann der mittlere Partikelvolumenbruch f_V , das ist das Verhältnis vom Partikelvolumen zum Gesamtvolumen, wie folgt berechnet werden:

$$f_V = \frac{4}{3} \pi \cdot N_V \cdot \int_0^{\infty} r^3 \cdot p(r) dr = - \frac{K_{ext}(x)}{\frac{6\pi}{\lambda} \cdot \Im \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right)} \quad (2.43)$$

Die Rayleigh-Streulichtintensität hängt vom sechsten Moment der Partikelgrößenverteilung und linear von der Partikelanzahldichte N_V ab (Gleichung 2.38), das Absorptionssignal zeigt bei ebenfalls linearer Abhängigkeit von der Partikelanzahlkonzentration eine Abhängigkeit vom dritten Moment der Partikelgrößenverteilung (Gleichung 2.42). Bei gleichzeitiger Messung der Streulichtintensität (Gleichung 2.39) und der Absorption können der Partikelradius und die Partikelanzahlkonzentration bestimmt werden. Die Bestimmungsgleichungen für r_m und N_V [19] ergeben sich aus den Gleichungen 2.38 und 2.43 bei Vorliegen einer lognormalen Größenverteilung (Gleichung 2.40) zu

$$r_m = \sqrt[3]{\frac{\lambda^4}{32\pi^4 \left| \frac{m^2-1}{m^2+2} \right|^2 \exp(13,5 \cdot \sigma^2)} \cdot \frac{K_{scat}}{f_V}} \quad (2.44)$$

und

$$N_V = \frac{24\pi^3 \cdot \frac{m^2-1}{m^2+2} \cdot e^{9\sigma^2} \cdot f_V^2}{K_{scat} \cdot \lambda_{exc}^4}. \quad (2.45)$$

2.4.1.1 Kalibrierung der Streulichtmessung

Die optoelektronischen Detektoren (ICCD, Photomultiplier, Photodioden) messen keine absoluten Intensitäten sondern relative Intensitäten, dispersive optische Elemente (Linsen o. ä.) beeinflussen zusätzlich die detektierbaren Intensitäten. Um auf die absoluten Streulichtintensitäten in Gleichung 2.39 zu kommen, ist entweder eine Entfaltung des Detektionssystems mit u. a. der wellenlängenabhängigen Quanteneffizienz der Detektoren und den Eigenschaften der Abbildungsoptik (z. B. Transmissionsgrad, Abbil-

dungsmaßstab) notwendig oder das Detektionssystem muss an einem Stoffsystem mit bekanntem Streuquerschnitt kalibriert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Kalibrationsvariante gewählt, da mit ihr experimentell bei relativ geringem Aufwand alle Eigenschaften des Detektionssystems erfasst werden können. Von der Handhabung eignen sich besonders Gase, die als Dipolstreuer das Licht elastisch proportional zu ihrer Konzentration streuen [60, 65]. Der differentielle Streuquerschnitt an einem einzelnen Molekül ist bei Detektion unter 90° gegeben durch [66]:

$$C_{scat}^{Gas} = \frac{4\pi^2 \cdot (m-1)^2}{(N_0^{Gas} \cdot \lambda^2)^2} \cdot \frac{3}{3-4\rho_v} \quad (2.46)$$

mit dem Brechungsindex m der Gasphase, der Partikelanzahldichte N_0^{Gas} bei Standardbedingungen und dem Depolarisationsverhältnis ρ_v . Das Depolarisationsverhältnis kann aufgrund der geringen Anisotropie $\rho_v \leq 0,0059$ des verwendeten Kalibriergases Stickstoff vernachlässigt werden [66]. Daher kann der Streuquerschnitt an einem Rayleigh-Streuer mit dem skalaren Polarisierbarkeitsvolumen

$$\alpha = \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \cdot r^3 \quad (2.47)$$

und Gleichung 2.34 zu

$$C_{scat,N_2} = \frac{128\pi^5}{3\lambda^4} \cdot \alpha^2 \quad (2.48)$$

angegeben werden. Das Polarisierbarkeitsvolumen α von Stickstoff beträgt $1,77 \cdot 10^{-30} \text{ m}^{-3}$ [67]. Der Streukoeffizient K_{scat,N_2} von Stickstoff wird durch Multiplikation des Streuquerschnitts C_{scat,N_2} mit der Anzahldichte N_{N_2} der Stickstoffmoleküle erhalten. Die Anzahldichte N_{N_2} kann über das ideale Gasgesetz berechnet werden.

$$K_{scat,N_2} = N_{N_2} \cdot C_{scat,N_2} = \frac{p N_A}{RT} \cdot C_{scat,N_2} \quad (2.49)$$

T und p sind die Temperatur bzw. der Druck bei der Messung, N_A ist die Avogadrokonstante und R ist die universelle Gaskonstante. Der Streukoeffizient K_{scat} der Partikel ist durch die Multiplikation der Streulichtintensität I_{scat} an den Partikeln und dem Kalibrierfaktor r_{scat}

$$K_{scat} = r_{scat} \cdot I_{scat} \quad (2.50)$$

mit

$$r_{scat} = N_{N_2} \cdot C_{scat,N_2} \cdot \frac{P_{0,N_2}}{P_0} \cdot \frac{1}{I_{scat,N_2}} = \frac{p \cdot N_A}{R \cdot T} \cdot \frac{128\pi^5 |\alpha^2|}{3 \cdot \lambda^4} \cdot \frac{P_{0,N_2}}{P_0} \cdot \frac{1}{I_{scat,N_2}} \quad (2.51)$$

gegeben. I_{scat,N_2} ist die Streulichtintensität an den Gasmolekülen, die einfallende Laserleistung bei der Kalibrierung wird durch P_{0,N_2} und bei der Messung durch P_0 berücksichtigt. Diese Kalibrierungsmethode ist aufgrund der geringen Streuquerschnitte der Gasmoleküle sehr anfällig gegenüber Fehlmessungen durch Reflexe. Es hat sich bewährt, einen Teil des Laserlichtbandes abzublocken und die Differenz an diesem Hell-Dunkel-Kontrast zur Kalibrierung heranzuziehen, um Beiträge vor allem durch Reflexe an Brennkammerwänden und -fenstern ausschließen zu können.

2.4.2 Depolarisationsmessungen

Das Streulicht kann durch die Bildung von Aggregaten, durch optisch anisotrope und durch nicht kugelsymmetrische Partikel depolarisiert werden. Beispielsweise zeigen TEM-Aufnahmen das einzelne Auftreten von Aggregaten bzw. von nicht kugelsymmetrischen Partikeln an. Der Umfang der Depolarisation kann mit linear vertikal polarisiertem Licht I_0^\perp gemessen werden, indem ein linearer Polarisationsfilter vor dem Detektor positioniert wird und zwei Messungen bei 0° bzw. 90° relativ zur Polarisationsebene des einfallenden Lichts durchgeführt werden. Der Depolarisationsgrad P^{Mie} ist definiert als [58]:

$$P^{Mie} = \frac{I_{scat}^\perp - I_{scat}^\parallel}{I_{scat}^\perp + I_{scat}^\parallel} \quad (2.52)$$

Bei einfallendem linear polarisiertem Licht liegt der Wertebereich für die Depolarisation P^{Mie} zwischen 0 und 1. Bei $P^{Mie} = 1$ liegt ein vollständig vertikal polarisiertes Streulicht vor und die Partikel haben das Streulicht nicht depolarisiert. Im Fall vollständiger Depolarisation ist $I_{scat}^\perp = I_{scat}^\parallel$ und der Polarisationsgrad $P^{Mie} = 0$.

2.4.3 Pyrometrie

Zur berührungslosen Temperaturmessung kann die Wärmestrahlung von Körpern detektiert werden. Bei heißen Körpern (ab $T > 1000 - 1100$ K) wird zunehmend Wärmestrahlung im sichtbaren Bereich ($380 \text{ nm} \leq \lambda_{vis} \leq 800 \text{ nm}$) emittiert und die Temperaturbestimmung aus Wärmestrahlungsmessungen bei Wellenlängen im Sichtbaren wird als Pyrometrie bezeichnet. Bei niedrigeren Temperaturen erfolgt die Emission der Wärmestrahlung fast ausschließlich im infraroten Wellenlängenbereich und für das Messverfahren haben sich die Begriffe Infrarotthermometrie bzw. Strahlungsthermometrie etabliert [68]. Das Plancksche Strahlungsgesetz 2.53 beschreibt die spektrale Strahldichte $L_{\lambda,S}(\lambda, T)$ eines Schwarzen Strahlers als Funktion der Wellenlänge λ und der Temperatur T , h ist das Plancksche Wirkungsquantum, k_B die Boltzmann-Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit [69, 70].

$$L_{\lambda,S}(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad (2.53)$$

Ein Schwarzer Strahler ist ein idealisierter Körper, der die auf ihn treffende elektromagnetische Strahlung bei jeder Wellenlänge vollständig absorbiert. Die Strahlung wird im thermischen Gleichgewicht in gleichem Ausmaß emittiert wie absorbiert. Die Isothermen der spektralen Strahldichte $L_{\lambda,S}(\lambda, T)$ eines Schwarzen Strahlers für verschiedene Temperaturen zeigt das Bild 2.5 mit dem grau unterlegten Wellenlängenbereich für den sichtbaren Anteil der elektromagnetischen Strahlung. Zusätzlich ist gegen die zweite Ordinate die Quanteneffizienz der verwendeten Detektoren für die pyrometrischen Messungen

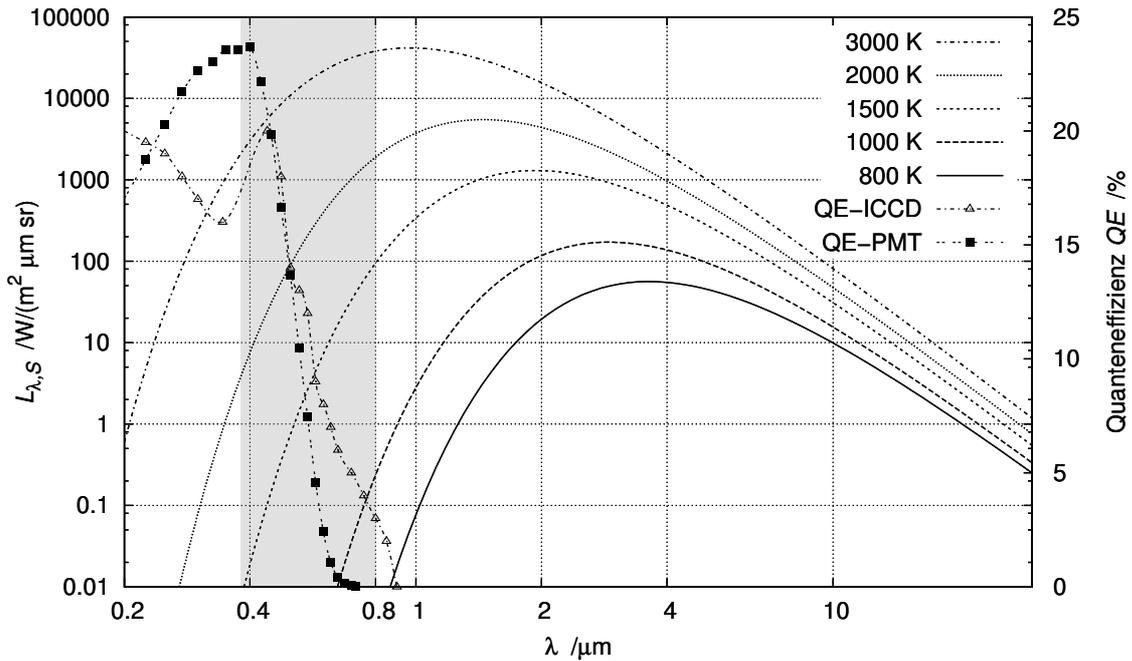


Bild 2.5: Die Wärmestrahlung eines Schwarzen Strahlers und die Quanteneffizienzen der Detektoren für die pyrometrischen Messungen [71, 72]. Der sichtbare Wellenlängenbereich ist grau unterlegt.

eingezeichnet, um die spektrale Messempfindlichkeit der in Kapitel 3.3 beschriebenen optischen Messtechnik aufzuzeigen.

Das Plancksche Gesetz kann mittels des Kirchhoffschen Gesetzes $\epsilon(\lambda, T) = \alpha(\lambda, T)$ mit dem spektralen Emissionsgrad $\epsilon(\lambda, T)$ und dem spektralen Absorptionsgrad $\alpha(\lambda, T)$ auf nichtschwarze Strahler übertragen werden. Die spektralen Strahldichten des nichtschwarzen Strahlers $L_\lambda(\lambda, T)$ und des Schwarzen Strahlers $L_{\lambda,S}(\lambda, T)$ stehen in folgender Beziehung:

$$L_\lambda(\lambda, T) = \epsilon(\lambda, T)L_{\lambda,S}(\lambda, T) \tag{2.54}$$

Die optoelektronischen Messgeräte inklusive der abbildenden Optik und der eingesetzten Interferenzfilter detektieren analog zur Streulichtmessung keine absoluten Intensitäten, zusätzlich hängt die emittierte Wärmestrahlung von der Oberfläche des strahlenden Körpers ab. Aus diesem Grund wird häufig die Zwei-Farben-Pyrometrie als Relativverfahren eingesetzt. Die Wärmestrahlung wird simultan bei zwei Wellenlängen und gleichbleibenden Detektionsbedingungen detektiert. Um die unterschiedlichen Empfindlichkeiten des Zwei-Farben-Pyrometers für die beiden Wellenlängen zu berücksichtigen, wird das System mit Hilfe einer W-Bandlampe als Sekundärstrahlungsnormal kalibriert. Die Wellenlängen- und Temperaturabhängigkeit des Emissionsgrads der W-Bandlampe relativ zur Kalibrationswellenlänge von

655 nm wird über einen Polynomansatz [73]^{2.8} berücksichtigt und ist in Bild 2.6 wiedergegeben.

Die Temperatur wird aus dem Verhältnis der gemessenen Intensitäten I_{λ_i} bei zwei Wellenlängen mit folgender Gleichung berechnet:

$$T = \frac{hc}{k_B} \cdot \frac{1/\lambda_2 - 1/\lambda_1}{\ln \left[\frac{1}{k_{cal}} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^5 \frac{I_1 \varepsilon_2(\lambda_2, T)}{I_2 \varepsilon_1(\lambda_1, T)} \right]} \quad (2.55)$$

mit der Kalibrierkonstante k_{cal} aus der Kalibration mit der W-Bandlampe. Für den Schwarzen Strahler vereinfacht sich das Verhältnis der Emissionsgrade in der Gleichung 2.55 zu $\varepsilon_2(\lambda_2, T)/\varepsilon_1(\lambda_1, T) = 1$.

Bei sogenannten grauen Strahlern ändert sich der spektrale Emissionsgrad $\varepsilon(\lambda, T)$ in vernachlässigbarer Weise mit der Wellenlänge, was z. B. für Rußpartikel im Sichtbaren gut erfüllt ist und es gilt

$\varepsilon_2(\lambda_2, T)/\varepsilon_1(\lambda_1, T) \approx 1$. Die Änderung der Absorptionseigenschaften und nach Kirchhoff der Emissionseigenschaften für Hämatit, Magnetit und Ruß im Rayleigh-Bereich zeigt das Bild 2.7 anhand der Verläufe der $E(m)$ -Funktion (Gleichung 2.56) und des Imaginärteils k des komplexen Brechungsindizes.

$$E(m) = -\Im \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (2.56)$$

^{2.8} Ein alternativer Polynomansatz auf eigener Datenbasis von Larrabee [74] unterscheidet sich geringfügig gegenüber der von Pon und Hessler [73] verwendeten Datenbasis von De Vos [75].

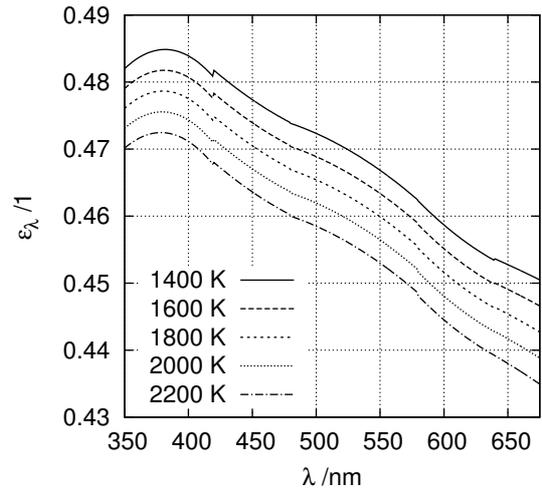


Bild 2.6: Verlauf des Emissionsgrads von Wolfram bei den verwendeten Kalibrationstemperaturen [73].

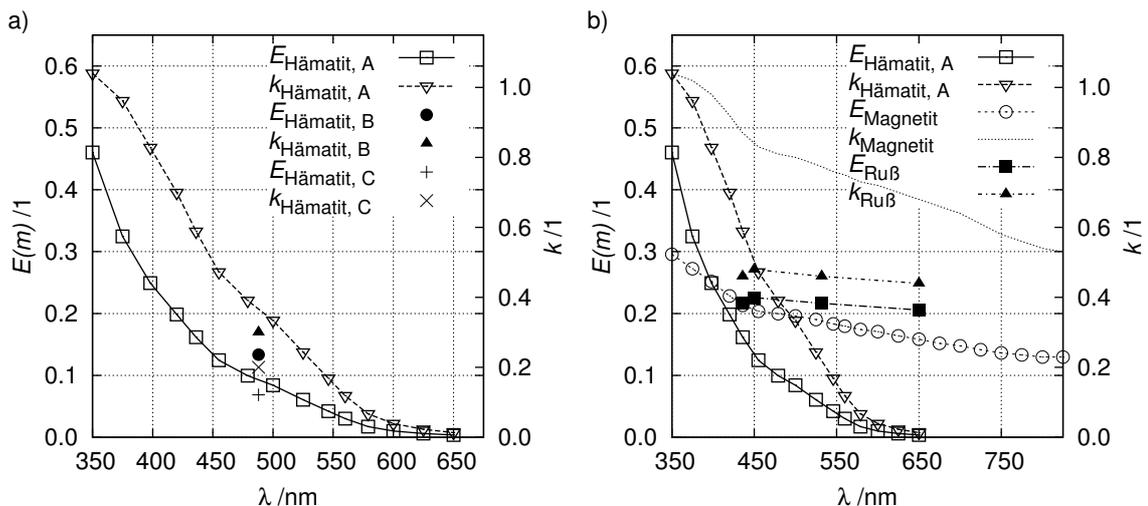


Bild 2.7: Die $E(m)$ -Funktion und der Imaginärteil k des komplexen Brechungsindizes m für a) Hämatit (A [76], B [77], C [18]) und b) Hämatit (A [76]), Magnetit [78] und Ruß [79].

Bei Hämatit und weniger ausgeprägt bei Magnetit ändern sich $E(m)$ und k vergleichsweise stark mit der Wellenlänge und eine Näherung an einen grauen Strahler kann höchstens für sehr kleine Wellenlängenintervalle $\Delta\lambda$ angegeben werden. In der Literatur zeigen die Brechungsindizes für diverse Materialien je nach der Bestimmungsmethode und der Materialsynthese z. T. eine größere Streuung, zur Illustration sind für Hämatit der Brechungsindexverlauf nach Hsu et al. (A) [76] und zwei bei $\lambda = 488$ nm bestimmte Brechungsindizes nach Charalampopoulos et al. (B) [77] und (C) [18] in dem Bild 2.7a aufgeführt. Die Untersuchung zu (C) von Charalampopoulos et al. zeigen zudem eine ausgeprägte Abhängigkeit

Tabelle 2.3: Einige komplexe Brechungsindizes von Eisenoxiden.

Stoffsystem		m	Wellenlänge	Literatur
Hämatit	Sol-Gel	$2,11 - 0,75$	413 nm	[76]
		$2,28 - 0,02$	620 nm	
Hämatit	gesintert bei 1373 K	$2,69 - 1,28i$	413 nm	[80]
	gesintert bei 1523 K	$2,74 - 1,37i$	413 nm	
	gesintert bei 1373 K	$3,04 - 0,17i$	620 nm	
	gesintert bei 1523 K	$3,17 - 0,24i$	620 nm	
Magnetit		$(2,4 - 2,6) - (0,1 - 0,2)i$	546 nm	[81, 82]
Magnetit	Einkristall	$2,23 - 0,95i$	413 nm	[78]
		$2,31 - 0,76i$	546 nm	
		$2,36 - 0,7i$	620 nm	

des komplexen Brechungsindizes vom Hüb-Wert bzw. vom Partikelwachstum [18]. Eine Erhöhung der Sintertemperatur von 1373 K auf 1523 K verändert ebenfalls den komplexen Brechungsindex von Hämatitpellets [80]. Für Magnetit und Maghemit existieren nur relativ wenige Angaben des komplexen Brechungsindizes in der Literatur, obwohl beide Substanzen wie Hämatit als Pigmente prinzipiell sehr gut charakterisiert sind. Diese Charakterisierungen beschränken sich zumeist auf die Messung der wellenlängenabhängigen Reflektivität (siehe z. B. [83]). Je nach Herstellung und Behandlung können sie sich optisch unterschiedlich verhalten. Aus ellipsometrischen Messungen werden für Magnetit Brechungsindexbereiche wie in der Tabelle 2.3 angegeben [81, 82]. Für Maghemit wird ein ähnlicher Brechungsindex mit einem tendenziell geringeren Imaginärteil angenommen [82]. Schlegel et al. [78] haben an Magnetit-

Einkristallen über eine Analyse nach Kramers-Kronig u. a. die komplexen Brechungsindizes für Magnetit bestimmt, die im Bild 2.7b dargestellt und für einzelne Wellenlängen in der Tabelle 2.3 aufgeführt sind. Die ellipsometrischen Untersuchungen von oxidischen Passivierungsschichten auf Stählen nach Winterbottom [81] und Gorn [82] haben dagegen keine chemisch klar definierten Systeme als Untersuchungsgegenstand. Gorn geht in seiner Untersuchung von einer Mischung von Magnetit und Maghemit aus [82]. Dies kann zur Erklärung der starken Unterschiede in den hier aufgeführten komplexen Brechungsindizes von Magnetit herangezogen werden.

Für Ruß gibt es eine umfangreiche Literatur zum Thema Brechungsindex, der in Bild 2.7b gewählte Brechungsindexverlauf für Ruß aus einer Ethin-Sauerstoffflamme stammt von Dalzell und Sarofim [79]. Eine kurze Diskussion zur Wahl dieser Quelle geben Smyth und Shaddix [84]. Der Brechungsindex beschreibt nicht nur die Streueigenschaften, sondern wirkt sich auch auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften und damit auf die Energiebilanz eines Partikels im Strahlungsfeld aus (siehe Kapitel 2.4.1). Bei LII-Untersuchungen können sich Unterschiede der berechneten Temperaturverläufe und Partikeleigenschaften allein aufgrund der Wahl unterschiedlicher Brechungsindizes zeigen [20, 21].

Bei pyrometrischen Messungen müssen zudem Lumineszenzemissionen aufgrund von Chemolumineszenz oder laserinduzierter Fluoreszenz (ggf. Phosphoreszenz) beachtet werden, die relativ schmalbandig und molekulspezifisch sind und zur Wärmestrahlung als zusätzliche Strahlung additiv auftreten. Das Kirchhoffsche Gesetz $\varepsilon(\lambda, T) = \alpha(\lambda, T)$ gilt dann für einen kleineren Wellenlängenbereich nicht mehr. Es muss in diesen Fällen die integrale Formulierung des Kirchhoffschen Gesetzes verwendet werden [70]:

$$\int_0^{\infty} \varepsilon(\lambda, T) d\lambda = \int_0^{\infty} \alpha(\lambda, T) d\lambda \quad (2.57)$$

Durch den Einsatz eines Spektrographen werden bei dieser Arbeit Chemolumineszenzbeiträge zur Wärmestrahlung berücksichtigt, wie u. a. das Bild 4.8 auf Seite 77 zeigt.

Es besteht auch die Möglichkeit, die Partikelvolumenbrüche f_V mittels der Zwei-Farben-Pyrometrie zu bestimmen (siehe z. B. [85]). Da diese Methode nicht im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wird, wird auf sie nicht weiter eingegangen und auf die Evaluierung der Methode an Ruß-Systemen von di Stasio et al. [85] verwiesen.

Mehr-Wellenlängen-Pyrometrie

Alternativ zur Zwei-Farben-Pyrometrie finden Mehr-Wellenlängen-Ansätze Anwendung. Im Rahmen dieser Arbeit kommt ein Ansatz nach Snelling et al. [86] zur Temperatur- und Partikelvolumenbruchbestimmung zum Einsatz, der bei analogem Aufbau mit einem optischen Multikanalanalysator (OMA) als Regressionsverfahren eventuelle Unsicherheiten in der Materialdatenbasis anhand der Abweichungen erkennbar werden lässt. Der Ansatz basiert ebenfalls auf der Detektion der Wärmestrahlung $I_{\lambda, T}$, dem

Planckschen Gesetz für ein Partikelensemble aus Rayleigh-Streuern mit der Partikelanzahldichte N_V und dem wellenlängenabhängigen Emissionsgrad ϵ_λ .

$$I_{\lambda,T} = N_V \epsilon_\lambda \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k T}\right) - 1} \quad (2.58)$$

Die Wellenlängenabhängigkeit fließt über das Plancksche Gesetz und über den Emissionsgrad ϵ_λ ein:

$$\epsilon_\lambda = \epsilon_{\lambda,c} \frac{\lambda_c}{\lambda} \frac{E(m_\lambda)}{E(m_{\lambda,c})} \quad (2.59)$$

mit dem Emissionsgrad $\epsilon_{\lambda,c}$ bei einer Referenzwellenlänge λ_c und der zugehörigen $E(m_{\lambda,c})$ -Funktion (Gl. 2.56). Aus der Kombination der Gleichungen 2.58 und 2.59 und nach Umstellung der wellenlängenabhängigen und temperaturabhängigen Terme ergibt sich folgende lineare Beziehung zwischen der linken Seite der folgenden Gleichung 2.60 und der reziproken Wellenlänge $1/\lambda$:

$$\ln\left(\frac{E(m_\lambda)}{I_{\lambda,T} \cdot \lambda^6}\right) = \frac{hc}{\lambda k T} + c_1 \quad (2.60)$$

mit

$$c_1 = \ln\left(\frac{E(m_{\lambda,c})}{N_V \epsilon_{\lambda,c} \lambda_c 2\pi h c^2}\right) \quad (2.61)$$

Die Temperatur kann aus der Steigung der Regressionsgeraden bestimmt werden, zusätzlich liefert die Abweichung von der Regressionsgeraden Informationen bezüglich der Güte der $E(m_\lambda)$ -Funktion und damit des wellenlängenabhängigen Brechungsindizes m_λ . Bei der Temperaturbestimmung genügt es, den relativen Gang des Brechungsindizes m_λ als Funktion der Wellenlänge zu kennen. Mit der so ermittelten Temperatur und der Gleichung 2.58 kann das Produkt $N_V \epsilon_\lambda$ berechnet und damit auch der Partikelvolumenbruch f_V nach Gleichung

$$f_V = \frac{N_V \epsilon_\lambda \lambda}{6\pi E(m_\lambda)} \quad (2.62)$$

pyrometrisch bestimmt werden. Die Partikelvolumenbruchbestimmung nach Gleichung 2.62 hängt direkt vom Absolutwert des komplexen Brechungsindizes ab, der mitunter nicht genau bekannt oder zugänglich ist. Der Partikelvolumenbruch hängt selbst nicht von den optischen Eigenschaften ab, daher bietet sich eine f_V -Bestimmung nach der Gleichung 2.62 bei verschiedenen Wellenlängen an, um wellenlängenabhängige Tendenzen in den f_V -Werten aufgrund der verwendeten optischen Konstanten erkennen zu können. Ein Vorteil der pyrometrischen Mehr-Wellenlängen-Methode ist, dass wellenlängenabhängige Abweichungen in den Partikelvolumenbrüchen erkennbar werden, während Partikelvolumenbruchbestimmungen (Gl. 2.43) durch Extinktionsmessungen meistens nur bei einer (Laser-)Wellenlänge erfolgen. Der Messaufbau wird auch bei der Mehr-Wellenlängen-Methode mittels der W-Bandlampe als Sekundärstrahlungsnormale kalibriert, um die Empfindlichkeitsunterschiede im Detektionssystem (siehe u. a. die Quanteneffizienz der Photokathode in Bild 2.5) zu berücksichtigen.

Aufgrund der vorgemischten Natur der Flamme und den relativ geringen Extinktionen von maximal 1,5 % kann auf eine tomographische Korrektur, z. B. nach Abel, trotz der vorhandenen relativ geringen radialen Gradienten in den Flammeneigenschaften verzichtet werden und es genügt eine eindimensionale örtliche Detektion. Die zweite Dimension der ICCD-Kamera wird durch die Ankopplung eines Spektrographen zu spektral aufgelösten Messungen eingesetzt. Mit der spektralen Auflösung des OMA und zwei unabhängigen pyrometrischen Temperaturbestimmungsverfahren können so systematisch die Emissionscharakteristiken der Stoffsysteme untersucht und neben den Temperaturprofilen auch Konzentrationsprofile chemolumineszenter Spezies X^* gemessen werden.

2.4.4 Allgemeines zur laserinduzierten Glühtechnik (LII)

Das LII-Signal umfasst die induzierte erhöhte Wärmestrahlung der Partikel, die durch einen hochenergetischen Laserpuls mit wenigen ns-Halbwertsbreite aufgeheizt worden sind. Die Wärmestrahlung folgt dem Planckschen Strahlungsgesetz, Gleichung 2.53, und wird bei der LII zeitlich integral bzw. zeitlich aufgelöst detektiert. Bei der zeitlich integralen Detektion, wie z. B. bei der RAYLIX-Messmethode (siehe z. B. [19]), wird das LII-Signal als proportionale Größe zum Partikelvolumenbruch f_V gemessen und durch entsprechende Kalibration, z. B. über die Extinktionsmessung, in den Partikelvolumenbruch f_V umgerechnet.

Die Partikelgrößenbestimmung mittels der LII beruht darauf, dass einige Prozesse bei dem LII-Experiment großteils vom Partikelvolumen ($V_P \propto r^3$) und andere hauptsächlich von der Partikeloberfläche ($A_P \propto r^2$) abhängen. Für die Bestimmung der Parameter einer Größenverteilung (r, σ) wird ausgenutzt, dass kleinere Partikel aufgrund des größeren A_P/V_P -Verhältnisses schneller abkühlen als größere Partikel bei ähnlichen Aufheizraten.

Bereits in der Untersuchung von Weeks et al. mit einem CO_2 -Laser wird die Möglichkeit der Partikelgrößenbestimmung über das zeitliche Abklingverhalten des LII-Signals vorgeschlagen [87]. Eckbreth [88, 89] untersucht wenig später das LII-Signal mit einer zeitaufgelösten Zwei-Farben-Pyrometrie, die direkt den zeitlichen Partikeltemperaturverlauf bestimmt, im Rahmen von Raman-Messungen. Ein relativ allgemeiner Modellierungsansatz des LII-Signals wird 1984 von Melton [90] vorgestellt, auf dem die meisten Modelle zur Zeit im Wesentlichen gründen [20].

Die durch den Laserpuls induzierten Prozesse sind nach Melton im Bild 2.8 mit modifizierten Ansätzen für einzelne Terme dargestellt. Die Modellierung des zeitlichen Verlaufs des LII-Signals oder der Partikeltemperatur auf Basis des in Bild 2.8 enthaltenen gekoppelten nichtlinearen Differentialgleichungssystems erlaubt es, die Parameter einer Partikelgrößenverteilung, das sind der mittlere Partikelradius $r = 0,5 d_p$ und die Standardabweichung σ , prinzipiell zu bestimmen. Hierzu wird im Rahmen einer

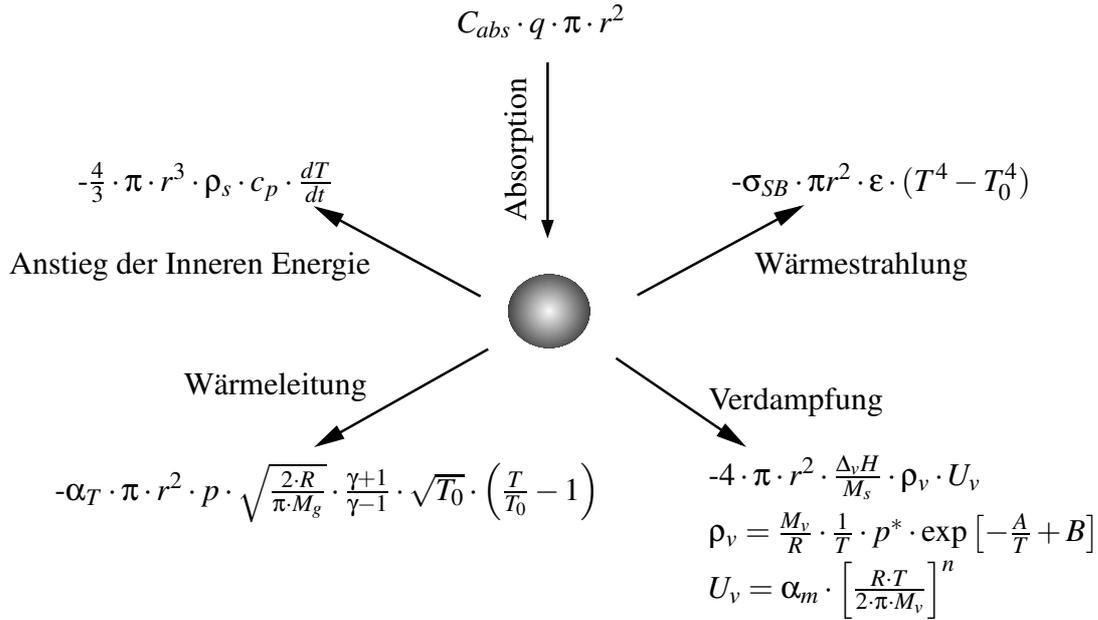


Bild 2.8: LII-Modell: Schematische Darstellung der LII-Terme [21, 90, 91].

numerischen Optimierung der modellierten LII-Signal- oder Temperaturverlauf an die entsprechenden experimentellen Verläufe unter Variation von r und σ angepasst [91–93].

2.4.5 Modellierung der laserinduzierten Glühetechnik

Das Modell nach Melton [90] basiert auf einer Enthalpiebilanzierung nach Gleichung 2.63 und einer Massenbilanzierung nach Gleichung 2.65 für ein einzelnes Partikel während der LII-Anregung und der Partikelabkühlung. In einem modifizierten Ansatz kann die Gleichung 2.63 zu Gleichung 2.64 ausformuliert werden (siehe z. B. [21]) und die gekoppelten Differentialgleichungen 2.64 und 2.65 können numerisch gelöst werden.

$$\dot{E}_{las} + \dot{E}_{cond} + \dot{E}_{rad} + \dot{E}_{vap} + \dot{E}_{therm} = 0 \quad (2.63)$$

$$C_{abs} \pi r^2 q - \alpha_T \pi r^2 p \sqrt{\frac{2R}{\pi M_g}} \cdot \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \cdot \sqrt{T_0} \cdot \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) + \frac{\Delta_v H}{M_s} \cdot \frac{dM}{dt} - \sigma_{sb} (T^4 - T_0^4) (4\pi r^2) - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_s c_s \frac{dT}{dt} = 0 \quad (2.64)$$

$$\frac{dM}{dt} = -4 \pi r^2 \rho_v U_v \quad (2.65)$$

Die Enthalpiebilanz in Gleichung 2.64 beschreibt die zeitliche Änderung der Enthalpie durch die Laserabsorption \dot{E}_{las} , die Wärmeleitung \dot{E}_{cond} , die Wärmestrahlung \dot{E}_{rad} , die Verdampfung \dot{E}_{vap} und die Änderung der inneren Energie \dot{E}_{therm} analog zum Bild 2.8. Auf die einzelnen Terme und die verwendeten Größen wird nach den Voraussetzungen für das verwendete LII-Modell im Detail eingegangen.

Für die eingehendere Betrachtung des LII-Signals werden folgende Voraussetzungen gemacht [94]: Es werden kugelförmige Primärpartikel betrachtet, die unabhängig von anderen Partikeln das LII-Signal emittieren können, d. h. die Beiträge verhalten sich additiv. Selbstabsorption im Partikelensemble und Abschwächung des Anregungslaserstrahls können aufgrund der moderaten Partikelkonzentrationen vernachlässigt werden. Das durch die LII-Anregung verdampfte Partikelmaterial wird als transparent angenommen. Es werden keine chemischen oder morphologischen Änderungen der Partikel während des LII-Prozesses berücksichtigt, was eventuelle Sintervorgänge und Phasenwechsel, z. B. von Maghemit zu Hämatit bzw. reduktiver Übergang von hämatischer Struktur zu Magnetit, betraf. Es wird keine Thermoelktronenemission angenommen. Der Emissionskoeffizient $\epsilon(\lambda)$ wird nach Kirchhoff gleich dem Absorptionskoeffizienten $\alpha_{abs}(\lambda)$ gesetzt. Die absorbierte Energie verteilt sich in wenigen 10 ps gleichmäßig über das ganze Partikel [95, 96], mit der Zeitaufösung der verwendeten Messtechnik größer 1 ns liegen die Partikel als räumlich isotherme Gebilde vor. Die Verdampfung von Partikelmaterial erfolgt aufgrund der sehr schnellen Energieverteilung über die gesamte Partikeloberfläche. Die Partikeltemperatur vor der Laseranregung wird gleich der Temperatur T_0 des umgebenden Gases gesetzt, die Abkühlung der Partikel nach der LII-Anregung läuft asymptotisch auf diese Umgebungstemperatur.

2.4.5.1 Laserabsorption

Die Enthalpieänderung aufgrund der Laserabsorption ist durch den ersten Term in Gleichung 2.64 gegeben, in den der Absorptionsquerschnitt C_{abs} , die Querschnittsfläche πr^2 und die Laserintensität q einfließen. In der Rayleigh-Näherung kann der Absorptionsquerschnitt nach der Gleichung 2.35 von Seite 23 verwendet werden. Die Laserintensität wird bei Melton zeitlich als Dreieckspuls, in dieser Arbeit als Gauß-förmiger Puls angesetzt, was aber zu keinen ausgeprägten Unterschieden bezüglich der Laserabsorption führt. Neben den gerechneten Dreiecks- und Gauß-förmigen Pulsen mit jeweils der Halbwertsbreite von 13 ns, das ist die Herstellerangabe des verwendeten Lasers, sind in dem Bild 2.9a die zugehörigen Messsignale der in der Arbeit verwendeten Photomultiplier (PMT) und schnellen Photodioden dargestellt. Der PMT hat eine Anstiegszeit (10 % bis 90 %) von 2,4 ns und die Photodiode von 1 ns, aufgezeichnet werden die Signale mit einem 500 MHz Oszilloskop mit 50 Ω Terminierung^{2.9}. Aufgrund der Anstiegszeit und vor allem der ca. 2,5-fachen Abfallszeit des PMT und der Bandbreite der verwendeten digitalen Speicheroszilloskope wäre für sehr schnelle Signale wie bei der zeitaufgelösten LII-Messung an metalloxidischen Nanopartikeln eine Entfaltung des PMT-Messsignals erforderlich (siehe z. B. [97]), wenn absolute Signalverläufe zu bestimmen wären. In dieser Arbeit wird auf die explizite Entfaltung verzichtet, da das Messsystem z. B. über TEM- und PMS-Messungen kalibriert werden kann.

^{2.9} experimentelle Details: siehe Kapitel 3.3

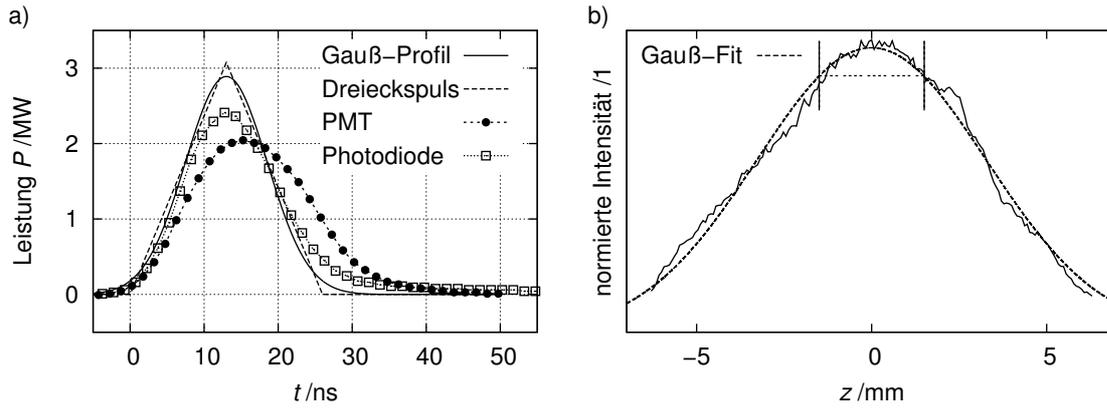


Bild 2.9: a) Zeitliche und b) räumliche Profile des Lasers: a) Zeigt gerechnete Zeitverläufe für eine Pulsenergie von 40 mJ neben entsprechenden experimentellen PMT- und Photodiodensignalen. b) Neben dem Gauß-Fit ist der verwendete Kernbereich des Strahls gekennzeichnet.

Diese implizite Entfaltung hat zudem den Vorteil, dass keine Annahmen bezüglich der Entfaltungsfunktion getroffen werden müssen.

Melton nimmt räumlich einen konstanten Intensitätswert an, hier wird eine Gauß-förmige Intensitätsverteilung verwendet. Das experimentelle Intensitätsprofil kann in guter Näherung durch eine Gauß-Verteilung interpoliert werden, wie das Bild 2.9b mit dem bei den Messungen verwendeten ca. 3 mm breiten Kernbereich des Laserstrahls zeigt.

Die zeitliche Änderung der Energie aufgrund der Laseranregung ergibt sich somit zu:

$$\dot{E}_{las}(z,t) = C_{abs} q(z,t) = C_{abs} \cdot \frac{E_{las}(z)}{A_{las,z}} \cdot \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t-t_0}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (2.66)$$

Die Querschnittsfläche des zentralen Bereichs fließt mit $A_{las,z}$ und die Laserintensitätsverteilung mit $E_{las}(z)$ als Gauß-Verteilung für den Kernbereich des Laserprofils ein. Das zeitliche Verhalten wird in Gleichung 2.66 wie bereits erwähnt ebenfalls durch eine Gauß-Funktion beschrieben.

2.4.5.2 Wärmeleitung

In der Unterdruckflamme ist aufgrund der hohen Temperaturen und des vergleichsweise niedrigen Drucks p die freie Weglänge λ_{fwl} wesentlich größer als die Partikelgröße $d_p = 2r$. Die Energieänderung über die Wärmeleitung des Partikels mit der Temperatur T an die umgebende Gasphase mit der Temperatur

T_0 wird für freie Molekularströmung sehr gut durch die Gleichung 2.67 beschrieben [98]^{2.10}.

$$\dot{E}_{cond} = -\alpha_T \cdot \pi \cdot r^2 \cdot p_g \cdot \sqrt{\frac{2R}{\pi M_g}} \cdot \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \cdot \sqrt{T_0} \cdot \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \quad (2.67)$$

In Gleichung 2.67 berücksichtigt α_T als thermischer Akkommodationskoeffizient, dass nicht jeder Gas-Partikel-Stoß zu einem vollständigen Wärmeaustausch zwischen Partikel und Gasmolekül führt. Die mittlere Molmasse der Gasphase fließt mit $M_g = \sum_p x_p M_{p,g}$ ein, die x_p sind die Molenbrüche der gasförmigen Hauptbestandteile (H_2O , Ar, O_2) nach vollständig angenommenem Ablauf der Knallgasreaktion. Der Adiabatenkoeffizient $\gamma = c_p/c_v = c_p/(c_p - R)$ trägt der Wärmekapazität der Gasphase Rechnung, die Temperaturabhängigkeit von c_p und damit auch von γ wird über einen NASA-Polynomansatz berechnet [99].

$$c_p(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 \quad (2.68)$$

Im Unterschied zu atmosphärischen Flammen oder den in dieser Arbeit behandelten Unterdruckflammen erfordern LII-Untersuchungen bei höheren Drücken, siehe z. B. bis 1,5 MPa [100] bzw. 4 MPa [101], Wärmeleitungsansätze im Übergangsbereich der Knudsenströmung bzw. Kontinuumsansätze [102].

2.4.5.3 Sublimation

Der dritte Term in Gleichung 2.64 beschreibt den Massenverlust aufgrund von Sublimation bzw. Verdampfung^{2.11} von Partikelmaterial von der Oberfläche und bestimmt mit dem dM/dt -Term die Massenbilanz 2.65.

$$\dot{E}_{vap} = \frac{\Delta_V H}{M_s} \cdot \frac{dM}{dt} = -4\pi r^2 \frac{\Delta_V H}{M_s} \cdot \frac{M_v}{RT} \cdot p_v \cdot \alpha_m \cdot \left(\frac{RT}{2\pi M_v} \right)^n \quad (2.69)$$

Die Verdampfungsenthalpie $\Delta_V H$, der Partialdruck p_v und der Massen-Akkommodationskoeffizient α_m in Gleichung 2.69 sind für viele Metalloxide unbekannt, als Molmasse M_s von festem und M_v von gasförmigem Metalloxid wird hier die Monomermasse ($M_s = M_v^{2.12}$) eingesetzt. Der Partialdruck p_v des Partikelmaterials wird zumeist über die Clausius-Clapeyron-Gleichung bzw. wie in dieser Arbeit mit der Antoine-Gleichung als Funktion der Temperatur angenähert [21].

$$\dot{E}_{vap} = -4\pi r^2 \frac{\Delta_V H}{M_s} \cdot \frac{M_v}{RT} \cdot p^* \cdot \exp\left(-\frac{A}{T} + B\right) \cdot \alpha_m \cdot \left(\frac{RT}{2\pi M_v} \right)^n \quad (2.70)$$

In einem Ähnlichkeitsansatz nach Lehre [91] können Werte aus Rußuntersuchungen als Startwerte eingesetzt werden. Bei einer bekannten Größenverteilung von metalloxidischen Partikeln können dann α_T (Gl.

^{2.10} Auf eine weitergehende Behandlung der Gasphase in Form eines Schichtenmodells wird wegen des numerischen Aufwands verzichtet [92].

^{2.11} *Abk., engl.:* vaporization; I. d. R. liegt bei Metalloxiden eine Sublimation (s \rightarrow g) vor.

^{2.12} Genaue Informationen über die sublimierte Spezies liegen nicht vor. Man vergleiche die Diskussion über mögliche M_v -Werte als C_2/C_3 -Fragmente o. ä. bei Rußuntersuchungen [20].

2.67), α_m und der Exponent n (Gln. 2.69, 2.70) angepasst werden und tragen den von Ruß verschiedenen Sublimationseigenschaften Rechnung.

2.4.5.4 Wärmestrahlung

In Bild 2.8 und Gleichung 2.64 wird die Energieabgabe durch Strahlung mit dem Stefan-Boltzmann Gesetz beschrieben. In dieser Arbeit wird das Plancksche Gesetz, Gleichung 2.53, verwendet und über den vollständigen Wellenlängenbereich integriert.

$$\dot{E}_{rad} = -4\pi r^2 \cdot \int_0^{\infty} \epsilon(\lambda) \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1 \right]} d\lambda \quad (2.71)$$

Der spektrale Emissionsgrad der Metalloxide hängt wie der komplexe Brechungsindex relativ stark von der Wellenlänge ab (siehe Bild 2.7). Der wellenlängenabhängige Emissionsgrad in der Rayleigh-Näherung wird über eine Spline-Interpolation von tabellierten bzw. digitalisierten Referenzdaten bei der Integration von Gleichung 2.71 eingebunden.

2.4.5.5 Innere Energie

Als fünfter Term in Gleichung 2.64 ist die Änderung der inneren Energie aufgrund der LII-Anregung aufgeführt.

$$\dot{E}_{therm} = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_s c_s \cdot \frac{dT}{dt} \quad (2.72)$$

Die spezifische Wärmekapazität des Feststoffs wird als NASA-Polynomansatz 2.68 temperaturabhängig für zwei aneinander anschließende Temperaturbereiche zwischen 298 K und 2500 K formuliert. Bei Temperaturen oberhalb von 2500 K werden die spezifischen Wärmekapazitäten für 2500 K verwendet.

2.4.5.6 Numerische Lösung

Die Differentialgleichung 2.64 wird nach dT/dt umgestellt:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{3}{4\pi r^3 \rho_s c_s} \cdot (\dot{E}_{las} + \dot{E}_{cond} + \dot{E}_{rad} + \dot{E}_{vap}) \quad (2.73)$$

Die Massenbilanzierung 2.65 kann über den Ansatz von kugelförmigen Partikeln der Dichte ρ_s in eine Differentialgleichung bezüglich der zeitlichen Abhängigkeit dr/dt des Partikelradius r umgerechnet werden.

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{M_v}{RT \rho_s} \cdot p_v \cdot \alpha_m \cdot \left(\frac{RT}{2\pi M_v} \right)^n \quad (2.74)$$

Das Differentialgleichungssystem 2.73 und 2.74 wird numerisch mit Einschrittverfahren (Runge-Kutta-Verfahren 5. Ordnung) bzw. mit Mehrschrittverfahren (Adams-Verfahren, *Livermore Solver for Ordinary Differential Equations* [103]) gelöst.

Experimentelle Daten können als LII-Signalverläufe bei einzelnen Wellenlängenbereichen oder als Temperaturverläufe aus pyrometrischen LII-Messungen vorliegen. Letztere Methode sollte als Relativverfahren eine geringere Fehleranfälligkeit gegenüber der Quantifizierung des Messsystems (Detektionseinheit und Partikeleigenschaften) aufweisen. Ein Methodenvergleich [20] zeigt aber keine prinzipiell besseren Ergebnisse bei den Zwei-Farben-LII-Messungen als bei den Ein-Farben-Messungen. Im Rahmen dieser Arbeit werden beide Methoden, d. h. Auswertung einzelner LII-Signalverläufe und Auswertung des Temperaturverlaufs, verwendet und evaluiert. Die Anpassung des Differentialgleichungssystems an die experimentellen Daten erfolgt als nichtlineare mehrdimensionale Optimierung nach Marquardt-Levenberg unter Variation des mittleren Durchmessers und der Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung, nachdem das Verfahren zuvor für eine bekannte Partikelgrößenverteilung kalibriert worden ist.

Tabelle 2.4: Zusammenfassung der verwendeten Parameter zur LII-Modellierung.

Parameter	Ansatz		Literatur
$m, E(m_\lambda)$	λ -abhängig	Hämatit	[76]
	λ -abhängig	Magnetit	[78]
M_g	$M_g = \sum_P x_P M_P$	x_P : Anteile von Ar, H ₂ O, O ₂	
M_v	0,1597 kg/mol	[Fe ₂ O ₃]	
M_v	0,2315 kg/mol	[Fe ₃ O ₄]	
ρ_s^a	5260 kg/m ³	[\alpha-Fe ₂ O ₃]	[31]
ρ_s^a	5180 kg/m ³	[Fe ₃ O ₄]	[31]
$\Delta_v H$	778000 J/mol	Kohlenstoff (C)	[104]
A	44500 K	1. Antoine-Konstante (C)	
B	13,297	2. Antoine-Konstante (C)	
α_m	0,9	Ruß	[91]
n	0,4	Exponent zur Dampfdruckgleichung 2.70, Ruß	
α_T	0,28	Ruß	[91]
γ	$c_p/(c_p - R)$, T -abhängig	NASA-Polynom Gl. 2.68	[99]

^aDie Dichteangaben gelten jeweils für den ausgedehnten Festkörper. Je nach Modifikation und Quelle schwanken die Werte um mehrere Prozent (z. B. [31]).

Für die untersuchten Flammen werden die Berechnungen der Wärmekapazitäten bzw. Adiabatenkoeffizienten jeweils einmalig über den relevanten Temperaturbereich durchgeführt und die Ergebnisse werden in *Hash*-Tabellen abgelegt. Bei der numerischen Lösung des Differentialgleichungssystems werden die relevanten zeitunabhängigen Daten dann den *Hash*-Tabellen entnommen und müssen nicht immer wieder neu berechnet werden.

Die Parameter α_m , n und α_T in der Tabelle 2.4 sind Startwerte aus Rußmessungen. Die Anpassung der Parameter im Rahmen der Kalibration wird in Kapitel 4.6.2 vorgestellt.

2.5 Partikelmassenspektrometrie

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen zur Auswertung der Partikelmassenspektren vorgestellt. Die Herleitung erfolgt analog der Betrachtung eines Elektrons im homogenen elektrischen Feld eines Ablenkcondensators, wie es in vielen Physikbüchern (z. B. nach [105]) erläutert wird. Das PMS basiert auf rein elektrostatischen Prinzipien: Die geladenen Partikel im Molekularstrahl treten mit der Eintrittsgeschwindigkeit \vec{v}_P in das homogene elektrische Feld \vec{E} eines Kondensators aus zwei planparallelen Platten der Länge l_K und des Abstands d_K ein und werden aus ihrer geradlinigen Flugbahn abgelenkt. Sie beschreiben hierbei eine Wurfparabel, wie das Bild 2.10 neben dem schematischen Aufbau des PMS und den hier verwendeten Größen zeigt. In der Herleitung [105] der Partikeltrajektorien kann ein homogenes Feld mit senkrecht zur Kondensatoroberfläche stehenden Feldlinien angenommen werden, welches nur innerhalb des Kondensators existiert und den Betrag $|\vec{E}| = U_K/d_K$ besitzt. Ein geladenes Partikel erfährt durch den Kondensator mit der angelegten Ablenkspannung U_K eine Kraft \vec{F}_y senkrecht zur Molekularstrahlrichtung (\vec{x} -Richtung), deren Betrag durch $|\vec{F}_y| = z e U_K/d_K$ mit der vorzeichenbehafteten Ladungszahl z pro Partikel und der Elementarladung e gegeben ist. \vec{F}_y bewirkt eine masse- und ladungsabhängige Beschleunigung $\ddot{y} = z e U_K/(d_K m_P)$ des Partikels mit der Masse m_P senkrecht zur Molekularstrahlrichtung. Die Partikeltrajektorien 2.75 berechnen sich mit den Geschwindigkeiten 2.76 zu:

$$y_P = \frac{1}{2} \cdot \frac{z e U_K}{d_K m_P} \cdot t^2 \quad x_P = |\vec{v}_P| t = v_P t \quad (2.75)$$

$$\dot{y}_P = \frac{z e U_K}{d_K m_P} \cdot t \quad \dot{x}_P = v_P \quad (2.76)$$

Nach dem Verlassen des Kondensators bewegen sich die Partikel ohne äußeres elektrisches Feld mit den Geschwindigkeitskomponenten \dot{y} und $\dot{x} = v_P$ geradlinig auf der Partikeltrajektorie weiter. Die Auslenkung durch den Ablenkcondensator mit der Ablenkspannung U_K ergibt sich im Abstand l zu:

$$y_P = \frac{z e U_K}{m_P v_P^2} \cdot \frac{l_K}{d_K} \cdot l \quad \text{für} \quad l \geq l_K \quad (2.77)$$

Die Flugrichtung der geladenen Partikel hat sich abhängig von der Masse m_P , der Ladungszahl z , der Eintrittsgeschwindigkeit v_P und der Ablenkspannung U_K um den Winkel α mit

$$\tan \alpha = \frac{\dot{y}}{v_P} = \frac{z e l_K}{m_P v_P^2} \cdot \frac{U_K}{d_K} \quad (2.78)$$

gedreht, der Molekularstrahl wird entsprechend aufgefächert. Eine Schlitzblende mit der Schlitzbreite Δd , die einen mittleren Abstand von d zur Mittelachse und einen Abstand $l = x_P$ zu den Ablenkcondensatorplatten besitzt, selektiert aus dem aufgefächerten Molekularstrahl einen Anteil mit einer bestimmten kinetischen Energie $E_{kin} = \frac{1}{2} m_P v_P^2$ und Ladungszahl z . Beim Durchfahren von verschiedenen Ablenkspannungen U_K können Spektren aufgenommen werden, die allein von der kinetischen Energie E_{kin} und

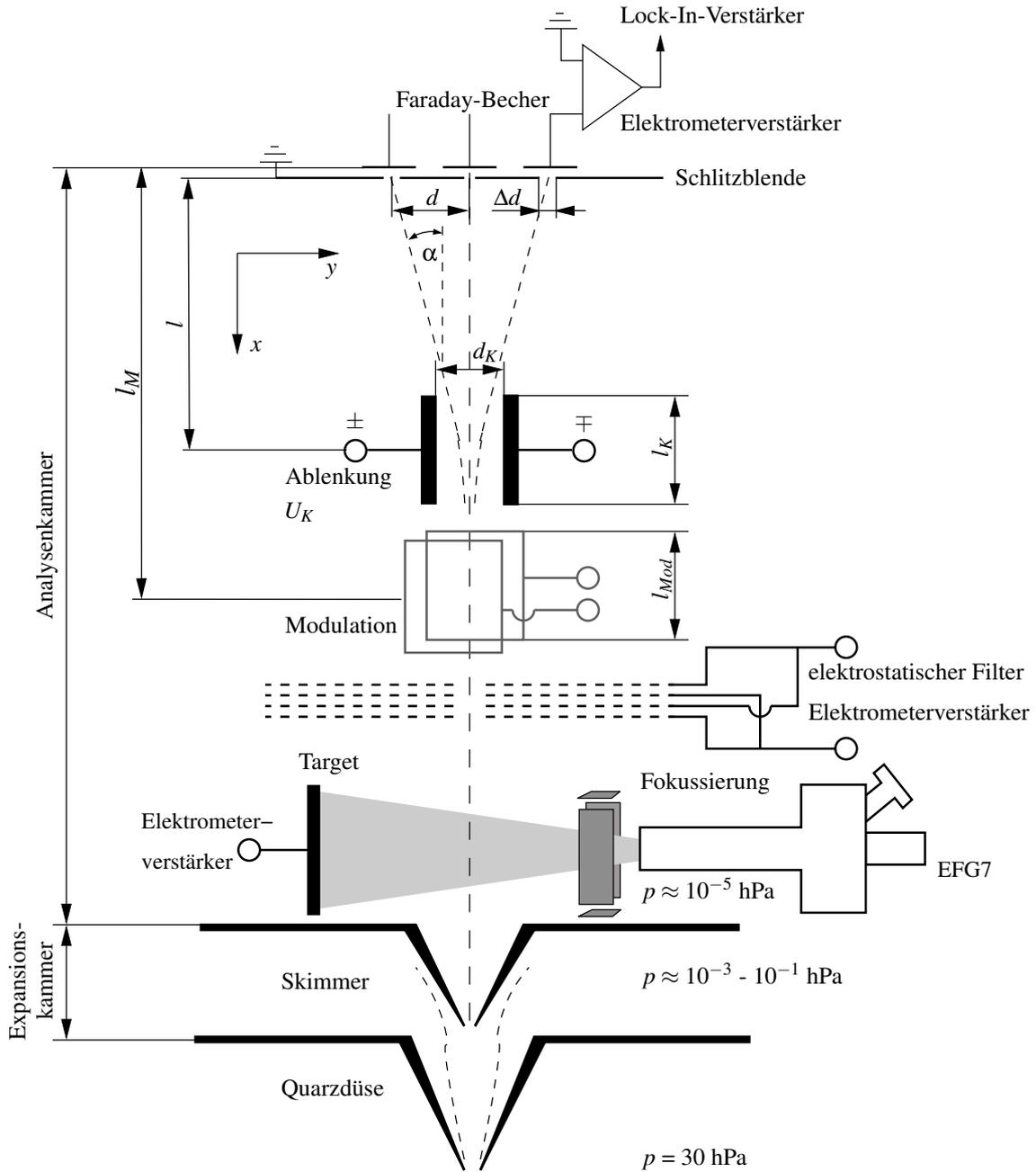


Bild 2.10: Schematischer Aufbau des PMS

der Ladungszahl z abhängen. Die Gleichung 2.77 kann nach $(m_P v_P^2)/z$ aufgelöst und mit $y = d$ für eine infinitesimal schmale Schlitzbreite Δd wie folgt angegeben werden:

$$\frac{m_P v_P^2}{z} = e \cdot U_K \cdot \frac{l_K}{d_K} \cdot \frac{l}{d} \quad (2.79)$$

Mit realen Schlitzbreiten Δd ergibt sich für die Gleichung 2.77 bei konstant angenommener Ladungszahl z analog:

$$\int_{E_{kin}(d-\Delta d/2)}^{E_{kin}(d+\Delta d/2)} E_{kin} dE_{kin} = \frac{1}{2} \cdot z e U_K \cdot \frac{l_K}{d_K} \cdot l \cdot \int_{d-\Delta d/2}^{d+\Delta d/2} \frac{1}{d} dd \quad (2.80)$$

Das PMS misst in diesem Fall die kinetische Energie pro Ladung integrierend zwischen $d - \Delta d/2$ und $d + \Delta d/2$ und die bestimmte Integration von Gleichung 2.80 zeigt den Einfluss der Schlitzbreite auf die Energieselektion auf:

$$\Delta E_{kin} = E_{kin}(d + \Delta d/2) - E_{kin}(d - \Delta d/2) = \frac{1}{2} \cdot z e U_K \cdot \frac{l_K}{d_K} \cdot l \cdot \ln \left(\frac{d + \Delta d/2}{d - \Delta d/2} \right) \quad (2.81)$$

Der Molekularstrahl weist ebenfalls keine unendlich schmale Ausdehnung auf, sondern trifft abhängig von der Molekularstrahloptik und den Probenahmebedingungen (z. B. T , p) mit einigen Millimetern (typ. 10 - 15 mm) Durchmesser auf die unterhalb der Schlitzblende angeordneten Faraday-Becher-Elektrometer. Die Schlitzblendenbreite Δd und die Molekularstrahlauffächerung haben einen Einfluss auf das S/R-Verhältnis und die Messauflösung. Die Abhängigkeit des Partikeldurchmessers d_p als Funktion der Ablenkspannung U_K nach Gl. 2.79 zeigen die Bilder 2.11a und 2.11b, der Einfluss der Schlitzbreite auf die Messauflösung wird in den Bildern 2.11c und 2.11d als Differenz der jeweils höchsten und kleinsten gleichzeitig erfassten Partikelmassen Δm_p (c) und der daraus resultierenden Partikeldurchmesserdifferenz Δd_p (d) verdeutlicht. Die Berechnungen zu dem Bild 2.11 erfolgen für eine Molekularstrahlgeschwindigkeit von $v = 400$ m/s. Eine analoge Überlegung zur Partikelradienauflösung aber mit einem anderen Ansatz findet sich bei Lee [25]. Die relative Auflösung für einen beliebigen Messpunkt liegt bei einer Schlitzbreite $\Delta d = 0,002$ m bei ca. 1,2 %, bei der verwendeten Schlitzbreite von 0,01 m bei ca. 6 % und bei einer Schlitzbreite von 0,02 m bei ca. 12,3 % des mittleren Partikeldurchmessers im Fall der im Bild 2.11 gezeigten Kurven unabhängig von der Ablenkspannung U_K . Es ist anzumerken, dass ein breiteres erfasstes Massenintervall Δm bei höheren Ablenkspannungen U_K aufgrund des zwischen $d + \Delta d/2$ und $d - \Delta d/2$ integrierenden Detektionsprinzips ein höheres PMS-Signal nach sich ziehen müsste, aber je nach Flamme wird dieser Effekt durch die ebenfalls zunehmende Ladungsträgerrekombination bei größeren Partikeln und bei größeren HüB-Werten kompensiert. Daher wird in der weiteren Auswertung die Gleichung 2.79 verwendet, die sich mit der Einführung der PMS-Konstante K_{PMS} weiter vereinfachen lässt:

$$\frac{m_P v_P^2}{z} = U_K \cdot K_{PMS} \quad (2.82)$$

In die Proportionalitätskonstante K_{PMS} als Gerätekonstante fließen die relevanten geometrischen Eigenschaften l_K , d_K , l , d des PMS und die Elementarladung e ein.

$$K_{PMS} = e \cdot \frac{l_K}{d_K} \cdot \frac{l}{d} \quad (2.83)$$

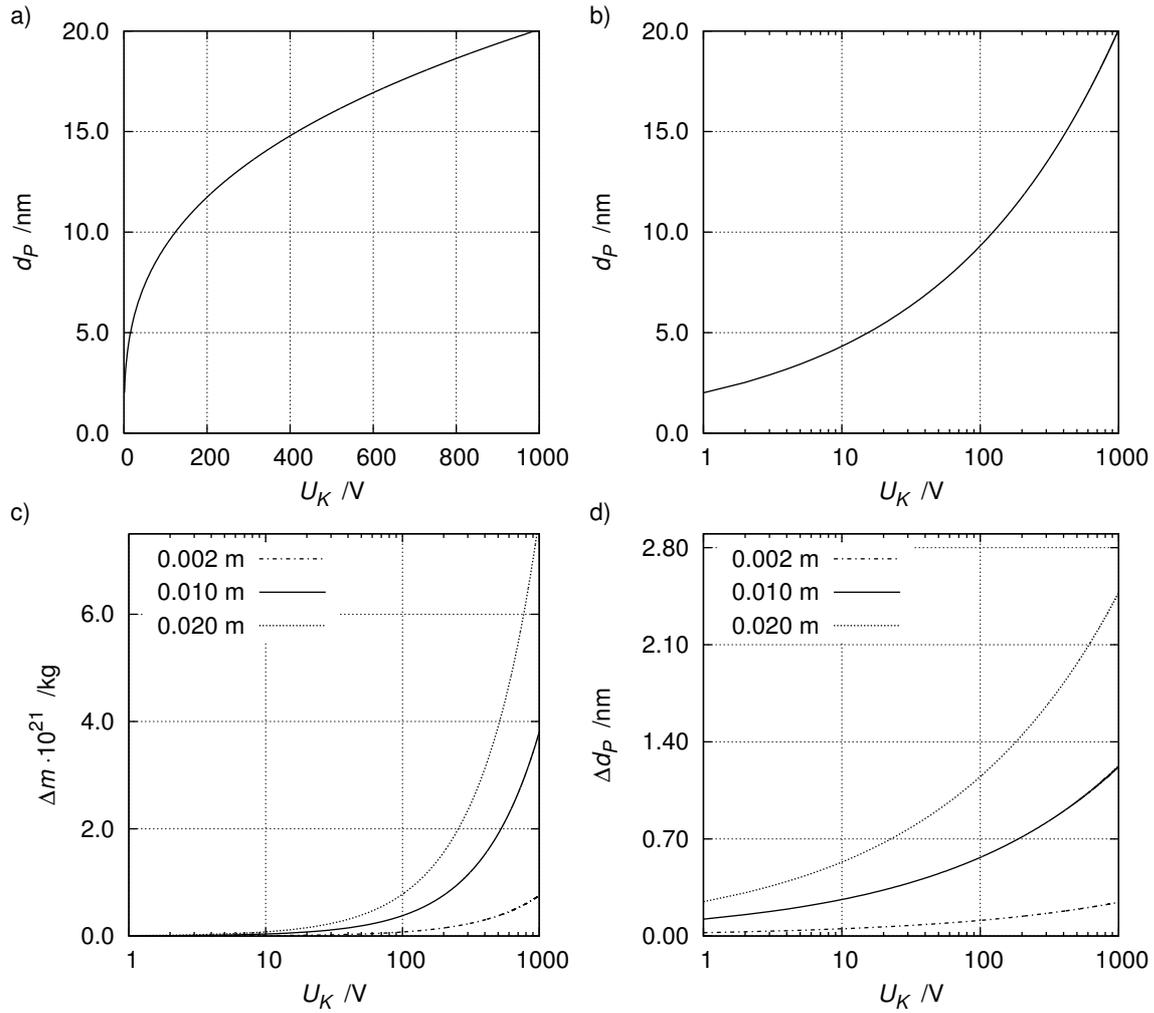


Bild 2.11: a, b) Partikeldurchmesser d_P als Funktion von U_K nach Gl. 2.79; c,d) Einfluss der Schlitzbreite auf die Messauflösung.

Die Gerätekonstante beträgt mit den in Tabelle 2.5 gegebenen geometrischen Abmessungen:

$$K_{PMS} = 2,360 \cdot 10^{-18} \text{ C}$$

Die Spektren der kinetischen Energie pro Partikelladung können mit Gleichung 2.82 in Massenspektren umgerechnet werden, wenn die Ladungszahl z und die Partikelgeschwindigkeit v_P bekannt sind. Letztere wird bei dem verwendeten PMS über eine frequenzabhängige Phasenverschiebung Φ des Messsignals am Faraday-Becher-Elektrometer und der Entfernung $l_M^* = \sqrt{l_M^2 + d^2}$ des Modulationskondensators zum Faraday-Becher nach folgender Gleichung berechnet:

$$v_P = -\frac{l_M^*}{\Delta t} = -\frac{l_M^*}{\frac{1}{f_{Mod}} \cdot \frac{\Phi + \Phi_{Femto} \cdot f_{Mod}}{360^\circ}} = -\frac{l_M^* \cdot 360^\circ \cdot f_{Mod}}{\Phi + \Phi_{Femto} \cdot f_{Mod}} \quad (2.84)$$

mit Δt der Flugzeit vom Modulationskondensator bis zum Faraday-Becher, f_{Mod} der Modulationsfrequenz und Φ_{Femto} der Phasenverschiebung von $0,08^\circ/\text{Hz}$ aufgrund des Femto-Elektrometerverstäarkers.

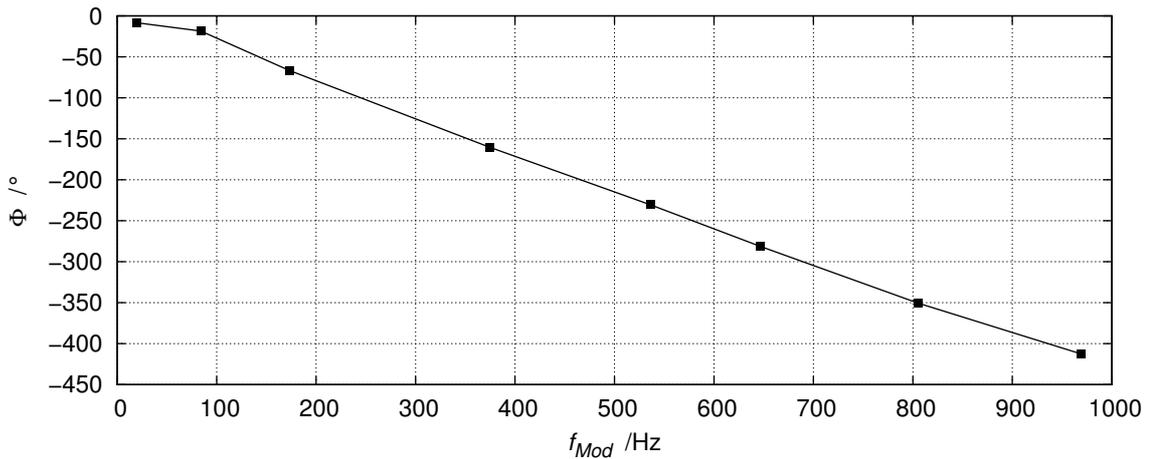


Bild 2.12: Geschwindigkeitsmessung: Phasenverschiebung Φ zwischen Partikelsignal und Modulationsreferenz als Funktion der Modulationsfrequenz f_{Mod} , $v = 445$ m/s.

Der Phasenverschiebungswinkel Φ ist stets kleiner Null, da das Partikelsignal aufgrund der endlichen Geschwindigkeit der Partikel und der Weglänge l_M^* der Referenz hinterherläuft. Bei der Bestimmung der Phasenverschiebung Φ sind aufgrund des begrenzten Wertebereichs des Lock-In-Verstärkers von $-180^\circ \leq \Phi_{Lock-In} \leq 180^\circ$ die Nulldurchgänge der Phasenverschiebung zu beachten. Daher sollte eine ausreichende Anzahl an Referenzfrequenzen (s. S. 61) mit nicht zu großen Abständen voneinander gewählt werden, um die Phasenverschiebung korrekt zu erfassen. Das Bild 2.12 zeigt den Verlauf der Phasenverschiebung Φ als Funktion der Modulationsfrequenz f_{Mod} . Zur Auswertung wird die Steigung aus dem linearen Bereich bestimmt, hier ohne den Messpunkt bei 20 Hz, mit einer der Modulationsfrequenzen multipliziert und mit dieser als Frequenz f_{Mod} in die Gleichung 2.84 eingesetzt. Die Geschwindigkeit der Partikel im Molekularstrahl variiert abhängig von der Molekularstrahl-optik, der Flammenposition, der Flammenstöchiometrie, dem Druck und der Temperatur an der Düsenprobenahmestelle. Im Rahmen dieser Arbeit werden daher bei Peaks mit hinreichend hohen Signalintensitäten (typ. ≥ 20 fA am Faraday-Becher) Geschwindigkeitsmessungen für die Massenspektren durchgeführt. Bei der Variation der Modulationsfrequenz f_{Mod} zur Bestimmung der Phasenverschiebung Φ wird eine Abnahme des Modulationssignals und der Intensität mit steigenden Modulationsfrequenzen beobachtet, was in Bild 2.13 gezeigt wird.

Die Ladungszahl z kann nicht direkt bestimmt werden, es wird aber mit der Theorie nach Fuchs [106] für die typischen Primärpartikelgrößen ($d_P < 15$ nm) in der Regel von einer Einfachladung (d. h. $z = 1$) ausgegangen. Mehrfachladungen sind bei metalloxidischen Partikeln aus Flammensynthesen relativ unwahrscheinlich, im Fall von Rußpartikeln können Ladungszahlen $z = 2$ in den Spektren mit mitunter ähn-

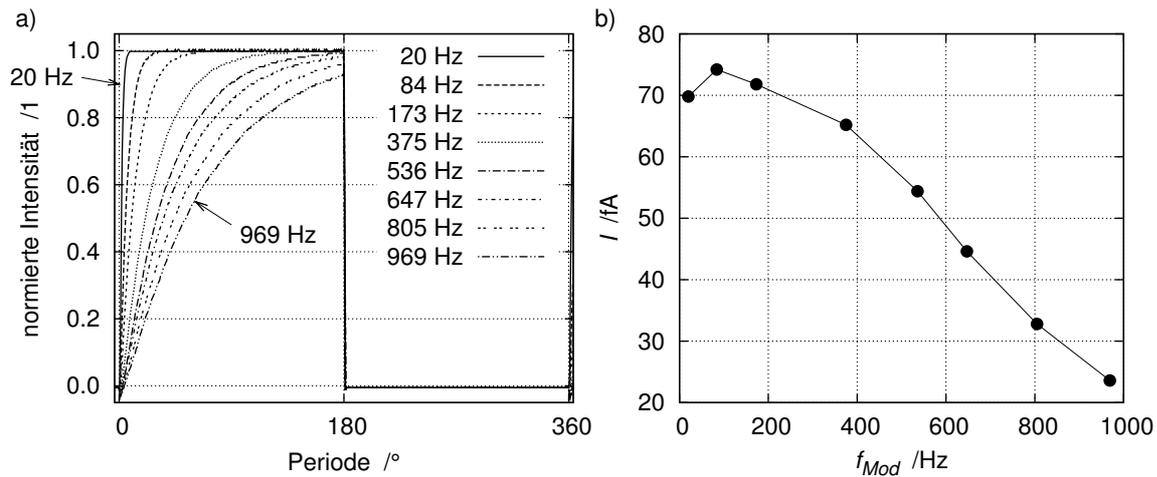


Bild 2.13: Modulation: a) Abflachung der ansteigenden Pulsflanke mit steigender Frequenz, b) typischer Verlauf der Signalintensitäten bei den verwendeten Modulationsfrequenzen.

lich hohen Signalintensitäten wie bei den Peaks für einfach geladene Partikeln beobachtet werden (siehe Kapitel 4.9.1). Die Partikelaufladung hängt hier sehr stark mit der Flammenchemie des Partikelvorläufers zusammen, wie die mehrfach geladenen Rußpartikel zeigen. Besonders Kohlenwasserstoffe, z. B. Ethin, neigen zum heterolytischen Bindungsbruch und die Wahrscheinlichkeit geladener Partikel steigt mit dem Grad der Heterolyse. Die alleinige Berücksichtigung der Coulomb- und Polarisationswechselwirkung in einer aerosolhaltigen Gasphase nach dem Modell von Fuchs dürfte die Partikelaufladung in Gegenwart der Flammenchemie (*in statu nascendi*) unzureichend beschreiben.

Die Massenspektren können ihrerseits unter Annahme der Partikelmaterialdichte ρ und bei Annahme von kugelsymmetrischen Partikeln mit der Gleichung $d_p = 2 \cdot (3/4 m_p / (\pi \rho))^{1/3}$ in Partikelgrößenspektren umgerechnet werden, wobei für die Dichte ρ in der Regel Werte vom ausgedehnten Festkörper bzw. makroskopischer Pulverproben übernommen werden. Aus den Partikelgrößenspektren können Verteilungsfunktionen für die Partikelgrößen bestimmt werden, die typisch durch eine logarithmische Normalverteilung wiedergegeben werden können. Die nachfolgende Tabelle 2.5 listet die zur Auswertung in diesem Kapitel vorgestellten geometrischen Größen des PMS auf. Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen z. B. in Form einer logarithmischen Normalverteilung ist es wichtig, für eine gegebene Verteilung hinreichend viele Messpunkte (typ. 7 - 10) im Intervall der Größenverteilung zu haben. Die Messpunkte müssen einerseits ein hinreichend hohes S/R-Verhältnis aufweisen, andererseits müssen die Ablenkspannungen an den HV-Netzteilen einstellbar sein, was im Bereich kleiner Partikel die Messauflösung nach unten begrenzt. Die Abstufung der HV-Netzteile wird im unteren Bereich zu 2 V ($\equiv 0,033 \% \text{ FS}^{2.13}$)

^{2.13} engl.: Full Scale, hier: FS = 6 kV

Tabelle 2.5: Geometrische Abmessungen des verwendeten PMS in der Analysenkammer.

Maß	Abstand /cm
l_M	38,0
l	27,0
l_K	3,0
d_K	1,0
d	5,5

gewählt, hierfür wird eine Kalibrierkurve aufgenommen, um in diesem Messbereich einen Fehler kleiner 0,2 V ($\equiv 0,003\%$ FS) zu gewährleisten. Zur Abschätzung der Messauflösung sind in den Bildern 2.14a und 2.14b einige logarithmische Normalverteilungen mit einer Breite $\sigma = 0,3$ bei mittleren Partikeldurchmessern von 2,5 nm bis 14 nm aufgetragen. Die Maghemit-Eisenoxidpartikel haben im Fall dieser gerechneten Kurven eine Geschwindigkeit von $v = 400 \text{ m s}^{-1}$ und eine Dichte von 4900 kg m^{-3} [31]. Neben den Verteilungen sind zusätzlich Punkte mit dem Ordinatenwert 0,3 bei ganzzahligen Ablenkspannungen eingezeichnet, die einem Durchmesseraster von $\Delta d_p = 0,2 \text{ nm}$ entsprechen. Für Eisenoxidpartikel ergibt sich bei $v = 400 \text{ m s}^{-1}$ ein Messbereich von effektiv $2,5 \text{ nm} \leq d_p \leq 30 \text{ nm}$ mit den HV-Netzteilen. Mit den 300 V-Netzteilen kann der Messbereich mit $0,5 \text{ nm} \leq d_p \leq 10 \text{ nm}$ für Ruß- und Eisenoxiduntersuchungen angegeben werden. Bei kombiniertem Einsatz der Netzteile kann ein Messbereich von $0,5 \text{ nm} \leq d_p \leq 30 \text{ nm}$ abgedeckt werden.

Der Scan 0 - 5000 V mit den HV-Netzteilen würde hier die Einstellung von 81 Ablenkspannungen umfassen und bei 5 s pro Ablenkspannung etwas weniger als 7 Minuten dauern. Zur Verkürzung der Messdauer kann eine automatische Peakerkennung in der Steuersoftware eingesetzt werden. Kürzere Messdauern sind insbesondere deshalb wünschenswert, weil die Quarzdüse und der Skimmer durch Partikelablagerungen je nach Partikelkonzentrationen und lokaler Temperatur an der Probenahmestelle relativ schnell blockiert werden. Besonders Messungen im Flammenbereich bei niedrigen HüB-Werten führen wegen der hohen Temperaturen schnell zu starken Ablagerungen und verändern damit den effektiv verfügbaren Querschnitt. Bei den HüB-Variationen müssen die Messungen aus diesem Grund mitunter mehrfach in unterschiedlicher Reihenfolge nach zwischenzeitlicher Reinigung der Quarzdüse und des Skimmers im Ultraschallbad wiederholt werden, bis sich konsistente Ergebnisse einstellen.

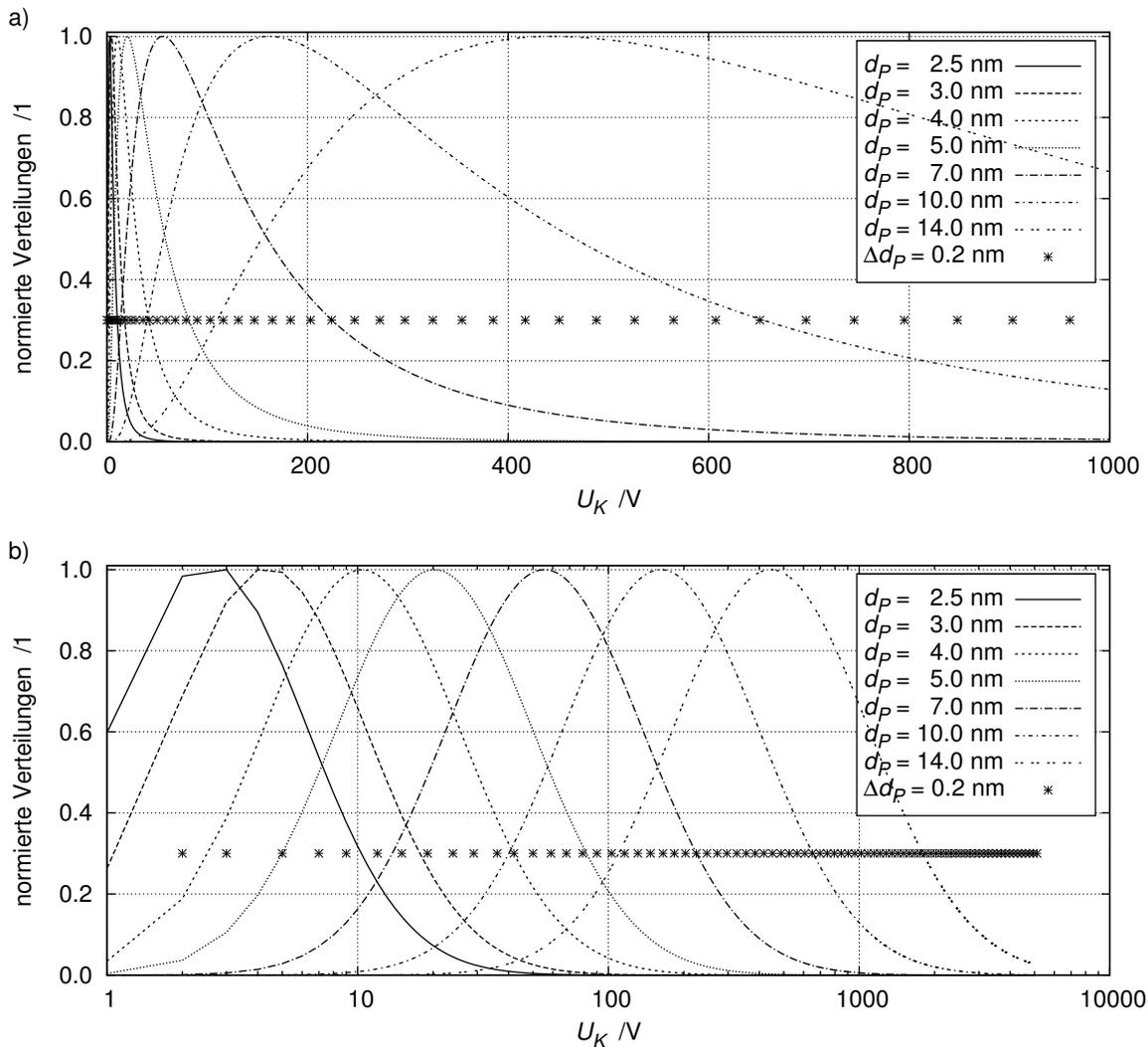


Bild 2.14: Gerechnete PM-Spektren 0 - 5000 V für logarithmisch normalverteilte Eisenoxidpartikel, $\sigma = 0,3$, a) lineare Abszisse bis 1 kV und b) logarithmische Abszisse; Durchmesseraster für $\Delta d_p = 0,2$ nm als Symbole.

2.5.1 Die Auswertung der Elektronenstoßexperimente

Bei Einsatz der EFG7 (Elektronenstoßaufladung) gelten die im vorherigem Kapitel genannten Auswertungsgrundlagen, aber die PMS-Rohdaten müssen vorher aufbereitet werden. Diese Datenaufbereitung trägt der komplexen Primär- und Sekundärionenchemie bei den Analysenkammerdrücken von ca. 10^{-5} hPa Rechnung. Eine Analyse der gebildeten Ionen z. B. über eine MS-Kopplung ist bei dem PMS nicht vorgesehen. Die Elektronenkanone ionisiert selbst bei kleinen Emissionsströmen von nur $7 \mu\text{A}$ teilweise die gasförmigen Spezies z. B. Ar, H_2O , O_2 und CO_2 . Es tritt ein relativ starkes breitbandiges Hintergrundsignal bereits ohne Partikel auf. Durch den Einsatz des Filters aus 4 V2A-Netzen mit entspre-

chendem Anschluss an ein Niederspannungsnetzgerät kann dieses Hintergrundsignal bereits deutlich reduziert werden und erlaubt eine Basislinienaufnahme für anionische oder für kationische Gasionen. Die Basislinien werden mit identischen Einstellungen an der Elektronenkanone, das sind Emissionsstrom, Beschleunigungsspannung und Fokussierung, bei gleicher Flammenstöchiometrie ohne Zugabe des Metalloxidvorläufers, d. h. ohne Partikel, aufgenommen. Die Basislinienkorrektur erfolgt dann durch Abzug des Basislinienspektrums vom Partikelspektrum, wobei für die Spektren von negativ geladenen und positiv geladenen Partikeln die entsprechenden Basislinien abgezogen werden müssen.

3 Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

Die Druckangaben in dieser Arbeit sind Absolutwerte. Zur Validierung des PMS werden in der Abteilung für Thermische Abfallbehandlung des Instituts für Technische Chemie (ITAB) am Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) einige Messreihen an rußenden Ethin-Sauerstoffflammen durchgeführt. Die Rußpartikeln werden in einer laminaren, flachen, vorgemischten Ethin-Sauerstoffflamme bei unterschiedlichen C/O^{3.1}-Verhältnissen erzeugt. Die Flamme brennt von unten nach oben bei einem Brennkammerdruck von $p_{BK} = 30$ hPa, das PMS ist oben an die Brennkammer angeflanscht. Der Brennerkopf (Fa. McKenna) kann für höhenaufgelöste Messungen verstellt werden, weitere Details zum experimentellem Aufbau am ITAB sind in der Literatur [107, 108] aufgeführt.

Die Synthesen der Halbleiteroxidpartikel Fe_xO_y und TiO_2 erfolgen in einer laminaren, flachen, mageren und vorgemischten Wasserstoff-Sauerstoffflamme, der die Ausgangsverbindungen Eisenpentacarbonyl $Fe(CO)_5$ und Titanetraisisopropoxid $Ti(O^iC_3H_7)_4$ als Dampf über Teilströme des Inertgases Argon zugegeben werden. Für die partikelmassenspektrometrischen Untersuchungen kann zur weiteren chemischen Aufladung der Halbleiteroxidpartikeln in der Flamme Ethin (C_2H_2) dem Brenngasstrom beigemischt werden. Damit wären auch Rußpartikel als Referenzsysteme für die verwendeten partikeldiagnostischen Methoden in vorgemischten laminaren, flachen und fetten Ethin-Sauerstoffflammen erzeugbar, die, wie in weiteren Untersuchungen bereits gezeigt worden ist (siehe z. B. [26, 92, 108, 109]), sehr gut charakterisierbar sind. Die Wasserstoff-Ethin-Sauerstoffflamme bzw. das H_2/O_2 -Knallgasgemisch brennt kontrolliert mit den hochgiftigen ($Fe(CO)_5$) bzw. feuchtigkeitsempfindlichen ($Ti(O^iC_3H_7)_4$) Ausgangsverbindungen in einer Unterdruckbrennkammer [110], die aufgrund des reduzierten Drucks (10 - 60 hPa) eine räumliche Ausdehnung der Reaktionszonen bewirkt. Diese Ausdehnung der Reaktionszone gestattet eine detailliertere Untersuchung der transienten Flammenreaktionen, der Partikelbildung und des -wachstums mit den verwendeten Diagnoseverfahren.

Am Anfang der Arbeiten brennt die Flamme von unten nach oben. Da sich ausgeprägte zirkulierende Ringströme in der Brennkammer mit Partikelablagerungen auf der Brennermatrix einstellen, bilden sich vermehrt Aggregate durch den Wiedereintritt zirkulierender (Primär-)Partikel in die Flammenzone. Es können ausgeprägt bimodale Größenverteilungen bestehend aus einerseits Primärpartikeln und andererseits aus kleineren Aggregaten mit dem PMS und über TEM-Aufnahmen gemessen werden [111, 112]. Durch die Partikelablagerungen auf der Brennermatrix verunreinigt der Brennerkopf zudem sehr stark. Daher wird bei den weiteren Untersuchungen die Flamme von oben nach unten brennend untersucht, um zumindest parallel zur Schwerkraft auch im Fall der sehr kleinen Partikel die rasche Absaugung zu unterstützen und die Partikelbeladung in eventuell zirkulierenden Ringströmen zu verringern.

^{3.1} *engl.:* Carbon to Oxygen

Generell weisen vorgemischte rotationssymmetrische Flammen im Wesentlichen nur axiale Gradienten auf. Radiale Gradienten sind durch Diffusionseffekte vornehmlich auf den Flammenrand beschränkt, was eindimensionale Untersuchungen der Partikelradien, -konzentrationen und -anzahldichten als Funktion des Abstandes zur Brennermatrix Hüb erlaubt. Zur Untersuchung der Prozesse sind an der Unterdruckbrennkammer vier optische Zugänge mit Quarzglasfenstern (Innen- \varnothing 50 mm) in 90°-Anordnung vorhanden. Über einen ISO-K250-Flansch kann die Molekularstrahleinheit des PMS auf der Brennkammer gegenüberliegend zur Brennermatrix angeflanscht werden. Für höhen aufgelöste optische Untersuchungen und Molekularstrahlprobenahmen ist die Brennermatrix über einen Spindeltrieb mit einer Genauigkeit von ca. 0,5 mm höhenverstellbar, gegebenenfalls kann über Distanzringe die Molekularstrahleinheit auf größere Abstände zur Brennermatrix gebracht werden.

Makroskopische Mengen an Produktpulvern werden über Filtertöpfe im Abgasstrom zwischen der Brennkammer und der Drehschieberpumpe (Leybold Trivac D65B) gewonnen. Als Filter kommen Gore-Tex[®]-Filtermembranen auf einem PTFE-Filz zum Einsatz, die als Oberflächenfilter fast alle Partikel zurückhalten. Hinter dem Partikelfilter sind keine Partikelablagerungen erkennbar, die TEM-Aufnahmen aus den Filterproben zeigen zudem Fraktionen von Partikeln kleiner 5 nm^{3.2}.

3.1 Gas- und Eduktdosierung

Zur Herstellung der nanoskaligen Halbleiteroxidpartikel wird eine Versuchsanlage gemäß dem Anlagenschema in Bild 3.1 aufgebaut. Die Anlage wird für möglichst flexible und stationäre Synthesebedingungen konzipiert. Die Eduktströme sind im Rahmen der Flammenbedingungen unabhängig voneinander einstellbar, was zum Beispiel über getrennte Übersättiger- und Kondensatoreinheiten für die Fe(CO)₅- und Ti(OⁱC₃H₇)₄-Eduktströme realisiert wird. Durch Temperaturmessungen in der Flamme mittels eines Thermoelements im Randbereich der Flamme und die partikeldiagnostischen Messverfahren wird die Stationarität der Flammensynthesen überwacht.

Alle Gase, das sind Wasserstoff (Reinheit 5.0), Sauerstoff (Reinheit 3.5), Ethin (Reinheit 2.6) und Argon (Reinheit 3.6), werden über kalibrierte thermische Massendurchflussregler (Brooks Typen 5850S, 5850E und 5850TR) dem Reaktor zugeführt.

Die bei Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, -druck) flüssigen Ausgangsverbindungen Eisenpentacarbonyl Fe(CO)₅ und Titan-tetraisopropoxid Ti(OⁱC₃H₇)₄ werden als Dampf in einem Teilstrom des Inertgases Ar bei vorgegebenem Tankdruck und vorgegebener Tanktemperatur dem Wasserstoffstrom zugegeben. Durch die Verdünnung mit dem Wasserstoff direkt hinter den Unterdruck-Vordruckreglern (Goreg SPBR) wird der Partialdruck der kondensierbaren Anteile abgesenkt und die Kondensations-

^{3.2} Die Herstellerangabe garantiert eine gute Filterwirkung ab einer Partikelgröße von 5 nm aufwärts.

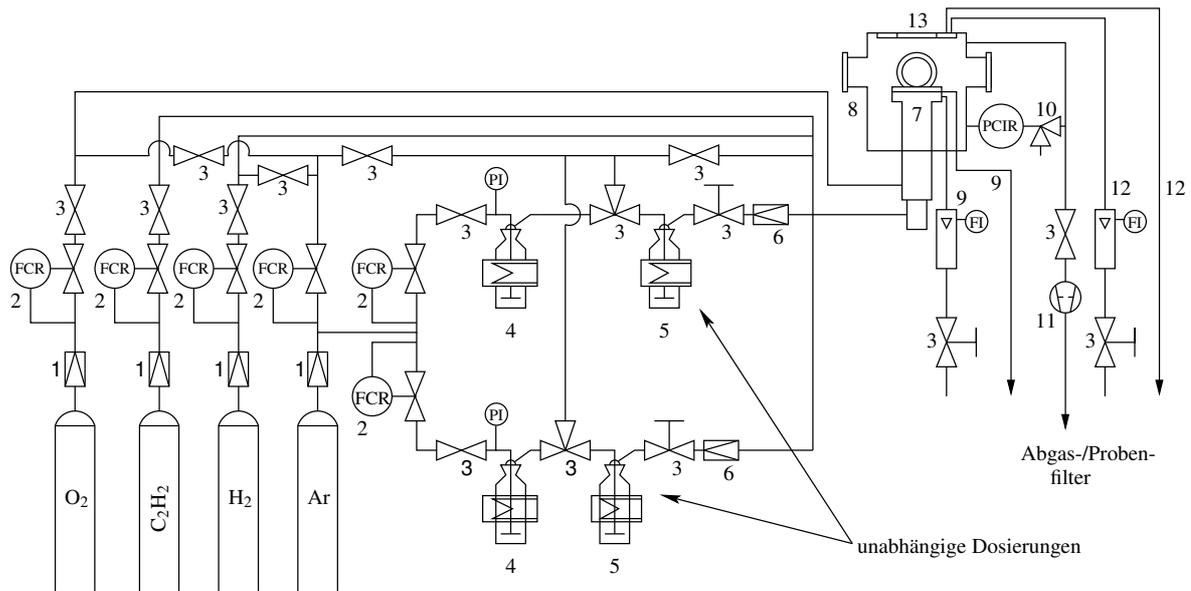


Bild 3.1: Anlagenschema mit Eduktzuführung, 1) Druckminderventil, 2) Massenflussregler, 3) Ventile, 4) Übersättiger, 5) Kondensatoren, 6) Unterdruck-Vordruckregler, 7) höhenverstellbarer Brenner, 8) Brennkammer, 9) Brennermatrixkühlung, 10) Regelventile, 11) Drehschieberpumpe, 12) Kühlung für Brennkammerdeckel und 13) Brennkammerdeckel mit Adapter für diverse Messaufsätze

gefahr im Leitungssystem vermindert. Im Fall von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ erfolgt zudem eine Beheizung des Zuleitungssystems durch geregelte Widerstandsheizungen und des Brennerkopfes über eine Kombination aus Widerstandsheizung und eines vorgeheizten Kühlwasserkreislaufs, der auf die Tanktemperatur von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ eingestellt wird. Die Ar-Teilströme durchlaufen die Tanks mit Eisenpentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei Raumtemperatur ($\approx 296 \text{ K}$) und etwas erhöhtem Druck (ca. 1070 hPa) im Tankinnern und die Tanks mit Titanteraisopropoxid $\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ bei 333 - 343 K und einem Tankdruck von 150 - 300 hPa. Ein rechnerbasiertes Datenerfassungssystem erfasst u.a. die Drücke in den Tanks, den Leitungen und regelt deren Temperaturen mittels Thermoelemente und Widerstandsheizungen (s. S. 175).

3.2 Brenner und Brennkammer

Das Bild 3.2 zeigt schematisch den Brennerkopf, der bereits bei früheren Untersuchungen (z. B. [92, 110]) in leicht veränderter Form verwendet wurde. Die wassergekühlte Brennermatrix aus Messing besitzt 800 Bohrungen ($\varnothing = 1 \text{ mm}$), die in einem Kreis mit 80 mm Durchmesser angeordnet sind. Unterhalb der Brennermatrix befinden sich die getrennten Eduktzuführungen, die eine vorzeitige Reaktion der Edukte im Leitungssystem vermeiden sollen. Dazu ist in einem äußeren Zylinder ein weiterer Zylinder

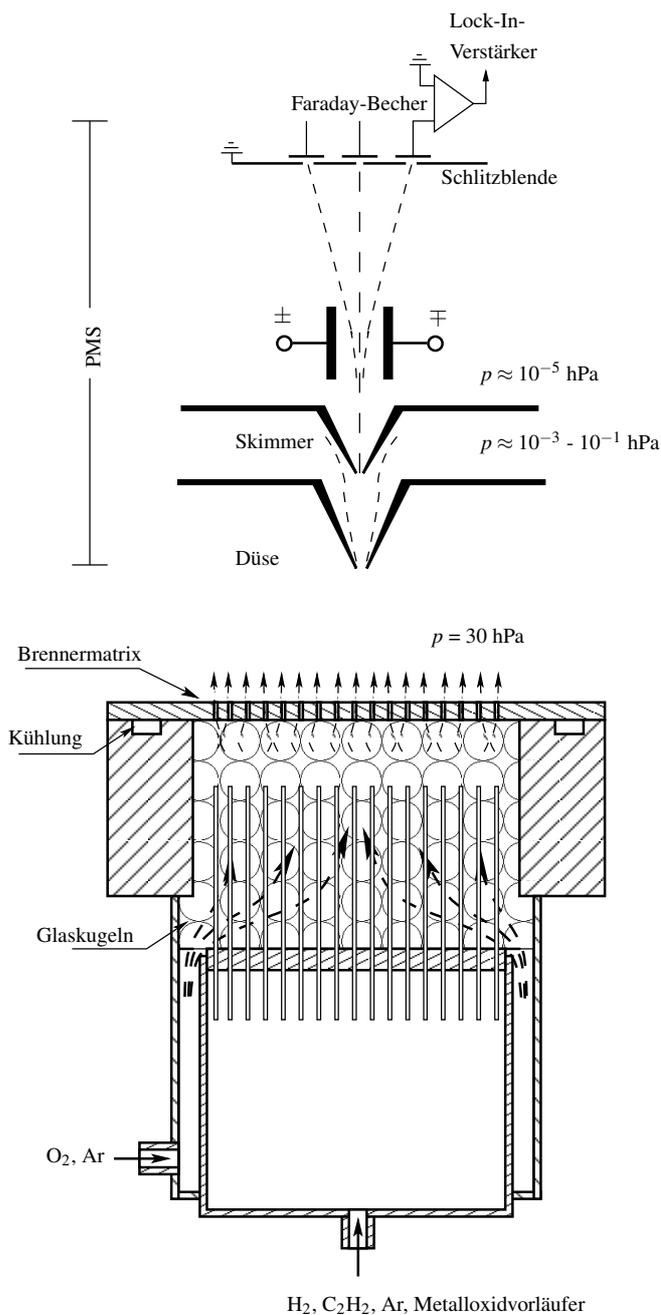


Bild 3.2: Brennerkopf mit PMS-Adaption

mit 90 Röhrchen (Innen- $\varnothing = 0,6$ mm) untergebracht, aus denen der Wasserstoff, Ethin und die Vorläuferverbindungen für die Halbleiteroxide mit Ar strömen können. In Vorexperimenten wird für eine gute Vermischung der Abstand der Röhrchenoberkante zur Brennermatrixunterseite zu 25 mm gewählt. Eine Glaskugelschüttung dient zur Reduzierung des Mischungsvolumens und zur Verminderung des Gefahrenpotentials im Fall eines Flammenrückschlags.

Direkt oberhalb der Brennermatrix ist bei niedrigen Kaltgasströmungsgeschwindigkeiten oder bei hohen Eisenpentacarbonylkonzentrationen die Kanalströmung deutlich erkennbar, in Höhe der Hauptreak-

tionszone bei den in der Arbeit vorgestellten Flammen ist eine weitgehende Homogenisierung der Flammenfront zu beobachten.

Mittels eines kalibrierten piezo-resistiven Druckaufnehmers wird der Brennkammerdruck überwacht und aufgezeichnet. Der Brennkammerdruck wird über ein Nadelventil zur Drehschieberpumpe eingestellt und ebenfalls über das Datenerfassungssystem protokolliert. Ein radial verschiebbares Thermoelement wird als Flammenwächter installiert, um die im Unterdruck unsichtbare H_2/O_2 -Flamme und die Flammenrandzone mittels der Temperaturmessung bezüglich der Temperaturkonstanz überwachen zu können. Bei Messungen ohne das PMS wird ein wassergekühlter Brennkammerdeckel statt des PMS angeflanscht.

Die Fensterflansche werden mit Inertgas (Ar) kontinuierlich gespült, um Pulverablagerungen auf den Quarzglasfenstern zu reduzieren. Die Ablagerungen führen bei den laserdiagnostischen Untersuchungen zum Einbrennen der absorbierenden Metalloxide in die Quarzglasmatrix und damit zur Beschädigung der Fenster. Aus diesem Grund werden die Fenster vor allem nach der Zündung des Gasgemischs und regelmäßig während der laserdiagnostischen Untersuchungen inspiziert, um etwaige Ablagerungen bzw. Beschädigungen frühzeitig feststellen und den Pulslaser abschalten zu können. Damit kann einer weitergehenden Zerstörung der Fenster und der Implosionsgefahr entgegengewirkt werden. Der Volumenstrom des Spülgases wird so gewählt, dass die Flamme durch die Spülgaszugabe nicht erkennbar beeinflusst wird.

3.3 Aufbau der optischen Partikeldiagnostik

Im Rahmen dieser Arbeit werden mittels eines optischen Multikanalanalysators (OMA), sehr schneller Photoelektronenvervielfacherröhren (Abk.: PMT^{3.3}) und mehrerer Photodiodenmodulen die Chemolumineszenz, die Wärmestrahlung und die laserinduzierten Prozesse untersucht. Den Messaufbau zeigt das Bild 3.3. Der OMA besteht aus einem Czerny-Turner-Spektrographen (Acton Research Corporation, Modell SpectraPro[®] 300i, $f = 300$ mm, 150er^{3.4} und 1200er Gitter mit einer Blaze-Wellenlänge von jeweils 300 nm) und einer angekoppelten intensivierten CCD-Kamera (ICCD) (PI-MAX: 512 RB von Princeton Instruments Inc.) mit einer minimalen Belichtungszeit von 1,5 ns und einem Abbildungsmaßstab von 135 Pixel/cm. Als Eingangsoptik für den OMA dient ein UV-Objektiv mit einer Brennweite von 100 mm bei einer numerischen Apertur (Blende) von $f:2$ (B. Halle Nachfl., Typ: OUC 2.50). Ein Nd-YAG-Pulslaser (Spectra-Physics, Quanta-Ray Pro-250) regt die laserinduzierten Prozesse mit bis zu 800 mJ/Puls bei $\lambda = 532$ nm oder 120 mJ/Puls bei $\lambda = 266$ nm an, die Fundamentale wird

^{3.3} engl.: Photomultiplier Tube

^{3.4} Abk.: 150 Linien pro mm

mit einem Galilei-Teleskop führt im Fall der metalloxidischen Nanopartikeln zu einem relativ schlechten S/R-Verhältnis bei den Messsignalen und werden in dieser Arbeit nicht weiter eingesetzt. Dieses Galilei-Teleskop besteht analog zum RAYLIX-Aufbau [19] aus einer zylindrischen Plankonkavlinse ($f = -50$ mm) und einer Bikonvexlinse ($f = 1000$ mm). Der Laserstrahl mit der Wellenlänge $\lambda = 266$ nm wird über eine optische Verzögerungsstrecke mit einer Länge von ca. 7 m entsprechend einer zeitlichen Verzögerung von 23 ns geführt und ggf. in den Strahlengang mit der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm eingekoppelt. Die Verzögerungsstrecke ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht in Bild 3.3 eingezeichnet.

Für die zeitaufgelösten LII-Messungen werden zwei PMT (Typ: Hamamatsu R1463) wie im Bild 3.4 in 90°-Anordnung bei gleichen optischen Weglängen zueinander eingesetzt. Über einen Strahlteiler DP wird auf einen PMT der Wellenlängenbereich größer 500 nm reflektiert, während kürzere Wellenlängen transmittiert werden und auf den zweiten PMT fallen. Beiden PMT sind Interferenzfilter mit zentralen Wellenlängen von 450 nm bzw. 650 nm und einer Halbwertsbreite von jeweils $\Delta\lambda = 50$ nm vorgeschaltet. Die PMT-Signale werden von einem digitalen 2-Kanal-Speicheroszilloskop

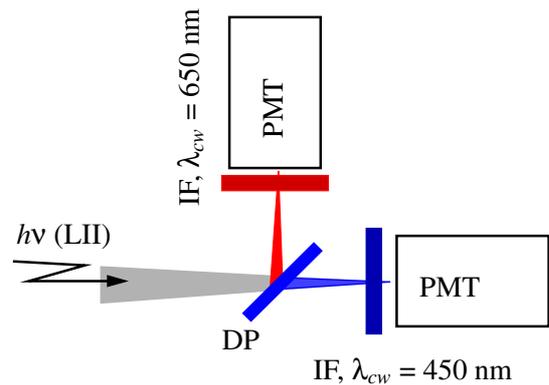


Bild 3.4: Anordnung der PMT mit der dichroitischen Platte (DP).

(Lecroy LT372) mit einer Bandbreite von 500 MHz und einer Abtastrate^{3.6} von 4 GS/s aufgezeichnet. Ein weiteres digitales 2-Kanal-Speicheroszilloskop (Lecroy 9350A) erfasst mit einer Bandbreite von 500 MHz und einer Abtastrate von 500 MS/s im 2-Kanalbetrieb die Photodiodensignale zweier sehr schneller Photodiodenmodule (Thorlabs DET210M, 1 ns Anstiegs-/Fallzeit bei 20 V Sperrspannung), die mit dem Puls laser zu Extinktions- und Leistungsmessungen bei den Wellenlängen 532 nm und 266 nm genutzt werden. Die schnellen Photodiodenmodule sind in dem Bild 3.3 am Strahlengang des Puls lasers vor und nach der Brennkammer angeordnet. Sie detektieren abhängig von der Wellenlänge und der Laserintensität entweder die Streuung an Luft bzw. die Streulichtintensität an einer mit Wasser gefüllten Fluoreszenzküvette aus Quarzglas direkt vor der Photodiode. Die Intensitätsmessung über das Streulichtsignal weist gegenüber Messungen an Fluoreszenzfarbstofflösungen eine höhere Linearität auf. Hier sind nur Sättigungseffekte der Photodioden, aber nicht die des Streumediums zu berücksichtigen, während bei Fluoreszenzanregungen abhängig von der Laserwellenlänge und dem Fluoreszenzfarbstoff möglichst kleine Intensitäten zu wählen sind, um eine lineare Beziehung zwischen der Anregungsleistung und der über Fluoreszenz emittierten Leistung sicherzustellen. Eine direkte Messung der Laserleistung über

^{3.6} Angabe in Gigasamples pro Sekunde \equiv GS/s

einen ausgekoppelten Teilstrahl würde bei den hohen Spitzenleistungen des Puls lasers zur Degradation der Photodioden führen, daher wird im Rahmen dieser Arbeit die Streuung an Luft oder Wasser gewählt. Für genauere Extinktionsmessungen bei einer Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ ist ein Aufbau nach Bild 3.5 realisiert worden. Zum Einsatz kommt ein relativ stabil emittierender modulierter cw-Laser (Fa. HB-Laserkomponenten) mit zwei Photodiodenmodulen (Eigenbau, s. S. 177, bzw. Thorlabs PDA520-EC). Die Modulation des Lasers erfolgt über das Prozesssteuersystem und die Photodiodensignale werden

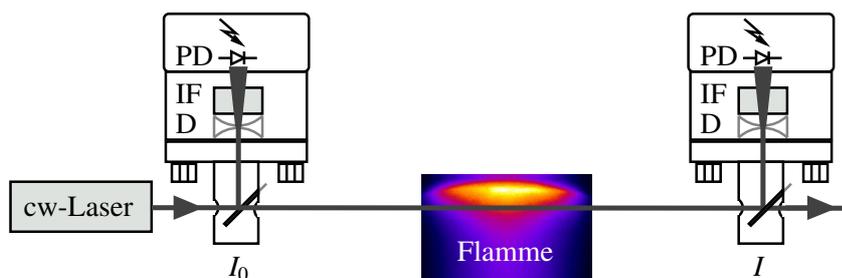


Bild 3.5: Extinktionsmessung mit zwei Photodioden und 5 mW cw-Laser. PD: Photodiode, IF: Interferenzfilter, D: Diffusor, Streuscheibe, Glasplatten werden als Strahlteiler eingesetzt.

passend zur Modulation mit bis zu 50 kHz alternierend erfasst, gemittelt und aufgezeichnet. Damit können Transmissionsunterschiede im Mittel auf bis zu $< 0,2 \%$ genau gemessen werden.

Eine kalibrierte W-Bandlampe (Osram Wi16G, Kalibration durch die Fa. Osram im Jahr 2006) als Sekundärstrahlungsnormal wird an die Position des Laserlichtbandes über dem Brenner zur Kalibration der Messapparatur für die pyrometrischen Messungen (OMA, PMT) und zur Berücksichtigung von Empfindlichkeitsunterschieden im OMA eingesetzt. Die Wellenlängenkalibrierung erfolgt mit einer Hg-Niederdruckdampfampe (UV, VIS) und referenzierten Ne-Linien (VIS) der Raumbeleuchtung.

3.4 Partikelmassenspektrometrie

Zur direkten Messung von Größenverteilungen geladener Partikeln kommt ein spezielles PMS zum Einsatz. Ein erster Prototyp wird von A. Hospital und P. Roth [26] Anfang der 1990er Jahre entwickelt und eingesetzt. Zahlreiche Untersuchungen in der Arbeitsgruppe von P. Roth an der Universität Duisburg verwenden in der Folgezeit das PMS zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen in Gasphasensynthesen (Flammen, Heißwandreaktoren und Plasmen) [23, 24, 109, 113–123]. Das in dieser Arbeit verwendete PMS basiert auf einem weiteren Prototyp, der am Institut für Technische Chemie des FZK in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von P. Roth entwickelt worden ist. Die Entwicklungsarbeiten am FZK zielen auf ein marktreifes PMS ab, d. h. es soll ein kompaktes und transportables Messsystem

zur einfachen, zuverlässigen *online*-Messung von Größenverteilungen geladener Partikeln im Größenbereich von ca. 0,5 bis 30 nm^{3.7} aus Gasphasensynthesen bei reduziertem Druck (10 - 100 hPa) entwickelt werden [108, 124].

Im Zuge meiner Arbeiten erfährt der Prototyp des FZK einige Veränderungen:

Am FZK wird die *x-y*-Verstellung des Skimmers durch drei gleichzeitig auf die runde Skimmerhalterung wirkende Linearantriebe realisiert und ist mechanisch überdefiniert, d. h. ein genauer und synchroner Abgleich aller drei Linearantriebe ist i. d. R. nicht möglich und das System neigt beim Justieren entweder zu Spiel oder zu Spannungen in der Verstellung. Daher erfolgt direkt nach der Lieferung die Korrektur der *x-y*-Verstellung der Skimmerdüse mit dem Ersatz eines Linearantriebs durch ein Federelement. Der freigewordene Linearantrieb kommt in der TEM-Probenahme im Molekularstrahl zum Einsatz und erlaubt dort die zeitlich kontrollierbare Abscheidung von Nanopartikeln auf definierten Bereichen der TEM-Netzchen. Die relativ ungenaue und unkomfortable Einstellung der Ablenkspannung U_K mittels einer programmierbaren SPS (10-Bit DAC^{3.8}-Ausgang) wird durch eine direkte Ansteuerung der Hochspannungsnetzteile (Heinzinger NCE ± 300 V, 100 mA bzw. NCE ± 3 kV, 10 mA) über einen hochpräzisen Analogausgang (16-Bit DAC-Ausgang mit genauer Referenzspannung) einer Messwerterfassungskarte (National Instruments PCI 6034E) im Prozesssteuerungsrechner ersetzt. Ein vereinfachtes Anschlusschema ist im Anhang auf der Seite 173 abgebildet. Die PC-basierten Mess- und Steuerprogramme sind ebenfalls im Anhang auf der Seite 175 in einem Diagramm aufgeführt. Diese PC-basierte Ansteuerung bietet zudem den Vorteil, dass nicht nur beliebige Scan-Modi über die selbstentwickelte Messsoftware geschrieben in C- und Tcl/Tk [125] leicht realisierbar sind, sondern auch parallel die zugehörigen Messwerte der Faraday-Becher-Elektrometer des PMS erfasst werden können. Über die Software erfolgt neben der Messwerterfassung auch die Steuerung des Lock-In-Verstärkers (Stanford Research Systems, Model DSP SR830 Lock-In Amplifier), wie z. B. eine schnelle automatische Messbereichsanpassung, und ebenfalls über eine weitere RS232-Schnittstelle die Frequenzsteuerung der Modulationseinheit für die ± 3 kV-Ablenknetzteile des PMS.

Eine wesentliche Veränderung erfährt das PMS mit dem Einbau einer Elektronenkanone (Kimball-Physics EFG-7) in der ersten Umbauphase, da die Konzentrationen geladener Partikeln in vielen Fällen keine auswertbaren Messungen von Größenverteilungen mit dem PMS gestatten. Dazu werden die Expansionskammer und Analysenkammer unter weitgehender Beibehaltung der Ablenkeinheiten und der äußeren Abmessungen neugestaltet, um das PMS ohne Veränderungen an den Lasertischen und optischen Aufbauten im Versuch weiter betreiben zu können. Der Skimmer-Düsen-Abstand wird wegen des effektiven Saugquerschnitts und für Tests von 40 mm auf 59 mm vergrößert. Bei diesem Umbau ging

^{3.7} Erfordert kombinierten Einsatz von zwei Netzteilen (± 300 V/ ± 3 kV) zur Erzielung der Messbereichsdynamik.

^{3.8} Digital-Analog-Wandler, (*engl.*): digital analog converter

es vor allem um eine Verbesserung der Raumnutzung für die Analysenkammer, um den auffächerbaren Elektronenstrahl der EFG-7 zwischen Skimmer und den Ablenkeinheiten unterzubringen. Zur elektrostatischen Abschirmung und zur Untersuchung der Ladungsströme innerhalb der Analysenkammer werden eine aktive Abschirmung mit mehreren V2A-Netzen in Richtung der Faraday-Becher-Elektrometer und ein Detektionsblech (Target, Bild 2.10) in Verlängerung der Elektronenkanone eingebaut. Über einen Elektrometerverstärker (s. S. 177) können die Ladungsströme an der Abschirmung bzw. am Detektionsblech gemessen werden. Die Skimmerhalterung wird durch einen x - y -verstellbaren Skimmerflansch ersetzt, der über eine Flächendichtung durch die Linearantriebe verschoben werden kann. Diese Justierung erfolgt direkt und sehr gut einstellbar mit den Linearantrieben. Ein langer Hebelarm wie mit der ursprünglichen Skimmer-Faltenbalghalterung des FZK und der damit verbundene erhöhte Justageaufwand können so vermieden werden. Die Skimmerreinigung vereinfacht sich ebenfalls mit der neuen Skimmerhalterung, da der Skimmer nun problemlos nach der Demontage der Quarzglasdüse zugänglich ist und demontiert werden kann. Nach der Reinigung im Ultraschallbad können sowohl der Skimmer als auch die Quarzglasdüse wieder sehr passgenau eingesetzt werden und der Justieraufwand fällt wesentlich geringer gegenüber dem ursprünglichen Konzept aus.

In einer zweiten Umbauphase wird der Ansaugquerschnitt für die Expansionskammer durch 3 KF25^{3,9}-Pumpenanschlüsse statt eines KF25-Anschlusses erhöht und der Skimmer-Düsen-Abstand wieder auf 40 mm reduziert. Dafür wird ein neuer ISO-K250-Flansch gefertigt, der besser auf die Brennkammer abgestimmt ist. Die Quarzglasdüsenaufnahme des neuen Flansches wird zusätzlich konisch zur Skimmerdüse gestaltet und am Skimmerflansch werden Aussparungen zwischen den Befestigungsschrauben eingefräst, um auch hier eine Maximierung des Ansaugquerschnitts zu erzielen, da der Skimmer mit seiner Halterung weit in die Düse ragt. Um die Effektivität der Elektronenkanone zu steigern, werden in der zweiten Umbauphase weitere Ablenkplatten zur Fokussierung (Fokussierung in Bild 2.10) eingebaut, die den kegelförmig auffächernden Elektronenstrahl stärker entlang der Molekularstrahlachse fokussieren sollen, um die Stoßwahrscheinlichkeit zwischen Partikeln und Elektronen zu erhöhen.

3.4.1 Der Aufbau des PMS

Der schematische Aufbau des PMS wird bereits in dem Bild 2.10 auf Seite 42 gezeigt. Die Partikel werden über die Quarzdüse (QGT - Quarzglasstechnik GmbH, Bad Harzburg), siehe Bild 3.2 auf Seite 54, in die erste Stufe der Molekularstrahleinheit angesaugt. Die Quarzdüse wird mit Platin (Heraeus) beschichtet, um einen guten Ladungsabfluss zu gewährleisten und damit eine Aufladung in den Flammgasen zu vermeiden. Der Durchmesser der Düsenöffnung beträgt bei den von unten nach oben brennenden Flam-

^{3,9} KF25: Kleinflansch mit 25 mm I-Ø

men 1,0 mm, bei den von oben nach unten brennenden Flammen wird zur weiteren Druckreduktion im PMS eine Düsenöffnung von 0,7 mm gewählt. Der Skimmer schält aus diesem Freistrahls einen zentralen Bereich heraus und dieser Kernbereich des Molekularstrahls tritt in die Analysenkammer ein. Der Skimmer weist einen Öffnungsdurchmesser von 0,7 mm mit scharfer Kante auf und der leicht konkave Kegel besteht aus einer Nickelfolie, die mit Rhodium beschichtet ist (Beam Dynamics, Inc., *beam skimmer*, Modell 2). In der Analysenkammer passiert der Molekularstrahl als nächstes den Bereich für die physikalische Aufladung mittels Elektronenstoß, danach tritt er durch die zentrale Öffnung des elektrostatischen Filters aus 4 V2A-Abschirmnetzen, um in die Ablenkeinheit der Modulation zu gelangen. Die Kondensatorplatten der Modulation sind zu den eigentlichen Ablenkplatten um 90° gedreht angeordnet und prägen durch ein Rechteck-Wechselspannungssignal den geladenen Partikeln eine periodische Auslenkung aus ihrer Flugbahn auf, die zur phasenempfindlichen Detektion durch den Lock-In-Verstärker genutzt wird. Die Ablenkung zur Messung der Partikelmassenspektren erfolgt durch die darauffolgenden Kondensatorplatten, an denen symmetrisch Spannungen von ± 300 V bzw. in der späteren Untersuchungsphase ± 2500 V^{3.10} angelegt werden können [124]. Als Detektoren fungieren wie in Bild 2.10 gezeigt drei Faraday-Becher, die hinter einer Blende (Öffnung jeweils 10×15 mm²) in mittleren Abständen von 5,5 cm angeordnet sind.

Direkt an den Faraday-Bechern ist ein Transimpedanzverstärker der Firma Femto, Modell Femto LCA-1K-5G, mit einem Verstärkungsfaktor von $5 \cdot 10^9$ V/A als Vorverstärker für den Lock-In-Verstärker angeschlossen. Der Femto-Verstärker zeichnet sich durch einen flachen Frequenzgang aus, der sich in einer Phasenverschiebung von ca. $0,08$ °/Hz im Bereich von 0 bis 1 kHz auswirkt. Das Ausgangssignal des Femto-Verstärkers wird über den Lock-In-Verstärker phasenempfindlich mit einer Zeitkonstante von 1 s, 24 db Rauschunterdrückung und 50 Hz-Filter detektiert. Die Referenzphase gibt die Modulationseinheit vor. Über die serielle Schnittstelle werden der X-, Y-, R-Messwert, die Referenzfrequenz und die Phasenverschiebung durch die computergesteuerte Messwerverfassung aufgezeichnet und eine automatische Messbereichsanpassung des Lock-In-Verstärkers vorgenommen.

Die Modulationseinheit für die HV-Netzteile (± 3 kV) wird ebenfalls über eine serielle Schnittstelle des Messwerverfassungssystems gesteuert. Um geeignete Messfrequenzen zu finden, wird damit ein Frequenzspektrum am Messaufbau unter typischen Messbedingungen (elektrische und magnetische Störfelder) aufgenommen. Das Bild 3.6 zeigt das Frequenzspektrum an der laufenden Anlage ohne Flamme. Die erkennbaren Peaks stammen im Wesentlichen von den Vakuumpumpen. Als besonders geeignete Messfrequenzen erweisen sich folgende Frequenzen: 20, 84, 173, 375, 536, 647, 805 und 967 Hz. Bei ihnen liegt das Hintergrundsignal typisch unter 2 fA am Faraday-Becher und die relative Schwankung

^{3.10} Zum Schutz der Modulationseinheit werden nicht die ± 3 kV der Netzteile voll ausgenutzt.

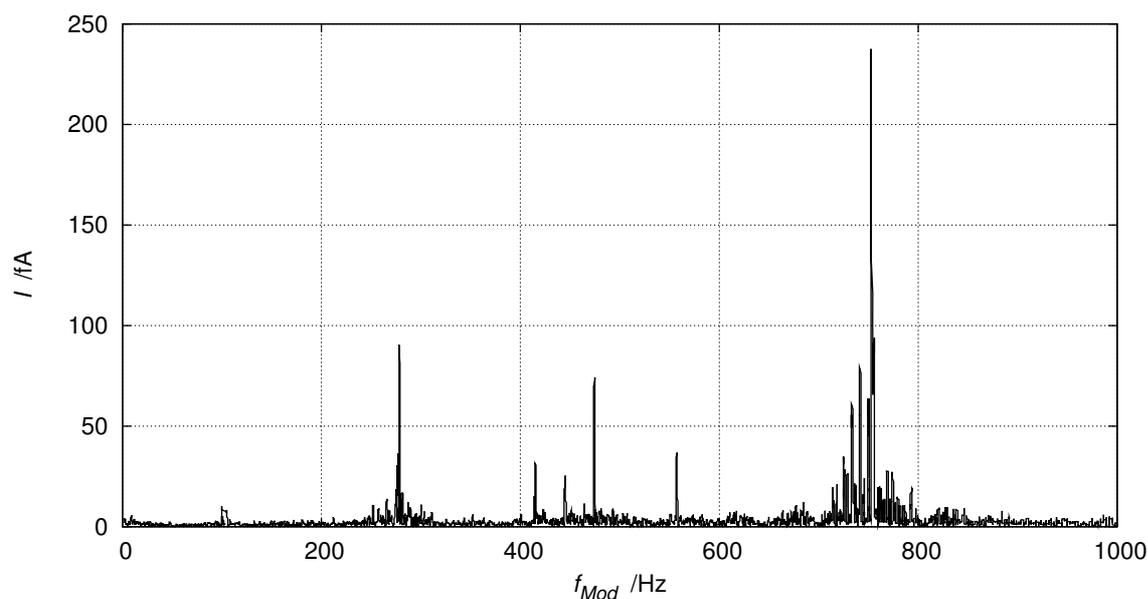


Bild 3.6: Modulationsfrequenzspektrum von 2 bis 1 kHz ohne Flamme und Partikel zur Bestimmung geeigneter, d. h. störungsarmer, Messfrequenzen

fällt ebenfalls sehr klein aus (typ. $< 0,6$ fA). Damit können Größenverteilungen bei Ladungsströmen ab wenigen fA (typ. ab 8 - 10 fA) gemessen werden.

3.5 Versuchsprogramm

Um die Aufgabenstellung aus Kapitel 1 zu bearbeiten, werden mehrere Flammensynthesen von Metalloxiden als Testfälle für die Partikeldiagnostiken ausgewählt. Die Flammensynthesen unterscheiden sich bezüglich der Flammenstöchiometrien und Kaltgasströmungsgeschwindigkeiten. Die PMS-Evaluierung beginnt mit Testmessungen an Ruß am FZK. Um speziell die Partikelbildungs- und -wachstumskinetiken in den Flammen bestimmen zu können, wird bei den Messungen die Höhe über dem Brenner (HüB) variiert. Die optischen Methoden gehen von einer umfangreichen spektral aufgelösten Charakterisierung des Flammeneigenleuchtens aus, um Chemolumineszenz- und Wärmestrahlungsbeiträge in den partikelbeladenen Flammen auch im Hinblick auf die LII-Messungen zu identifizieren. Um die Partikeldiagnostiken genauer untersuchen zu können, werden zahlreiche Parametervariationen durchgeführt. Das sind u. a. bei den laserdiagnostischen Methoden die Laserintensität und die Anregungswellenlängen. Bei dem Partikelmassenspektrometer werden detaillierter die Partikelaufladungsmöglichkeiten untersucht. Im Vorfeld werden die Scan-Geschwindigkeit, der Scan-Modus (gleichmäßige Rampe, stufenförmige Rampe) und

die Einstellungen am Lock-In-Verstärker optimiert. Als Referenz und für weitere Analysen werden einige TEM-Messungen angefertigt.

Zu einigen Pulverproben werden abhängig von der verfügbaren Probenmenge weitere *ex situ*-Charakterisierungen vorgenommen, z. B. bezüglich des Magnetismus, der spezifischen Oberfläche A_{BET} , der UV/VIS/IR-Transmission, um eine möglichst umfassende Kenntnis zu den Proben zu haben.

Exemplarisch werden numerische Simulationen der Flammen und im Fall von Ruß der Partikelbildung und des -wachstums durchgeführt, um experimentelle Ergebnisse mit den simulierten Daten vergleichen zu können.

4 Ergebnisse

Dieses Kapitel gliedert sich in die Auflistung der Synthesen, einiger *ex situ*-Ergebnisse, der optischen Messergebnisse, der PMS-Messergebnisse und schließt mit einer kinetischen Betrachtung der Partikelbildung und des Partikelwachstums. Die Ergebnisse der Simulationen sind den jeweiligen Experimenten angefügt worden.

Soweit nicht anders vermerkt sind alle ppm-Angaben für Gasbeimengungen auf das Volumen bezogen, z. B. 100 ppm $\text{Fe}(\text{CO})_5 \equiv 100 \text{ ppm}_V \text{Fe}(\text{CO})_5$. Diese Konzentrationen werden näherungsweise mit dem idealen Gasgesetz für vollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen der Flüssig- und der Gasphase berechnet.

4.1 Untersuchte Flammen

Die Voruntersuchungen an Ruß erfolgen mit einem McKenna-Unterdruckbrenner, die weiteren Untersuchungen finden unter Verwendung eines Loch-Matrix-Unterdruckbrenners statt (s. S. 51). Eine Übersicht über einige Synthesen mit dem Loch-Matrix-Unterdruckbrenner gibt die folgende Tabelle 4.1 mit den Synthesebezeichnungen in der ersten Spalte. Der relative Durchfluss $\dot{V}_{\text{Ar,rel.}}$ an Argon durch die Tankeinheiten wird so gewählt, dass die $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Konzentration in ppm_V im Kaltgas rechnerisch ungefähr der

Tabelle 4.1: Übersicht über einige Synthesen dieser Arbeit.

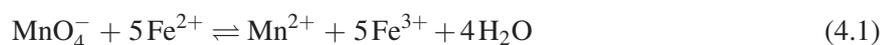
Synthese	p_{BK} /hPa	v /m/s	$\frac{\dot{V}(\text{Ar})}{\dot{V}(\text{H}_2)+\dot{V}(\text{O}_2)}$	$\frac{\dot{V}(\text{H}_2)}{\dot{V}(\text{O}_2)}$	Tankeinheit/Metalloxydendukt		
					\bar{p} /hPa	T /K	$\dot{V}_{\text{Ar,rel.}}$ /%
H2O2_2500A	30	0,40	1,00	1,69	-	-	-
					$\text{Fe}(\text{CO})_5$		
Fe2O3_340A	30	0,28	0,41	1,32	1060	296	4,9
Fe2O3_100C	30	0,40	0,75	1,70	1060	296	1,0
Fe2O3_200A	30	0,40	0,75	1,70	1060	296	2,0
Fe2O3_300A	30	0,40	0,75	1,70	1060	296	3,0
Fe2O3_2500A	30	0,40	1,00	1,69	1070	296	25,0
					$\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4$		
TiO2_800A	30	0,40	0,75	1,70	220	333	8,0
TiO2_2500B	30	0,40	1,00	1,69	295	333	25,0

Zahl im Suffix nach Fe₂O₃_ entspricht. In Tabelle 4.1 sind das 340, 100, 200, 300 und 2500 ppm_V bei den Eisenoxidsynthesen ohne Berücksichtigung von Tankdruckvariationen. Die Großbuchstaben A, B oder C kennzeichnen eine Synthese bezüglich des Drucks, der Kaltgasströmungsgeschwindigkeit, dem Inertgasanteil und der Luftzahl λ . Für die TiO₂-Synthesen wird das Bezeichnungsmuster übernommen, die Kaltgaskonzentrationen an Ti(OⁱC₃H₇)₄ sind mangels Dampfdruckdaten aber unbekannt. Die Zahl im Suffix stellt bei den Titandioxidsynthesen nur den relativen Wert des Ar-Durchflusses angelehnt an die Eisenoxidsynthesen dar, ohne aber die erhöhten Tanktemperaturen bzw. den erniedrigten Tankdruck zu berücksichtigen.

Bei der Synthese Fe₂O₃_340A brennt die Flamme von unten nach oben, bei den anderen aufgeführten Synthesen strömen die Gasgemische von oben nach unten. Bei den PMS-Untersuchungen werden bei einigen Messungen kleine Anteile des Wasserstoffstroms durch Ethin ersetzt, um eine weitere chemische Aufladung der Partikel zu erreichen. Soweit nicht anders vermerkt erfolgt die Ethinzugabe unter Beibehaltung der Luftzahl. Über Gore-Tex[®]-Filter wird das Abgas vor der Ölschieberpumpe gereinigt und es werden makroskopische Proben für weitere *ex situ*-Untersuchungen gewonnen. Aufgrund thermophoretischer Ablagerungen in der Brennkammer und in den Vakuumbauteilen, v. a. in den Wellschläuchen, liegen die vom Filter gewinnbaren Eisenoxidmengen im Bereich von ca. 1 % bei der Synthese Fe₂O₃_100C und ca. 25 % bei der Synthese Fe₂O₃_2500A bezogen auf die Gesamtmenge an hergestelltem Eisenoxid. Je höher die Vorläuferkonzentration in der Flamme ist, umso höher fällt bei den Untersuchungen auch die relative Probemenge aus. Da einige *ex situ*-Untersuchungen größere Probemengen (≥ 100 mg) benötigen, werden BET-Messungen, die nasschemische Analyse und XRD-Messungen nur an ausgewählten Proben vorgenommen. Um das wesentlich schwerer flüchtige Titantetraisopropoxid in höheren Konzentrationen dem Ar-Teilstrom zudosieren zu können, wird die Verdampfer-Kondensator-Einheit auf 333 K bis 353 K erwärmt und der Druck in den Tanks über die Unterdruck-Vordruckregler auf 150 - 300 hPa (absolut) reduziert.

4.1.1 Nasschemische Analyse von Fe_xO_y

Die Eisenoxidprobe Fe₂O₃_2500A wird nasschemisch bezüglich des Fe(II)-Gehalts untersucht. Das Eisenoxid wird sauer mit KHSO₄ aufgeschlossen und der Fe(II)-Gehalt in schwefelsaurer Lösung permanganometrisch bestimmt [126].



Zur eindeutigen Erkennung des Endpunkts der Titration wird Fe³⁺ mit wenig Orthophosphorsäure als farbloser Komplex [Fe(PO₂)₂]³⁻ maskiert. Zur Überprüfung wird in einer Gesamteisenbestimmung Fe(III)

mit dem Jones-Reduktor Zinkamalgam reduziert und die Lösung wird ebenfalls schwefelsauer mit KMnO_4 -Lösung titriert.

Aufgrund der Probemenge wird eine nasschemische Analyse nur bei der Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{2500\text{A}}$ durchgeführt. Es wird ein Fe^{2+} -Anteil von 4,2 % bestimmt, der Fe^{3+} -Gehalt liegt bei 95,8 %. Unter Annahme einer $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Mischung besitzt das Fe(III) -Oxid einen Anteil von 87,9 %, der Anteil des Magnetits beträgt entsprechend 12,1 %.

4.1.2 BET-Oberflächenmessungen

Für zwei Proben wird die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode bestimmt. Im Fall der Probe $\text{Fe}_2\text{O}_3_{340\text{A}}$ liegt die spezifische Oberfläche bei $A_{\text{BET}} = 171 \text{ m}^2/\text{g}$, der mittlere Partikeldurchmesser aus PMS-Messungen beträgt ca. 5,5 nm für negativ geladene Partikel bzw. 6,2 nm für positiv geladene Partikel [111, 112].

In einer Mehrpunkt-BET-Messung ergibt sich für eine Probe der Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{2500\text{A}}$ eine spezifische Oberfläche $A_{\text{BET}} = 106 \text{ m}^2/\text{g}$, das Pulver zeigt keine Porosität. Beide gemessenen spezifischen Oberflächen stimmen gut mit Überschlagsrechnungen auf Grundlage der Partikeldurchmesser aus den Partikelgrößenbestimmungen (PMS, TEM und Laserdiagnostik) überein.

4.1.3 UV/VIS-Spektren und IR-Transmissionsmessungen

Die Proben werden als wässrige kolloidale Lösung UV/VIS-spektrometrisch untersucht. Die Transmission nimmt bei den meisten Eisenoxidproben ab dem Bereich von 420 nm bis 450 nm zu, aber selbst bei 800 nm wird eine schwache Absorption beobachtet. Das Bild 4.1a zeigt die VIS-Spektren der Proben $\text{Fe}_2\text{O}_3_{100\text{C}}$, Kurve A, und der Probe $\text{Fe}_2\text{O}_3_{2500\text{A}}$, Kurven B. Die kolloidalen Lösungen der vorwiegend aus Hämatit bestehenden Probe $\text{Fe}_2\text{O}_3_{100\text{C}}$ weist über mehrere Tage eine ausgeprägte Stabilität gegenüber Agglomeration und Sedimentation auf. Die Partikel der Probe $\text{Fe}_2\text{O}_3_{2500\text{A}}$ tendieren dagegen relativ schnell zur Agglomeration und Sedimentation, was durch den Anstieg der Transmission bei den vier Messungen im 10-Minutentakt in Bild 4.1a dargestellt wird. Im Fall der TiO_2 -Pulver sind schon farblich und in den UV/VIS-Spektren deutliche Verunreinigungen durch vorhergehende Eisenoxidsynthesen erkennbar. Es lassen sich zudem einige Proben kaum kolloidal lösen. Daher werden die TiO_2 -Spektren (UV/VIS und IR) nicht im Detail ausgewertet. Trotz dieser Einschränkungen werden für die Proben $\text{TiO}_2_{800\text{A}}$ und $\text{TiO}_2_{2500\text{B}}$ ähnlich zu den Dünnschichtuntersuchungen von Kim [127] eine Absorptionskante um 300 nm beobachtet.

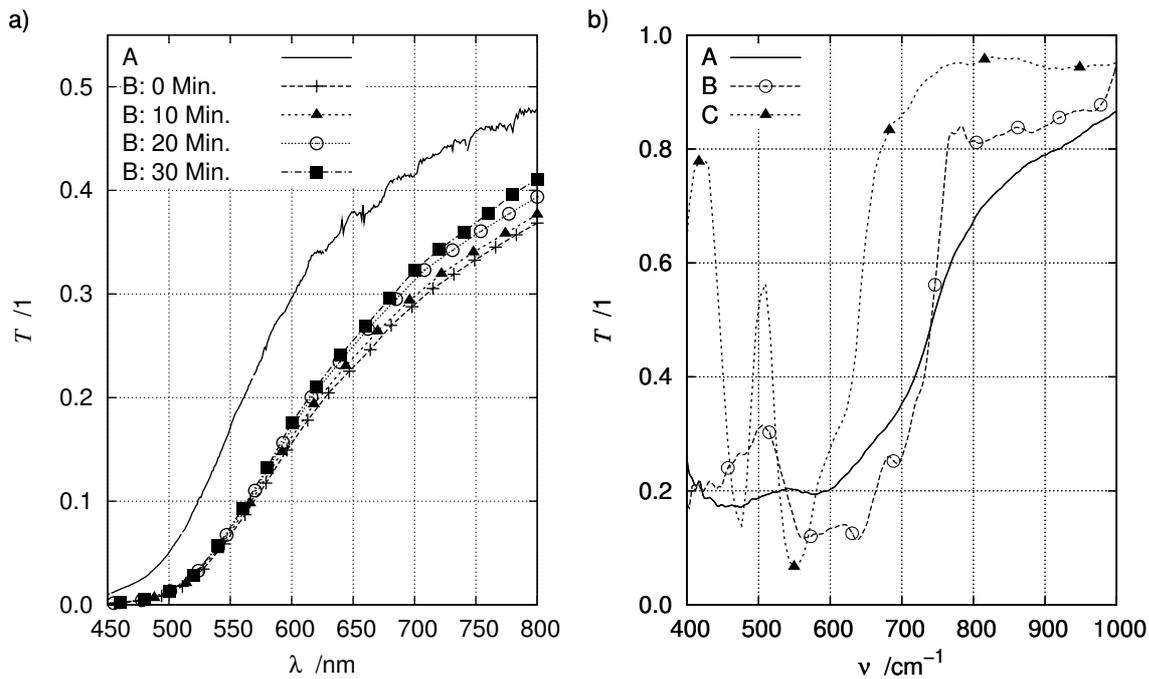


Bild 4.1: a) VIS-Spektren und b) IR-*Fingerprint*-Spektren: A: Fe₂O₃_100C, B: Fe₂O₃_2500A, 0 - 30 Minuten: Messungen zur kolloidalen Stabilität; C: Hämatit-Referenzspektrum (NIST).

Im Bild 4.1b wird der *Fingerprint*-Bereich der IR-Transmissionsspektren der Probe Fe₂O₃_100C, Kurve A, und der Probe Fe₂O₃_2500A, Kurve B, neben einem Hämatit-Referenzspektrum, Coblenz Society [128], Kurve C, gezeigt. Im Vergleich mit diversen Literaturspektren [31] kann für die Probe der Synthese Fe₂O₃_2500A, Kurve B, die *Fingerprint*-Struktur von Maghemit identifiziert werden. Die Probe Fe₂O₃_100C weist im IR-Spektrum Ähnlichkeiten mit denen von Hämatit und Lepidocrocit γ -FeO(OH) auf, es gelingt aber keine eindeutige Zuordnung anhand des IR-Spektrums [31]. Es muss beachtet werden, dass die Lage der IR-Absorptionsbanden mitunter stark von der Partikelform und -größe abhängt, was wiederum durch die Synthese beeinflusst wird.

4.2 TEM-Charakterisierungen, Kristallinität

Ein Teil der metalloxidischen Proben wird transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen unterworfen. Die TEM-Aufnahmen geben als bildgebendes Verfahren Informationen über die Partikelgrößenverteilungen, Aggregat-, Agglomeratbildung und die Form der Partikel. Anhand von Beugungsreflexen werden zudem einzelne Partikel auf Kristallinität untersucht. Die Partikelproben werden vorher entweder im Molekularstrahl zeitlich kontrolliert auf den TEM-Netzchen abgeschieden oder makroskopische Pulverproben werden als kolloidale Lösung auf den TEM-Netzchen aufgebracht und unter Va-

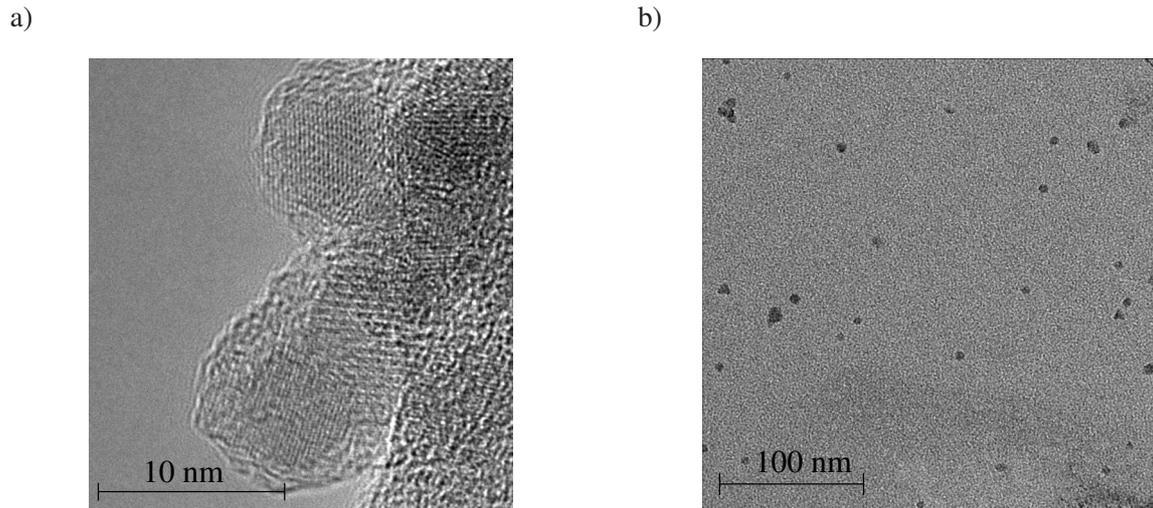


Bild 4.2: TEM-Aufnahmen: a) Primärpartikel mit $d_p \approx 10$ nm und b) Primärpartikel und kleine Agglomerate; Synthese Fe₂O₃_340A, Flamme von unten nach oben brennend.

kuum eingetrocknet. Die Auswertung der TEM-Aufnahmen erfolgt soweit anwendbar automatisiert mit dem *Particle Analyzer Plugin* des Bildverarbeitungsprogramms *ImageJ* bzw. manuell mit *ImageJ* [129]. Aufgrund zu weniger Partikeln bzw. zu starker Überlappung von Partikeln auf den TEM-Netzchen können für einige Proben keine repräsentativen Partikelgrößenverteilungen bestimmt werden. Detailliertere hochaufgelöste TEM- (HR-TEM-) Messungen zeigen zum Teil Gitterebenen und die Kristallinität einzelner Proben, siehe Bild 4.2a. Unter dem Elektronenstrahl bildet sich eine amorphe Kohlenstoffschicht auf den Partikeln aus, wie sie sich im Bild 4.2a am Partikelrand andeutet und deren Wachstum während der TEM-Untersuchungen beobachtet werden kann. Der Kohlenstoff stammt aus dem Trägerfilm der TEM-Netzchen, daher werden einige Proben in einem Sauerstoffplasma behandelt, um den Kohlenstoff zu oxidieren.

Die TEM-Messungen werden punktuell zur Bestimmung von Größenverteilungen herangezogen. Zwei Aufnahmen von im Molekularstrahl beschichteten TEM-Netzchen für die Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen sind im Bild 4.3 dargestellt. Um eine statistisch hinreichende Partikelanzahl auswerten zu können, werden jeweils mehrere TEM-Aufnahmen aus verschiedenen Bereichen des TEM-Netzchens verwendet. Bei einigen Aufnahmen sind zu wenige Partikel statistisch auswertbar, was an der zu geringen Partikelzahl in der Aufnahme, zu niedrigem Kontrast zum Hintergrund bzw. zu starker Überlappung mit anderen Partikeln liegen kann. In diesen Fällen wird keine Verteilungsbreite σ sondern stattdessen ein Partikeldurchmesserintervall bestimmt. Die TEM-Größenverteilungsmessungen sind in der Tabelle 4.2 mit den Anmerkungen zur Kristallinität aufgeführt. Mit steigendem HüB-Wert wird bei allen Synthesen eine Zunahme der mittleren Partikelgröße beobachtet. Eine Ausnahme liegt bei der Synthese Fe₂O₃_2500A vor, da ist der Trend nicht einheitlich ausgeprägt. Der mittlere Partikeldurchmesser weist

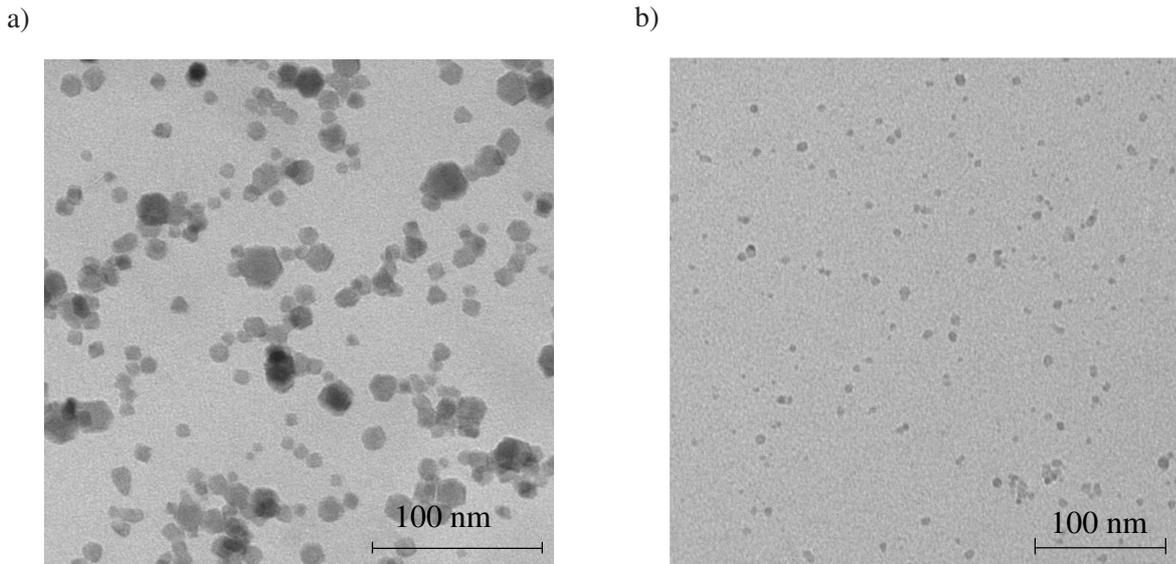


Bild 4.3: TEM-Aufnahmen: a) Synthese Fe₂O₃_2500A, HüB = 88 mm, und b) Synthese TiO₂_800A, HüB = 108 mm, Flammen jeweils von oben nach unten brennend.

Tabelle 4.2: Partikelgrößenverteilungen aus TEM-Messungen

Synthese	HüB /mm	\bar{d}_P /nm	σ^a	Kristallinität
Fe ₂ O ₃ _100C	106	3 - 8		kristallin
	Filter ^b	3 - 9		
Fe ₂ O ₃ _300A	106	3 - 8		
Fe ₂ O ₃ _2500A	88	12,6	0,50	kristallin
	100	11,4	0,69	
	129	12,4	0,73	
TiO ₂ _800A	98	3,3	0,15	Tendenz: kleine Partikel (< 4,5 nm) amorph, größere Partikel eher kristallin
	103	5,9	0,40	
	108	6,2	0,49	

^a Standardabweichung gemäß der lognormalen Größenverteilung 2.40 war bei einigen TEM-Untersuchungen σ nicht bestimmbar.

^b In Diethylenglykol dispergierte Partikel vom Gore-Tex[®]-Filter.

einen uneinheitlichen Verlauf mit der HüB-Variation auf, konsistent mit der Erwartung vergrößert sich aber die Verteilungsbreite mit zunehmendem HüB-Wert. Die Schwierigkeit bei dieser Synthese liegt vor allem in dem schnellen Verstopfen der Molekularstrahleinheit durch die Partikelablagerung. Die Messung bei HüB = 129 mm wird bei mehreren Ansätzen durchgeführt und die Ergebnisse stimmen bei den Vergleichsmessungen gut überein. Die Messungen bei den beiden niedrigeren HüB-Werten erfolgen nur bei einem Ansatz und im Anschluss an die Messung bei HüB = 129 mm, besonders bei HüB = 88 mm ist ein deutlicher Druckabfall in der Molekularstrahlapparatur aufgrund der Düsenverstopfung bereits erkennbar. Die Verstopfungsproblematik der Molekularstrahl-optik verhindert eine auswertbare Beschichtung der TEM-Netzchen für die Synthese TiO₂_2500B, eine Abscheidung aus einer makroskopischen Filterprobe scheitert wie bei den IR-Analysen an den Eisenoxidkontaminationen aus vorhergehenden Synthesen.

Es werden zur Bestimmung der Kristallinität XRD-Spektren von Pulverproben angefertigt, diese weisen großteils röntgenamorphe XRD-Spektren auf. Das XRD-Spektrum einer Probe der Synthese Fe₂O₃_2500A in Bild 4.4 zeigt mit geringem S/R-Verhältnis die Beugungsreflexe von Maghemit bzw. Magnetit, das Spektrum lässt aber keine weitere Unterscheidung und genauere Zuordnung zu. Aufgrund der ähnlichen Spinellstrukturen und XRD-Spektren von Magnetit und Maghemit können beide Modifikationen selbst bei hoher Röntgenkristallinität anhand von XRD-Spektren kaum unterschieden werden.

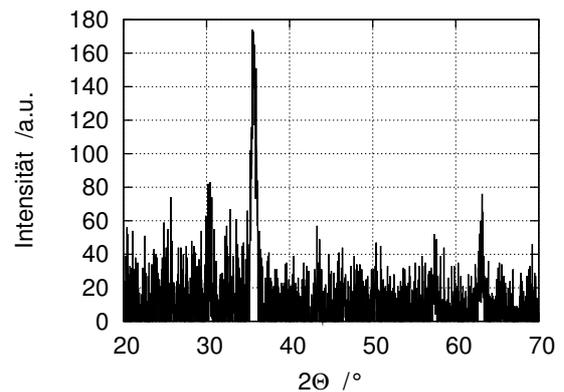


Bild 4.4: XRD-Spektrum einer Probe der Synthese Fe₂O₃_2500A.

Die TEM-Untersuchungen werden nur bei wenigen HüB-Werten durchgeführt, da der TEM-Netzchenhalter nur drei Netzchen aufnehmen kann. Wegen der wenigen TEM-Messungen werden keine Partikelbildungs- und Wachstumskinetiken auf Basis von TEM-Messungen bestimmt. Die Partikelgrößenbestimmungen aus der Tabelle 4.2 werden vor allem als Referenzmessungen zu den übrigen *in situ*- und *online*-Partikeldiagnostiken durchgeführt und dienen zur Kalibration der zeitaufgelösten LII-Messungen.

4.3 Magnetische Eigenschaften

Zur magnetischen Charakterisierung werden im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Powell mehrere Eisenoxidproben in einem SQUID- (Superconducting Quantum Interference Device-) Magnetometer untersucht. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung werden ZFC/FC-Kurven zwi-

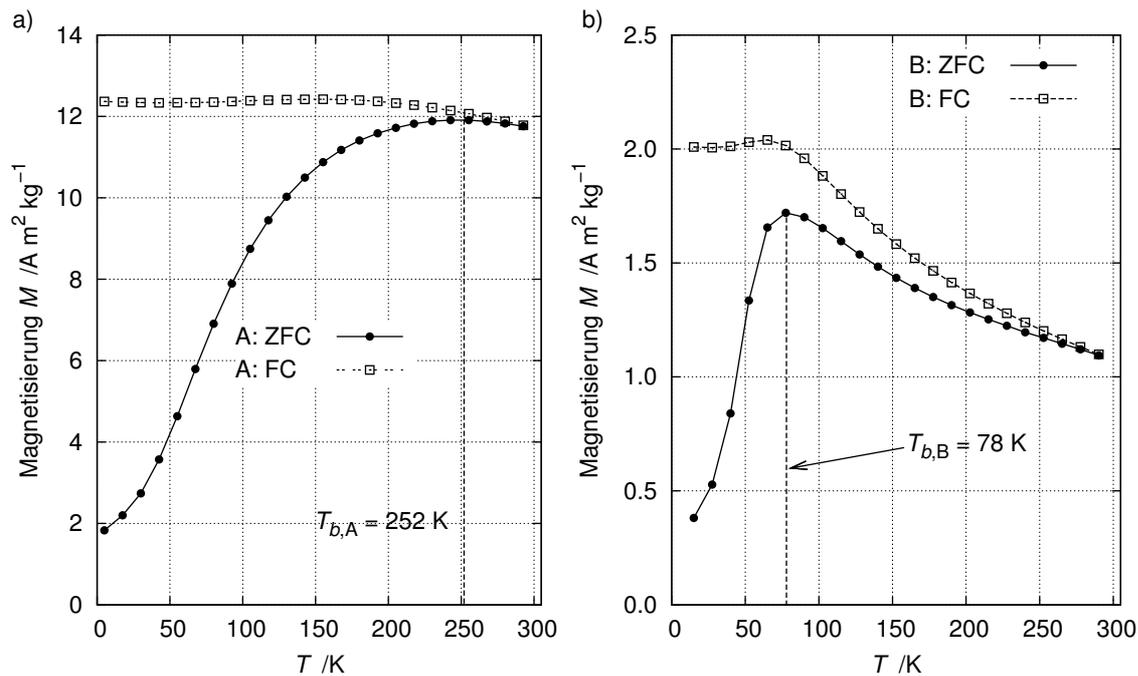


Bild 4.5: ZFC/FC-Kurven mit *Blocking*-Temperaturen für a) Eisenoxidpartikel aus der Charge Fe₂O₃_2500A (Probe A) und b) Eisenoxidpartikel aus der Charge Fe₂O₃_100C (Probe B), magnetische Feldstärke $H = 7957,75 \text{ A m}^{-1}$.

schen 5 K und 300 K in einem magnetischen Feld von $H = 7957,75 \text{ A m}^{-1}$ aufgenommen. Die Ergebnisse sind in dem Bild 4.5 mit den ermittelten *Blocking*-Temperaturen für zwei Proben dargestellt. Die Probe A besteht aus Partikeln der Charge Fe₂O₃_2500A mit einem mittleren Durchmesser $d_p \approx 12 \text{ nm}$ und einer Standardverteilungsbreite $\sigma \approx 0,7$, die lognormalen Größenverteilungsparameter stammen aus TEM-Messungen. Die Probe B umfasst Partikel der Charge Fe₂O₃_100C mit einem mittleren Durchmesser $d_p \approx 10,1 \text{ nm}$ ^{4.1} und einer Standardverteilungsbreite $\sigma = 0,42$ für eine partikelmassenspektrometrisch gemessene lognormale Größenverteilung. In Probe A fällt die Magnetisierung wesentlich größer aus als bei der Probe B. Bei den ZFC/FC-Messungen wird für die Probe A eine relativ hohe *Blocking*-Temperatur von 252 K gemessen, was eine starke Kopplung der magnetischen Momente in dieser Probe bedeutet. Eine wesentlich niedrigere *Blocking*-Temperatur von 78 K wird für die Probe B bestimmt. Damit muss die Wechselwirkung zwischen den einzelnen magnetischen Momenten kleiner ausgefallen sein als bei der Probe A. Aufgrund der ähnlichen Partikelgröße zwischen den Proben A und B ist hier ein Partikelgrößeneffekt eher vernachlässigbar.

Das Bild 4.6 zeigt die Hysteresekurven für beide Proben A und B im Temperaturbereich von 5 K bis 300 K. In Übereinstimmung mit den ZFC/FC-Messungen fallen die gemessenen Magnetisierungen

^{4.1} Größere Messunsicherheit wegen der Messung bei $H_{\text{üb}} = 128 \text{ mm}$, s. Kap. 4.9.6

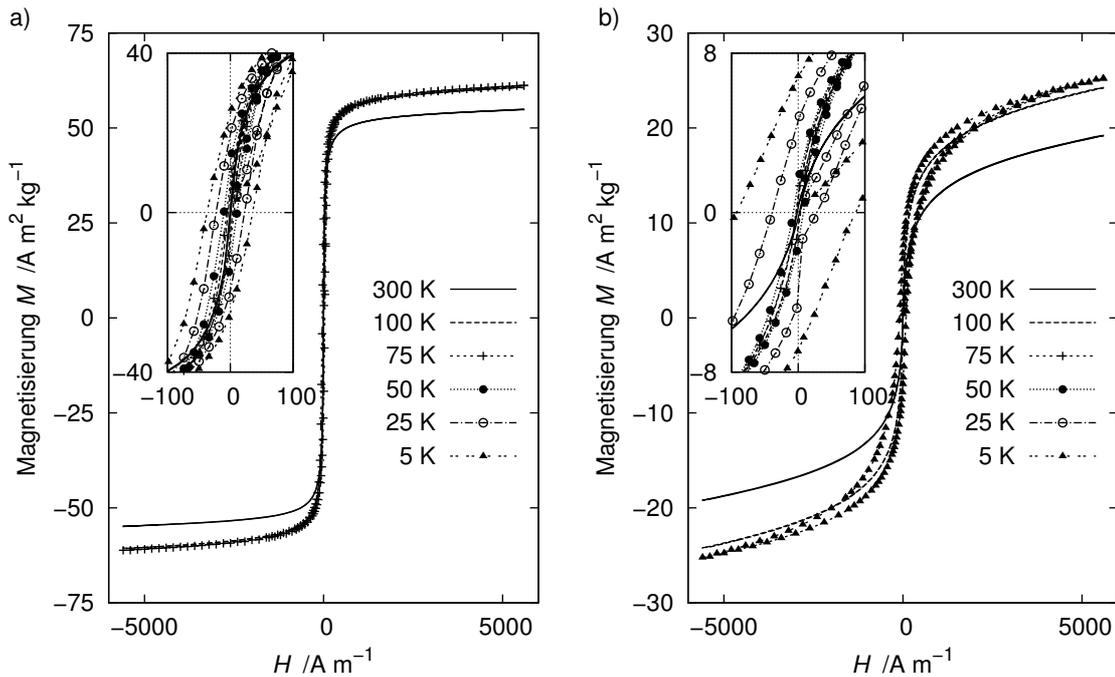


Bild 4.6: Hysteresekurven für $T = 5, 100, 300$ K, eingesetzte Diagramme zeigen zentrale Ausschnitte für $T = 5, 25, 50, 75, 100$ und 300 K: a) Synthese Fe₂O₃_2500A (Probe A) und b) Synthese Fe₂O₃_100C (Probe B), maximale magnetische Feldstärke $H_{max} = 5596,5 \text{ kA m}^{-1}$.

Tabelle 4.3: Sättigungsmagnetisierung und Koerzitivitätsfeldstärken der Eisenoxidproben bei 300 K und 5 K, graphisch bestimmtes $M_{S,g}$, $M_{S,F}$ aus Fit der Langevin-Funktion 2.4, H_c zum Bild 4.6.

Probe	$T = 300$ K			$T = 5$ K		
	$M_{S,g}$ in $\frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$	$M_{S,F}$ in $\frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$	H_c in $\frac{\text{A}}{\text{m}}$	$M_{S,g}$ in $\frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$	$M_{S,F}$ in $\frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$	H_c in $\frac{\text{A}}{\text{m}}$
A	55,0	52,4	716	61,2	59,5	37004
B	19,2	17,2	1512	25,2	23,8	92389
α -Fe ₂ O ₃ *	typ. 0,3					
γ -Fe ₂ O ₃ *	60 - 80					
Fe ₃ O ₄ *	92 - 100					

* Vergleichswerte ausgedehnter Festkörperproben aus der Literatur [31]

gen M für die Probe A wesentlich größer als bei der Probe B. Unabhängig von der Temperatur erreicht die Magnetisierung M für beide Proben nicht die Sättigung bei dem maximalen Feld von $H_{max} = \pm 5596,5 \text{ kA m}^{-1}$. Die in Tabelle 4.3 angegebenen Sättigungsmagnetisierungen sind daher die

graphisch ermittelten maximalen Magnetisierungen $M_{S,g}$ bzw. die Sättigungsmagnetisierungen $M_{S,F}$ aus der Anpassung an die Langevin-Funktion 2.4 für die paramagnetische Magnetisierung.

Die Tabelle 4.3 führt die Sättigungsmagnetisierung M_s und die Koerzitivitätsfeldstärken H_c für die technisch relevantere Temperatur $T = 300$ K und für die Temperatur von flüssigem Helium $T = 5$ K auf, bei der die thermische Bewegung im Kristallgitter weitgehend eingefroren ist. Die vollständigen Hysteresekurven sind zur besseren Übersicht nur für die Temperaturen 5 K, 100 K und 300 K in Bild 4.6 eingezeichnet. Zur Veranschaulichung der Temperaturabhängigkeit der Remanenzmagnetisierung M_r und der Koerzitivitätsfeldstärke H_c sind Ausschnitte aller gemessenen Hysteresekurven als Diagramme in das Bild 4.6 eingesetzt worden. Deutlich erkennbar ist der Temperatureffekt mit dem Ansteigen der Remanenzmagnetisierung M_r und der Koerzitivitätsfeldstärke H_c bei abnehmender Temperatur, der in Bild 4.7 dargestellt ist. Die Probe A besitzt ungefähr die gleichen magnetischen Eigenschaften und eine

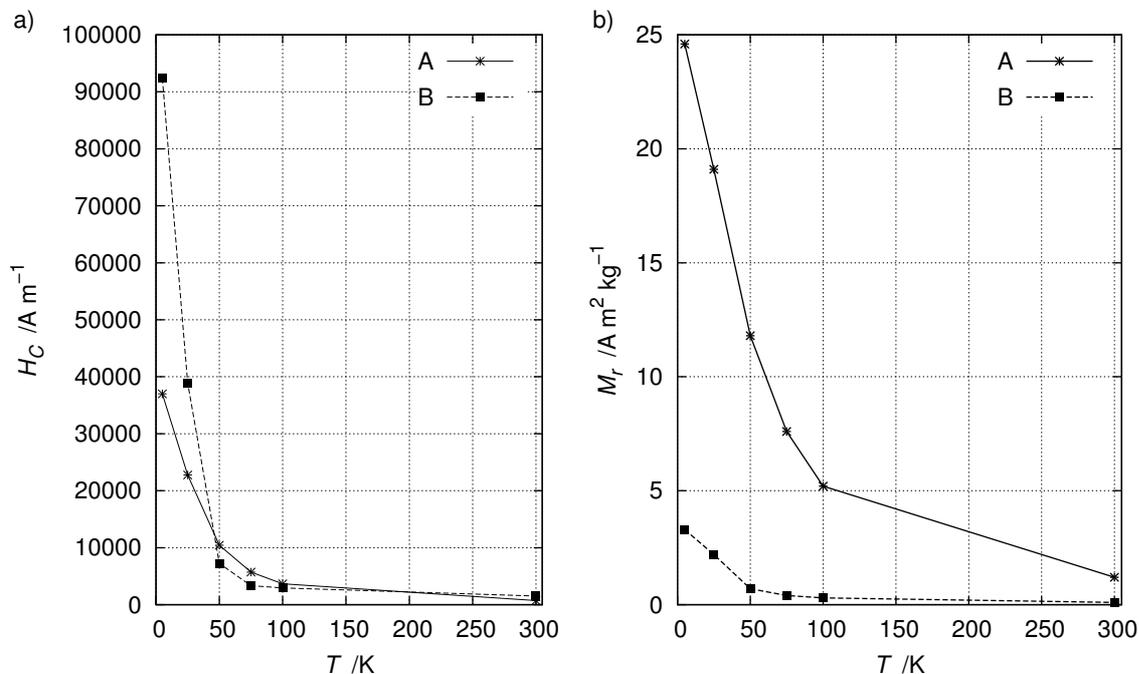


Bild 4.7: a) Koerzitivitätsfeldstärken H_c und b) Remanenzmagnetisierungen M_r als Funktion der Temperatur.

vergleichbare spezifische Oberfläche wie die von Han et al. [130] nasschemisch hergestellten Proben F-D und F-E (Bezeichnungen aus [130]), die die Autoren als ferrimagnetische Ein-Domänen-Partikel eingeordnet haben. Aufgrund der *Blocking*-Temperatur und der kleinen Partikelgröße wäre Probe A als superparamagnetisches Material einzuordnen, die Koerzitivitätsfeldstärke H_c bei $T = 300$ K (siehe Tabelle 4.3) und das Verhältnis $M_r/M_s \approx 0,02$ zeigen aber etwas Remanenz an. Die Probe B weist bei vergleichbarer Partikelgröße eine wesentlich niedrigere *Blocking*-Temperatur, eine niedrigere Sätti-

gungsmagnetisierung aber auch ein kleineres Verhältnis $M_r/M_S \approx 0,005$ auf. Sie wäre analog zur stärker ferrimagnetischen Probe A als schwach ferri- und superparamagnetisches Material, ein sogenanntes *SP-SD*^{4.2}-Material [43], einzuordnen. Mit der Gleichung 2.6 kann bei $T = 300$ K eine obere (kubische) Partikelgröße von 17,6 nm für Probe A und analog von 19,5 nm für Probe B angegeben werden, d. h. beide Proben liegen von der (sphärischen) Partikelgröße deutlich unter den kritischen Partikelgrößen und sind daher nach der Néelschen Klassifikation als superparamagnetisch (SP) einzustufen.

^{4.2} *engl.: Superparamagnetic-Single Domain*

4.4 Dynamische Lichtstreuung in kolloidaler Lösung

Es werden für mehrere Synthesen kleine Pulverproben in verschiedenen Lösungsmitteln unter Ultraschall dispergiert. Als Lösungsmittel werden Wasser, Ethanol, Diethylenglykol und Ölsäure eingesetzt. Für die Proben Fe₂O₃_100C und Fe₂O₃_2500A können in Diethylenglykol und Ölsäure mittlere hydrodynamische Partikeldurchmesser von minimal ca. 30 - 40 nm bzw. von über 150 nm bestimmt werden. Während der DLS-Messungen zeigen die Partikel in den kolloidalen Suspensionen eine Tendenz zu agglomerieren. Der mittlere minimale Partikeldurchmesser bezeichnet hier das erreichbare Minimum von mehreren Messungen nach mehrfacher Redispergierung am Ultraschallstab. Im Vergleich fallen die hydrodynamischen Partikelgrößen wesentlich größer als die Primärpartikelgrößenbestimmungen mit den anderen Partikeldiagnostiken aus. Besonders bei der Synthese Fe₂O₃_2500A mit den ferrimagnetischen Partikeln dürften in der kolloidalen Lösung vermehrt größere Partikelagglomerate vorliegen. Die DLS gibt trotz dieser Abweichungen zu den anderen Partikeldiagnostiken in dieser Untersuchung wichtige Informationen zum Verhalten nanoskaliger Pulver in kolloidaler Lösung, z. B. für Lackdispersionen und medizinische Anwendungen, und zeichnet sich durch eine relativ einfache Handhabung aus.

4.5 Pyrometrie und Chemolumineszenzspektren

4.5.1 Pyrometrische Temperaturmessungen

Zur systematischen Untersuchung der Flammenlumineszenz kommt der in Kapitel 3.3 beschriebene optische Multikanalanalysator zum Einsatz, der das Signal auf dem zweidimensionalen CCD-Chip in einer Dimension spektral und in der zweiten Dimension räumlich auflöst. Die pyrometrischen Temperaturbestimmungen erfolgen nach Zwei-Farben-Ansätzen (Gl. 2.55) bzw. nach einem regressiven Mehr-Wellenlängen-Ansatz (Gl. 2.60). Die spektral aufgelösten Messungen werden im Bereich von 200 nm bis 900 nm durchgeführt. Damit können kontinuierliche Lumineszenzbeiträge der Wärmestrahlung und diskontinuierliche Chemolumineszenzbeiträge unterschieden werden. Aufgrund der hohen Temperaturgradienten in den ersten 40 mm der Unterdruckvormischflammen können zudem wellenlängen- und temperaturabhängige Effekte gleichzeitig untersucht werden. Entweder durch die Wahl unterschiedlicher Wellenlängenpaare bei der Zwei-Farben-Pyrometrie oder durch die Analyse der Regressionsgüte im Mehr-Wellenlängen-Ansatz können insbesondere Unsicherheiten in der Materialdatenbasis (speziell des komplexen Brechungsindex) als Funktion der Wellenlänge λ bzw. der Temperatur T herausgestellt werden. Diese Messungen ergeben Flammentemperaturen im Bereich von ca. 800 K bis 2250 K.

Bei den zeitaufgelösten LII-Messungen treten aufgrund der Laseranregung Partikeltemperaturen um mindestens einige hundert Kelvin höher auf. Die ausgeprägten Temperatur- und Wellenlängenabhängigkei-

ten der Brechungsindizes im Fall der Metalloxide werden in bisherigen Untersuchungen (z. B. [91]) nicht explizit berücksichtigt. Die Ergebnisse aus diesem Abschnitt sollen vor allem auch zum besseren Verständnis der LII-Messungen in Kapitel 4.6 beitragen.

4.5.1.1 Eisenoxidsynthesen

Das Bild 4.8 zeigt die Flammenlumineszenz der Synthese Fe₂O₃_2500A als dreidimensionalen Graph mit der Falschfarbenprojektion auf die Basisebene. Einige zweidimensionale Profile der Flammenlumi-

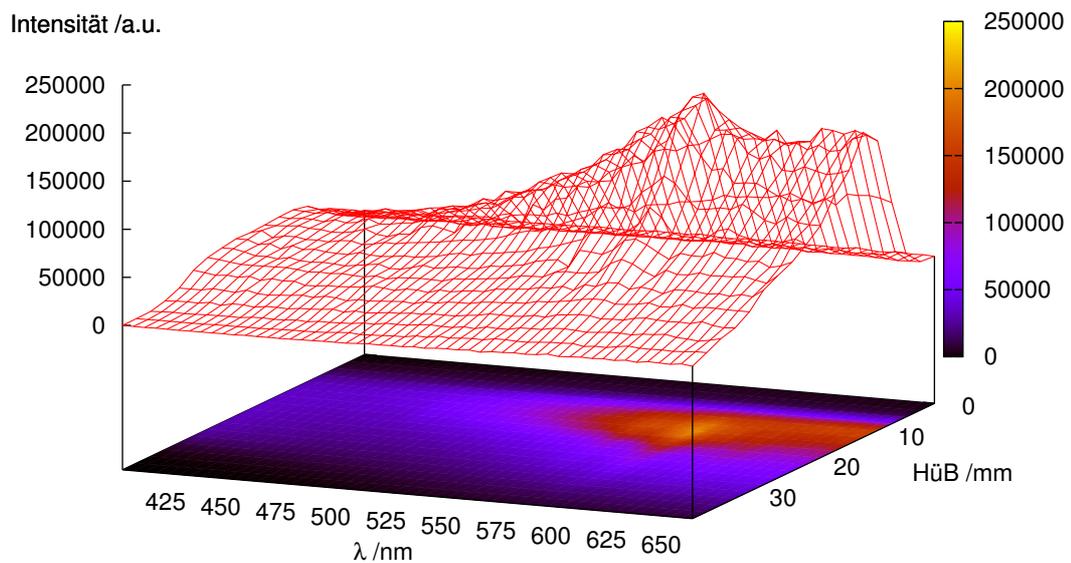


Bild 4.8: Dreidimensionale Darstellung des spektral und Hüb-aufgelösten Wärmestrahlungsprofils der Flamme Fe₂O₃_2500A mit Chemolumineszenzbeiträgen, Falschfarbenprojektion auf die Basisebene.

neszenz sind zur besseren Übersicht in dem Bild 4.9 gegen die Wellenlänge aufgetragen^{4.3} und weisen wie das zugrundeliegende Bild 4.8 neben der kontinuierlichen Wärmestrahlung diskontinuierliche Lumineszenzbeiträge oberhalb von 550 nm auf. Die Chemolumineszenz rührt von Bandensystemen des angeregten FeO* mit Emissionen im Bereich von 563 nm bis 612 nm (siehe z. B. [12, 131, 132]), ohne Fe(CO)₅-Zugabe treten diese Banden nicht auf. In der Zwei-Farben-Pyrometrie werden deshalb Wellenlängen $\lambda \leq 550$ nm eingesetzt. Die Flammenlumineszenz steigt bei der Synthese Fe₂O₃_2500A ab 5 mm steil an, um bei 12 - 14 mm Hüb ihr Maximum zu erreichen. Der Intensitätsabfall erfolgt im Anschluss wesentlich weniger steil als der vorhergehende Anstieg und erstreckt sich über den Hüb-Bereich 14 - 40 mm, um ungefähr das Ausgangsniveau zu erreichen.

^{4.3} Auftragungen gegen die Hüb sind im Bild 4.20 gegeben.

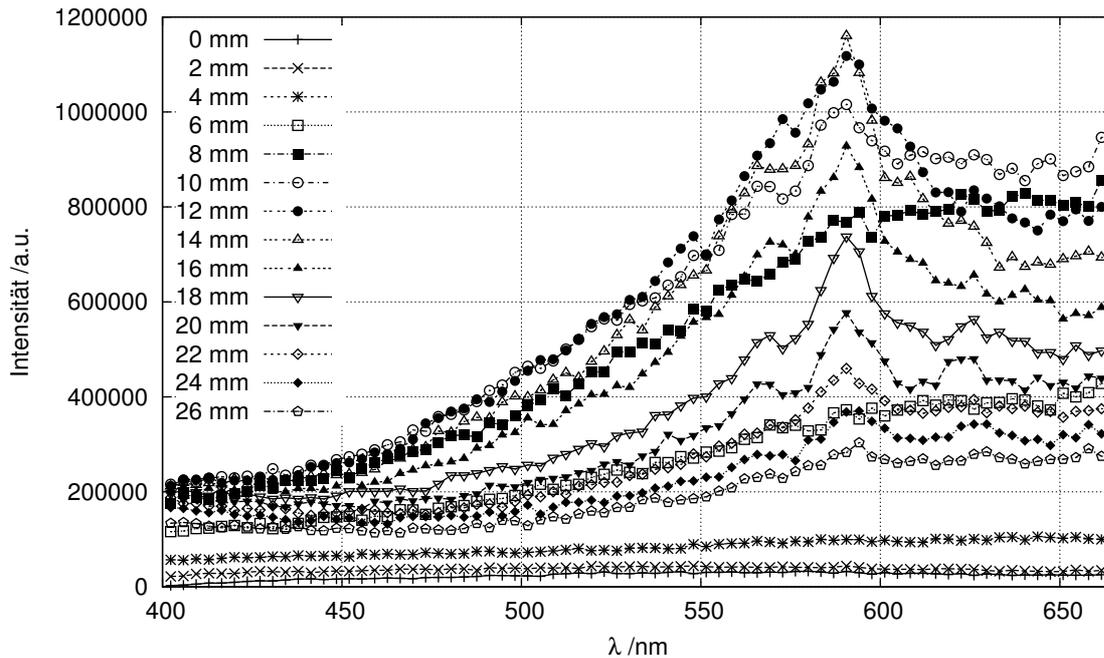


Bild 4.9: Zweidimensionale Darstellung des spektral aufgelösten Wärmestrahlungsprofils mit Chemolumineszenzbeiträgen bei verschiedenen HüB-Werten zum Bild 4.8.

Zwei Temperaturprofile bei unterschiedlichen Wellenlängenkombinationen zeigt das Bild 4.10a. Das kleinere S/R-Verhältnis bei HüB-Werten ≤ 8 mm in dem Bild 4.10a kennzeichnet den nicht sichtbaren Teil der Reaktionszone und ist grau unterlegt. Die regressiv bestimmten Temperaturprofile in Bild 4.10b basieren auf dem Wellenlängenbereich analog zu den Bildern 4.8 und 4.9 von 402 nm bis 661 nm. Wegen des oberhalb 600 nm zunehmend kleineren Imaginärteils des Brechungsindizes und der erkennbaren Chemolumineszenzbeiträge im Bereich $10 \text{ mm} \leq \text{Hüb} \leq 22 \text{ mm}$ werden zum Vergleich zwei Wellenlängenbereiche von 425 nm bis 550 nm bzw. zum Studium der Diskontinuitäten von 425 nm bis 600 nm ausgewählt. Analog zur Zwei-Farben-Messung in Bild 4.10a ist auch hier der nicht sichtbare Teil der Reaktionszone grau unterlegt. Ungeachtet der mitunter großen Temperaturdifferenzen je nach Auswertungsmethode, steigt die Temperatur rasch während der ersten 5 mm auf die Maximaltemperaturen von ca. 1500 - 1720 K für die $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -dotierten H_2/O_2 -Vormischflammen an. Es folgt mit dem Beginn des deutlicheren Flammenleuchtens in den nächsten 8 - 10 mm ein Temperaturabfall von mehreren hundert Kelvin (bis ≈ 450 K). Die Flammentemperatur steigt dann weiter um ca. 100 - 300 K an, um ab HüB = 30 mm wieder stark abzusinken.

Die Temperaturprofile bei der Wahl unterschiedlicher λ_1/λ_2 -Verhältnisse weisen qualitativ einen analogen Verlauf auf. Im Bereich $5 \text{ mm} \leq \text{Hüb} \leq 35 \text{ mm}$ unterscheiden sich die Temperaturen aber bis zu mehreren hundert Kelvin, wenn neben den gezeigten zwei Temperaturprofilen in Bild 4.10a λ_1/λ_2 -

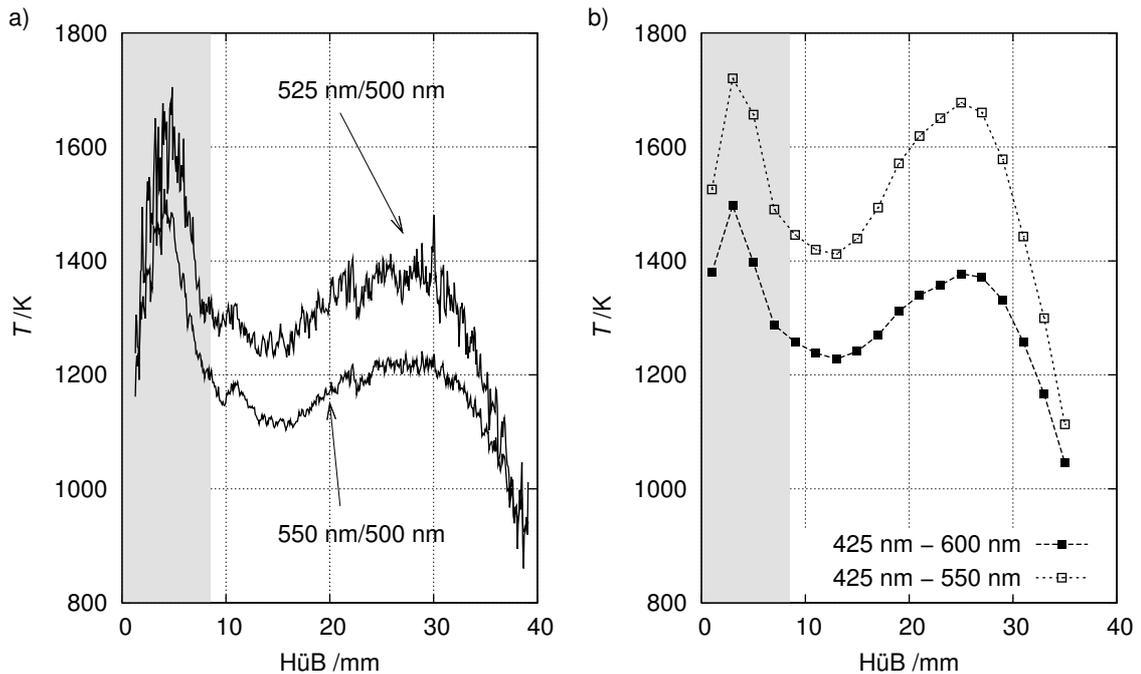


Bild 4.10: Synthese Fe₂O₃_2500A: a) Temperaturprofile für zwei λ_1/λ_2 -Verhältnisse, grau unterlegt: Bereich der im Sichtbaren kaum leuchtenden Flamme, ab ca. HüB = 7,5 mm: deutliches Flammenleuchten im Sichtbaren, b) regressiv bestimmte Partikeltemperaturen bei zwei Wellenlängenbereichen zu Bild 4.8.

Verhältnisse bis 475 nm/550 nm berücksichtigt werden. Zur regressiven Temperaturbestimmung in Bild 4.10b werden in das Bild 4.11 die linke Seite der Gleichung 2.60 gegen die reziproke Wellenlänge aufgetragen, um die Regressionsgüte und den Effekt des Wellenlängenbereichs zu illustrieren. Die regressiv bestimmten Temperaturverläufe in Bild 4.10b weisen je nach berücksichtigtem Wellenlängenbereich ebenfalls bei qualitativ gleichem Temperaturgang große Temperaturunterschiede auf. Es fällt auf, dass bei kleinen HüB-Werten und im Besonderen bei HüB-Werten größer 35 mm die Temperaturprofile relativ unabhängig von der Wellenlängen- und Methodenwahl am ehesten übereinstimmen. Die regressiv Temperaturbestimmung zeigt in Bild 4.11, dass für den HüB-Wert von 35 mm am ehesten der lineare Zusammenhang zwischen der linken Seite der Gleichung 2.60 und der reziproken Wellenlänge gilt und, dass der größere Wellenlängenbereich in Bild 4.11a eine geringere Linearität als in 4.11b nach sich zieht. Aufgrund der sorgfältigen Kalibrierung des OMA können Aufnahmeartefakte ausgeschlossen werden, die Nichtlinearität in Bild 4.11 bei niedrigeren HüB-Werten muss daher auf wellenlängen- und temperaturabhängige Abweichungen im komplexen Brechungsindex bzw. der davon abhängigen $E(m)$ -Funktion 2.56 beruhen.

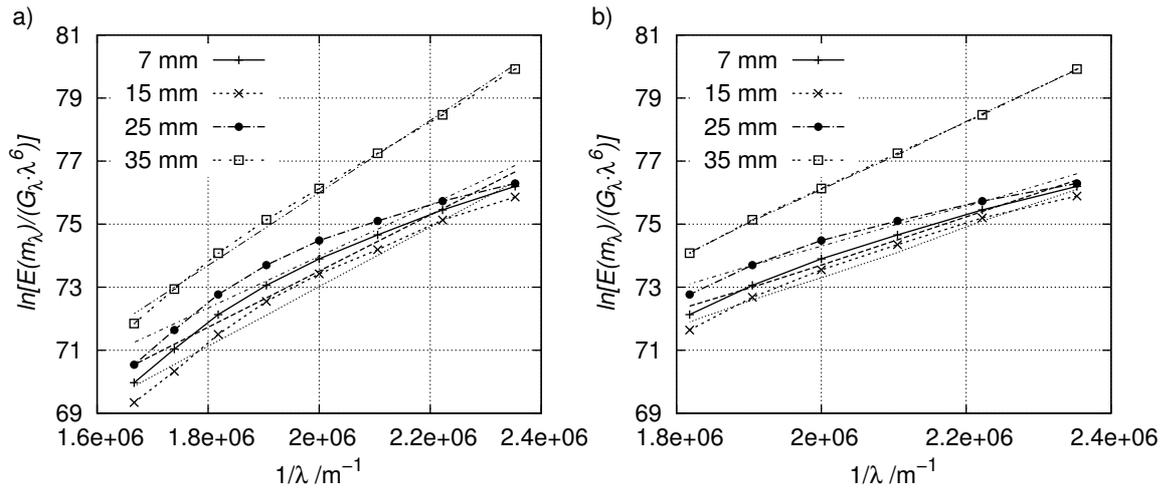


Bild 4.11: Regressives Temperaturbestimmungsverfahren für die Synthese Fe₂O₃_2500A bei ausgewählten HüB-Werten für zwei Wellenlängenbereiche: a) $425 \text{ nm} \leq \lambda \leq 600 \text{ nm}$ und b) $425 \text{ nm} \leq \lambda \leq 550 \text{ nm}$.

Im Fall der geringer dosierten Fe(CO)₅-Zugabe bei der Synthese Fe₂O₃_100C sind analog zu Bild 4.10 mit der Zwei-Farben-Pyrometrie für zwei λ_1/λ_2 -Verhältnisse und über das Regressionsverfahren Temperaturprofile bestimmt worden. Aufgrund der wesentlich geringeren Fe(CO)₅-Konzentration liegen erheblich weniger emittierende Eisenoxidspezies in der Flamme vor, was sich in dem erkennbar schlechteren S/R-Verhältnis im Bild 4.12a bemerkbar macht. Im Bild 4.12a unterscheiden sich die Kurven für die zwei Referenzwellenlängenpaare ähnlich zum Bild 4.10a, die Kurvenverläufe werden aufgrund der niedrigen Signalintensitäten nur im HüB-Intervall 5,5 mm bis 35 mm dargestellt. Analog zu Bild 4.10 zeigt sich für HüB-Werte von 5,5 mm bis ca. 9 mm ein Temperaturabfall bei der Zwei-Farben-Pyrometrie in Bild 4.12a, dem direkt ein starker Temperaturanstieg folgt. Das Maximum der pyrometrischen Temperatur erstreckt sich als Plateau zwischen den HüB-Werten 15 - 25 mm und erst ab ca. 25 mm HüB beginnt die Temperatur wieder zu fallen. Die regressiv bestimmten Temperaturverläufe in Bild 4.12b weisen ab 5 mm bereits eine ansteigende Tendenz auf, um bei ca. 15 mm die Maximaltemperatur von ca. 1700 K bzw. 1970 K zu erreichen. Je nach verwendetem Wellenlängenbereich fallen die pyrometrischen Temperaturen auf den nächsten 20 mm um ca. 900 K ab. Im Fall des Wellenlängenbereichs von 425 - 600 nm stellt sich ein relativ breites Plateau im Bereich von 9 - 25 mm um das Maximum ein, welches vor allem auf den ausgeprägten Chemolumineszenzbeiträgen bei ca. 575 nm beruhen dürfte, die im Bild 4.19a auf Seite 90 erkennbar sind. Die Chemolumineszenzbeiträge spiegeln sich ebenfalls in der Regressionsgüte in Bild 4.13 wieder.

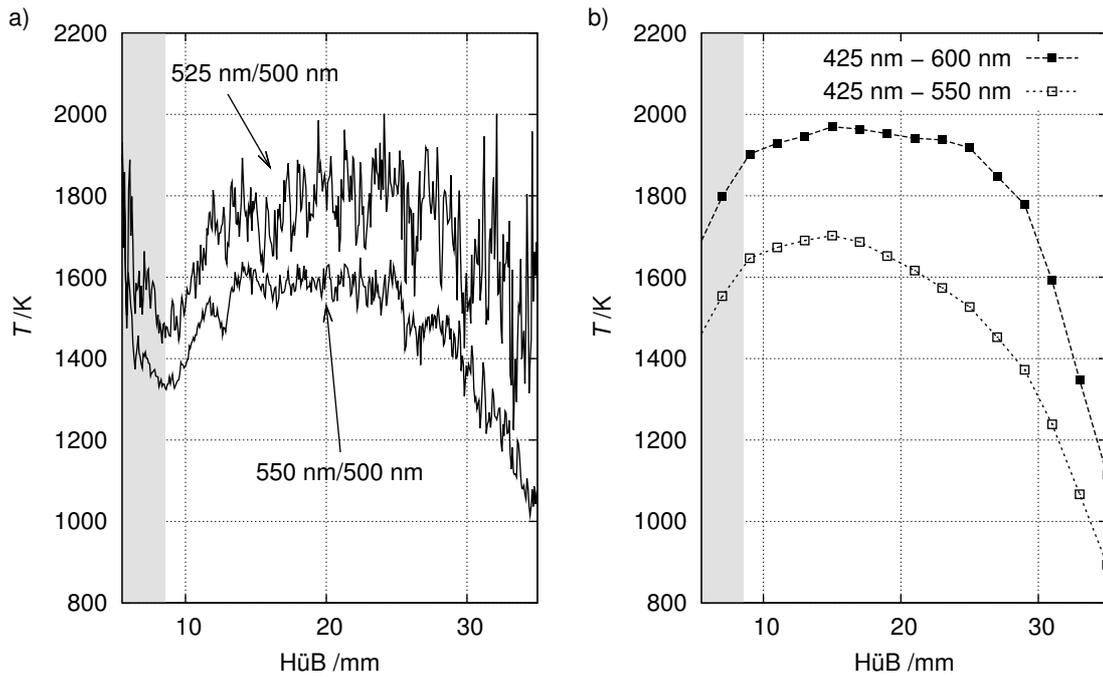


Bild 4.12: Synthese Fe₂O₃_100C: a) Temperaturprofile für zwei λ_1/λ_2 -Verhältnisse, grau unterlegt: Bereich der im Sichtbaren kaum leuchtenden Flamme, ab ca. HüB = 7,5 mm: deutliches Flammenleuchten im Sichtbaren, b) regressiv bestimmte Partikeltemperaturen bei zwei Wellenlängenbereichen.

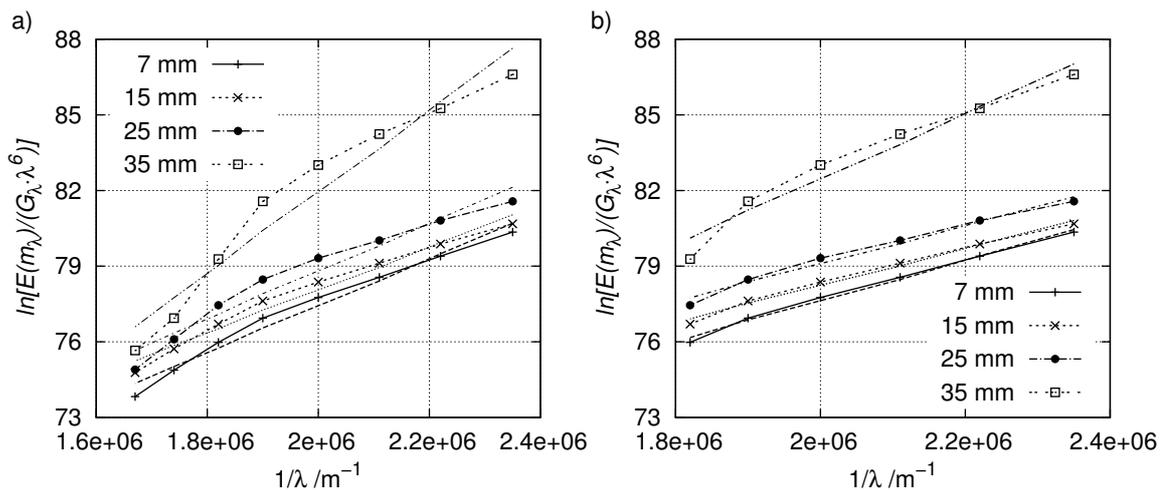


Bild 4.13: Regressives Temperaturbestimmungsverfahren für die Synthese Fe₂O₃_100C bei ausgewählten HüB-Werten für zwei Wellenlängenbereiche: a) $425 \text{ nm} \leq \lambda \leq 600 \text{ nm}$ und b) $425 \text{ nm} \leq \lambda \leq 550 \text{ nm}$.

Deutlicher als bei der Synthese Fe₂O₃_2500A in Bild 4.11 oder dem kleineren Wellenlängenbereich in 4.13b fällt in Bild 4.13a die Abweichung von der Linearität für den Wellenlängenbereich 425 - 600 nm auf. Die erreichbaren Temperaturen liegen in Bild 4.12 bei aller Messunsicherheit erkennbar über denen der Flamme Fe₂O₃_2500A in Bild 4.10. Das ist bei gleicher Kaltgasströmungsgeschwindigkeit durch die geringere Inertgasbeigabe und die geringere Fe(CO)₅-Zugabe bei der Synthese Fe₂O₃_100C gegenüber der Synthese Fe₂O₃_2500A erklärbar, da Fe(CO)₅ die Flammenchemie effektiv inhibieren kann [133, 134].

Die pyrometrischen Messergebnisse weisen bei den angewandten Methoden relativ große Unterschiede vor allem in den heißeren Zonen der Flammen auf. Wie bereits in der Besprechung des Bildes 4.11 angeführt wird, liegen die Abweichungen in der Wahl des komplexen Brechungsindizes begründet. Diese Wahl für die pyrometrischen Untersuchungen basiert auf den *ex situ*-Untersuchungen (Zusammensetzung, UV/VIS/IR-Spektren) und auf den zeitaufgelösten LII-Untersuchungen in Kapitel 4.6. Der gewählte komplexe Brechungsindex stammt aus einer Untersuchung von Hämatit, das durch eine Sol-Gel-Synthese hergestellt wird [76]. Die Brechungsindexbestimmung erfolgt wie auch bei den meisten anderen Brechungsindexangaben in Kapitel 2.4.3 bei moderaten Temperaturen. Die Brechungseigenschaften unterscheiden sich je nach Herstellung und Behandlung bereits für verschiedene Hämatitproben (siehe u. a. Bild 2.7). In dem Bild 4.14a werden die Empfindlichkeiten gegenüber dem Brechungsindex, der in das Emissionsgradverhältnis ϵ_2/ϵ_1 einfließt, dargestellt. Das Emissionsgradverhältnis $\epsilon_2(\lambda = 620 \text{ nm})/\epsilon_1(\lambda = 413 \text{ nm})$ von Hsu et al. [76] beträgt ca. 620 % des entsprechenden ϵ_2/ϵ_1 -Verhältnisses von Chen et al. [80] (Tabelle 2.3, s. S. 30) für die Sintertemperatur 1523 K. Statt diesem ϵ_2/ϵ_1 -Verhältnis als ungünstigsten Fall aus der Tabelle 2.3 wird das ϵ_2/ϵ_1 -Verhältnis in Bild 4.14a um $\pm 50 \%$ verändert, was bereits zu großen Temperaturabweichungen im Vergleich zur mittleren Kurve führt. Für das kleinere Verhältnis beträgt die Abweichung bei HüB = 25 mm ca. 600 K, für das größere Verhältnis ist die pyrometrische Temperatur bei demselben HüB-Wert um ca. 200 K tiefer als bei der mittleren Referenzkurve. Die Temperaturmethode ist dagegen eher unempfindlich gegenüber Wellenlängenfehlern, wie das Bild 4.14b zeigt. Die Wellenlängenvariation von 1 nm ist bezüglich des eingesetzten OMA relativ hoch gewählt, die Temperatur wird um $\pm 20 \text{ K}$ gegenüber dem Profil mit den Nennwellenlängen verschoben. Damit können hier apparative Fehler für die Methodenbetrachtung gegenüber Schwächen in der Stoffdatenbasis vernachlässigt werden. Die Synthese Fe₂O₃_2500A führt zu einem Gemisch aus Maghemit (ca. 88 %) und wenig Magnetit, im Fall der Synthese Fe₂O₃_100C handelt es sich im Wesentlichen um Hämatit. Die Abweichungen bei der Synthese Fe₂O₃_100C fallen trotz der Übereinstimmung in der Modifikation wie die Referenzprobe in [76] aber nicht geringer aus als bei der Synthese Fe₂O₃_2500A.

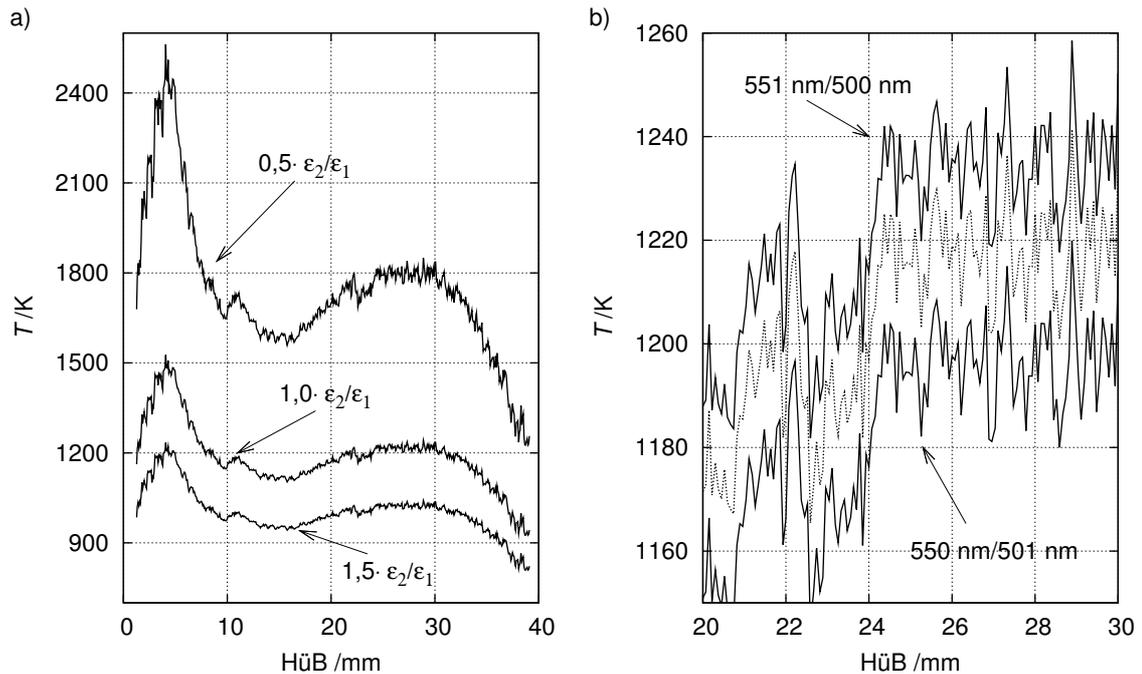


Bild 4.14: Empfindlichkeitsanalysen am Beispiel des Temperaturprofils 550 nm/500 nm aus Bild 4.10: a) bei Variation des Emissionsgradverhältnisses ϵ_2/ϵ_1 und b) bei einer Wellenlängenunsicherheit von 1 nm.

Die Abweichungen bei den *in situ*-Messungen beruhen vor allem darauf, dass einerseits die Partikelbildung parallel abläuft und andererseits hohe Temperaturen bei der Flammensynthese vorliegen. Die Flammentemperaturen übertreffen zum Teil die Schmelztemperaturen^{4.4} der Eisenoxide von (ca. 1650 K bis 1850 K [31]), die Partikel liegen daher im heißen Flammenbereich als Nanotröpfchen vor. Die unterschiedliche Änderung des Brechungsindizes von Hämatit als Funktion der Wellenlänge nach Sintervorgängen ist schon auf Seite 29 erwähnt worden.

Aufgrund der hohen Temperaturen verändern sich die dielektrischen Eigenschaften von Metalloxiden, je nach Stoffsystem steigt die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur deutlich. Damit einher geht die Änderung der optischen Eigenschaften, da der komplexe Brechungsindex direkt mit der komplexen Dielektrizitätsfunktion $\epsilon = \epsilon' + \epsilon''i$ verknüpft ist. Für Hämatit zeigen die Untersuchungen von Dieckmann eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, dagegen weist Magnetit nur eine relativ gering ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf [135]. Daher wäre der komplexe Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge und der Temperatur analog zum Emissionsgrad von W-Bandlampen zu bestimmen (s. S. 29). Hierbei sind die Partikelbildung und die Strukturvielfalt der Eisenoxide und deren Abhängigkeit von den Synthesebedingungen zu berücksichtigen, zudem müsste die zu bestimmende Größe T bereits in die Lösung einfließen, was auf eine iterative Lösung hinausläufe.

^{4.4} Schmelztemperaturen: Literaturangaben für die ausgedehnten Festkörper.

Die Partikelvolumenbruchbestimmung f_V aus dem Mehr-Wellenlängen-Ansatz nach der Gleichung 2.62 erfolgt für mehrere Wellenlängen, die Ergebnisse werden nach den Extinktions- und Streulichtmessungen in Kapitel 4.7 präsentiert.

Für die Titandioxidsynthesen können pyrometrisch keine Temperaturprofile bestimmt werden. Die Lumineszenzmessungen bei den Titandioxidsynthesen werden im nachfolgenden Abschnitt 4.5.2 vorgestellt. Für die Eisenoxidsynthesen können mit den beiden Methoden qualitative Temperaturverläufe ermittelt werden, die die Reaktionszonen deutlich anzeigen. Zusätzlich können durch den Einsatz des Spektrographen die Wellenlängen- und Temperaturabhängigkeiten der Stoffdatenbasis $m(\lambda, T)$ eindeutig identifiziert werden.

Anhand der Literatur (z. B. [76, 136]) sowie den Ergebnissen dieser Arbeit können viele Metalloxide im Sichtbaren nicht als graue Strahler betrachtet werden. Die pyrometrischen Messungen verdeutlichen, dass besonders für Metalloxide eine explizite Kenntnis des komplexen Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge, der Temperatur und der Morphologie notwendig ist. Bei den Metalloxiden liegen Stoffdaten häufig nur bis zum Schmelzpunkt vor, oberhalb dessen werden Dissoziationsprozesse beobachtet. D. h., die optischen Daten für die in der LII notwendigen Temperaturbereiche (> 2000 K) sind i. d. R. experimentell nicht zugänglich und die laserinduzierte erhöhte Wärmestrahlung ist aufgrund fehlender Kenntnis der optischen Eigenschaften unzureichend definiert. Die *in situ*-Messungen in der Flamme müssen zudem unter dem wichtigen Aspekt betrachtet werden, dass die Produktbildung aufgrund von chemischen Reaktionen während der Synthese in den pyrometrisch zugänglichen heißen Reaktionszonen erfolgt, die Bandbreite der lumineszenten Spezies vom Edukt über Intermediate bis zum Produkt reichen kann. Einen Einblick in einen Teil des Reaktionsgeschehens erlauben Chemolumineszenzmessungen, die nachfolgend vorgestellt werden.

4.5.2 Chemolumineszenzmessungen

Die Chemolumineszenzmessungen dieser Arbeit werden aber nicht allein im Kontext zur Pyrometrie durchgeführt. Die spektral und Hüb-aufgelösten Chemolumineszenzuntersuchungen gestatten einen Einblick in die Flammenchemie, da einige angeregte Intermediate spektral sehr klar identifiziert werden können [137, 138]. Die Bildung der elektronisch angeregten Spezies X^* und der Übergang aus dem angeregten Zustand in energetisch tieferliegende elektronische Zustände X über Fluoreszenz, Phosphoreszenz oder strahlungslose Übergänge verschließt sich häufig einer einfachen quantitativen Interpretation, da die Chemolumineszenz dabei stark z. B. von der Struktur der Halbleiteroxide, der Stöchiometrie, den Gasflüssen und damit von den Temperatur- und Konzentrationsfeldern in der Flamme abhängt [139]. Die deutlich zuordenbare Chemolumineszenz einer Spezies X^* zeigt dagegen sicher das Auftreten dieser

Spezies in einem Flammenbereich an, dabei ist aber zu beachten, dass die chemolumineszente Spezies X^* und die nicht lumineszente Spezies X aus unterschiedlichen Reaktionskanälen stammen können. Bei der Beobachtung von chemolumineszenten Intermediaten X^* können relativ eindeutig Mindestgrößen für Reaktionszonen angegeben werden. Das Konzentrationsfeld der nicht lumineszenten Anteile X reicht i. d. R. über diese Mindestgrößen hinaus. Bei Messung der OH^* -Chemolumineszenz bei ca. 309 nm in Kohlenwasserstoffflammen muss zudem eine eventuelle Überlappung mit der CH^* -Chemolumineszenz des Übergangs $^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi$ bei 314 nm beachtet werden. Aufgrund der einfachen experimentellen Anforderungen, dabei genügen ein einzelner optischer Zugang und eine Photodiode mit einem vorgeschalteten Filter, werden die (Chemo-)Lumineszenzmessungen gern zur Prozesskontrolle oder zu Untersuchungen von Verbrennungsvorgängen eingesetzt [5, 140, 141].

Nachfolgende Chemolumineszenzmessungen konzentrieren sich auf die angeregten Spezies OH^* , Fe^* , FeO^* , TiO^* und TiO_2^* , die spektrale Auflösung ist bei der Verwendung eines 150er Gitters und bei Schlitzöffnungen des OMA von 10 - 20 μm im Bereich von 1 nm. Wegen des besseren S/R-Verhältnisses wird bei den zweidimensionalen Profilen je nach spektraler Breite der Bande über 3 - 10 nm integriert.

Die Bilder 4.15b bis 4.15d zeigen die Lumineszenz bei den TiO_2 -Synthesen neben dem Flammeneigenleuchten der reinen $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Flamme H2O2_2500A in Bild 4.15a. Aus diesen Bildern 4.15b bis 4.15d kann selbst für den UV-Bereich keine kontinuierliche Schwarzkörperstrahlung mit einem akzeptablen S/R-Verhältnis bestimmt werden, die eine Temperaturbestimmung ermöglicht hätten. Die OH^* -Emission tritt in den Bildern 4.15a bis 4.15c deutlich mit einem Maximum bei 309 nm hervor, eine schwache Bande wird zwischen 280 nm und 300 nm detektiert, die schwache Emission zwischen 342 nm und 351 nm wird nicht beobachtet. Zur besseren Illustration gibt das Bild 4.16 die zweidimensionalen Chemolumineszenzprofile bei ca. 309 nm wieder. Ähnlich den pyrometrischen Temperaturprofilen bei den Eisenoxidsynthesen findet der jeweilige Lumineszenzanstieg relativ steil statt. Die folgenden Lumineszenzabnahmen weisen dagegen geringere Gefälle auf. Deutlich erkennbar sind die zu größeren Hüb- Werten verlängerten Reaktionszonen bei Zugabe von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4$. Die größere Intensität der Emission bei der Kurve C im Vergleich zur reinen $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Flamme, Synthese H2O2_2500A, bzw. zur Synthese TiO_2 _2500B muss vor allem durch den geringeren Inertgasanteil und die damit verbundenen höheren Flammentemperaturen (vgl. die pyrometrischen Temperaturbestimmungen bei den Eisenoxidsynthesen) und zusätzlich durch die Änderung der $\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ -Konzentration bedingt sein. Beim Vergleich der Kurven A und B in Bild 4.16a tritt bei beiden Flammen das Maximum ungefähr bei $\text{Hüb} = 10$ mm auf, bei Zugabe von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ fällt bei sonst gleicher Flammenstöchiometrie ein mehr als doppelt so großes maximales OH^* -Signal auf, was eventuell durch die Bildung von OH^* aus dem Oxidationskanal des Isopropylrests erklärt werden kann. Als wesentliche Quenchprozesse von OH^* führen Hall et al. in

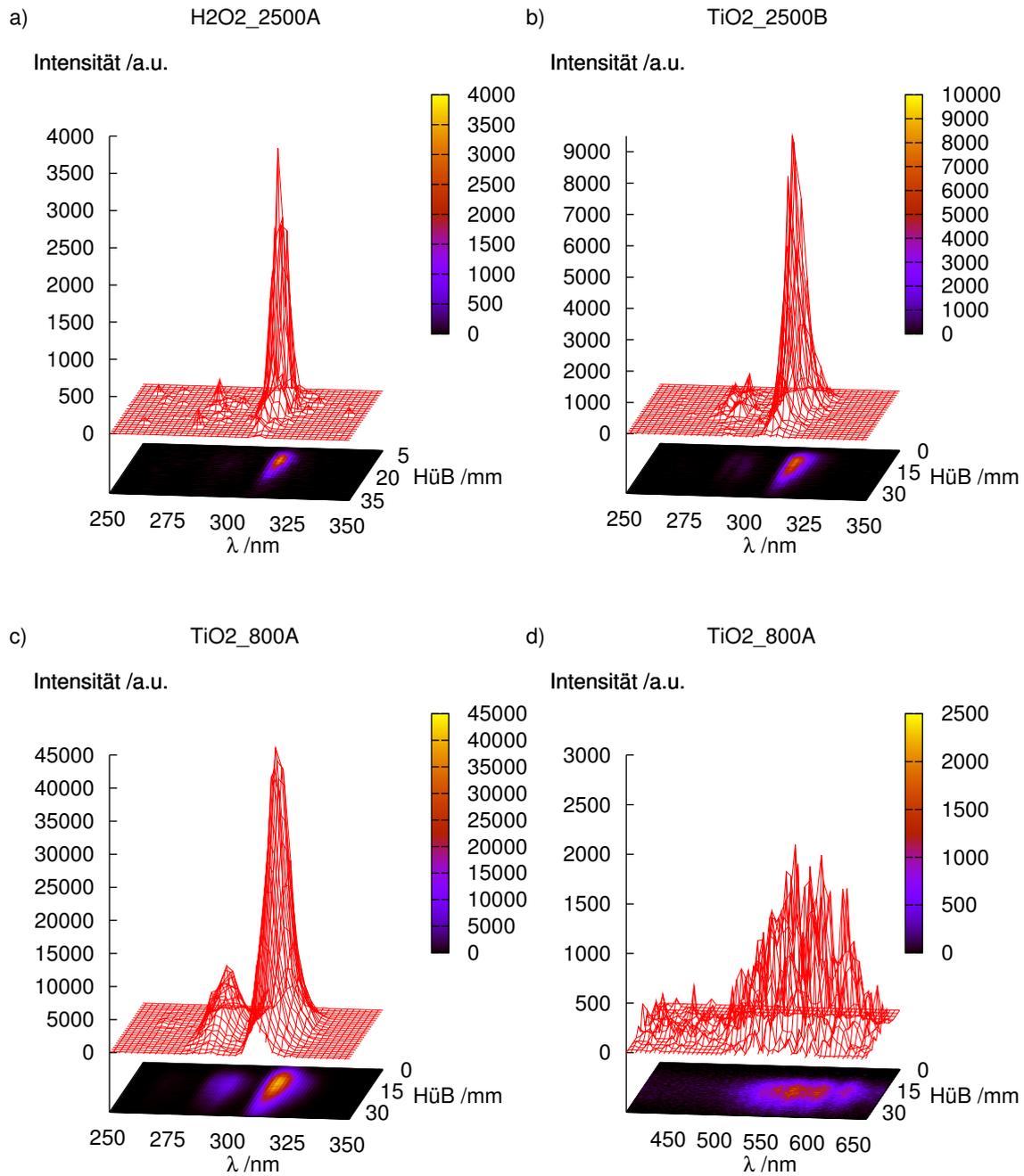


Bild 4.15: Dreidimensionale Darstellung der spektral und Hüb-aufgelösten Lumineszenz bei verschiedenen Synthesen, a) - c) im UV-Bereich und d) im VIS-Bereich.

reaktionskinetischen Untersuchungen zur OH^* -Bildung und der Korrelation zwischen der OH^* - und der OH -Konzentration Stöße mit dem Inertgas Ar bzw. dem Reaktionsprodukt H_2O an [142].

Im sichtbaren Bereich zeigt das Bild 4.16b zweidimensionale Profile einiger Chemolumineszenzbanden aus dem Bild 4.15 neben der OH*-Emission bei 309 nm in Form der gestauchten Kurve C der Synthese TiO₂_800A. Im Fall der Synthese TiO₂_2500A wird keine Lumineszenz im sichtbaren Spektralbereich detektiert. Das Maximum der OH*-Emission der Synthese TiO₂_800A liegt ungefähr bei HüB = 15 mm, die Emissionskurven D - G weisen ihre Maxima bei 20 mm auf. D.h. die Bildungsprozesse der angeregten Titanoxidspezies sind verzögert gegenüber der OH*-Bildung, die Chemolumineszenzabfälle der OH*- und der TiO*-Emissionen erfolgen mit ähnlichen Steigungen. Der Vergleich der Kurve D, $\lambda_{cw} = 545$ nm, mit den geglätteten Kurven E, $\lambda_{cw} = 562$ nm (α -System), und F, $\lambda_{cw} = 590$ nm (Orange-Rotes-System) deutet auf TiO*, die Kurve D dürfte ebenfalls zu dem α -System der Chemolumineszenzbanden von TiO* gehören [143] und nicht zur Chemolumineszenz von TiO₂* im Bereich von $\lambda_{cw} = 540$ nm [29, 30]. Die Bilder 4.15 und 4.16 zeigen, dass sich die chemische Reaktionszone zur Bildung von TiO* mindestens zwischen $8 \text{ mm} \leq \text{HüB} \leq 41 \text{ mm}$ erstreckt. In diesem Mindestbereich kann die TiO₂-Partikelbildung ausgehend von TiO durch homogene Nukleation und das Partikelwachstum zumindest teilweise durch Oberflächenreaktionen stattfinden. Die HüB-aufgelösten Partikelgrößenverteilungen der TiO₂-Synthesen werden in dem Kapitel 4.10.4 im Kontext mit diesen Ergebnissen besprochen.

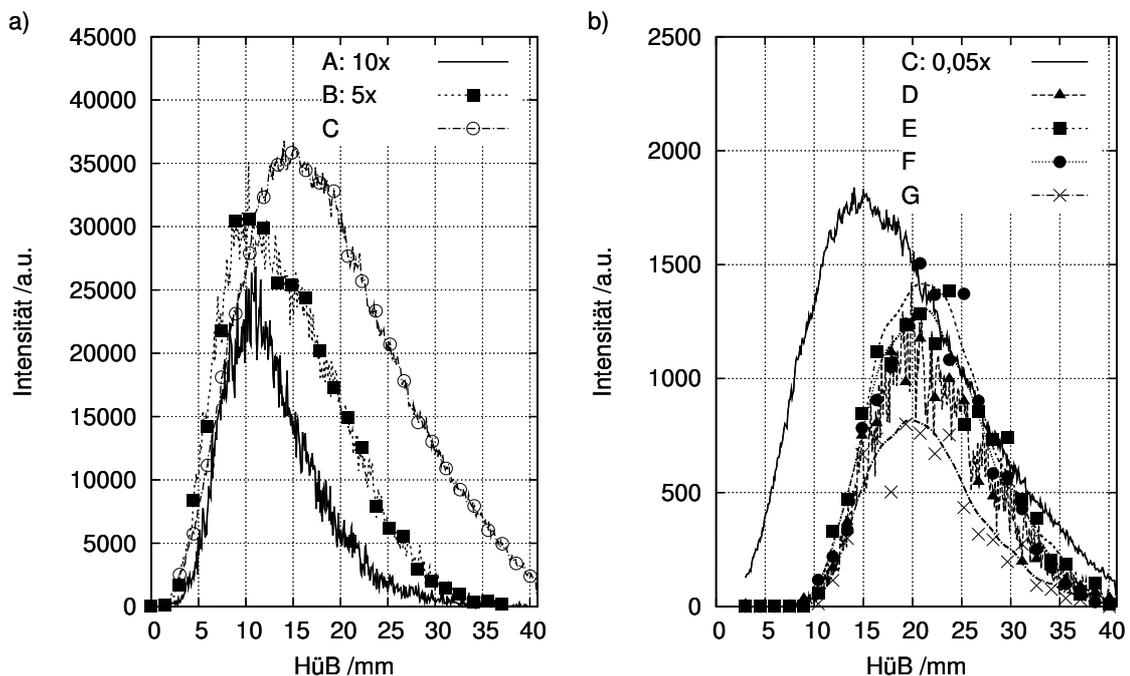


Bild 4.16: Zweidimensionale Darstellungen der a) OH*-Emission bei 309 nm aus Bild 4.15; A: Synthese H₂O₂_2500A, B: Synthese TiO₂_2500B, C: Synthese TiO₂_800A, und b) Synthese TiO₂_800A: OH*-Emission, gestauchte Kurve C, TiO_x*-Emissionsbanden, D: $\lambda_{cw} = 545$ nm, E: $\lambda_{cw} = 562$ nm, F: $\lambda_{cw} = 590$ nm, G: $\lambda_{cw} = 617$ nm, Signalverläufe E - G sind geglättet.

Die Eisenoxide der Summenformel Fe_2O_3 weisen eine äußerst geringe Fluoreszenz auf. Nur eine Beschichtung mit speziellen organischen Molekülen oder z. B. CdTe kann zu einer ausgeprägten Fluores-

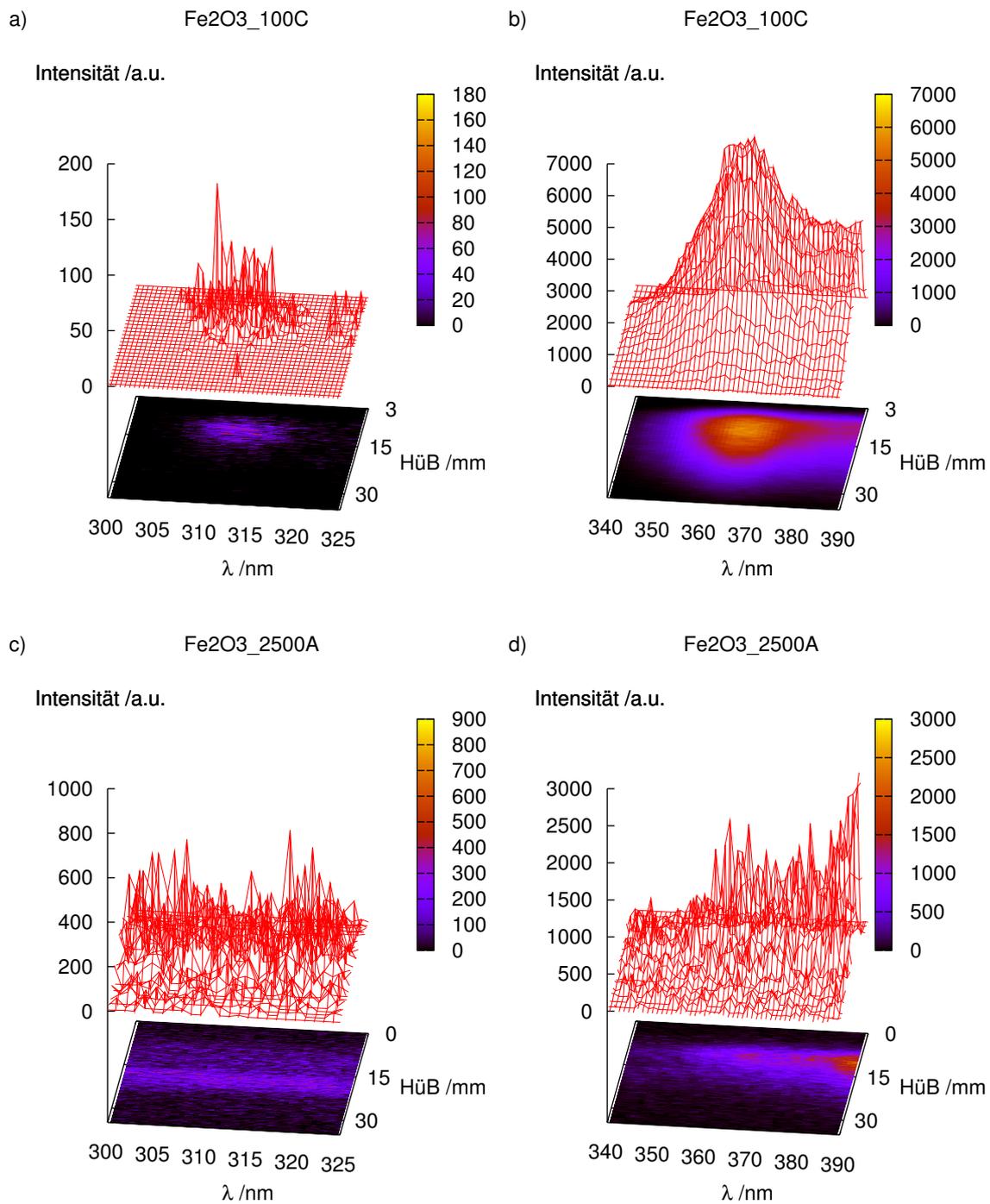


Bild 4.17: Dreidimensionale Darstellung der spektral und HüB-aufgelösten Lumineszenz im UV bei zwei Eisenoxidsynthesen, a) OH^* -Bande, b) Fe^* -UV-Bande, c) OH^* -Bande, und d) Fe^* -UV-Bande, Falschfarbenprojektion auf die Basisebene.

zenz führen, indem die strahlungslose Elektronen-Loch-Paar-Rekombination zurückgedrängt wird. Aus diesem Grund konzentrieren sich die Chemolumineszenzmessungen auf die Spezies OH^* ($\lambda_{cw} = 309 \text{ nm}$), Fe^* ($\lambda_{cw} = 365 \text{ nm}$) und FeO^* ($\lambda_{cw} = 590 \text{ nm}$). Aufgrund der Vielzahl der Banden in den Fe^* - [132, 144] und FeO^* -Emissionsspektren [131, 132] sind hier zentrale Wellenlängen mit möglichst maximaler Intensität gewählt und über einen Wellenlängenbereich von 5 nm bis 10 nm integriert worden. Die spektral und Hüb-aufgelösten Darstellungen der Lumineszenzen im UV-Bereich gibt das Bild 4.17 wieder. In den Bildern 4.17a und 4.17c fällt die geringe OH^* -Emission auf. Bei der Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-100C}$ zeigt sich ein ausgeprägtes Chemolumineszenzsignal im Bereich von Fe^* , was bei der Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-2500A}$ in Bild 4.17d gegenüber der Schwarzkörperstrahlung aufgrund auch des niedrigen S/R-Verhältnisses kaum erkennbar ist. Die zweidimensionalen Profile bei $\lambda_{cw} = 309 \text{ nm}$ und $\lambda_{cw} = 365 \text{ nm}$ in dem Bild 4.18 ge-

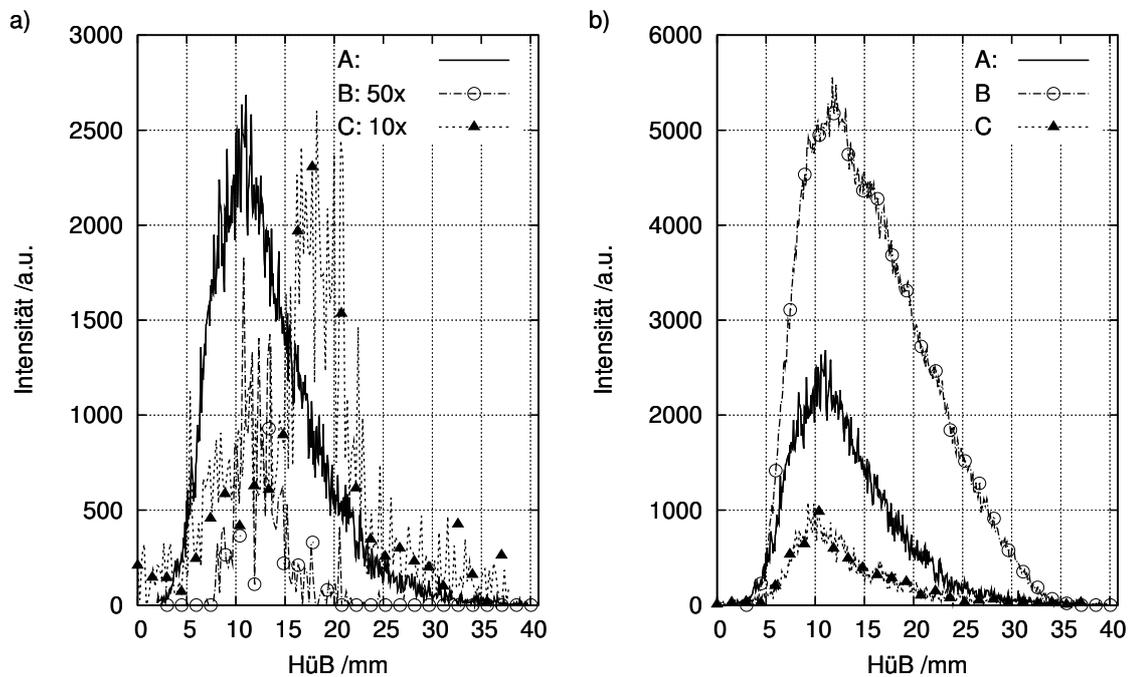


Bild 4.18: Zweidimensionale Darstellung der Chemolumineszenz im UV, A: Synthese $\text{H}_2\text{O}_2\text{-2500A}$, B: Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-100C}$ und C: Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-2500A}$ zum Bild 4.17. a) OH^* -Bande und b) Kurve A: OH^* -Bande bei $\lambda_{cw} = 309 \text{ nm}$, Kurven B und C: Fe^* -Bande bei $\lambda_{cw} = 365 \text{ nm}$.

ben einen besseren Einblick. Die OH^* -Emissionsprofile der Kurven B und C fallen deutlich niedriger aus als im Fall der reinen $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Flamme, Kurve A. Die Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-100C}$, Kurve B, weist eine ungefähr um den Faktor 0,1 niedrigere maximale Intensität der OH^* -Emission gegenüber der weniger heißen Flamme, Kurve C, auf, das Maximum liegt bei ca. 12 mm Hüb. Die Kurve C hat ihr Maximum der OH^* -Emission bei ca. 17 mm Hüb und zeigt ein ähnlich niedriges S/R-Verhältnis wie die Kurve B. Zum Vergleich ist die OH^* -Emission der reinen $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Flamme bei $\lambda_{cw} = 309 \text{ nm}$ mit den Fe^* -

Emissionen bei $\lambda_{cw} = 365$ nm in dem Bild 4.18b wiedergegeben, die Verläufe der OH*-Kurve A und dem Fe*-Signal Kurve C stimmen bis auf eine Spreizung/Stauchung in der Intensität sehr gut überein. Die Bildung von OH* und Fe* setzt für die Synthese Fe2O3_2500A bei ca. 4 mm ein, diese Chemolumineszenzsignale erreichen ihre Maxima bei ca. 10 mm HüB und sind ab 27 mm kaum mehr messbar. Die Synthese Fe2O3_100C zeigt das Einsetzen der Fe*-Emission ab ebenfalls ca. 4 mm, um ein wesentlich intensiveres Maximum bei ca. 12 mm zu erreichen. Das Signal fällt dann mit einem größeren Gefälle als die anderen Kurven ab und ab 35 mm HüB ist die Fe*-Chemolumineszenz für die Synthese Fe2O3_100C nicht mehr detektierbar.

Im sichtbaren Bereich gibt es eine Vielzahl von Emissionsbanden von FeO* zwischen 563 nm und 612 nm, bei 579 nm liegt das B-System, zwischen 582 - 597 nm findet man das Orange-System [131]. Der FeO*-Zustand mit seinen Emissionsbanden kann resonant in Absorption angeregt werden, daher werden sie u. a. in LIF-Messungen bei $\lambda = 579$ nm zur quantitativen Untersuchung der FeO-Bildung verwendet [12]. Das Bild 4.19 zeigt die dreidimensionale Darstellung der sichtbaren Lumineszenz für

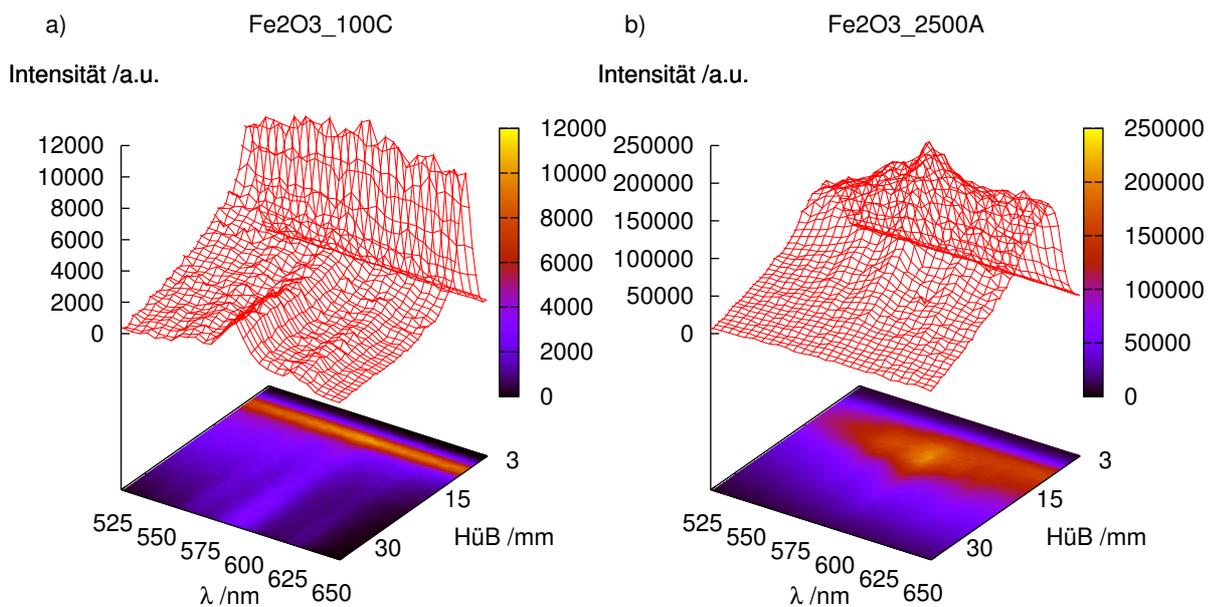


Bild 4.19: Dreidimensionale Darstellung der spektral und HüB-aufgelösten Lumineszenz von FeO* im Sichtbaren bei zwei Eisenoxidsynthesen, Falschfarbenprojektion auf die Basisebene.

die Synthesen Fe2O3_100C und Fe2O3_2500A. Wie schon im Kontext mit den Pyrometriemessungen besprochen, sind hier die Wärmestrahlung und die Chemolumineszenz überlagert. Die Lumineszenz in Bild 4.19a zeigt sich strukturreicher, dafür fällt sie im Bild 4.19b aufgrund der höheren Fe(CO)₅-Konzentration im Eduktstrom wesentlich intensitätsstärker aus. Die zweidimensionalen Profile in Bild 4.20 zeigen die Emissionsprofile bei $\lambda_{cw} = 588$ nm als Rohdaten, Kurven B und C, und um die Wär-

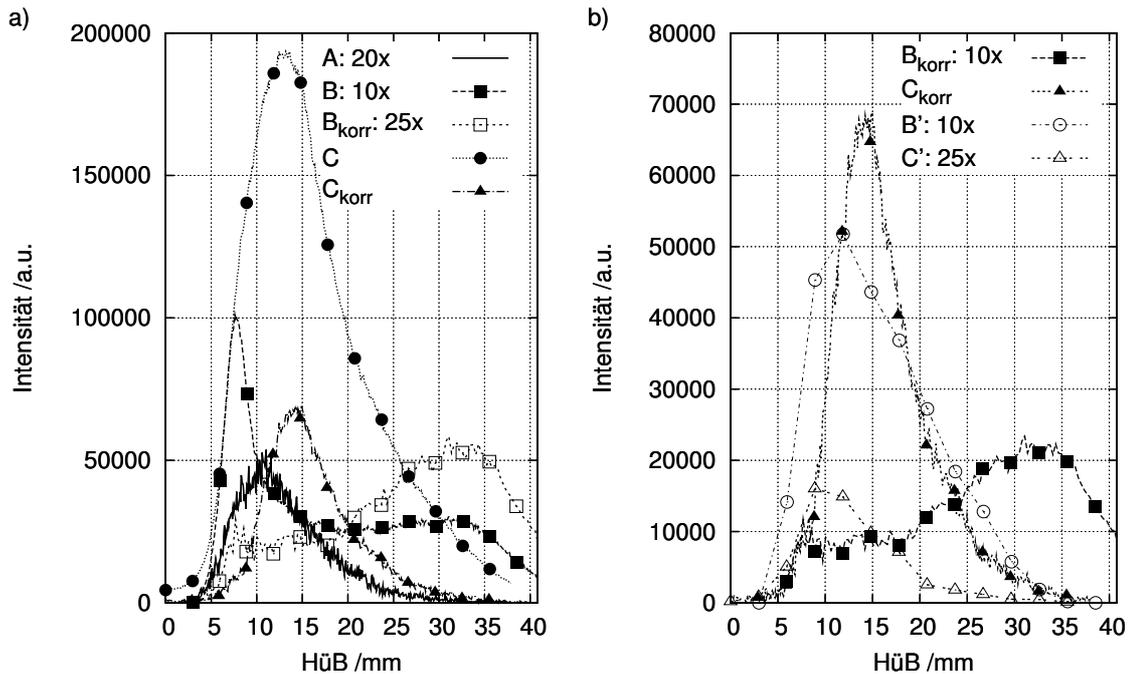


Bild 4.20: Zweidimensionale Profile der FeO^* -Lumineszenz bei $\lambda_{cw} = 588 \text{ nm}$ der Flammen mit a) der Kurve A: OH^* bei $\lambda_{cw} = 309 \text{ nm}$ der Synthese $\text{H}_2\text{O}_2_{2500\text{A}}$ und b) mit den Fe^* -Profilen B' und C' bei $\lambda_{cw} = 365 \text{ nm}$ aus Bild 4.18. B, B': Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{100\text{C}}$; C, C': Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{2500\text{A}}$; B_{korr} und C_{korr} sind bezüglich der Wärmestrahlung korrigierte Chemolumineszenzprofile.

mestrahlung korrigiert als Kurven B_{korr} und C_{korr} . Zusätzlich sind zum besseren Vergleich in Bild 4.20a das OH^* -Profil und in Bild 4.20b die Fe^* -Profile eingezeichnet. Das Bild 4.20a verdeutlicht den großen Anteil der Wärmestrahlung, weshalb sich die weitere Diskussion auf die korrigierten Profile B_{korr} und C_{korr} konzentriert. Die FeO^* -Emission setzt für beide Synthesen bei ca. 3 mm HüB ein, die Kurve B_{korr} für die Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{100\text{C}}$ erreicht zwischen 8 - 18 mm ein Plateau, um anschließend bei 31 - 33 mm HüB auf die maximale Emission anzusteigen, danach fällt die Kurve B_{korr} stark ab. Die Kurvenverläufe A und B' besitzen bis auf den ungefähr gleichen Signalbeginn bei 3 mm HüB keine erkennbaren Gemeinsamkeiten mit der Kurve B_{korr} . Im Vergleich der Kurven A und C zeigt sich, dass die maximale FeO^* -Emission bei 14 mm HüB um ca. 4 mm zu höheren HüB-Werten gegenüber der OH^* -Emission bzw. Fe^* -Emission verschoben ist. Die Chemolumineszenz der Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{2500\text{A}}$ ist für alle betrachteten Spezies ab 40 mm nicht mehr erkennbar. Die FeO^* -Emission der Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{100\text{C}}$ klingt bei ungefähr 48 mm HüB aus, was diesbezüglich auf eine längere Reaktionszone im Vergleich zur Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{2500\text{A}}$ deutet.

Die Chemolumineszenzmessungen haben bei den Eisenoxidsynthesen eindeutig die Intermediate Fe^* und FeO^* in einem HüB-Bereich von ca. 3 mm bis 48 mm nachgewiesen. Die Fe^* -Bildung läuft der FeO^* -Bildung voraus. Als Mindestgrößen für die Zonen der Partikelbildung durch homogene Nukleation und des Partikelwachstums durch heterogene Oberflächenreaktionen können die HüB-Bereiche von 3 mm bis 38 mm bei der Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{2500\text{A}}$ bzw. zwischen 3 mm bis 48 mm bei der Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{100\text{C}}$ angegeben werden.

Die Tabelle 4.4 fasst die Chemolumineszenzmessungen zusammen. Im direkten Vergleich der Synthesen mit gleichen $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Volumenströmen zeigen sich für OH^* und TiO^* bzw. FeO^* - soweit detektierbar - keine einheitlichen Trends. Das Maximum der OH^* -Emission liegt im Fall der Synthese $\text{TiO}_2_{800\text{A}}$ mit niedrigerem Inertgasanteil bei höheren HüB-Werten als bei der Synthese $\text{H}_2\text{O}_2_{2500\text{A}}$. Für die Flammen mit höherem Inertgasanteil beschränkt sich der Vergleich auf die OH^* -Profile, die Synthese $\text{TiO}_2_{2500\text{B}}$ erreicht hier etwas früher die Maximalkonzentration als die Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{2500\text{A}}$, deren OH^* -Chemolumineszenz ein sehr geringes S/R-Verhältnis aufweist. Die Bildung der FeO^* -Spezies

Tabelle 4.4: Übersicht der beobachteten Chemolumineszenzsignale.

Synthese	HüB-Bereich /mm	Maximum bei HüB /mm	Spezie
$\text{TiO}_2_{800\text{A}}$	2 - 43	15	OH^*
	8 - 41	20	TiO^*
$\text{TiO}_2_{2500\text{B}}$	2 - 33	10	OH^*
$\text{Fe}_2\text{O}_3_{100\text{C}}$	8 - 20	12	OH^*
	4 - 34	12	Fe^*
	3 - 48	32	FeO^*
$\text{Fe}_2\text{O}_3_{2500\text{A}}$	5 - 40	17	OH^*
	4 - 27	10	Fe^*
	3 - 38	14	FeO^*

(Annahme: $c(\text{FeO}^*) \propto c(\text{FeO})$) als Partikelvorläufer [12] setzt bei den Eisenoxidsynthesen früher ein als die Bildung der TiO^* -Spezies bei der Synthese $\text{TiO}_2_{800\text{A}}$. Die Chemolumineszenzzonen für FeO^* bzw. TiO^* erstrecken sich aber ungefähr bis zu ähnlichen HüB-Werten. Daher muss auf die Partikelgrößenbestimmung mittels der laserdiagnostischen bzw. partikelmassenspektrometrischen Methoden verwiesen werden, um eine Aussage über die Partikelbildung und das -wachstum machen zu können.

Für die Metalloxidsynthesen sind die Chemolumineszenzmessungen mehr qualitativ für HüB-Trends von chemolumineszenten Intermediaten einsetzbar und wertvoll, um Mindestreaktionszonen und -bereiche

für die homogene und heterogene Nukleation angeben zu können. Eine Ausnahme stellt hier die Synthese TiO₂_2500B dar, bei der keine TiO*-Emission detektierbar ist. Die Wärmefreisetzung in den Flammensynthesen kann anhand von OH*-Verläufen eher nicht verfolgt werden, da die Bildung von OH* bzw. der Übergang OH* zu OH durch metallhaltige Intermediate bzw. Produkte stark beeinflusst wird.

4.5.3 Vergleich von Simulation und Messung der OH*-Chemolumineszenz

Wie bereits erwähnt, sind quantitative Interpretationen der Chemolumineszenzprofile nur möglich, wenn die Bildungskinetik und die Kinetik der Deaktivierung der chemolumineszenten Spezies durch Übergang vom elektronisch angeregten Zustand in einen energetisch tiefer gelegenen Zustand möglichst genau bekannt sind. Aus dem Bereich der Verbrennungsüberwachung existiert für kohlenwasserstoffhaltige Flammen eine umfangreiche Literatur zur Bildung der angeregten Spezies CH* und OH* (siehe z. B. [5, 138]). Bei reinen H₂/O₂-Flammen entfällt die Möglichkeit der OH*-Bildung aus kohlenstoffhaltigen Vorstufen. In dieser Arbeit werden daher die reaktionskinetischen Daten zur H₂/O₂-Reaktion mit OH*-Beteiligung in der Tabelle 4.5 von Hall et al. [142] verwendet, die auf Stoßrohrexperimenten und Literaturdaten basieren. Eine frühere Untersuchung derselben Arbeitsgruppe weist für die Arrhenius-Parameter der ersten Elementarreaktion etwas andere Werte auf [145] und ist als Reaktion 1a Vollständigkeit halber aufgeführt. Die weiteren verwendeten Elementarreaktionen des H₂/O₂-Mechanismus sind auf Seite 171 im Anhang tabelliert. Die Berechnungen der Flamme erfolgen zum Bild 4.15a mit folgenden Varianten:

Tabelle 4.5: OH*-Erweiterung der Elementarreaktionen der H₂/O₂-Reaktion mit Parametern des erweiterten Arrhenius-Ansatzes (Gl. 2.13, s. S. 16) nach Hall et al. [142].

Nr.				$A / \text{cm}^{-3} \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$n / 1$	$E_A / \text{cal mol}^{-1}$
1	H + O + M	\rightleftharpoons	OH* + M	$3,10 \cdot 10^{14}$	0,0	10000
1a	H + O + M	\rightleftharpoons	OH* + M	$6,00 \cdot 10^{14}$	0,0	6940
2	OH* + Ar	\rightleftharpoons	OH + Ar	$2,17 \cdot 10^{10}$	0,5	2060
3	OH* + H ₂ O	\rightleftharpoons	OH + H ₂ O	$5,92 \cdot 10^{12}$	0,5	-861
4	OH* + H ₂	\rightleftharpoons	OH + H ₂	$2,95 \cdot 10^{12}$	0,5	-444
5	OH* + O ₂	\rightleftharpoons	OH + O ₂	$2,10 \cdot 10^{12}$	0,5	-482
6	OH* + OH	\rightleftharpoons	OH + OH	$1,50 \cdot 10^{12}$	0,5	0
7	OH* + H	\rightleftharpoons	OH + H	$1,50 \cdot 10^{12}$	0,5	0
8	OH* + O	\rightleftharpoons	OH + O	$1,50 \cdot 10^{12}$	0,5	0
9	OH*	\rightleftharpoons	OH + hv	$1,40 \cdot 10^6$	0,0	0

Die Reaktionen 2 - 9 werden einerseits als Gleichgewichtsreaktionen (Bilder 4.21a und 4.21c) gemäß der Literatur und andererseits als irreversible Vorwärtsreaktionen (Bilder 4.21b und 4.21d) betrachtet. Zwei Berechnungen, mit und ohne Gleichgewichtsannahme bei den Reaktionen 2 - 9, simulieren eine adiabatische Flamme. In dem Bild 4.21c wird die adiabatische Flamme mit und ohne die Reaktionen aus der Tabelle 4.5 gerechnet, um die Übereinstimmung, wie sie in der Literatur [142] erwähnt worden ist, für diese Flamme zu bestätigen. Um die realen nichtadiabatischen Flammenbedingungen in die Simulationen einzubeziehen, wird ein zusammengesetztes Temperaturprofil verwendet. Letzteres basiert im Bereich 0 - 15 mm HüB auf dem berechneten Temperaturprofil der adiabatischen Flamme und ab 15 mm auf experimentellen Daten. Das zusammengesetzte Temperaturprofil trägt dem geringen S/R-Verhältnis der Temperaturbestimmung bei niedrigen HüB-Werten Rechnung. Der Wechsel zu den experimentellen Temperaturdaten bei 15 mm HüB wird für einen stetigen Übergang etwas geglättet. Dem experimentellen Temperaturprofil liegt eine Schwingungstemperaturbestimmung zugrunde. Basierend auf dem Boltzmannschen Verteilungssatz ist das Intensitätsverhältnis zweier Schwingungsbanden gegeben durch:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\sum_i S_i \nu_i A_{rel,i} e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_j S_j \nu_j A_{rel,j} e^{-\frac{E_j}{kT}}} \quad (4.2)$$

mit den jeweiligen relativen Empfindlichkeiten S_k des OMA, den Frequenzen ν_k und den jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten $A_{rel,k}$ der Schwingungsübergänge. Das HüB-aufgelöste Spektrum entspricht dem Bild 4.15a, ausgewählt werden der sehr intensitätsschwache (2,1)-Übergang bei 288 nm und der intensitätsstarke (0,0)-Übergang bei 306 nm, die Übergangswahrscheinlichkeiten werden dem Werk von Dieke und Crosswhite [146] entnommen. Die Schwingungstemperaturbestimmung dient trotz einiger Einschränkungen hier vor allem dazu, den Temperaturabfall eher relativ zu quantifizieren. Höher aufgelöste Spektren werden bei dieser Flamme nicht aufgenommen, damit besteht keine Möglichkeit zur genaueren Bestimmung der Temperatur aus den Rotations-Schwingungsbanden.

Das Bild 4.21a weist ab ca. 4 mm HüB einen stetig ansteigenden OH*-Konzentrationsverlauf auf, der dem der OH-Konzentration entspricht. Aufgrund des Übergangs von OH* in das Molekül OH durch Stöße mit anderen Gasspezies (Reaktionen 2 - 8, IC^{4.5}) und Fluoreszenz (Reaktion 9) muss die OH*-Konzentration aber unterhalb der OH-Konzentration liegen. Die Gleichgewichtsannahme würde nach den Ergebnissen eine 100%ige Selbstabsorption der emittierten Photonen und eine 100%ige Effizienz für die Rückreaktionen bei den Reaktionen 2 - 8 voraussetzen. Bei der Reaktion 9 steht als Geschwindigkeitskoeffizient der Einsteinsche Koeffizient der spontanen Emission A_{21} . Die Rückreaktion stellt die Lichtabsorption mit dem Einsteinschen Koeffizienten der Absorption mit $B_{12} \neq A_{21}$ dar. Deshalb werden

^{4.5} engl.: internal conversion: Im UV/VIS-Spektralbereich strahlungslose Übergänge aus elektronisch angeregten Zuständen in energetisch tieferliegende Zustände.

im Weiteren nur die irreversiblen Vorwärtsreaktionen 2 - 9 als physikalisch sinnvoll angenommen. Das Bild 4.21 zeigt, dass die OH-Konzentration bis auf den Anfangsreaktionsbereich mit steigender Temperatur ansteigt bzw. bei fallender Temperatur wie in dem Bild 4.21d abfällt. Die OH*-Konzentration liegt bei irreversibel angenommenen Reaktionen 2 - 8 um den Faktor $\approx 10^9$ niedriger als die OH-Konzentration. Der direkte Vergleich der berechneten OH*-Konzentrationsprofile mit dem experimentellen OH*-Chemolumineszenzprofil in Bild 4.22 illustriert eine gute Übereinstimmung zwischen den Messdaten und der Simulation. Das Bild 4.22 weist einen synchronen Anstieg des OH*-Konzentrationsprofils mit dem experimentellen OH*-Chemolumineszenzprofil auf. Die adiabatisch gerechnete Flamme sagt einen verspäte-

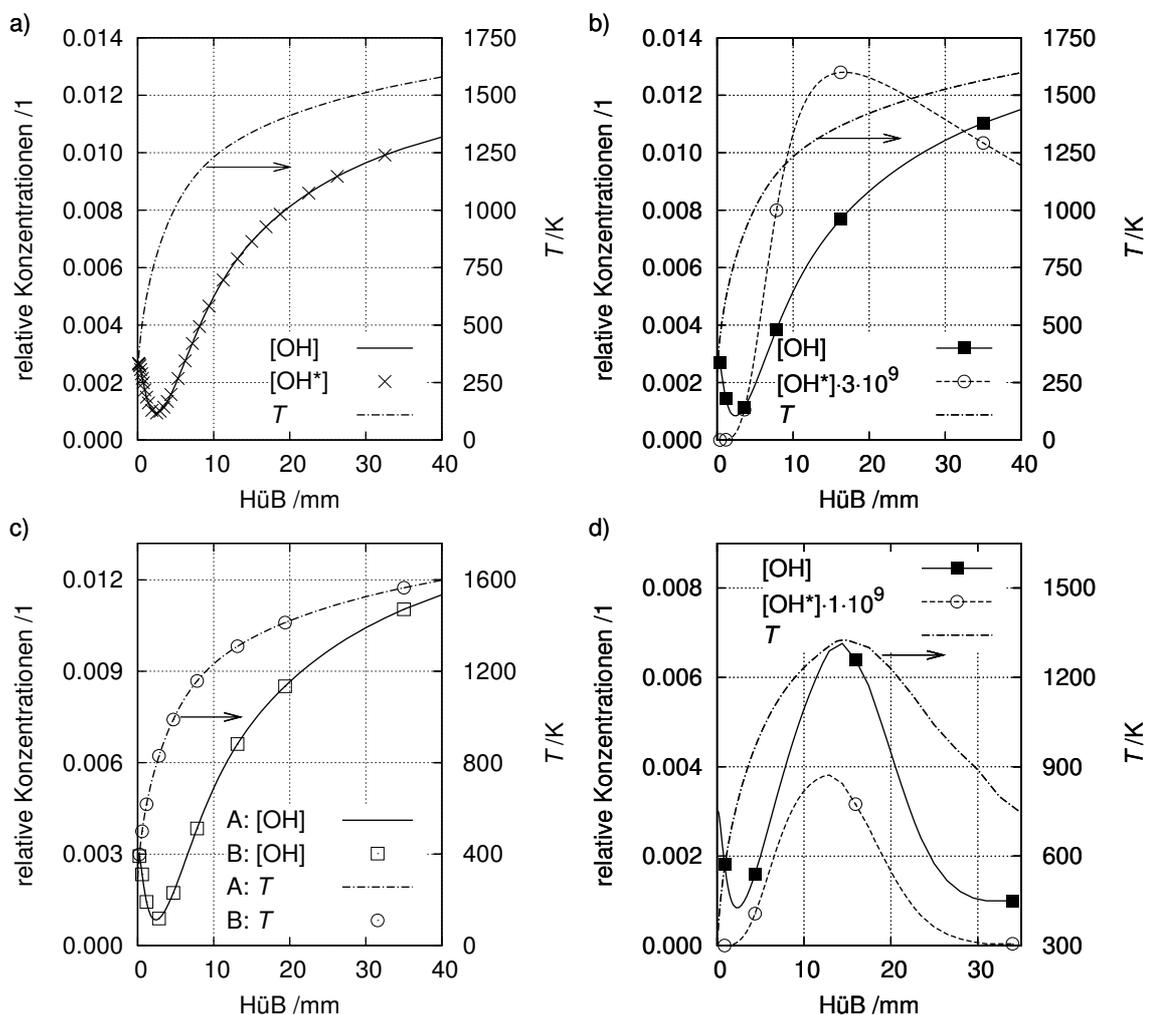


Bild 4.21: OH/OH*-Profile aus Simulationen der Synthese H2O2_2500A, a) adiabatische Flamme mit Gleichgewichtsannahme, b) adiabatische Flamme ohne Gleichgewichtsannahme, c) Mechanismenvergleich A: ohne und B: mit OH*-Reaktionen, und d) Vorgabe des Temperaturprofils.

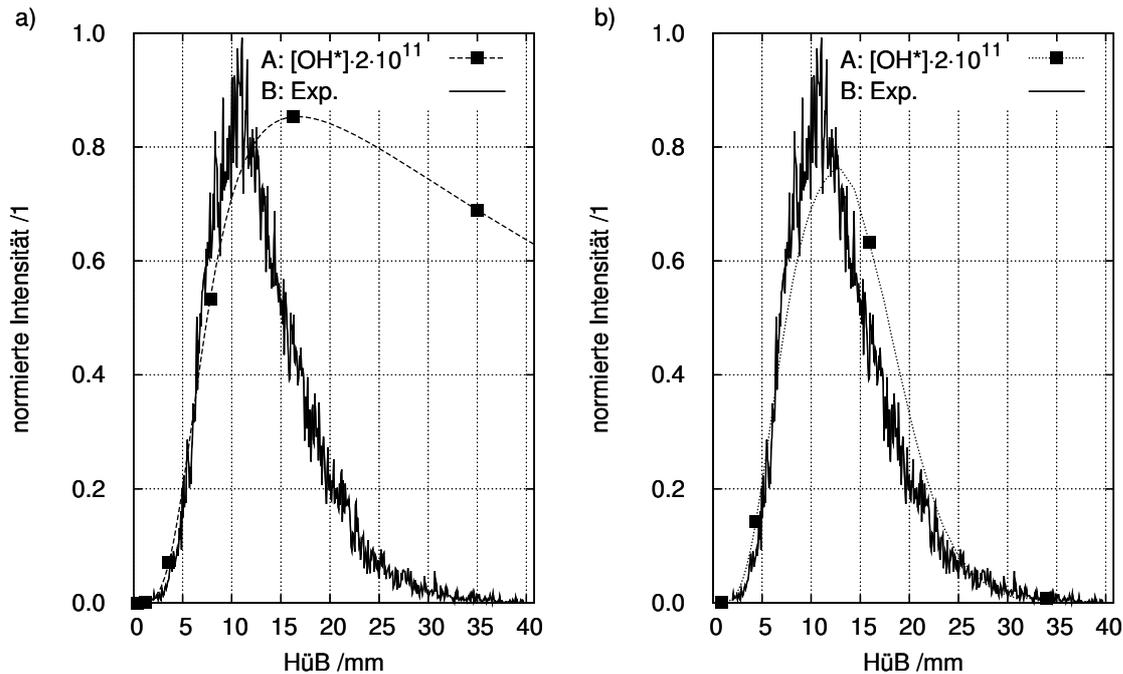


Bild 4.22: A: Berechnete OH^* -Profile und B: die experimentellen OH^* -Chemolumineszenzprofile bei $\lambda_{cw} = 306 \text{ nm}$, a) adiabatisch berechnete Flamme und b) Berechnung bei vorgegebenem Temperaturprofil.

ten und zu langsamen Abfall des OH^* -Konzentrationsprofils gegenüber dem experimentellen Vergleichsprofil voraus, was aufgrund der Temperaturabhängigkeit der OH - und OH^* -Konzentration plausibel ist. Wird der Temperaturabfall in der Flamme mittels der experimentellen Daten berücksichtigt, so stimmen das berechnete OH^* -Konzentrationsprofil und das OH^* -Chemolumineszenzprofil weitgehend überein. Im Fall niedriger HüB-Werte, bei dem Bild 4.22 bis $\text{HüB} \approx 10 \text{ mm}$, scheint sich die Annahme einer adiabatischen Flamme im Vergleich zu dem experimentellen Signal nicht negativ auszuwirken, obwohl im unteren Flammenbereich auch nichtadiabate Bedingungen durch die Wärmeabgabe an die Umgebung, vor allem an den Brennerkopf, vorliegen. Alternativ könnte eine nichtadiabatische Flamme statt mit einem experimentellen Temperaturprofil durch die Einbeziehung von Wärmeverlusten aufgrund von Wärmeleitung und Wärmestrahlung in der Modellierung berechnet werden, siehe z. B. die Untersuchungen von Haber et al. [138].

Bei den reaktionskinetischen Untersuchungen von Hall et al. betragen der Ar-Gehalt $>95 \%$ und der Druck mindestens Atmosphärendruck [142], hier liegt nur eine moderate Ar-Verdünnung von 50% und ein Unterdruck von $p_{BK} = 30 \text{ hPa}$ vor. Die gute Übereinstimmung der gemessenen OH^* -Chemolumineszenz und des simulierten OH^* -Konzentrationsprofils in dem Bild 4.22b, der fast parallele Verlauf der OH - und OH^* -Konzentrationsprofile in Bild 4.21d zeigen, dass die OH^* -Chemolumineszenz sehr gut als

gestauchtes OH-Konzentrationsprofil angenommen werden kann. Am Beispiel der H₂/O₂/Ar-Flamme H2O2_2500A kann mit der Simulation auf Basis der detaillierten Reaktionsmechanismen und eines teilweise experimentellen Temperaturprofils auch im Rahmen dieser Arbeit demonstriert werden, dass die Emissionsspektroskopie in einigen Verbrennungssystemen als quantitative und berührungslose Methode zur Versuchsüberwachung mit den bereits erwähnten Vorteilen des relativ geringen apparativen Aufwands eingesetzt werden kann. Insbesondere lässt sie eine kontinuierliche Überwachung der Flammenstabilität zu. In technischen Verbrennungssystemen kann das Äquivalenzverhältnis in der Reaktionszone und damit gekoppelt die Wärmefreisetzung bei der Verbrennung kontrolliert werden, wobei sich der Messbereich v. a. auf „heiße“ Reaktionszonen beschränkt.

4.6 Zeitaufgelöste LII-Messungen

4.6.1 Voruntersuchungen zur zeitaufgelösten LII

Im Rahmen dieser Arbeit wird die zeitaufgelöste LII-Methode sowohl auf die Eisenoxid- als auch auf die Titandioxidsynthesen angewandt und evaluiert. Bei den Titandioxidsynthesen zeigen sich keine auswertbaren LII-Signale, die mit gebildeten Partikeln korreliert werden können. Um der Absorptionskante von ca. 400 nm und niedriger bei den Titandioxiden Rechnung zu tragen, sind in Voruntersuchungen Interferenzfilter mit zentralen Wellenlängen im nahen UV und die UV-Laserwellenlänge bei 266 nm eingesetzt worden. Die zu geringen Intensitäten sind in Anbetracht der optischen Eigenschaften (z. B. [127, 136]), dem Kirchhoffschem Gesetz und dem Planckschen Strahlungsgesetz 2.53 zu erwarten, da bei Wellenlängen kleiner 400 nm die Intensitäten der Wärmestrahlung selbst für den LII-Prozess sehr gering ausfallen (Bild 2.5). Im Bereich niedriger H₂B-Werte wird bei den Titandioxidsynthesen ein nur geringfügig längerer Signalabfall als beim Streulichtsignal beobachtet. Dieser Bereich in der fast unsichtbaren Flamme ist visuell durch eine weißlich-gelbliche Färbung erkennbar, die auf die Bildung des Intermediats TiO* durch die Chemolumineszenzuntersuchungen (s. Bild 4.15) zurückgeführt werden kann.

Bei den Eisenoxidsynthesen weist nur die Synthese Fe2O3_2500A ein hinreichend hohes S/R-Verhältnis auf, um die LII-Methode anwenden zu können. Die Untersuchungen bestätigen die Feststellung Eckbreth's [88], dass es sich bei dem LII-Signal um ein relativ kleines Signal – vergleichbar mit Raman-Intensitäten – handelt. Zur Verdeutlichung zeigt das Bild 4.23 eine mit dem OMA spektral aufgelöste Messung. Die maximale Intensität mit 8327 a. u. stellt das elastische Streulichtsignal dar, die kontinuierliche Wärmestrahlung ist dagegen mit diesem Aufbau nicht detektierbar (<1 a. u.). Die PMT mit vorgeschalteten breitbandigen Interferenzfiltern können aufgrund der deutlich höheren Empfindlichkeit verglichen mit dem OMA in diesem Fall aber LII-Signalabfälle detektieren (siehe z. B. das Bild

4.24). Als weitere Konsequenz dieser Messungen ist im Vorfeld eine umfassende Abschirmung gegenüber Streulicht bzw. Reflexen umgesetzt und überprüft worden, um Fehlmessungen in Anbetracht der relativ niedrigen LII-Intensitäten zu vermeiden.

Das digitale Speicheroszilloskop (2-Kanäle) zeichnet im normalen Messmodus bei den zeitaufgelösten LII-Messungen mit den beiden PMT (Aufbau: s. S. 57) jeweils gemittelte Signal-Zeit-Verläufe auf. Speziell bei den LII-Messungen zeigen Einzelmessungen ein relativ niedriges S/R-Verhältnis wie im Bild 4.24, welches sich v. a. ab ca. 45 ns durch Intensitätsfluktuationen verschlechtert. Dieses erhöhte Rauschen scheint keine Detektorproblematik im Sinne eines Dunkelstroms zu sein, sondern könnte auf einer Störung des bestrahlten Probenvolumens durch die starke Partikelauflagerung, die Volumenausdehnung und die Materialverdampfung beruhen. Die genaue Ursache für dieses Rauschen wird nicht ermittelt, da bei den gemittelten Messungen dieser Effekt nicht mehr in Erscheinung tritt. Die An-

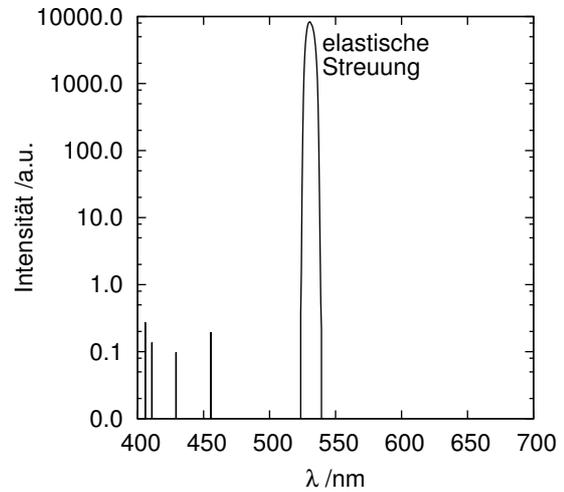


Bild 4.23: Synthese Fe₂O₃_2500A: Spektral aufgelöste Messung mit 500 ns Belichtungszeit.

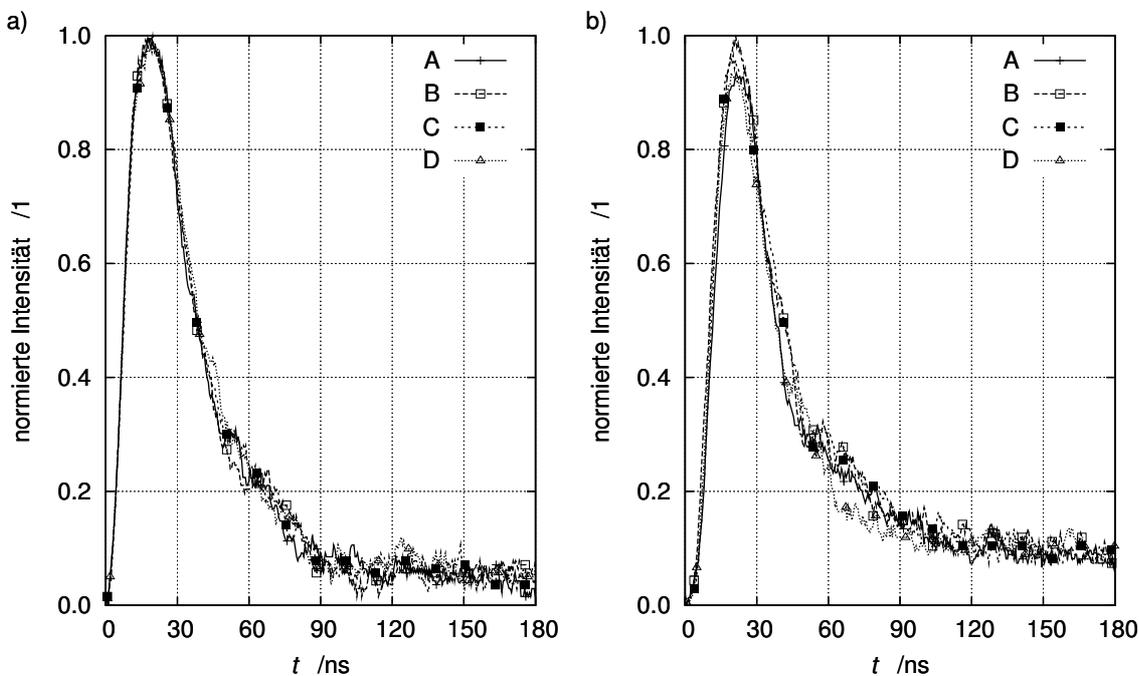


Bild 4.24: LII-Signalverläufe bei der Synthese Fe₂O₃_2500A: Jeweils 4 aufeinanderfolgende Einzelmessungen mit den Interferenzfiltern (IF) a) $\lambda_{cw} = 450$ nm und b) $\lambda_{cw} = 650$ nm.

forderungen an die Dynamik des Messsystems bezüglich der Signalauflösung sind selbst bei intensiven LII-Signalen innerhalb der ersten 30 ns eher moderat und nicht durch die 8-Bit-Auflösung der Oszilloskope eingeschränkt. Um das S/R-Verhältnis in den Spektren zu verbessern, wird je Messung über 500 Laserpulse^{4,6} gemittelt. Damit sind die Kurvenverläufe deutlich reproduzierbarer als ohne Mittelung und für die komplexe Auswertung dieser relativ schnellen Signalabfälle wesentlich besser geeignet. Als sehr wichtige Größe für die LII-Methode [92] wird die Laserleistung über die Optik, über Strahlteiler

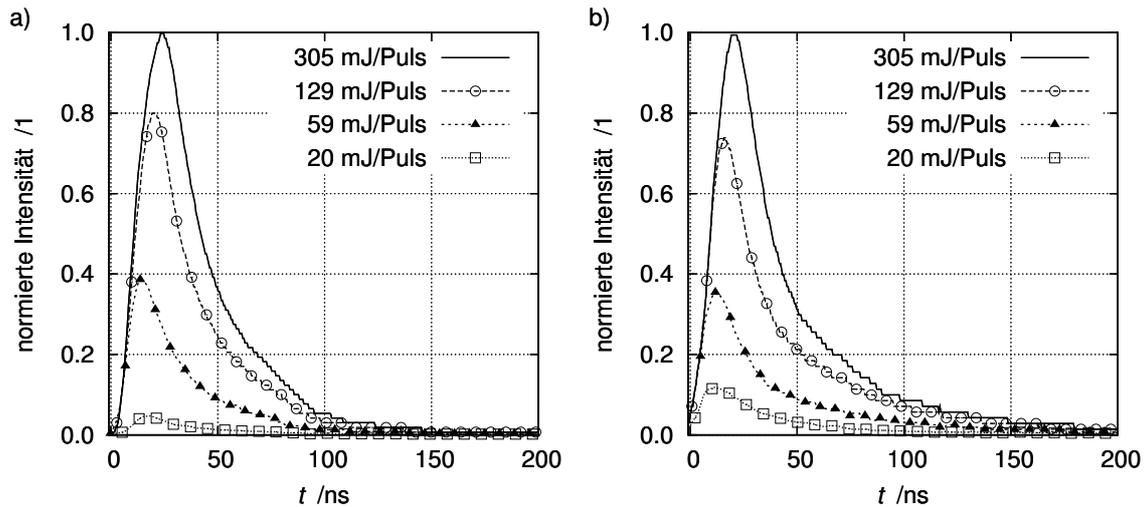


Bild 4.25: LII-Signalverläufe bei der Synthese Fe₂O₃_2500A und verschiedenen Pulsenergien des Anregungslasers mit den Interferenzfiltern a) $\lambda_{cw} = 450$ nm und b) $\lambda_{cw} = 650$ nm.

und über die Variation des Verstärkers am Nd-YAG-Laser variiert. Das Bild 4.25 zeigt eine typische LII-Signalentwicklung bei der Variation der Laserenergien pro Puls von 20 mJ/Puls bis 300 mJ/Puls bei den beiden Detektionswellenlängenbereichen um 450 nm und 650 nm. Ein hinreichend hohes S/R-Verhältnis wird ab ca. 40 mJ/Puls beobachtet und für die meisten Messungen wird eine Laserenergie von ca. 48 mJ/Puls gewählt. Höhere Laserpulsenergien führen zum schnelleren Einbrennen von Partikeln in der Oberfläche der Quarzfenster und bringen keinen effektiv nutzbaren Gewinn im S/R-Verhältnis.

Die HüB-Abhängigkeit der auf das Maximum bei HüB = 128 mm normierten LII-Signale für beide betrachteten Wellenlängenbereiche zeigt das Bild 4.26. Erkennbar sind die mit dem HüB-Wert zunehmenden LII-Intensitäten. Diese LII-Intensitätszunahmen basieren im Wesentlichen auf dem Wachstum der Partikeln, als weitere wichtige Einflussgröße fließt hier ebenfalls die Partikelanzahldichte N_V ein. Die Partikelanzahldichte N_V wächst in nukleationsdominierten Reaktionszonen an, in koagulationsdominierten Reaktionszonen nimmt N_V ab. Prinzipiell sollte es über die zeitaufgelöste LII-Messungen an Partikelensembeln möglich sein, neben den Parametern einer Größenverteilung (hier: r_m , σ) auch - zumindest

^{4,6} Das entspricht einer Messzeit von 50 s bei 10 Hz Laserrepetitionsrate.

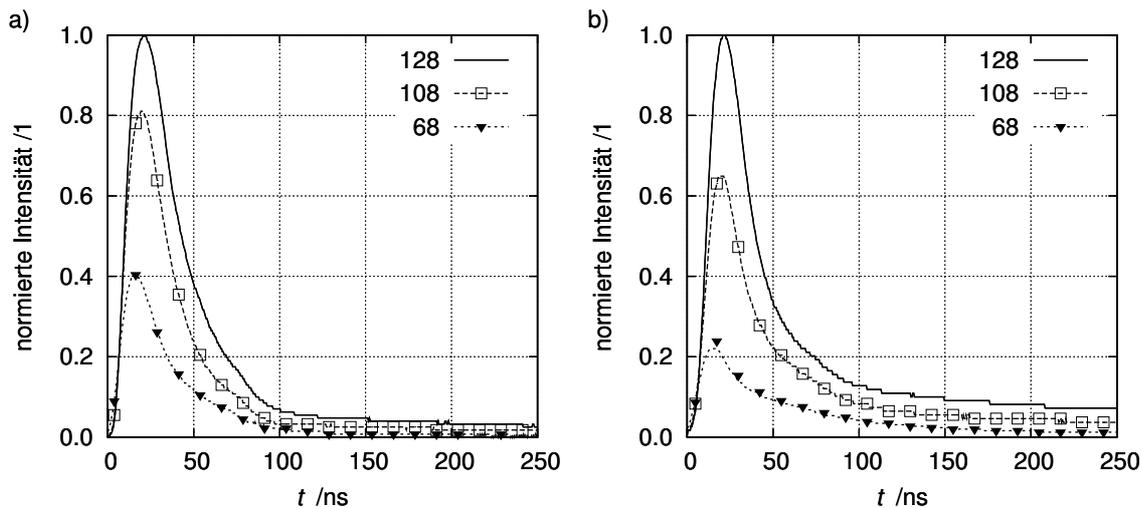


Bild 4.26: HüB-Abhängigkeit der LII-Signalverläufe bei der Synthese Fe₂O₃_2500A bei a) $\lambda_{cw} = 450$ nm und bei b) $\lambda_{cw} = 650$ nm.

relative - Partikelanzahldichten zu bestimmen. Wie in der Literatur wird ebenfalls in dieser Arbeit auf dieses Potential der zeitaufgelösten LII-Methode verzichtet, da bereits die Partikelgrößenbestimmung an normierten Signalverläufen die LII-Modellierung sehr fordert. Die Auswertung der LII-Signalverläufe mittels der nichtlinearen multidimensionalen Regression wird in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben. Das zeitliche Profil des Lasers in Bild 2.9 wird bereits auf Seite 36 gezeigt und sollte bei der Betrachtung der LII-Signalkurven besonders für das Zeitintervall zwischen 0 - 35 ns beachtet werden. Diese gemittelten LII-Signalverläufe zeichnen sich durch einen steilen Anstieg zwischen 0 - 25 ns aus und erreichen bei $t \approx 25$ ns das Maximum. Der nachfolgende LII-Signalabfall erstreckt sich abhängig von der Laserintensität und dem HüB-Wert über bis zu 450 ns. Im Vergleich der Ein-Farben-LII-Messungen mit den unterschiedlichen Interferenzfiltern wird ein etwas länger währender Signalabfall für $\lambda_{cw} = 650$ nm gegenüber $\lambda_{cw} = 450$ nm beobachtet, was aufgrund der Rotverschiebung der Wärmestrahlung mit der fortschreitenden Abkühlung erklärbar ist.

Die Zwei-Farben-Methode auf Basis derselben Messdaten weist durch die Quotientenbildung abhängig vom HüB-Wert ein kürzer nutzbares Zeitintervall von 100 ns bis 200 ns für die Auswertung auf. Ein typischer Kurvenverlauf ist in Bild 4.27a mit den zugrundeliegenden Ein-Farben-Messungen in Bild 4.27b dargestellt und wird kurz besprochen. Mit dem Laserpuls ist ein steiler Temperaturanstieg zu beobachten und abhängig von der Laserintensität und dem HüB-Wert stellt sich bei vielen Messungen ein Plateau für wenige Nanosekunden ein. Bei einigen Messungen tritt sogar ein leichter Abfall der pyrometrischen Temperatur wie im Bild 4.27a ein, was vor allem mit der Verdampfung in Zusammenhang gebracht wird [20]. Im Anschluss erreicht der Kurvenverlauf zwischen 20 - 40 ns sein Maximum, um dann relativ

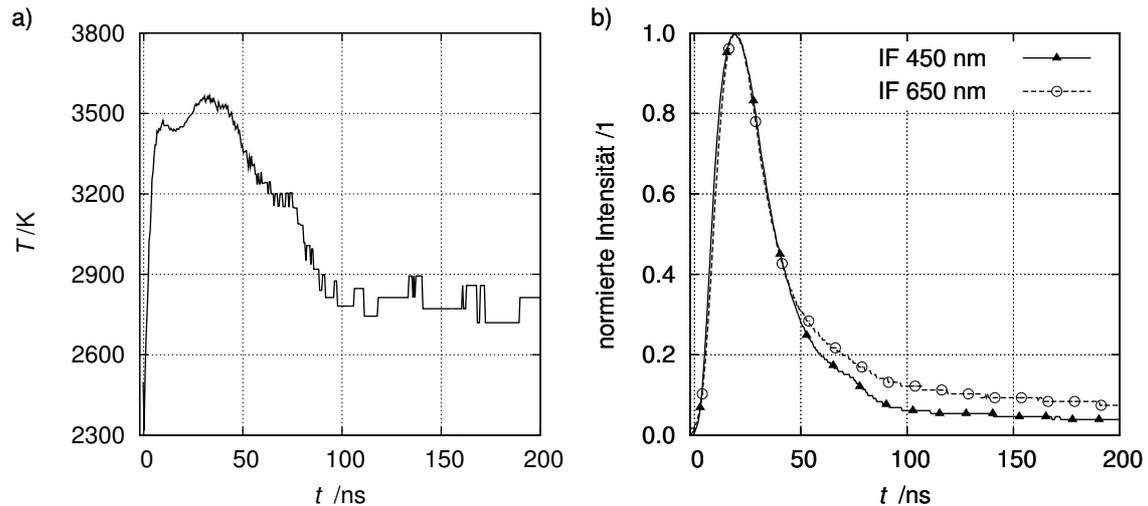


Bild 4.27: Zwei-Farben-LII: a) Experimenteller pyrometrischer Temperaturverlauf basierend auf den b) zwei synchronen Ein-Farben-Messungen.

schnell um einige 100 K abzufallen. Ab 80 ns fällt das S/R-Verhältnis signifikant ab, ab ca. 100 ns treten deutliche Schwankungen von ± 100 K in den pyrometrischen Temperaturverläufen auf. Eine Bestimmung der Gastemperatur aus dem asymptotischen Verlauf der pyrometrischen Temperaturkurve ist im Rahmen dieser Untersuchung nicht zulässig. Dafür liegen die asymptotischen Temperaturen signifikant (≈ 400 K) über den Starttemperaturen ($t_0 = 0$) und diese haben mit dem experimentellen Aufbau und der optischen Datenbasis ($\epsilon_1(\lambda_1, T)$, $\epsilon_2(\lambda_2, T)$) eine untere Messgrenze von 2100 - 2300 K. Diese untere Messgrenze wird bei den Pyrometriemessungen ohne Laseranregung noch nicht einmal in den heißesten Reaktionszonen bei HüB-Werten zwischen 20 - 30 mm erreicht (s. S. 79). Abhängig vom HüB-Wert und der Intensität des Anregungslasers stellen sich pyrometrische Maximaltemperaturen zwischen 2500 K und 5000 K ein.

4.6.2 Kalibration des LII-Modells

Die Kalibration des LII-Modells umfasst nach der Darstellung in Kapitel 2.4.4 die Anpassung der drei Parameter α_t , α_m und n . Bei der praktischen Implementierung sind zusätzlich mögliche Zeitversätze t_{offset} durch die experimentelle Trigger-Einstellung, Skalierungseffekte durch die Abbildungsoptik und die Partikelanzahldichte N_V in Form eines Skalierungsfaktors $y_{scaling}$ zu berücksichtigen. Diese Anpassungen des Modells an die Messkurve, schematisch dargestellt in Bild 4.28, erfolgen in der ersten Stufe der nichtlinearen Optimierung. Im Anschluss findet in einer zweiten Stufe die Anpassung von α_t , α_m , n und der effektiven Laserintensität E_{las} im Messvolumen statt. Die Anpassung von E_{las} beschreibt eine Anpassung der optischen Eigenschaften des Partikelensembles bei der Anregungswellenlänge und der

Intensitätsverteilung des effektiv betrachteten Messvolumens relativ zur nominellen Laserintensität E_{Laser} . Die Kalibrationsrechnungen werden ein- bis dreistufig durchgeführt. Bei den hier vorgestellten Ergebnissen werden die multidimensionalen Anpassungen zweistufig durchgeführt, indem ausgewählte Parameter in der ersten Stufe voroptimiert und erst in der zweiten Stufe die Parameter final angepasst werden. Die zweistufige Durchführung stellt den besten Kompromiss aus Konvergenz und Rechenaufwand dar.

Als eine Gütefunktion zur Bewertung der nichtlinearen Optimierung wird in dieser Arbeit das Bestimmtheitsmaß R^2 mit

$$R = \text{cov}(x, y) / (\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y) = \frac{\sum (x_i - \hat{x})(y_i - \hat{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \hat{x})^2 \sum (y_i - \hat{y})^2}} \quad (4.3)$$

verwendet. Der Vorteil dieser statistischen Gütezahl ist, dass sie nicht mit dem Problem skaliert wie z. B. χ^2 , sondern sich auf das Intervall 0 bis 1 beschränkt. Bei $R^2 = 0$ liegt kein linearer Zusammenhang zwischen den Messdaten und den berechneten Daten vor, die Daten sind unabhängig voneinander, die Fehlerquadratsumme ist entsprechend groß. Im Fall einer Fehlerquadratsumme von 0 wird ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 1$ erreicht. Die nichtlineare Optimierung sollte mit einem geeigneten mathematischen Modell und guten Startwerten die Messwerte idealerweise mit einem Bestimmtheitsmaß nahe 1 interpolieren.

Als weitere Kriterien werden die berechneten Temperaturverläufe und bei den Ein-Farben-LII-Messungen die relative Übereinstimmung der Fitparameter bei den Detektionswellenlängen von 450 nm und 650 nm für die Kalibration herangezogen. Die Temperaturverläufe sollten nach Möglichkeit zwischen 1000 K und 6000 K liegen, um physikalisch zu niedrige oder zu hohe Temperaturen auszuschließen. Der Bereich wird in gewissem Sinne willkürlich gewählt, eine Motivation sind die bereits ab 2500 K eingefrorenen Wärmekapazitäten für die Feststoffe. Die relative Übereinstimmung der Fitparameter wird vor allem zur Bewertung der jeweiligen optischen Datenbasis herangezogen und dient zudem als Plausibilitätstest^{4.7} für das physikalisch motivierte Modell aus dem Kapitel 2.4.4. Ähnlich wie bei den Ruß- und Metalloxiduntersuchungen von Lehre [91] ergeben sich für viele nichtlineare multidimensionale Regressionen mehrere Lösungen in Abhängigkeit von der Wahl der Startparameter und der jeweiligen Messkurve. Das numerische Lösungsverfahren läuft in dieser Arbeit auf die Bestimmung von einem

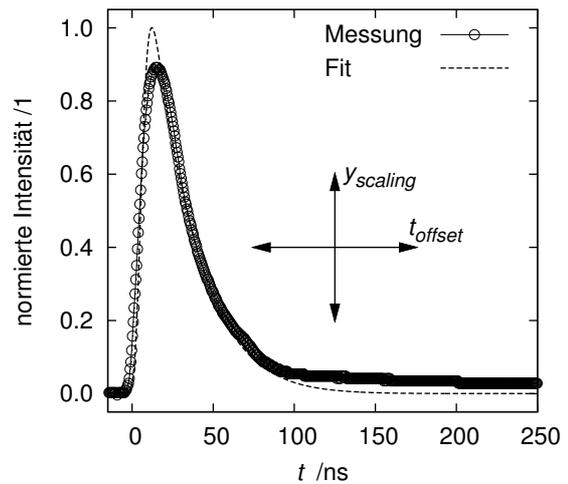


Bild 4.28: Trigger-Korrektur und Anpassung der Abbildungsoptik.

^{4.7} Ein Fit ist kein Beweis, sondern zeigt eher die Plausibilität von Annahmen auf.

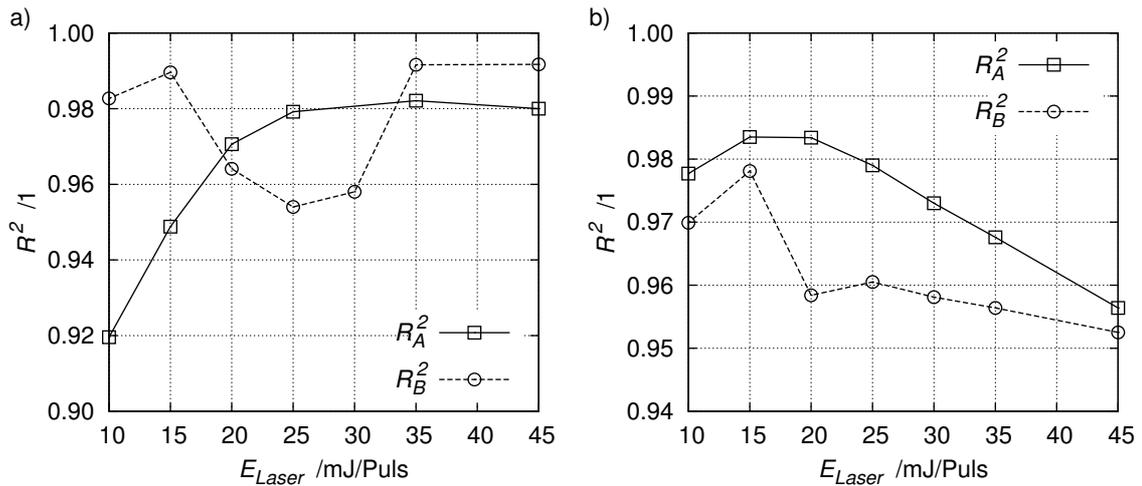


Bild 4.29: Bestimmtheitsmaß R^2 für zwei Sätze komplexer Brechungsindizes von Hsu et al. [76], Index A, und Schlegel et al. [78], Index B, als Funktion der Laserintensität E_{Laser} bei a) $\lambda_{cw} = 450$ nm und bei b) $\lambda_{cw} = 650$ nm.

lokalen Minimum der Fehlerquadratsumme hinaus. Ob dieses Minimum auch dem globalen Minimum entspricht, kann mit dem verwendeten Verfahren nicht sichergestellt werden.

Im Bild 4.29 sind für beide Interferenzfilter die Bestimmtheitsmaße R^2 mit zwei Sätzen von komplexen Brechungsindizes als Funktion der Laserintensität E_{Laser} als einer möglichen Variablen dargestellt. Für die Verwendung eines Datensatzes von Hämatit (Hsu et al. [76]) bei den weiteren Auswertungen sprechen die Maximaltemperaturen von ca. 5270 K gegenüber ca. 11700 K bei Verwendung der optischen Daten von Magnetit (Schlegel et al. [78]). Zudem stimmen bei den optischen Daten von Hämatit nach Hsu et al. [76] die Modellparameter vor allem für die Wärmeleitung besser überein (innerhalb 2 % statt 15 % bei Magnetit) und das Gütemaß R^2 ist insgesamt ebenfalls geringfügig besser als bei dem Vergleichsdatensatz. Die nominelle Laserintensität ist bei dieser Messung mit einem thermoelektrischen Laserleistungsmesskopf zu ca. 48 mJ/Puls bestimmt worden, die effektive Laserintensität beträgt als Fitparameter ca. 20 mJ/Puls für beide Detektionswellenlängen mit den optischen Daten von Hsu et al. [76]. Eine visuelle Unterscheidung und Beurteilung der Fitkurven mit ähnlichen Fitparametern ist bei den kleinen Unterschieden im Bestimmtheitsmaß ($|\Delta R^2| \leq 0,75$ %) kaum möglich.

Bei der Kalibrierung der Zwei-Farben-LII-Methode fällt das Bestimmtheitsmaß deutlich abhängiger von der Wahl der optischen Brechungsindizes aus. Exemplarisch ist für dieses multidimensionale nichtlineare Anpassungsproblem der Verlauf des Bestimmtheitsmaßes mit vorgegebenen Laserpulsenergien in Bild 4.30a gezeigt. Die Bestimmtheitsmaße fallen bei der Wahl des Brechungsindexverlaufs von Magnetit nach Schlegel et al. [78] mit Werten um 0,5 deutlich geringer aus als bei Verwendung der optischen Daten von Hämatit nach Hsu et al. [76], deren Verlauf in Bild 4.30a dargestellt ist und die in der wei-

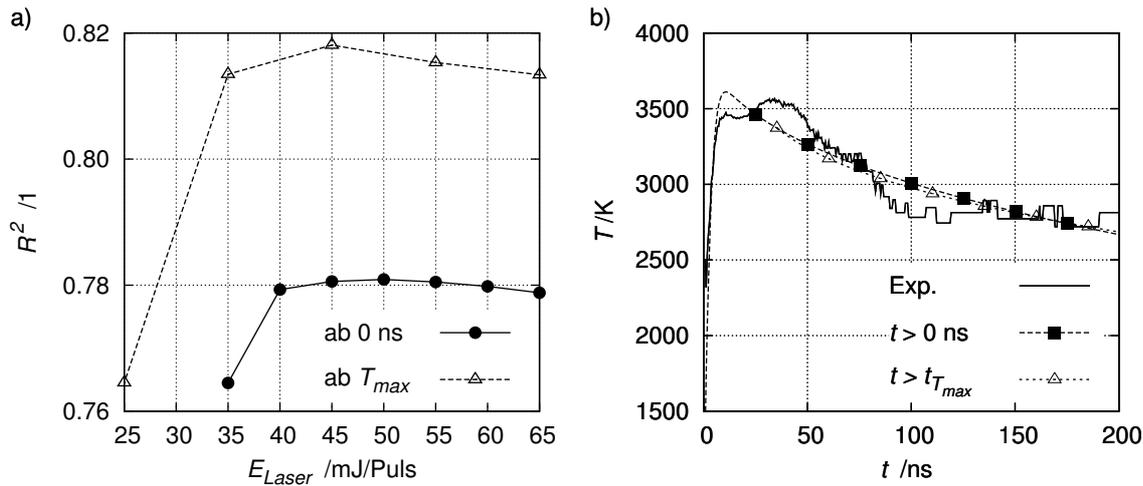


Bild 4.30: a) Bestimmtheitsmaß R^2 für die Kalibrierung der Zwei-Farben-Methode, mit vollständigem und teilweise Kurvenverlauf, und b) pyrometrische Temperaturkurve mit entsprechenden modellierten Temperaturkurven.

teren Auswertung Verwendung finden. Während die Ein-Farben-LII-Messungen jeweils relativ glatte Kurven ergeben, die sehr gut im gesamten Verlauf ($0 \text{ ns} \leq t \leq 450 \text{ ns}$) durch die berechneten Kurven interpoliert werden können, fallen die pyrometrischen Temperatur-Zeit-Kurven, wie z. B. in Bild 4.30b, ungleichmäßiger aus. Die modellierten Temperaturkurven weisen dagegen einen glatten Verlauf auf. Der Versuch, die vollständige pyrometrische Temperaturentwicklung zu berücksichtigen, zeigt ein Bestimmtheitsmaß $R^2 \approx 0,78$ gegenüber von $R^2 \approx 0,98$ bei den Ein-Farben-LII-Messungen. Eine Verbesserung auf $R^2 \approx 0,82$ bei den Zwei-Farben-LII-Messungen kann mit der Anpassung nur des Temperaturabfalls ab der Maximaltemperatur T_{max} erzielt werden. Dieser Ansatz, nur den Temperaturabfall zu berücksichtigen, wird bei zahlreichen Untersuchungen angewandt (z. B. [91]) und wird ebenfalls in dieser Arbeit für die HüB-aufgelösten Messungen verwendet.

Die Verbesserung der Fitgüte bei Verwendung nur des Temperaturabfalls gegenüber der vollständigen Temperaturkurve kann vor allem auf Schwächen im temperaturabhängigen Brechungsindex und im Verdampfungsterm zurückgeführt werden. Das Modell beschreibt relativ gut den Temperaturanstieg, schießt aber im Übergang zur Maximaltemperatur über diese hinaus. Das ist hauptsächlich durch die Schwächen im Modell und in der pyrometrischen Temperaturbestimmung erklärbar. Im geringeren Umfang dürfte die Bandbreite des Detektionssystems die Maximaltemperaturen etwas zu niedrig bestimmen. Es gibt für das Modell und die pyrometrische Temperaturbestimmung keine belastbare Stoffdatenbasis bei den sehr hohen Temperaturen vor allem bezüglich der optischen Eigenschaften und der Wärmekapazitäten.

Komplexere Ansätze [147] zur Verdampfung, zur Wärmeleitung oder der Annahme von Sintervorgängen verbessern die LII-Ergebnisse bislang kaum, sondern führen durch weitere Annahmen bei diesen

Ergänzungen sogar zu größeren Abweichungen bei den Partikelgrößenbestimmungen als z. B. das hier vorgestellte Modell^{4.8}.

4.6.3 Ergebnisse der LII-Messungen

Um auch mittels der zeitaufgelösten LII Partikelwachstumskinetiken zu untersuchen, werden HüB-aufgelöste Messungen nach der vorangegangenen Kalibration ausgewertet. Als Anpassungsparameter werden hier einerseits der mittlere Radius r_m und die Breite der Größenverteilung σ , andererseits nur der mittlere Radius r_m bei konstant angenommener Größenverteilungsbreite $\sigma = const.$ variiert. Die Ergebnisse für den ersten Fall zeigt exemplarisch das Bild 4.31 für die Ein-Farben-Messungen mit $\lambda_{cw} = 450$ nm bzw. $\lambda_{cw} = 650$ nm. Dargestellt sind hier immer zwei Messungen A und B unter identischen Versuchsbedingungen. Auffallend sind die gegenläufigen großen Sprünge in den Kurven für die mittleren Partikelradien r_m und der Größenverteilungsbreite σ . Der Verlauf des Bestimmtheitsmaßes R^2 verdeutlicht ab HüB-Werten > 75 mm eine relativ gute Fitgüte. Da einzig die Brennermatrix in der HüB-Position variiert worden ist, die Sprungverläufe für r_m und σ bei beiden Wellenlängen um $\lambda_{cw} = 450$ nm und $\lambda_{cw} = 650$ nm nicht korreliert erscheinen, bleibt als mögliche Schlussfolgerung, dass die Optimierung nur sehr eingeschränkt beide Größenverteilungsparameter r_m und σ konsistent bestimmen kann. Diese Schlussfolgerung wird durch den zweiten Fall gestärkt, den das Bild 4.32 zeigt.

Beschränkt sich die Anpassung wie im Bild 4.32 nur auf den mittleren Radius r_m , so sind bei vergleichbarem Bestimmtheitsmaß R^2 wie bei der vorher gezeigten Anpassung wesentlich stetigere Radienverläufe erhältlich. Der mittlere Partikelradius schwankt im Bild 4.32 bei niedrigen HüB-Werten für beide Detektionswellenlängen zwischen ca. 3 - 4 nm, ab ca. 60 mm HüB-Wert steigt der Partikelradius deutlich an, um bei einem HüB-Wert von 128 mm ca. 6 - 7 nm zu betragen. Im Bereich von HüB ≈ 100 mm knickt der Partikelradienverlauf und parallel das Bestimmtheitsmaß etwas ein. Dies tritt für beide Detektionswellenlängen parallel auf. Anhand der parallelen Photodiodenmessungen ist eine geringfügig höhere Transmission bei diesem Knick messbar, Intensitätsfluktuationen des Anregungslasers können aber nicht beobachtet werden. Aus dem steilen r_m -Anstieg bei $60 \text{ mm} \leq \text{HüB} \leq 85 \text{ mm}$ im Bild 4.32 wäre ein asymptotischer Endwert für den Partikelradius im Bereich von 7 - 8 nm extrapolierbar. Als unterer Messbereichsanfang kann für diese Messungen ein Partikelradius von ca. 3- 4 nm bestimmt werden. Sehr schön erkennbar ist beim Vergleich der Bilder 4.32a und 4.32b die gute Übereinstimmung der Radienverläufe bei den beiden Detektionswellenlängen im Rahmen von ca. $|\Delta r_m| < 1$ nm.

^{4.8} Wahrscheinlich profitiert dieses Modell besser von der Fehlerkompensation, evtl. werden mit weiteren Annahmen in [147] auch weitere Fehlerquellen eingeführt.

Im Fall der Bilder 4.31 und 4.32 ist die Optimierung zweistufig ausgeführt worden, indem im ersten Schritt mit $\sigma = const.$ nur der mittlere Radius angepasst wird (Bild 4.32). Auf diese Lösung baut die zweite Stufe, in der nun parallel beide Parameter r_m und σ optimiert werden. Wie es im Bild 4.31 erkennbar ist, verfügt das Modell nicht über eine hinreichende Empfindlichkeit bei den vorliegenden Messdaten, um gleichmäßigere und konsistentere r_m - und σ -Verläufe zu bestimmen. Wahrscheinlich aus diesem Grund beschränkt sich ein Großteil der Literatur zur Partikelgrößenbestimmung mittels zeitauf-

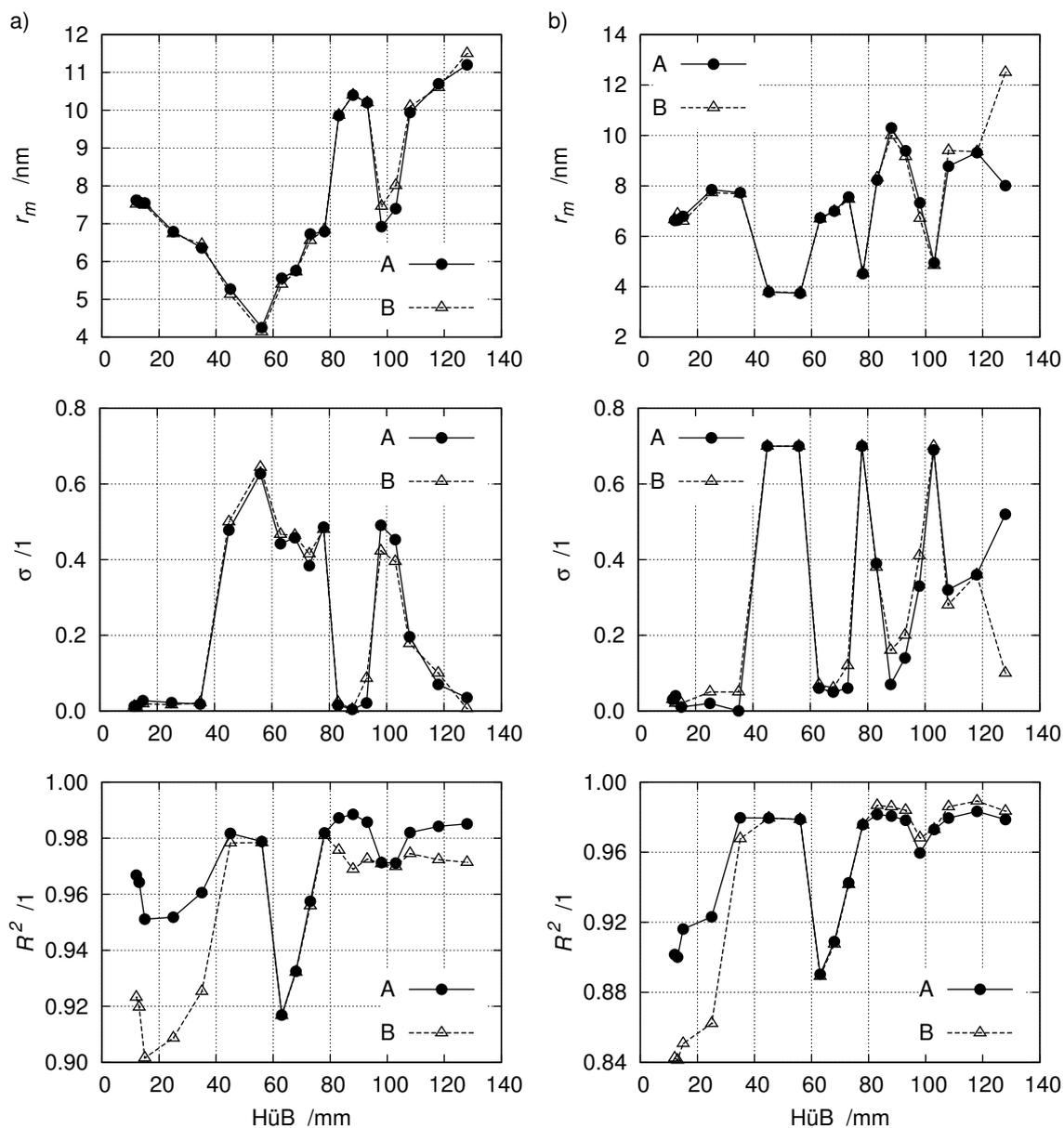


Bild 4.31: Mittlere Partikelradien r_m , die Standardabweichung σ und das Bestimmtheitsmaß R^2 aus Ein-Farben-LII-Messungen bei a) $\lambda_{cw} = 450$ nm und bei b) $\lambda_{cw} = 650$ nm, A: 1. Messung und B: 2. Messung.

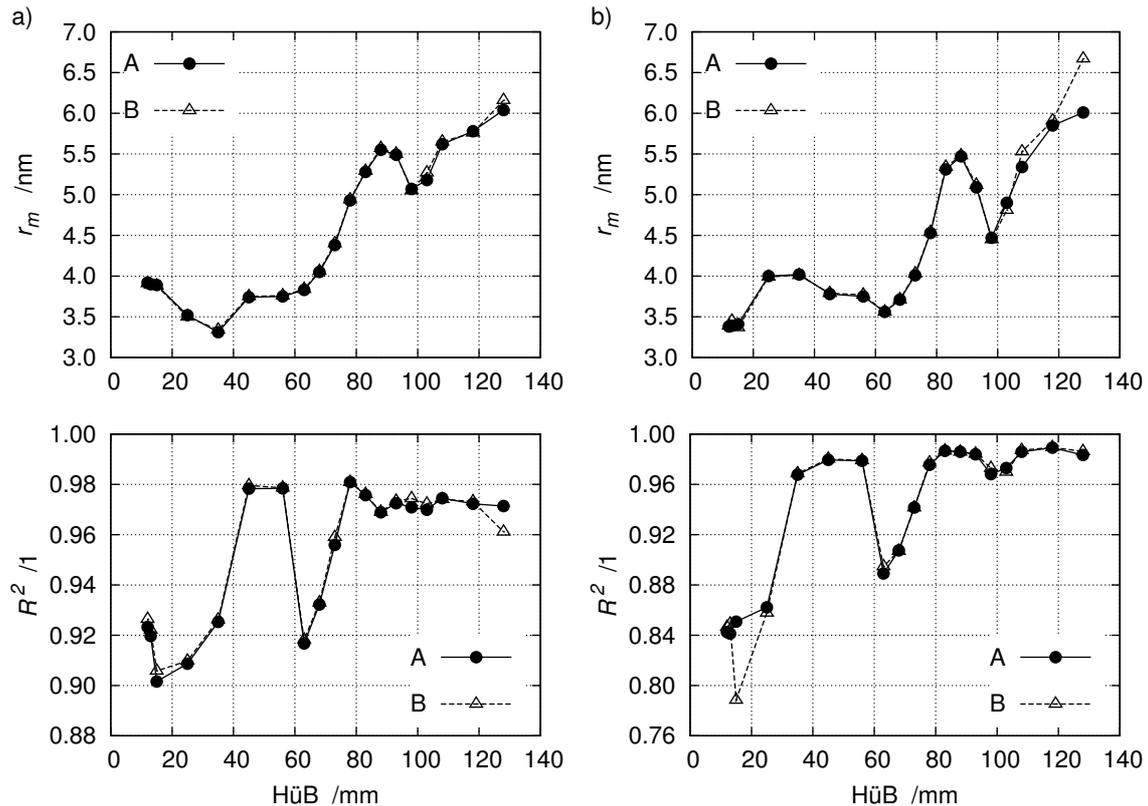


Bild 4.32: Mittlere Partikelradien r_m und das Bestimmtheitsmaß R^2 bei $\sigma = const = 0,7$ aus Ein-Farben-LII-Messungen bei a) $\lambda_{cw} = 450$ nm und bei b) $\lambda_{cw} = 650$ nm, A: 1. Messung und B: 2. Messung.

gelöster LII auf die Bestimmung von mittleren Radien bei vorgegebener Verteilungsbreite. Abgesehen von den Sprüngen widersprechen einige Verteilungsbreiten σ im einstelligen %-Bereich deutlich den TEM-Ergebnissen^{4,9}. Eine einstufige Anpassung von r_m und σ im Rahmen der nichtlinearen multidimensionalen Regression weist ähnliche Verläufe wie im Bild 4.31 auf, als weitere Herausforderung tritt ein schlechteres Konvergenzverhalten gegenüber der zweistufigen Anpassung auf.

Die Auswertung der HüB-aufgelösten Zwei-Farben-LII-Messungen führt zu Partikelradienverläufen, die große Abweichungen (bis zu 20 nm) zu den Ein-Farben-LII-Messungen und den TEM-Größenbestimmungen zeigen. Es treten bei Auswertung des vollständigen Temperaturverlaufs bzw. nur des Temperaturabfalls große und unsystematische Schwankungen auf. Im Gegensatz zur Ein-Farben-LII-Methode können selbst die Kalibrationswerte nicht reproduziert werden, sobald r_m oder r_m und σ als Anpassungsparameter gewählt werden. Für diese Untersuchung zeigt die Zwei-Farben-LII-Methode eine zu geringe Empfindlichkeit und Genauigkeit, die vor allem auf die niedrige Güte der pyrometrischen Temperaturverläufe, siehe Bild 4.30b, zurückzuführen ist.

^{4,9} Derart schmale Verteilungsbreiten $\sigma < 5$ % sind auch nach der Literatur unwahrscheinlich.

4.6.4 Empfindlichkeitsanalyse: Stoffsystem- und E_{Laser} -Variation

Das Bild 4.33 illustriert für einen Partikelradius $r_m = 6$ nm und einer Verteilungsbreite $\sigma = 0,7$ den Effekt des Stoffsystems für beide Detektionswellenlängen. Die Ein-Farben-Methode wird mit dem optischen

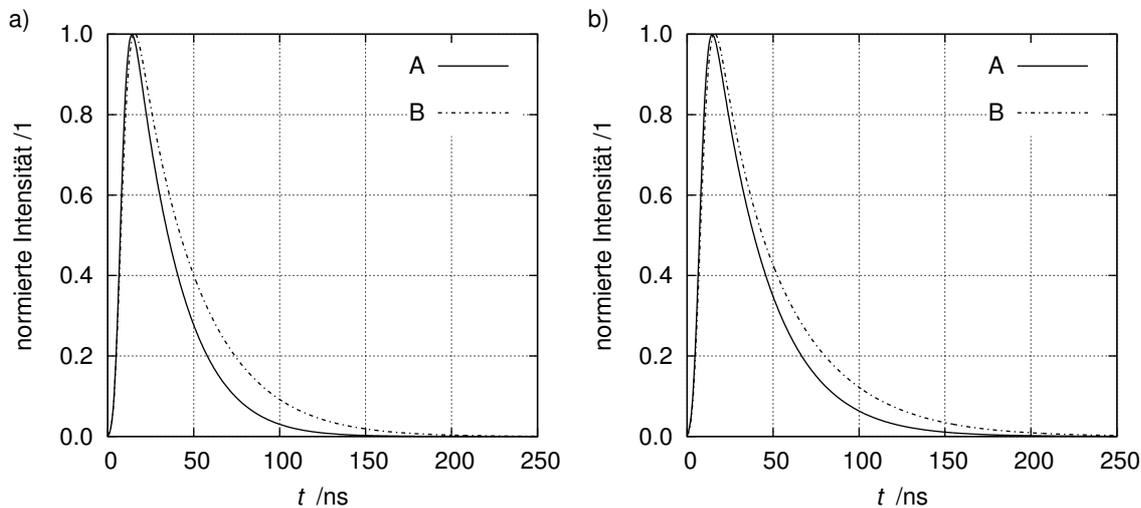


Bild 4.33: Gerechnete LII-Signalverläufe: Effekt des komplexen Brechungsindex für Eisenoxidpartikel ($r_m = 6$ nm, $\sigma = 0,7$): Hämatit (Index A) [76] und Magnetit (Index B) [78] bei a) $\lambda_{cw} = 450$ nm und bei b) $\lambda_{cw} = 650$ nm.

Brechungsindexverlauf von Hsu et al. [76] für Hämatit kalibriert. Würde man jetzt die Auswertung für Magnetitpartikel mit dieser Kalibration durchführen, so träten deutliche Unterschiede in den modellierten Kurvenformen wie im Bild 4.33 auf und die Ergebnisse fallen signifikant (hier: > 100 %) verschieden aus. Bereits geringfügige Änderungen in den Synthesebedingungen kann einen Wechsel der Modifikation bzw. der Stoffeigenschaften nach sich ziehen und die Kalibration invalidieren.

Bei Variation der Laserintensität E_{Laser} wird festgestellt, dass die Kalibration nur für einen eingeschränkten Bereich von ca. $\Delta E_{\text{Laser}} = \pm 15$ % im Rahmen einer Toleranz von $\Delta r_m = \pm 1$ nm gültig bleibt, auch wenn die Laserintensitätsänderung in der Modellierung berücksichtigt wird. Auch an diesem Ergebnis wird für diese Studie deutlich, dass das Modell und die zugrundeliegende Datenbasis für Eisenoxide nur Partikelgrößenbestimmungen zulässt, wenn weitestgehend die Kalibrationsbedingungen hinsichtlich der Diagnostik und der Synthesebedingungen eingehalten werden. Im Fall anderer Stoffsysteme, Synthesen oder LII-Auswertungsmethoden kann diese einschränkende Aussage wahrscheinlich gelockert werden, v. a. wenn die mittleren Partikeldurchmesser größer ausfallen als bei den hier vorgestellten Messungen.

Aus den genannten Einschränkungen bezüglich der Robustheit der zeitaufgelösten LII-Methode kann derzeit nur bedingt ein Einsatz als Prozessdiagnostik empfohlen werden. Unter Laborbedingungen hat sie aber neben den Partikelgrößenbestimmungen einen großen Nutzen, um Grundlagenuntersuchungen

zu den in Bild 2.8 gezeigten Prozessen vorzunehmen. Es könnten Absorptions-, Wärmetransfer- und Strahlungsprozesse systematisch in nanoskaligen Systemen untersucht werden, die in eine Verfeinerung des Modells und auch in die Erweiterung der Stoffdatenbasis einfließen können. Die multidimensionale nichtlineare Optimierung müsste selbst bei einem verbesserten Modell und einer verbesserten Datenbasis so modifiziert werden, dass globale Lösungen gefunden werden und nicht wie in der aktuellen Implementierung lokale Lösungen. Bei vielen Arbeiten gelingt das derzeit vor allem durch eine Plausibilitätsprüfung durch die Forscher, z. B. durch Einsatz von Referenzmethoden, und Empfindlichkeitsanalysen. Für eine Prozessdiagnostik muss diese Prüfung automatisierbar sein.

4.7 Kombinierte Extinktions- und Streulichtmessungen

Als etablierte Partikeldiagnostik werden die elastische Lichtstreuung und die Extinktion der Partikel in der Flamme gemessen. Außer bei den Synthesen Fe₂O₃_2500A und TiO₂_2500B fallen die Extinktionen innerhalb der Flamme zu niedrig aus, um eine verwertbare Extinktionsmessung zu gewährleisten. Die Nachweisgrenze $LOD^{4.10} = 3 \cdot \sigma / m$ nach der IUPAC-Definition [148] für die Eisenoxidsynthesen liegt mit dem modulierten cw-Laser bei ca. 0,08 ppm_V für den Partikelvolumenbruch $f_{V,LOD}$. Die Nachweisgrenze basiert bei der IUPAC-Definition auf der Standardabweichung σ des Transmissionssignals und der negativen Steigung m der Transmission als Funktion der Konzentration. Die Transmissionsmessungen erfolgen mit einer Abtastrate der Photodiodensignale von ca. 10 -30 kHz, die Mittelung geschieht über mehrere Sekunden, was die niedrige Nachweisgrenze erklärt. Analog zu den zeitaufgelösten LII-Messungen zeichnet ein digitales Speicheroszilloskop (2-Kanäle) mit den beiden schnellen Photodiodenmodulen für die Extinktionsmessungen jeweils über 500 Laserpulse gemittelte Streulichtzeitverläufe auf und gestattet mit der 3. Harmonischen des Nd-YAG-Pulslasers die Absorptionsmessung bei 266 nm für die TiO₂-Synthesen.

4.7.1 Eisenoxidsynthesen

Einige Ergebnisse zur Synthese Fe₂O₃_2500A sind in dem Bild 4.34 mit den optischen Eigenschaften von Hämatit aus [76] bzw. Magnetit aus [78] dargestellt. Die Besprechung der Partikelvolumenbrüche f_V , Partikelanzahldichten N_V und mittleren Partikelradien r_m erfolgt qualitativ und damit für beide verwendeten optischen Datensätze. Der Einfluss der optischen Datensätze hat nach den Gleichungen 2.43, 2.45 und 2.44 nur eine entsprechende Skalierung der zu bestimmenden Größen zur Folge. In Bild 4.34a ist eine anfängliche Abnahme des Partikelvolumenbruchs f_V bis zu HüB = 25 mm zu beobachten, die voraus-

^{4.10} engl.: Limit Of Detection

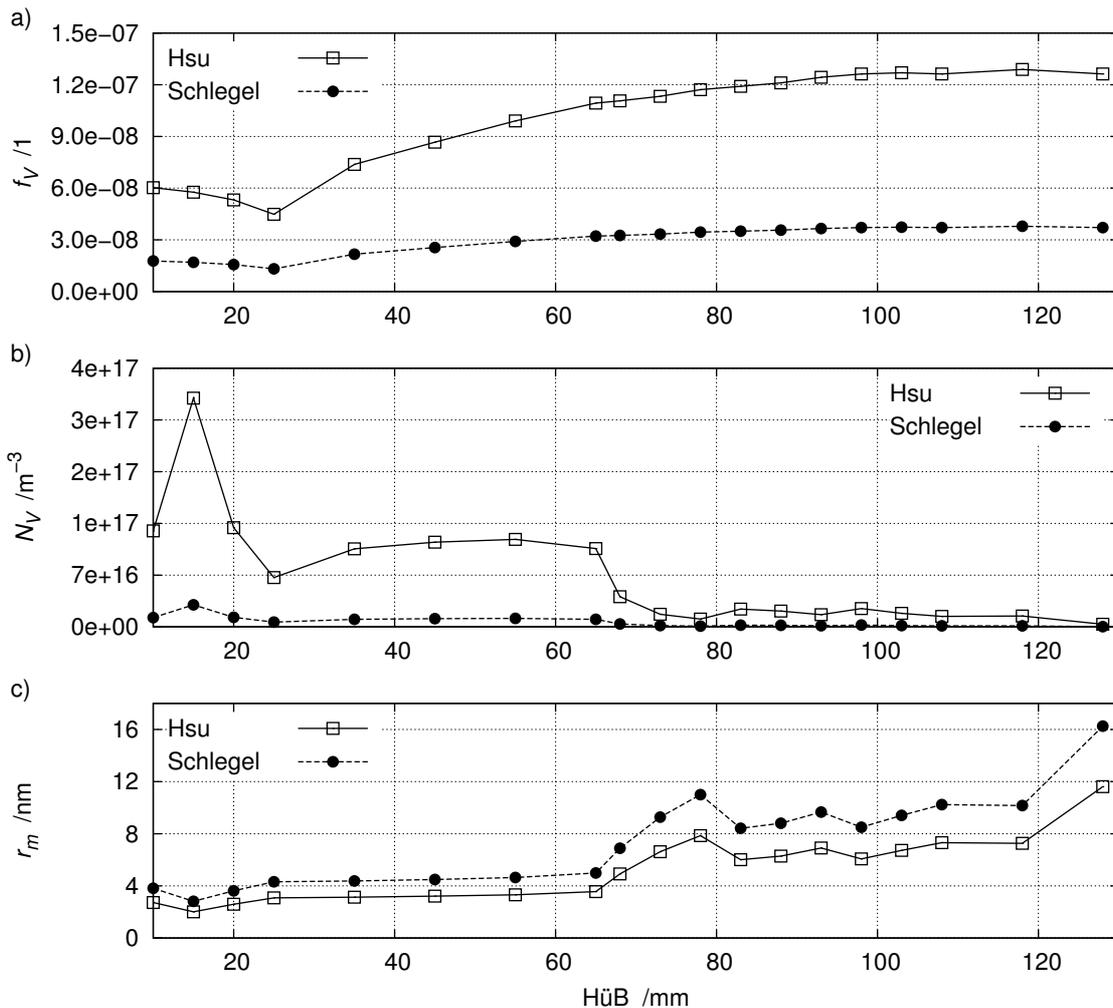


Bild 4.34: Synthese Fe₂O₃_2500A: a) Partikelvolumenbrüche f_V , b) Partikelanzahldichte N_V und c) mittlere Partikelradien r_m als Funktion von HüB ausgewertet mit den komplexen Brechungsindizes für Hämatit, Hsu et al. [76], und Magnetit, Schlegel et al. [78].

sichtlich durch die Absorption gasförmiger Intermediate (FeO*, siehe Tabelle 4.4) verursacht wird. Ab ca. 25 mm HüB steigt der Partikelvolumenbruch f_V relativ kontinuierlich auf ca. 0,12 ppm_V beim höchsten HüB-Wert von 128 mm. Die Partikelanzahldichte N_V in Bild 4.34b nimmt auf den ersten Millimetern über dem Brenner rasch zu, erreicht anfangs neben einer Spitze bei ca. HüB = 15 mm ein relativ hohes Niveau, um ab ca. 65 mm auf ein niedrigeres Niveau abzufallen, welches einen tendenziell abfallenden Trend aufweist. Im Fall der mittleren Partikelradien r_m erkennen wir einen gegenläufigen Trend in Bild 4.34c. Beginnend mit einem minimalen Partikelradius von ca. 2 nm (HüB = 15 mm, m (Hämatit) [76]) erhöht sich der mittlere Partikeldurchmesser bis ca. 65 mm langsam, um innerhalb der nächsten 15 mm steiler, nahezu direkt auf das Endniveau anzusteigen.

4.7.2 Titandioxidsynthesen

Im Fall der Titandioxidsynthese TiO₂_2500B ergeben die Extinktionsmessungen bei 266 nm kombiniert mit den elastischen Streulichtmessungen bei 532 nm die im Bild 4.35 dargestellten Partikelvolumenbrüche f_V , die mittleren Partikelanzahldichten N_V und mittleren Partikelradien r_m . Auch hier wird die Auswertung auf Basis von zwei unterschiedlichen komplexen Brechungsindexverläufen vorgenommen. Die Zusammenstellung von Ribarsky führt den wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex von Rutil im Wellenlängenbereich von 103 nm bis 36,4 μm auf [136]. Die Daten von Kim stammen aus einer Dünnschichtuntersuchung von TiO₂-Filmen, die sich aus ungefähr 85 % Anatas und ca. 15 % Rutil zusammensetzen [127]. Aus S/R-Gründen werden nur Messungen oberhalb von 60 mm HüB ausgewertet.

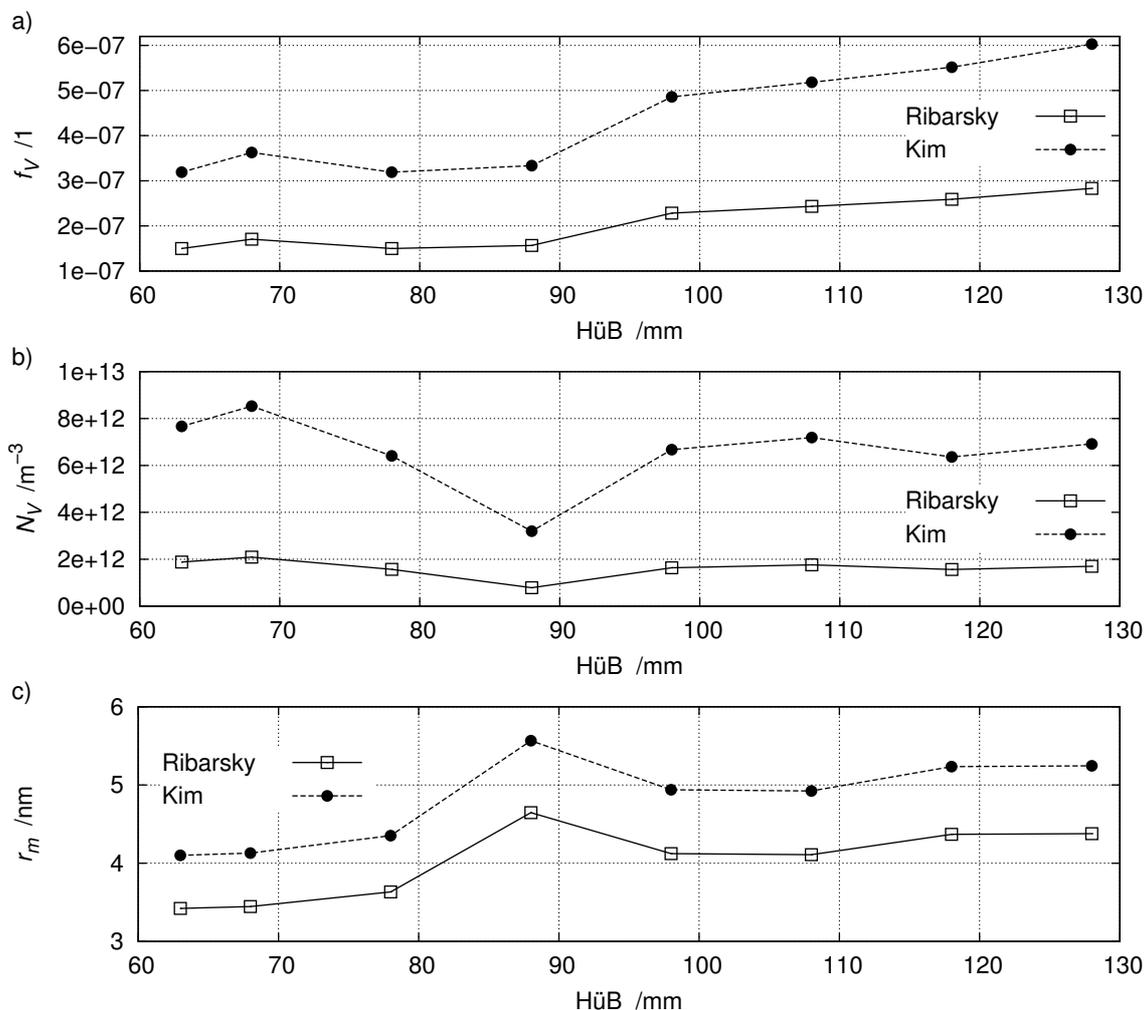


Bild 4.35: Synthese TiO₂_2500B: a) Partikelvolumenbrüche f_V , b) Partikelanzahldichte N_V und c) mittlere Partikelradien als Funktion von HüB ausgewertet mit den komplexen Brechungsindizes von Ribarsky [136] und Kim [127].

Der Partikelvolumenbruch f_V in Bild 4.35a schwankt auf niedrigem Niveau bis HüB ≈ 90 mm, um bis ≈ 100 mm deutlich und danach geringer anzusteigen. Für die Partikelanzahldichte N_V ist in Bild 4.35b bis HüB ≈ 90 mm eine deutliche Abnahme zu beobachten, im Anschluss nimmt er stark zu und erreicht ab ca. 100 mm wieder ein für diese Messung relativ hohes Plateau von $7 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-3}$ bzw. $1,7 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-3}$. Der mittlere Partikelradius r_m erhöht sich vergleichsweise stetig in Bild 4.35c, wenn man den Sprung im Polygonzug bei HüB = 88 mm vernachlässigt.

In Anbetracht der eingeschränkten HüB-Variation kann für HüB-Werte größer 128 mm aus den Verläufen in den Bildern 4.34 und 4.35 keine Aussage über die asymptotischen Werte für f_V , N_V und r_m abgeleitet werden. Eine Vergleichsmessung für die Synthese TiO₂_2500B über eine TEM-Aufnahme oder PMS-Spektren fehlt, da die Molekularstrahlprobenahme vor der TEM-Abscheidung durch Pulverablagerungen blockiert wird. Aufgrund dessen und infolge zu wenig geladener Partikel können auch keine Partikelgrößenverteilungen aus den Partikelmassenspektren bestimmt werden.

Bei beiden Bildern 4.34 und 4.35 fällt die Relevanz des komplexen Brechungsindizes auf, die vor allem bei dem Partikelvolumenbruch f_V in den hier gezeigten Kurven bis zu 240 % Abweichung (Synthese Fe₂O₃_2500A) bedeuten kann. Im Fall der mittleren Partikelradien beträgt die maximale Abweichung bis zu 40 % und tritt ebenfalls bei der Eisenoxidsynthese Fe₂O₃_2500A auf. Dies ist auf die deutlichen Unterschiede in den Verläufen des komplexen Brechungsindizes für Hämatit [76] und Magnetit [78] zurückzuführen, wie sie in den $E(m)$ - und k -Verläufen in Bild 2.7 erkennbar sind.

Trotz eines guten S/R-Verhältnisses weisen insbesondere die N_V - und r_m -Verläufe Schwankungen auf, die auf Schwächen in der Messung der elastischen Streuung I_{scat} zurückzuführen sind. Wie bereits bei der Kalibration der elastischen Streuung auf Seite 26 erwähnt, sind Streulichtmessungen empfindlich gegenüber Reflexen, wie sie vor allem durch die Quarzglasfenster der Brennkammer verursacht werden. Eine Antireflexbeschichtung hätte dieses Problem signifikant reduzieren können. Da die Fenster aber sowohl bei VIS- als auch bei UV-Untersuchungen eingesetzt werden, wird auf eine entsprechende Entspiegelung verzichtet. Kommerziell erhältliche Breitbandentspiegelungen bieten eine Entspiegelung entweder im UV oder im VIS, aber keine, die beide Wellenlängenbereiche abdeckt. Die Reflektivität nimmt bei entspiegelten Gläsern außerhalb des spezifizierten Entspiegelungsbereichs zudem deutlich gegenüber den nichtentspiegelten Gläsern zu^{4.11}, weshalb die Wahl zugunsten der größeren Flexibilität für die nichtentspiegelten Quarzglasfenster ausfällt. Eine weitere Maßnahme besteht in Reproduzierbarkeitsmessungen mit Strahlprofilanalysen (s. S. 36, Bild 2.9b), wie sie mit dem OMA möglich sind und auch den parallelen zeitaufgelösten LII-Messungen zugute kommen. Im Rahmen dieser Messserien kön-

^{4.11} Das gleiche gilt für den Preis.

nen Messausreißer oder auch Laserintensitätsschwankungen identifiziert und durch Streulichtmessungen ohne Oberflächenreflexe ersetzt werden. Die Laserintensitätsschwankungen können unabhängig davon mit den schnellen Photodiodenmodulen beobachtet werden. Infolge der Mittelung über 500 Laserpulse bleiben die Intensitätsschwankungen bei den Messreihen unterhalb von 10 %. Für die technische Anwendung mit automatisierter Datenauswertung wären, wie zuvor erwähnt, angepasst entspiegelte Quarzglasfenster eine Lösung für die Reflexproblematik an den Brennkammerfenstern.

Als weitere kritische Größe wäre die Transmissionsmessung im sub-ppm-Bereich bei einer optischen Weglänge durch das Partikelkollektiv von ca. 8 cm zu nennen. Hier helfen der Einsatz von Interferenzfiltern, die Berücksichtigung des Untergrundsignals bei den Photodioden (Dunkelstrom und Umgebungshelligkeit), die Signalmodulation und eine Mittelung über mindestens 500 Messungen. Die Klimatisierung des Labors wirkt sich ebenfalls günstig auf die Messungen aus. Technisch ließe sich die Transmissionsmessung durch den Einsatz von Mehrfachreflektoren deutlich verbessern, die das Licht nicht nur einfach sondern mehrfach durch das Probenvolumen leiten, und damit die effektive optische Weglänge vervielfachen würden. Dieser Ansatz wird bei Langweggasmesszellen verfolgt, die bei geometrischen Abmessungen von unter einem Meter optische Weglängen von bis zu 100 m (und prinzipiell mehr) zulassen. Am vorhandenen Versuchsaufbau sind Mehrfachreflektionen aufgrund der begrenzt nutzbaren Fensterflächen (s. S. 56, Bild 3.3) und den Reflektionsverlusten an den Quarzglasfenstern nicht einsetzbar.

Trotz der Absaugung tritt eine langsame Anreicherung von Partikeln in der Gasphase und deren langsames Anwachsen zu Aggregaten bzw. Agglomeraten auf, führt zu Signaldriften, welche durch eine möglichst rasche Versuchsdurchführung gering gehalten werden können. Dieser Effekt wird im Rahmen von Reproduzierbarkeitsmessungen mit gegenläufiger Versuchsdurchführung (HüB-Variation) regelmäßig überprüft.

In Anbetracht der für eine Gasphasensynthese recht niedrigen Partikelvolumenbrüche f_V , niedriger Partikelanzahldichten N_V und kleiner Partikelgrößen r_m kann mit den Bildern 4.34 und 4.35 gezeigt werden, dass alle drei Größen mit dem vorliegenden Messkonzept vergleichsweise gut bestimmt werden können. Für die Synthese Fe₂O₃_2500A wird die Extinktion mit dem Brechungsindex für Hämatit nach Hsu et al. [76] innerhalb von ± 20 % gegenüber einer Massenbilanzierung des eingesetzten Eisenpentacarbonyls gemessen. Der mittlere Partikelradius liegt mit demselben Brechungsindexverlauf auch um nur knapp 1 - 2 nm zu hoch gegenüber den TEM-Vergleichsmessungen. Einzig der Wert bei HüB = 128 mm fällt um ca. 100 % zu groß aus, was aber wie der Kurvenverlauf in Bild 4.34c auf einen Ausreißer hinweist. Neben den bereits angefügten messtechnischen Herausforderungen (Reflexe, relativ kurze optische Weglänge) wird vor allem die Bedeutung des komplexen Brechungsindexes deutlich. Der Effekt

des Brechungsindizes übertrifft zum Teil eindeutig die messtechnischen Effekte, wie es in den Bildern 4.34 und 4.35 erkennbar ist.

Depolarisationsmessungen bei den Streulichtmessungen zeigen keine messbare Depolarisation des Streulichts, was als Indiz auf eine vernachlässigbare Aggregation von Partikeln in den Flammen, die von oben nach unten brennen, gewertet werden kann, was auch durch die TEM-Aufnahmen gestützt wird.

4.8 Partikelvolumenbrüche f_V aus der Flammenlumineszenz

Auf der Seite 32 wird mit der Gleichung 2.62 die Möglichkeit vorgestellt, Partikelvolumenbrüche f_V aus pyrometrischen Messungen zu bestimmen. Für die beiden Eisenoxidsynthesen Fe₂O₃_2500A und Fe₂O₃_100C zeigt das Bild 4.36 die Partikelvolumenbruchverläufe zu den pyrometrischen Messungen in den Bildern 4.10b und 4.12b. Analog zu den Temperaturbestimmungen werden die Partikelvolumenbruchverläufe mit den komplexen Brechungsindizes von Hämatit nach Hsu et al. [76] ausgewertet. In

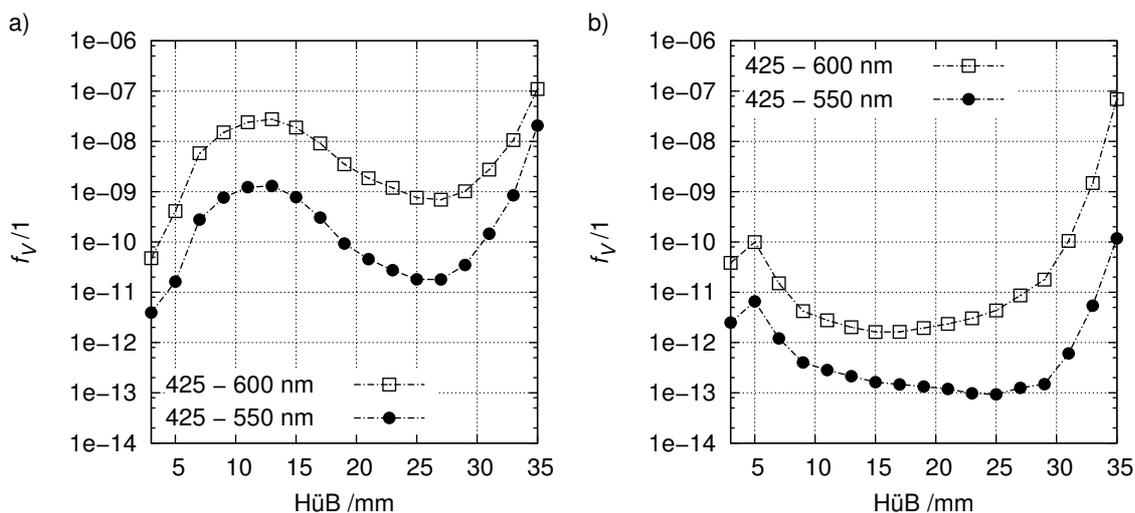


Bild 4.36: Partikelvolumenbruchverläufe für $E(m_{\lambda=500nm})$ als Funktion von HüB für die Synthesen a) Fe₂O₃_2500A und b) Fe₂O₃_100C zu den Bildern 4.10b und 4.12b.

den logarithmisch aufgetragenen f_V -Verläufen steigt für die Synthese Fe₂O₃_2500A (Bild 4.36a) der Partikelvolumenbruch f_V von HüB = 3 mm bis HüB = 11 mm um ca. 2,5 Größenordnungen an. Im Anschluss fällt er um 1,5 Größenordnungen bis HüB = 27 mm ab, um auf den verbleibenden 8 mm um 2 - 3 Größenordnungen auf den jeweiligen Endwert anzusteigen. Bei der Synthese Fe₂O₃_100C mit deutlich weniger Fe(CO)₅ ist in Bild 4.36b ein kleiner Peak bei HüB = 5 mm mit einem anschließendem f_V -Abfall je nach verwendetem Temperaturprofil bis zum Minimum bei 17 mm bzw. 25 mm um ca. 2 Größenordnungen zu beobachten. Darauf folgend nimmt der Partikelvolumenbruch um ca. 3 - 4 Größenordnungen bis zum jeweiligen Endwert bei 35 mm HüB zu.

Die beiden Maxima bei niedrigen HüB-Werten von 13 mm (Bild 4.36a) bzw. 5 mm (Bild 4.36b) resultieren v. a. auf Minima in den zugehörigen pyrometrischen Temperaturkurven und fließen über den Planckschen Ansatz 2.58 in die Bestimmungsgleichung 2.62 für den Partikelvolumenbruch ein. Ein Einfluss von angeregten Spezies wie Fe^* oder FeO^* kann anhand der spektralen Lage ausgeschlossen werden. In den Flammenlumineszenzbildern sind auch keine weiteren Chemolumineszenzbanden im gewählten Wellenlängenbereich erkennbar. Den pyrometrischen Temperatureffekt verdeutlicht Bild 4.37 mit normierten Partikelvolumenbruchverläufen. Die eine f_V -Kurve stellt den Verlauf aus Bild 4.36a mit den regressiven Temperaturbestimmungen über den Wellenlängenbereich 425 - 600 nm normiert dar, für die zweite Kurve wird mit demselben Temperaturprofil die Intensität über alle HüB-Werte konstant gehalten. Ebenfalls hier zeigt sich die grundsätzliche Problematik der pyrometrischen Temperaturbestimmung an nichtgrauen, sich mitunter erst ausbildenden Strahlern mit den unzureichenden Informationen über die tatsächlichen Temperatur-, Struktur- und Wellenlängenabhängigkeiten des komplexen optischen Brechungsindex.

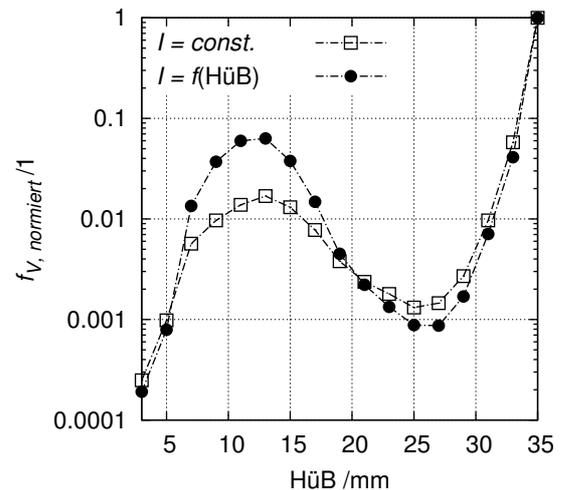


Bild 4.37: Einfluss des T -Profils auf die f_V -Verläufe in Bild 4.36a.

Bei dem HüB-Wert von 35 mm ist ungefähr mit 850 - 1000 K die untere Messgrenze der pyrometrischen Temperaturmessung für die Eisenoxidsynthesen erreicht worden. Auswertungen der Messungen oberhalb von 35 mm deuten darauf hin, dass eine Extrapolation der Kurvenverläufe in Bild 4.36 zu höheren HüB-Werten mittels dieser Methode nicht zulässig wäre. Diese pyrometrische f_V -Bestimmung wird seit der Veröffentlichung [86] im Jahr 2002 bislang kaum eingesetzt bzw. publiziert, obwohl sie apparativ und ggf. mit tomografischen Korrekturen relativ einfach umsetzbar ist. Ein Nachteil der Methode ist, dass der komplexe optische Brechungsindex möglichst genau bekannt sein muss (s. S. 32). Im Bild 4.36 wird der komplexe Brechungsindex bei 500 nm gewählt, im Wellenlängenbereich von 425 - 600 nm treten allein Partikelvolumenbruchunterschiede von einer Größenordnung durch die Wellenlängenwahl und damit durch die des jeweiligen Brechungsindex auf, was durch das Bild 4.38 illustriert wird. Eine weitere Anforderung dieser pyrometrischen Methode ist durch die notwendigen Mindesttemperaturen i. d. R. von 800 K und mehr gegeben, da andernfalls die Strahlungsintensitäten im UV/VIS-Bereich zu gering ausfallen. Damit scheidet die Methode für die Partikelvolumenbestimmung in kälteren Aerosolen aus. Eine

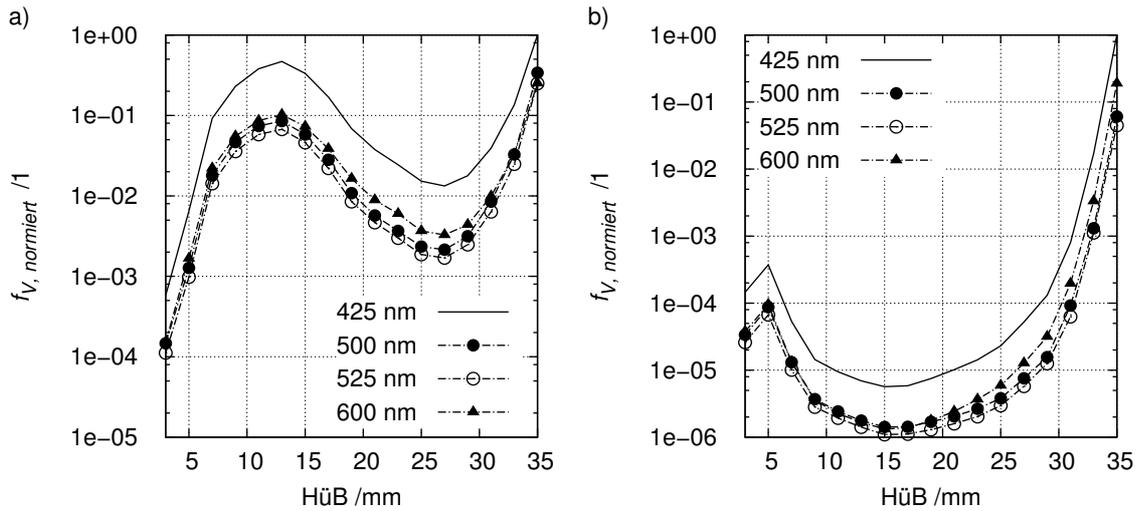


Bild 4.38: Normierte Partikelvolumenbruchverläufe für $E(m)$ als Funktion von HüB für die Synthesen a) Fe₂O₃_2500A und b) Fe₂O₃_100C für mehrere Wellenlängen.

thermographische Erweiterung von pyrometrischen Methoden in den (N)IR-Wellenlängenbereich wird bei Rußuntersuchungen wegen vergrößerter Unsicherheiten in den komplexen optischen Brechungsindizes im (N)IR-Bereich bislang als wenig erfolgversprechend eingestuft [85].

Auch an diesen Ergebnissen wird deutlich, wie wichtig eine möglichst umfassende Untersuchung von Emissionsvorgängen und pyrometrischen Temperaturbestimmungen sind. Erst durch die simultane, spektrale und örtliche Information sind die ausgeprägten Abhängigkeiten des komplexen Brechungsindizes von der Temperatur, der Wellenlänge, der Morphologie und Zusammensetzung eindeutig erkennbar.

4.9 Ergebnisse der PMS-Messungen

Die Interpolation der mit dem PMS gemessenen Größenverteilungen erfolgt mit folgender Formulierung der lognormal-Verteilung 2.40 von Seite 24:

$$P(r) = I_{relativ} \cdot \frac{1}{\sigma r \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left\{ -\frac{(\ln r - \ln r_m)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (4.4)$$

mit $I_{relativ}$ in fA und $r_m = \bar{d}_P/2$ in nm. Bei den Ablenkspannungen U_K und Ladungsströmen I werden die Vorzeichen für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

4.9.1 Voruntersuchung an rußenden Vormischflammen

Zur Demonstration der Funktionsfähigkeit des PMS werden an rußenden vorgemischten Ethin-Sauerstoffflammen ohne Inertgasbeimischung einige Testmessungen vorgenommen. Es werden das C/O-Verhältnis und die Höhe über dem Brenner variiert. Die bimodalen Partikelmassenspektren für ein C/O-Verhältnis von 1,1 bei einem HüB-Wert von 50 mm zeigt das folgende Bild 4.39. Das Spektrum für positiv geladene Rußpartikel (A) weist zwar drei Maxima auf, aber das erste Maximum kann Rußpartikeln mit zweifacher Ladung zugeordnet werden, da die Ablenkspannung für das erste und zweite Maximum sich

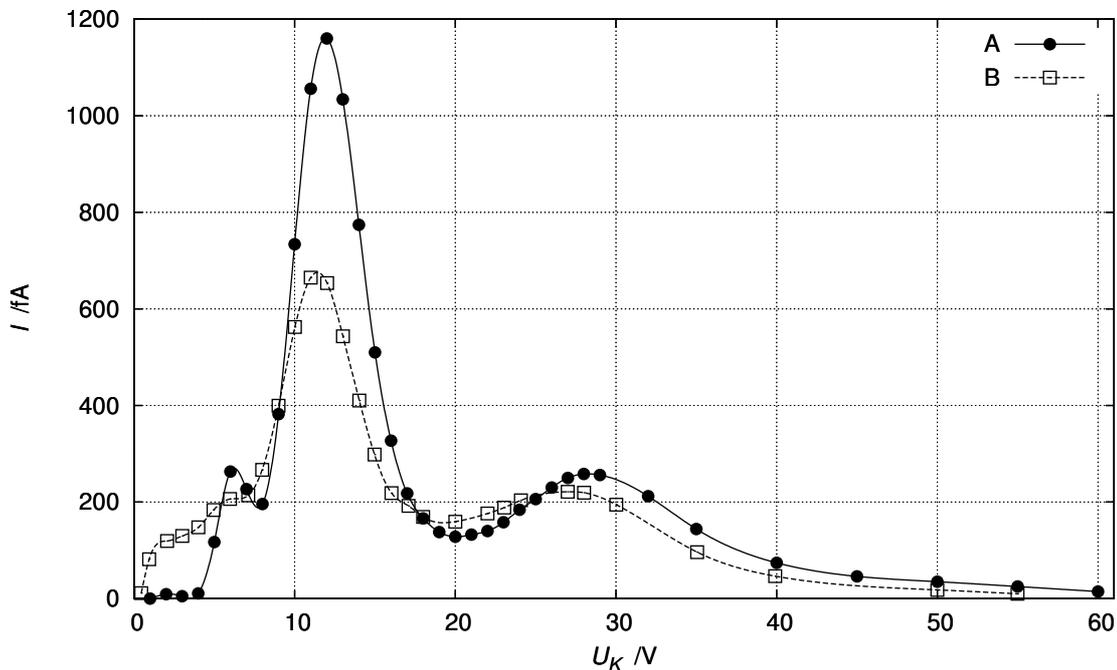


Bild 4.39: Rohspektren von Rußpartikeln in einer vorgemischten Ethin-Sauerstoffflamme, Flamme von unten nach oben brennend. A: positiv geladene Partikel, B: negativ geladene Partikel, C/O = 1,1, $p_{BK} = 30$ hPa, $v = 0,38$ m/s, HüB = 50 mm.

genau um den Faktor zwei unterscheiden. Das erste Maximum mit der wahrscheinlichen Ladungszahl 2 hat ungefähr 17,9 % der relativen Intensität des zweiten Maximums. Das dritte Maximum rührt von Partikeln größerer Masse her. Für die negativ geladenen Rußpartikel wird ebenfalls ein bimodales Partikelmassenspektrum (B) beobachtet, welches bereits ab 0 V Ablenkspannung einen steten Anstieg und bei den Ablenkspannungen von 1 - 2 V bzw. 5 - 6 V zwei „Schultern“ aufweist. Die beiden Maxima liegen bei ähnlichen Ablenkspannungen wie bei den positiv geladenen Rußpartikeln (2. und 3. Peak), die Signalintensitäten fallen aber absolut und relativ deutlich unterschiedlich aus. Die Partikelgeschwindigkeit wird zu 464 m/s bestimmt und die Partikelmassenspektren werden mit einer Dichte für Ruß von $\rho = 2000 \text{ kg/m}^3$ zu den Größenverteilungen in den Bildern 4.40a und 4.40b umgerechnet. In Bild 4.40

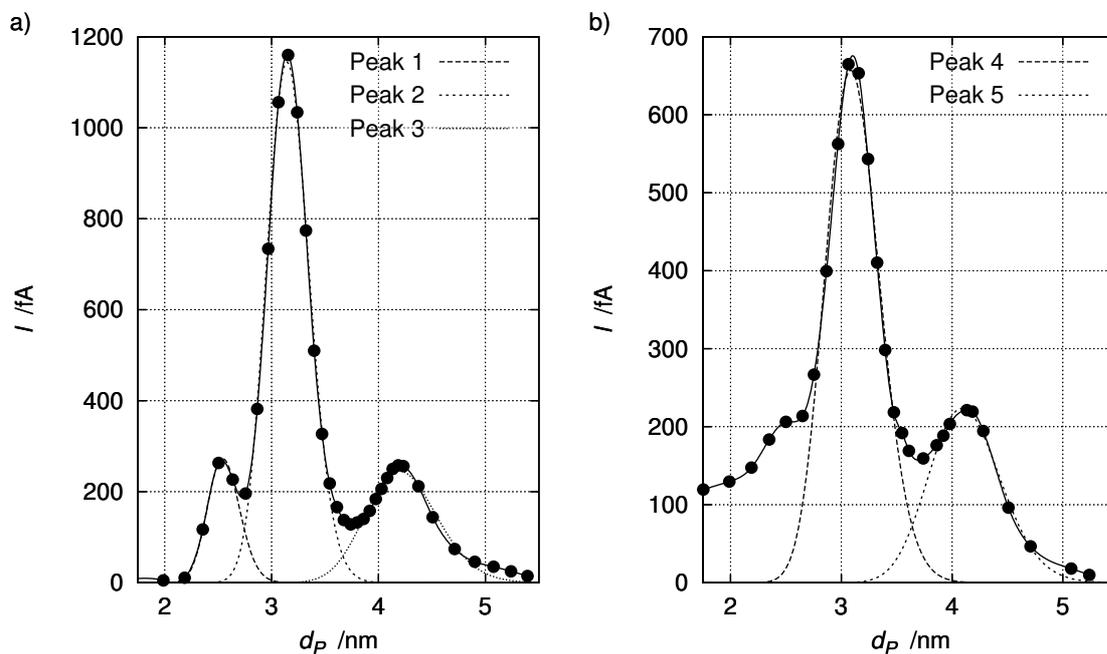


Bild 4.40: Größenverteilungen von Rußpartikeln in einer vorgemischten Ethin-Sauerstoffflamme. a) positiv geladene Partikel, b) negativ geladene Partikel, Bedingungen wie in Bild 4.39 (Peak-Nummerierung jeweils von links nach rechts).

sind neben den Größenverteilungen zu den einzelnen Peaks auch deren lognormale Fits eingezeichnet. Die Parameter der lognormalen Interpolationsfunktionen, der Ablenkspannungen bei den Maxima und der wahrscheinlichen Ladungszahl z sind in der Tabelle 4.6 aufgeführt. Die mittleren Partikeldurchmesser \bar{d}_p liegen zwischen 3,10 nm und 4,22 nm bei relativ schmalen Verteilungsbreiten σ von 0,063 bis 0,079. Die Partikelmassenspektren für Ruß können bei den Versuchsbedingungen mit relativ niedrigen Ablenkspannungen ($\leq 60 \text{ V}$) aufgenommen werden und weisen für ein C/O-Verhältnis von 1,1 relativ hohe Intensitäten auf.

Tabelle 4.6: Parameter der bimodalen Partikelgrößenverteilungen geladener Rußpartikel: lognormale Fits zum Bild 4.40, die Ablenkspannungen U_{max} bei den Maxima und der wahrscheinlichen Ladungszahl z .

Peak	$I_{relativ} / fA$	\bar{d}_p / nm	σ	U_{max} / V	Ladung z
1	51,2	2,55	0,059	6	2
2	285,8	3,16	0,063	12	1
3	102,4	4,22	0,079	28	1
4	200,6	3,10	0,079	11	1
5	90,4	4,12	0,079	27	1

Bei einem C/O-Verhältnis von 1,0 treten wesentlich kleinere Signalintensitäten als bei einem C/O-Verhältnis von 1,1 auf. Das Bild 4.41 zeigt die Partikelmassenspektren bei HüB-Werten von 30, 50,

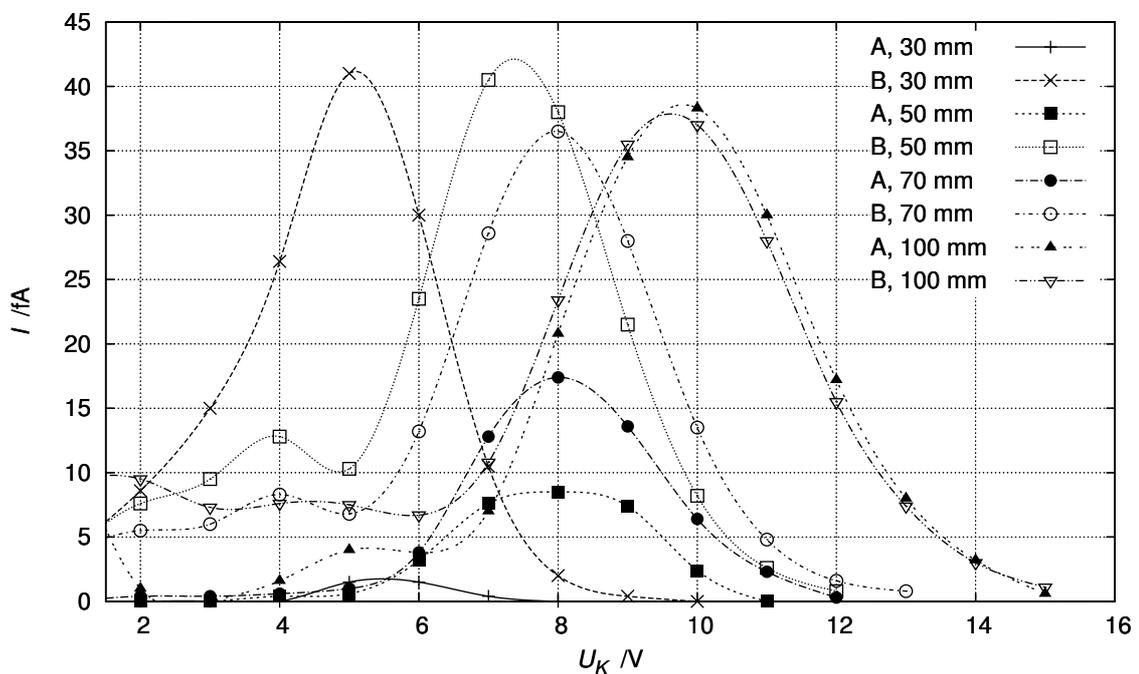


Bild 4.41: Rohspektren von Rußpartikeln in einer vorgemischten Ethin-Sauerstoffflamme bei verschiedenen HüB-Werten. A: positiv geladene Partikel, B: negativ geladene Partikel, C/O = 1,0, übrige Bedingungen wie bei Bild 4.39.

70 und 100 mm jeweils für positiv (A) und negativ (B) geladene Rußpartikel. Bei HüB-Werten von 50 mm und 70 mm weisen die Rohspektren für negativ geladene Rußpartikel bei einer Ablenkspannung $U_K = 4$ V jeweils einen kleinen Peak auf, die wesentlich größeren Hauptpeaks treten bei Ablenkspannungen von ca. 7,3 V bzw. 8 V auf. Diese kleinen Peaks werden wegen der geringen Messpunkteanzahl und der Intensität nicht weiter betrachtet. Ähnliches gilt für den Kurvenverlauf bei HüB = 100 mm für $U_K < 6$ V, hier sind die Messkurven bei Intensitäten < 10 fA und den kubischen Splines ebenfalls nicht aussagekräftig. Für positiv geladene Rußpartikel werden bei HüB = 30 mm und HüB = 50 mm Signal-

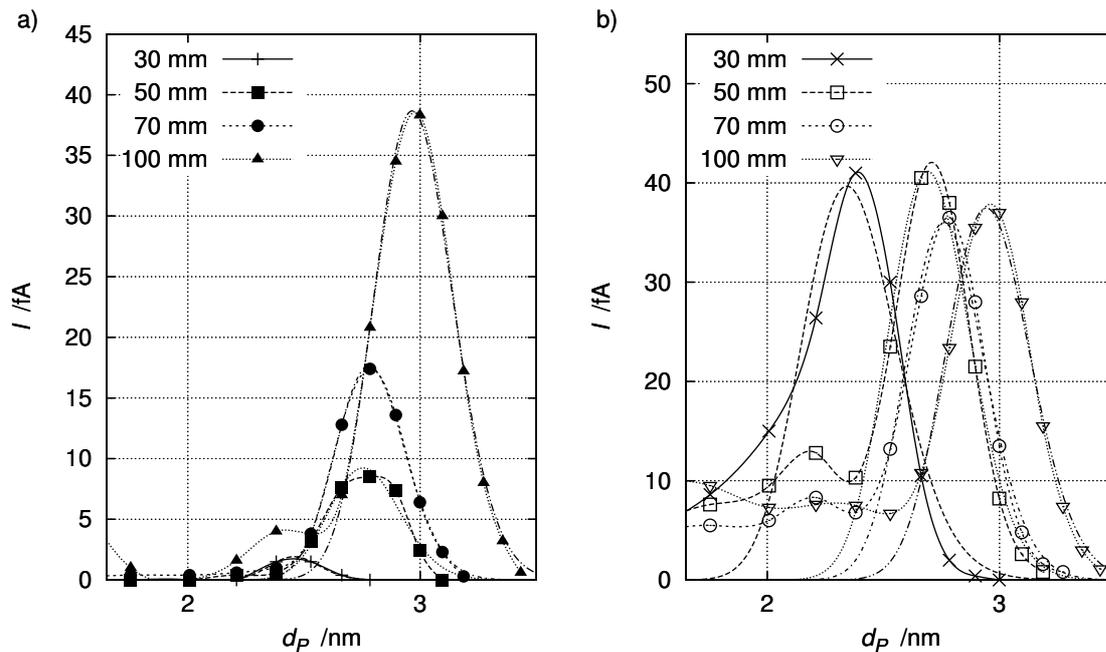


Bild 4.42: Größenverteilungen von Rußpartikeln in einer vorgemischten Ethin-Sauerstoffflamme. a) positiv geladene Partikel, b) negativ geladene Partikel, Bedingungen wie in Bild 4.41.

intensitäten unter 10 fA detektiert, das Signal bei HüB = 70 mm beträgt ca. 50 % des entsprechenden Signals der negativ geladenen Rußpartikel. Bei HüB = 100 mm fallen die Unterschiede zwischen den Rohspektren der positiv und negativ geladenen Rußpartikeln gering aus. Bei der höchsten Höhe über dem Brenner von 100 mm wird die Partikelgeschwindigkeit zu 458 m/s bestimmt. Unter Vernachlässigung von Dichte- und Temperaturänderungen als Funktion von HüB und deren Einfluss auf die Partikelgeschwindigkeit im Molekularstrahl werden die Rohspektren mit $v = 458$ m/s in die Größenverteilungen in Bild 4.42 umgerechnet. Die Messkurven für positiv geladene Rußpartikel bei HüB = 30 mm und HüB = 50 mm weisen maximale Signalintensitäten von 1,5 fA bzw. 8,5 fA bei einem relativ steten Kurvenverlauf auf, was eine Anpassung an eine lognormale Größenverteilung erlaubt. Die Parameter der lognormalen Interpolationsfunktionen zu den Größenverteilungen in Bild 4.42 werden in Tabelle 4.7

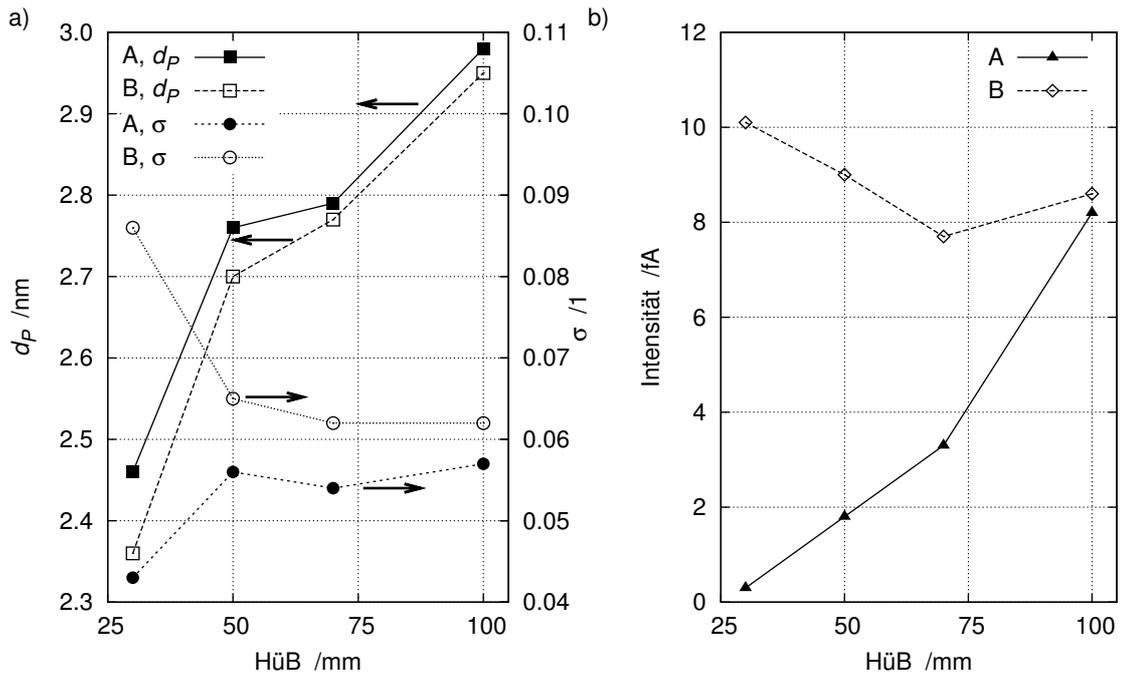


Bild 4.43: Entwicklung der Fitparameter als Funktion von HüB bei positiv (A) und negativ (B) geladenen Rußpartikeln: a) der mittlere Durchmesser \bar{d}_p , die Verteilungsbreite σ und b) die Intensität $I_{relativ}$.

aufgeführt und zur besseren Illustration in Bild 4.43 als Funktion von HüB dargestellt. Die mittleren Durchmesser \bar{d}_p fallen mit 2,3 - 3 nm wie auch die Verteilungsbreiten σ mit 0,043 - 0,086 sehr klein

Tabelle 4.7: Parameter der Partikelgrößenverteilungen für positiv (A) und negativ (B) geladene Rußpartikel: lognormale Fits zum Bild 4.42 und die Ablenkspannungen U_{max} .

Signal, HüB /mm	$I_{relativ}$ /fA	\bar{d}_p /nm	σ /1	U_{max} /V
A, 30	0,3	2,46	0,043	4,7
B, 30	10,1	2,36	0,086	5
A, 50	1,8	2,76	0,056	8
B, 50	9,0	2,70	0,065	7,3
A, 70	3,3	2,79	0,054	8
B, 70	7,7	2,77	0,062	8
A, 100	8,2	2,98	0,057	9,7
B, 100	8,6	2,95	0,062	9,4

aus. Das Bild 4.43 verdeutlicht mit dem monoton ansteigenden Partikeldurchmesserlauf, dass das Partikelwachstum nicht bei HüB = 100 mm als abgeschlossen betrachtet werden kann, was auch Paur et al. [108] in Untersuchungen am selben Brennersystem beobachtet haben. Tendenziell fallen die Durchmesser in dieser Messung stetiger und geringer aus als in den Vergleichsmessungen [108], was vor allem an den Geschwindigkeitsmessungen im Molekularstrahl und der Auswertung gelegen haben dürfte. Die Verteilungsbreite σ nimmt für die negativ geladenen Partikel mit HüB ab und bleibt für HüB = 70 mm und HüB = 100 mm konstant. Bei den positiv geladenen Partikeln fällt der Trend für σ gegenläufig aus, wobei aber die geringen Signalintensitäten bei HüB = 30 mm und HüB = 50 mm beachtet werden müssen. Die Signalintensitäten steigen für positiv geladene Partikel mit HüB, bei negativ geladenen Partikeln ist kein eindeutiger Trend erkennbar. Zu beachten gilt, dass die absoluten Intensitäten auf relativ niedrigem Niveau liegen und, dass eine Flamme mit C/O = 1,0 nicht nur weniger rußt, sondern auch erheblich weniger geladene Rußpartikel enthält als bei einem höheren C/O-Verhältnis (vgl. die Bilder 4.39 und 4.41).

4.9.2 Vergleich von PMS-Messungen mit der Simulation der Rußbildung

Die Rußbildung als Funktion von HüB für die Flamme aus den Bildern 4.41 - 4.43 wird mit dem Software-Paket SOFOKLES simuliert (s. Kap. 2.3), vorbereitende Simulationsrechnungen erfolgen mit dem Programmpaket Cantera [46]. Als Mechanismus wird der Unterdruckmechanismus nach Appel et al. [48] verwendet. In einem ersten Schritt werden die Konzentrationsprofile ohne Partikelbildung und das Temperaturprofil mit dem Programmpaket Cantera berechnet, da hier weder Annahmen für die Produktkonzentrationen noch ein Temperaturprofil *a priori* angenommen werden müssen. Diese Lösung fließt als benötigte Startwerte in die Simulation mit dem Programmpaket SOFOKLES ein. Es kann für den Fall ohne Partikelbildung die Lösung mit dem Programmpaket Cantera reproduziert werden, was in Bild 4.44a für die Edukte, die Temperatur und in Bild 4.44b für einige Produkte dargestellt ist^{4.12}. Die fette Verbrennung bei dem C/O-Verhältnis von 1,0 zeigt sich deutlich in dem Bild 4.44 mit dem relativ hohen Restanteil an Ethin im heißen Abgas. Eine stöchiometrische Verbrennung läge für Ethin bei einem C/O-Verhältnis von 0,4 vor. Das Programmpaket SOFOKLES berechnet mit der Momentenmethode die Partikelanzahldichte N_V (Bild 4.45a) und den Partikelvolumenbruch f_V (Bild 4.45b), aus denen unter Annahme von kugelförmigen Partikeln der mittlere Durchmesser \bar{d}_p der Rußpartikel berechenbar ist. Das Temperaturprofil T_A der adiabatisch angenommenen Vormischflamme wird aus den Berechnungen ohne Partikelbildung verwendet, da das Programm bei der Berechnung der Energiebilanz mit Partikelbildung

^{4.12} Bei gleichen Flammenbedingungen und gleichem Mechanismus zeigen sich nur geringfügige, numerisch bedingte Unterschiede.

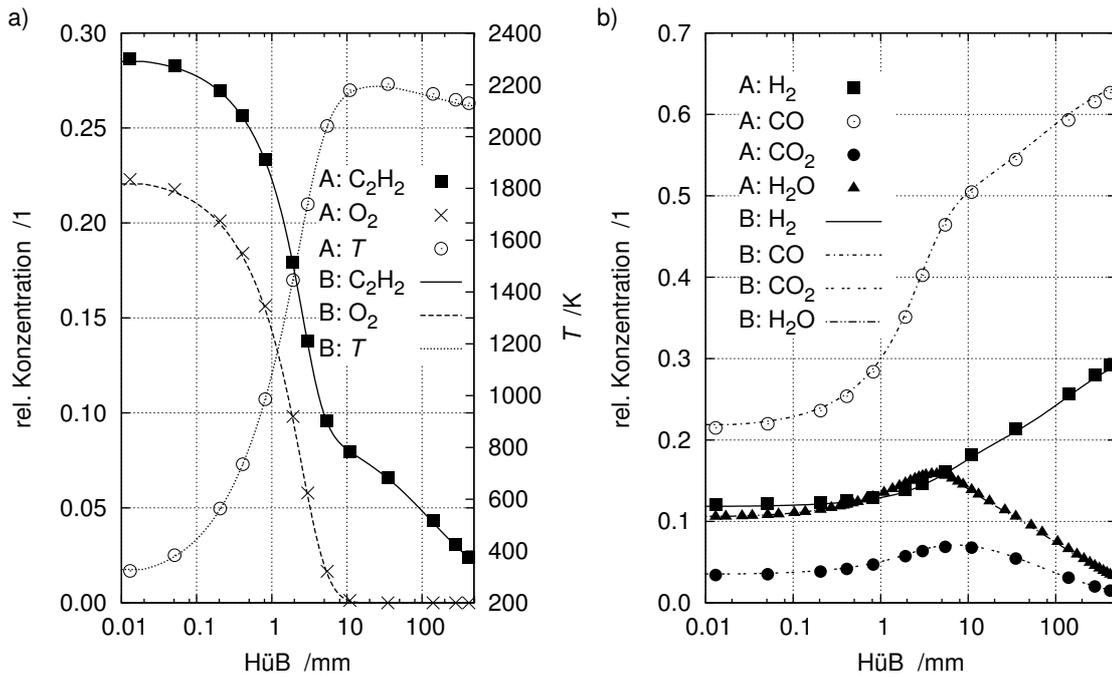


Bild 4.44: Berechnete Konzentrationsprofile zur Flamme aus Bild 4.41 ohne Partikelbildung als Funktion von HüB, A) Berechnung mit Cantera [46], B) Berechnung mit der Premix-Erweiterung SOFOKLES [47, 48]. a) Konzentrationsprofile der Edukte und der Temperatur, b) Konzentrationsprofile der Hauptprodukte.

nicht konvergiert. Zum Vergleich stehen nur die partikelmassenspektrometrisch bestimmten Durchmesser zur Verfügung, die mit den Partikeldurchmessern aus der Simulation in dem Bild 4.46a als Funktion von HüB dargestellt werden. Als entscheidend zeigen sich die zeitabhängige Wahl des Anteils der für das Oberflächenwachstum zur Verfügung stehenden Oberflächenplätze α und das vorausgesetzte Temperaturprofil. Ein zeitlich konstantes $\alpha = 0,4 \neq f(t)$ hat bei den hohen C_2H_2 -Restgehalten ein hohes Oberflächenwachstum und einen relativ starken Anstieg des Partikelvolumenbruchs f_V zur Folge.

Die Temperaturprofile T_B und T_C weisen gegenüber dem Profil T_A ab dem Maximum einen stärkeren Temperaturabfall auf. Diese Profile werden frei auf Basis des Profils T_A erstellt, da kein experimentelles Temperaturprofil zur Verfügung steht, um mehr qualitativ den Effekt nichtadiabater Flammen anhand verschiedener Temperaturprofile zu verdeutlichen. Eine Wärmeabfuhr und die damit verbundene Temperaturerniedrigung in den Temperaturprofilen T_B und T_C führt vor allem zu einer deutlichen, relativen Abschwächung des Partikelwachstums bei größeren Abständen zur Brenneroberfläche, das Partikelwachstum wird regelrecht gequenchet. Das scheinbar fortlaufende Partikelwachstum gründet ebenfalls in dem hohen Restanteil von nichtreagiertem Ethin (s. Bild 4.44a) und den relativ hohen Temperaturen selbst bei den Temperaturprofilen T_B und T_C und einem C/O-Verhältnis von 1,0.

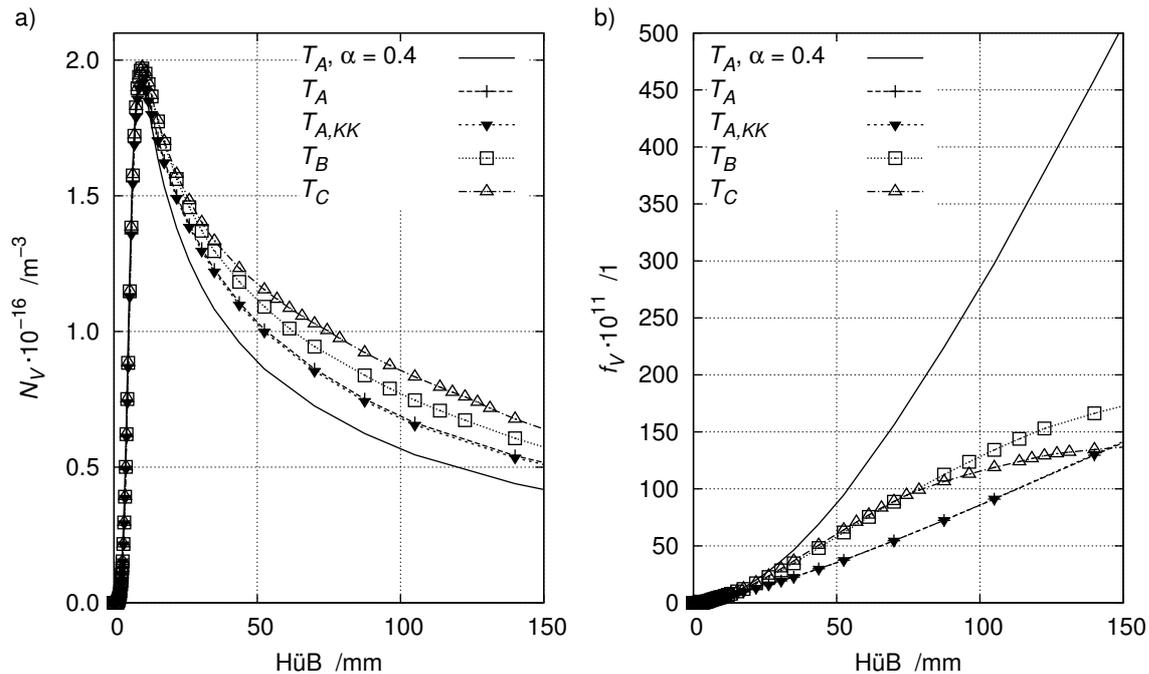


Bild 4.45: a) Die Rußpartikelanzahlkonzentration N_V und b) der Partikelvolumenbruch f_V als Funktion von Hüb für verschiedene Temperaturprofile (s. Bild 4.46b), konstantes $\alpha = 0,4$ und fehlende Rückkopplung Gas-Partikelphase bei Profil $T_{A, KK}$.

Die Einbeziehung der Rückkopplung der Gasphasenchemie auf die Partikelphase zeigt einen vernachlässigbaren Effekt auf d_p , N_V und f_V , erhöht aber die Rechenzeit beträchtlich. Die zu vergleichenden Kurven T_A und $T_{A, KK}$ ohne Rückkopplung liegen in den Bildern 4.45 und 4.46a fast deckungsgleich übereinander. Die relativen Konzentrationen an H- und OH-Radikalen fallen ab Hüb = 30 mm unter Werte von 0,005 bzw. 0,0005 und scheinen keinen ausgeprägten Einfluss auf das simulierte Partikelwachstum bei dieser Flamme zu haben.

Im direkten Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen im Hüb-Bereich von 30 - 100 mm in Bild 4.46a beschreibt die Simulation das Partikelwachstum zu gleichförmig. In Bild 4.43 zeigt sich, dass im Experiment zwischen Hüb = 30 mm und Hüb = 100 mm der mittlere Partikeldurchmesser um ca. 21 % für positiv geladene und 25 % für negativ geladene Partikel zunimmt und die Anfangsdurchmesser für Hüb = 30 mm bereits bei $d_p^+ = 2,46$ nm bzw. $d_p^- = 2,36$ nm liegen. Die Simulation beschreibt nicht diese schnelle Partikelbildung auf den ersten 30 mm oberhalb der Brenneroberfläche mit einem dann deutlich langsameren Partikelwachstum. Da nur Messungen für vier Hüb-Werte mit stetig steigenden Partikeldurchmessern vorliegen, können keine asymptotischen Partikeldurchmesser ($\text{Hüb} \rightarrow \infty$) belastbar angegeben werden, was Bild 4.43 verdeutlicht^{4.13}.

^{4.13} Bild 4.46a suggeriert dagegen aufgrund der groben Skalierung asymptotische Partikeldurchmesser im Bereich von $3,1 \text{ nm} \leq d_p \leq 3,2 \text{ nm}$.

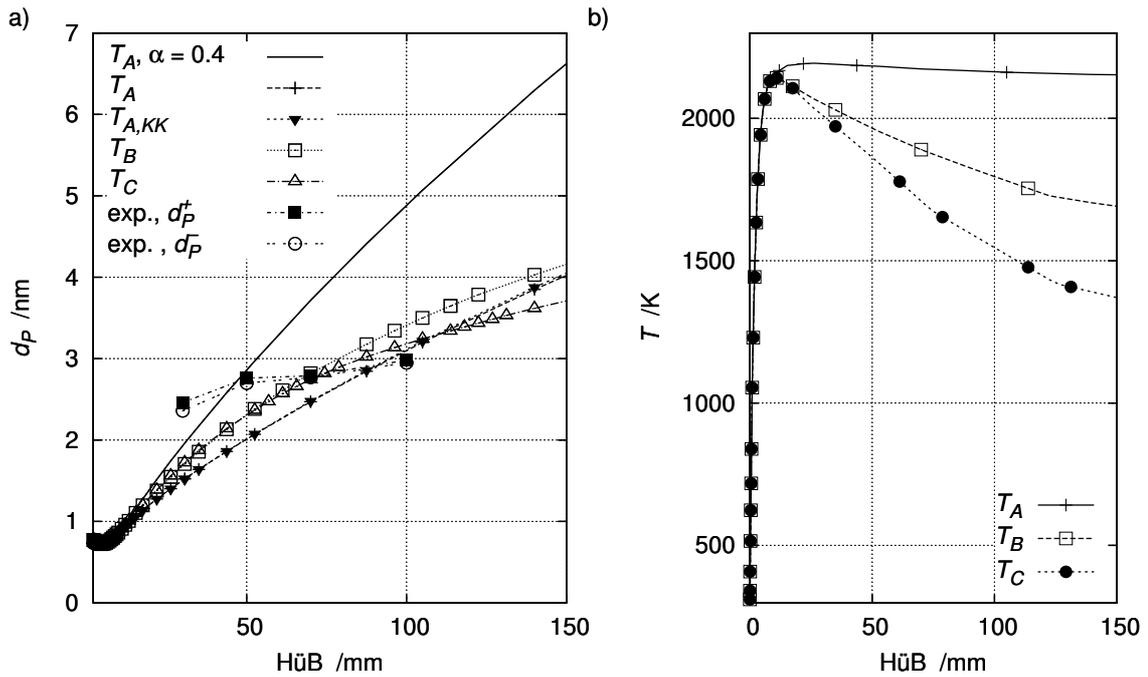


Bild 4.46: Die berechnete Rußpartikelbildung und das Partikelwachstum zur Flamme aus Bild 4.41. a) d_p -Profile für verschiedene T -Profile, konstantes $\alpha = 0,4$ und fehlende Rückkopplung Gas-Partikelphase bei Profil $T_{A, KK}$; Experimentelle Ergebnisse aus PMS-Messungen, d_p^+ : positiv und d_p^- : negativ geladene Rußpartikel, und b) Temperaturprofile A: adiabatische Flamme; B, C: vorgegebene T -Profile.

4.9.3 Partikelgeschwindigkeitsmessung

Nach den Voruntersuchungen an Ruß gilt es, das PMS an metalloxidischen Systemen als Partikeldiagnostik zu evaluieren. Die Untersuchungen mit dem sukzessive erweiterten PMS (siehe Kapitel 3.4) umfassen u. a. die Geschwindigkeitsmessungen der Partikeln im Molekularstrahl und die Partikelaufladung. Die Partikelgeschwindigkeit $v_p = v$ fließt quadratisch in die kinetische Energie der Partikel ein. Zur Bestimmung der Massenspektren aus den Partikelspektren ist es entscheidend, die Partikelgeschwindigkeit möglichst genau im Molekularstrahl nach der Gleichung 2.84 messen zu können. Das Beispiel von zwei direkt aufeinanderfolgenden Geschwindigkeitsmessungen als Funktion von HüB in Bild 4.47a mit einem Skimmer-Düsen-Abstand von ca. 40 mm zeigt eine vergleichsweise gute Reproduzierbarkeit. Die Schwankungen in den Geschwindigkeitsverläufen können durch die Temperaturgradienten, Viskositätsänderungen und durch das schlechtere S/R-Verhältnis in der Partikelbildungszone von 13 - 50 mm HüB erklärt werden. Die Flamme brennt bei den Messungen in Bild 4.47a von unten nach oben und es sind nur voreingestellte, nicht am Aufbau optimierte Modulationsfrequenzen (s. S. 62), eingesetzt worden.

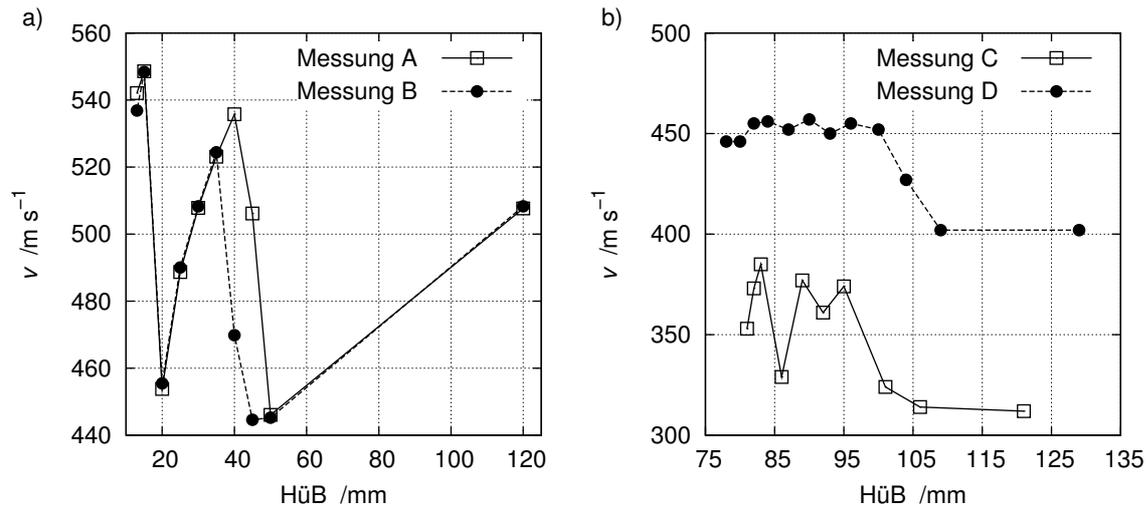


Bild 4.47: a) Zwei Geschwindigkeitsmessungen als Funktion von HüB bei identischen Messbedingungen, Flamme von unten nach oben brennend, und b) Effekt des Skimmer-Düsen-Abstands als Funktion von HüB, Flamme von oben nach unten brennend; C: 59 mm Skimmer-Düsen-Abstand, D: 40 mm Skimmer-Düsen-Abstand.

Den Effekt des Skimmer-Düsen-Abstands illustriert das Bild 4.47b mit einem verlängerten Abstand von 59 mm bei der Kurve C und von 40 mm bei der Kurve D. Deutlich erkennbar zeichnet sich die Kurve mit dem kleineren Skimmer-Düsen-Abstand durch wesentlich geringere Schwankungen in den Geschwindigkeitsmessungen als Funktion von HüB aus. In dieser Arbeit wird selbst keine Optimierung der Molekularstrahl-optik verfolgt, wie z. B. in [23, 149, 150]. Um das Ergebnis aus Bild 4.47b besser interpretieren zu können, wird als maßgebliche Größe für den Molekularstrahl der Abstand der Machschen Scheibe von der Düsen-spitze vorgestellt. Die Machsche Scheibe ist ein nahezu ebener Verdichtungsstoß in Strömungsrichtung und hängt von dem Düseninnendurchmesser und dem Druckverhältnis zwischen der Brennkammer und der Expansionskammer nach

$$x_{Ma} = 0,67 d_D \sqrt{\frac{p_{BK}}{p_{Exp}}} \quad (4.5)$$

ab. Der Brennkammerdruck p_{BK} beträgt 30 hPa, der Expansionskammerdruck p_{Exp} liegt bei $1 \cdot 10^{-1}$ hPa, mit einem Düseninnendurchmesser von 0,7 mm berechnet sich x_{Ma} zu 8,12 mm und liegt damit deutlich unterhalb der Skimmer-Düsen-Abstände. Aufgrund von vakuumtechnischen Gründen ist eine weitere Verkürzung des Skimmer-Düsen-Abstands nicht möglich. Vorexperimente mit $p_{Exp} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ hPa mit $x_{Ma} = 51$ mm und $p_{Exp} = 1 \cdot 10^{-1}$ hPa (mit Gore Tex-Partikelfilter vor der ersten Turbomolekularpumpe) zeigen, dass die Variation des Expansionskammerdrucks und damit der Lage der Skimmerspitze vor bzw. knapp hinter der Machschen Scheibe keinen messbaren Einfluss auf die Partikelgrößenbestimmung

hat. Der Einsatz eines Gore Tex[®]-Partikelfilters wird zur Schonung der Turbomolekularpumpe für die Expansionskammer gewählt, da in der ersten Stufe der Molekularstrahleinheit nennenswerte Mengen an Produktpulver angesaugt werden, die zu einer erhöhten Abrasion in der Turbomolekularpumpe führen können.

Im Bild 4.47b wird gezeigt, dass bei einem Skimmer-Düsen-Abstand von 40 mm (D) die Schwankungen in den höhen aufgelösten Geschwindigkeitsmessungen wesentlich geringer ausfallen als bei einem Skimmer-Düsen-Abstand von 59 mm (C). Bei beiden Abständen liegt die Skimmeröffnung hinter der Machschen Scheibe, im Fall des größeren Skimmer-Düsen-Abstands, der mit einem etwas verkleinerten Ansaugquerschnitt gepaart ist (s. S. 58 ff.), erreichen einige Geschwindigkeitsmessungen den Bereich der Unterschallströmung. Trotz dieser Unterschiede stimmen die in beiden Messungen bestimmten Größenverteilungen relativ gut überein (siehe Bild 4.56 auf Seite 135).

4.9.4 Flammenreihenuntersuchung

Die Partikelmassenspektrometrie ist mit dem Konzept nach Hospital [22, 26] auf geladene Partikeln aus der Partikelsynthese angewiesen. In Flammensynthesen von Metalloxiden gibt es bislang keine PMS-Untersuchungen mit dem verwendeten Loch-Matrix-Brenner. Die Untersuchungen beginnen mit analogen Einstellungen der Flammenstöchiometrie, der Kaltgasströmungsgeschwindigkeit und dem Prozessdruck zur Arbeit Janzens [23], dessen Flammensynthesen mit einem McKenna-Brenner durchgeführt worden sind. Der McKenna-Brenner hat anstelle vielzähliger Bohrungen wie der Loch-Matrix-Brenner eine poröse Sintermetallplatte mit einem Durchmesser von 30 mm. Bei analogen Gasflüssen, d. h. Kaltgasströmungsgeschwindigkeiten, Konzentrationen, wie in der Arbeit Janzens [23], sind aufgrund zu geringer Partikelaufladung keine Partikelgrößenbestimmungen möglich, was durch die unterschiedlichen Brenner und die damit verbundenen unterschiedlichen Strömungs- und Mischungscharakteristika in den reagierenden Strömungen bedingt sein muss. Um abschätzen zu können, ob und bei welchen Einstellungen die Partikelaufladung der Eisenoxidpartikel für die Partikelmassenspektrometrie ausreichen würde, werden mit unterschiedlichen Flammenstöchiometrien, Kaltgasströmungsgeschwindigkeiten und bei Variationen des Prozessdrucks Flammenreihenuntersuchungen durchgeführt [111, 112]. Die Partikelphase zeigt in den Untersuchungen keine geschlossene Ladungsbilanz, d. h. die Anzahl der positiv und negativ geladenen Partikeln unterscheidet sich meistens deutlich wie in Bild 4.48.

Für die Flammenreihenuntersuchung werden daher die Ströme des mittleren Faraday-Elektrometers ohne Anlegen einer Ablenkspannung gemessen, einzig eine geringe Modulationsspannung wird zur Signalreferenzierung an die Modulationskondensatoren angelegt. Zur Kontrolle werden in einigen

Fällen vollständige Partikelmassenspektren aufgezeichnet, welche die Ergebnisse aus den Elektrometermessungen ohne Partikelablenkung ausnahmslos bestätigen. Die Variationen der Kaltgasströmungsgeschwindigkeit, der Flammenstöchiometrie und des Brennkammerdrucks werden in den Bildern 4.49 - 4.51 gezeigt. Im Fall der Reihenuntersuchung mit von unten nach oben brennenden Flammen, siehe Bild 4.49, können für ca. 31 % der Flammen verwertbare Ladungsströme gemessen werden. Beim Wechsel zu den von oben nach unten brennenden Flammen weisen nur ca. 14 % der Flammen nutzbare Ladungsströme auf, d. h. ein Großteil mit ca. 86 % lässt keine partikelmassenspektrometrische Größenbestimmung zu. Bei der Analyse der Flammen zeigen sich keine eindeutigen Korrelatio-

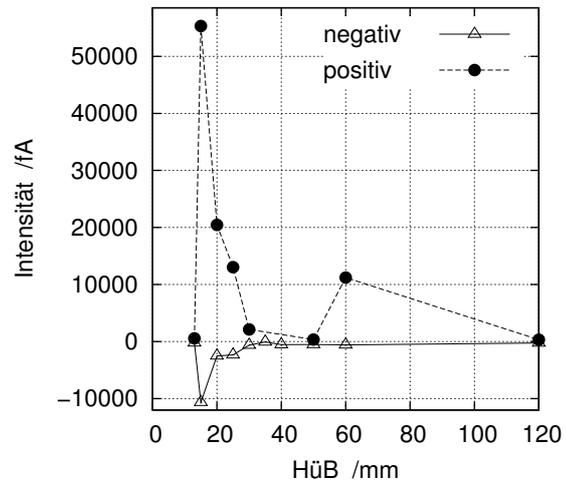


Bild 4.48: Ladungsbilanz für negativ und positiv geladene Partikeln bei der Synthese Fe₂O₃_340A in Abhängigkeit von HüB [112].

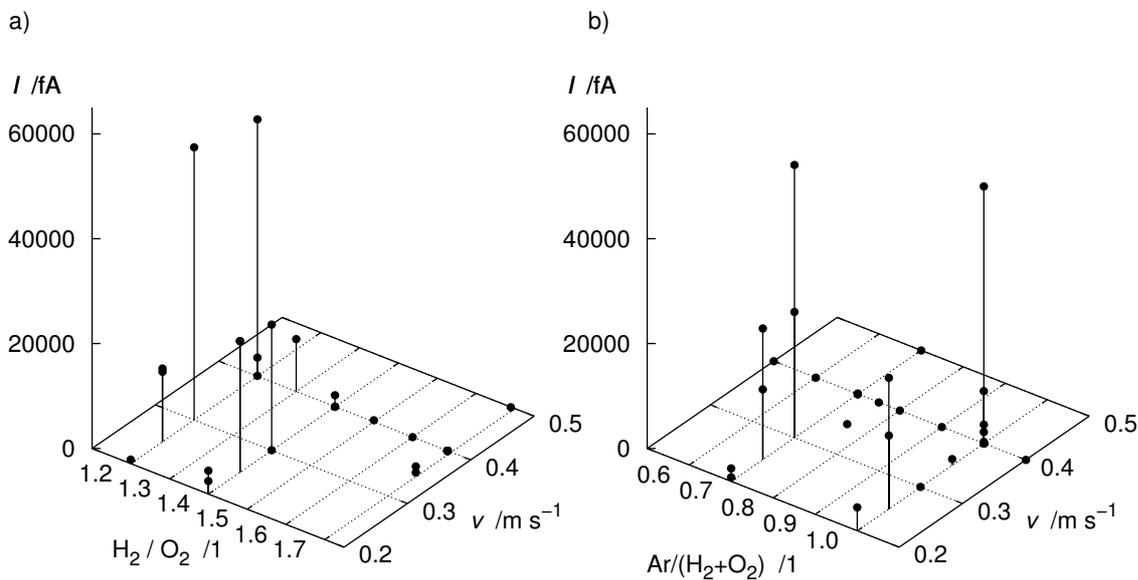


Bild 4.49: Flammenreihenuntersuchung der Partikelaufladung als Funktion der Kaltgasströmungsgeschwindigkeit v und der Flammenstöchiometrie H_2/O_2 bzw. $Ar/(H_2 + O_2)$ bei von unten nach oben brennender Flamme.

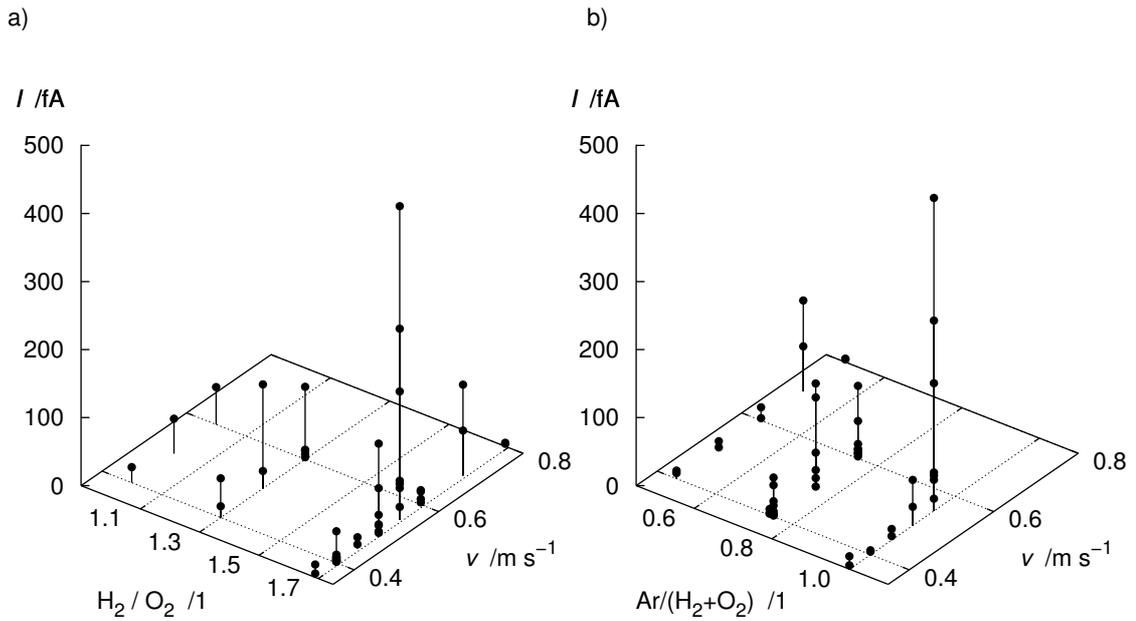


Bild 4.50: Flammenreihenuntersuchung der Partikelaufladung als Funktion der Kaltgasströmungsgeschwindigkeit v und der Flammenstöchiometrie H_2/O_2 bzw. $Ar/(H_2 + O_2)$ bei von oben nach unten brennender Flamme.

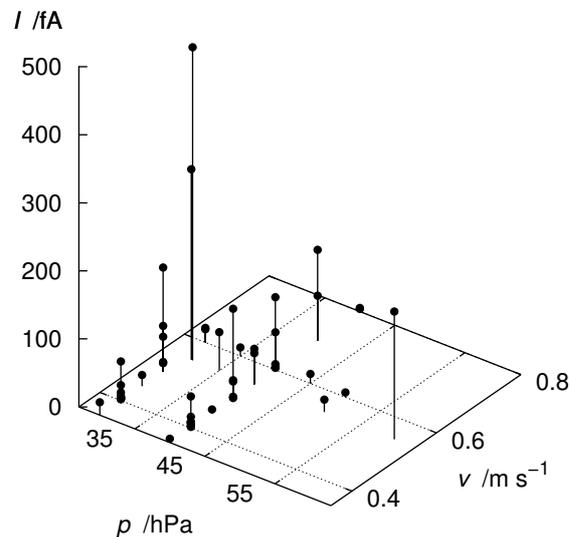


Bild 4.51: Flammenreihenuntersuchung der Partikelaufladung als Funktion der Kaltgasströmungsgeschwindigkeit v und des Brennkammerdrucks p bei von oben nach unten brennender Flamme.

nen zwischen der Partikelaufladung und den Flammeneinstellungen. In einzelnen Fällen genügen bereits kleine Variationen eines Parameters, um große Veränderungen in der Partikelaufladung hervorzurufen. Die Flammenreihenuntersuchungen sind durch die Absaugung der Brennkammer und des PMS beschränkt auf magere Flammen mit Prozessdrücken zwischen 30 - 60 hPa und erfolgen ohne Variation von HüB. Die Höhe über dem Brenner ist eine weitere maßgebliche Größe für die Ladungsströme, da geladene Partikeln häufig in den Reaktionszonen entstehen, die Ladungsrekombination aber mit voranschreitender Verweilzeit und damit mit HüB zunimmt (siehe Bild 4.48 und Kap. 4.9.6). Für eine Vielzahl von Flammeneinstellungen kann gezeigt werden, dass nur ca. ein Fünftel (19 %) aller Flammen für eine partikelmassenspektrometrische Untersuchung zugänglich ist.

Um die Anwendbarkeit des PMS zu steigern, werden daher Experimente mit chemischer Aufladung durch Zugabe von Ethin in den Brenngasstrom (Kapitel 4.9.7) und mit physikalischer Aufladung durch Elektronenstoßaufladung (Kapitel 4.9.8) unternommen. Die chemische Aufladung beeinflusst direkt die Partikelsynthese, aus diesem Grund wäre sie für eine Prozessdiagnostik nicht anwendbar. Die nachträgliche Aufladung im Messgerät (analog zum DMA) wäre dagegen prinzipiell für eine Prozessdiagnostik geeignet. Insgesamt zeigt sich bei den Flammenreihenuntersuchungen, dass die Anwendbarkeit des PMS aufgrund der Aufladungsproblematik in den mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dotierten $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Flammen auf wenige Systeme beschränkt ist.

4.9.5 Reproduzierbarkeit und Wartung

Ein weiteres wichtiges Kriterium für ein Messverfahren ist die Reproduzierbarkeit von Messergebnissen. Die elektrostatische Ablenkung und die Geschwindigkeitsmessung des PMS stellen vom Funktionsprinzip eine gute Reproduzierbarkeit sicher. Als probenehmendes Messverfahren hängt die Reproduzierbarkeit im Wesentlichen vom Zustand der Molekularstrahl-optik ab, d. h. Partikelablagerungen können den effektiv verfügbaren Düsen- bzw. Skimmerquerschnitt verringern und des Weiteren die Strömungsgeometrie verändern. Die Partikelablagerungen äußern sich vor allem durch eine Verbesserung des Vakuums in der Analysenkammer des PMS und können anhand des abnehmenden Drucks p_{AK} mit dem Penning-Vakuummeter verfolgt werden. Ein Beispiel für den Effekt von Partikelablagerungen zeigt Bild 4.52 für mehrere Synthesen des Typs $\text{Fe}_2\text{O}_3_{200A}$ mit einer moderaten $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Dotierung von ca. 200 ppm_V, die entsprechenden Analysenkammerdrücke p_{AK} sind in der Bildunterschrift aufgeführt. Anhand des Bildes 4.52 und weiteren zahlreichen Messungen wird ein weiterer Nachteil des PMS in Form des Wartungsaufwands erkennbar. Der Wartungsaufwand umfasst die Demontage der Molekularstrahl-optik, deren Reinigung, Montage und Justage. Die Neujustage^{4.14} führt mitunter zu Abweichungen bei den Par-

^{4.14} Abstimmung der Quarzglasdüse und des Skimmers.

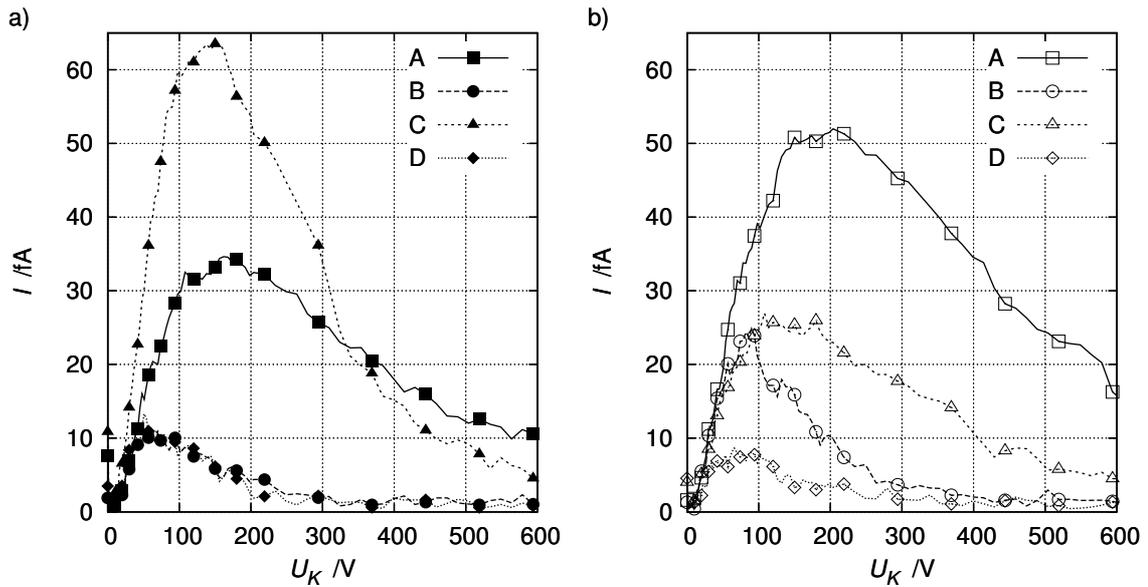


Bild 4.52: Effekte von Ablagerungen auf die Partikelmassenspektren und die Analysenkammerdrücke; Messung A: $2,4 \cdot 10^{-5}$ hPa, B: $2,0 \cdot 10^{-5}$ hPa, C: $2,8 \cdot 10^{-5}$ hPa und D: $2,5 \cdot 10^{-5}$ hPa; a) positiv geladene Partikel und b) negativ geladene Partikel. Synthese Fe₂O₃_200A, Addition von 0,5 % C₂H₂, Messungen bei HüB = 106 mm

tikeldurchmessern von bis zu ± 1 nm bei Vergleichsmessungen in der ursprünglich gelieferten Variante. Nach der ersten Umbauphase haben sich diese Abweichungen aufgrund der feineren und reproduzierbareren Einstellbarkeit deutlich verringert, die Abweichungen liegen im Rahmen der Messgenauigkeit von Reproduzierbarkeitsmessungen ohne Demontage und Neujustage. Bei den Rußuntersuchungen können Rußablagerungen durch den Wechsel zur mageren Verbrennung teilweise abgebrannt werden und die Wartungszyklen können entsprechend länger gewählt werden, bis i. d. R. eine Skimmerreinigung erforderlich wird. Die Wartungszyklen reichen von zahlreichen Messungen (bis ca. 50 Spektren) im Fall der Synthese Fe₂O₃_100C bis zu 0 - 3 Messungen bei den Synthesen Fe₂O₃_2500A bzw. TiO₂_2500B. Bei letzteren kann während der Messungen schon die Druckabnahme in der Analysenkammer beobachtet werden. Die Ablagerungen hängen von den Partikelvolumenbrüchen und im besonderen Maße von der Probenahmestelle ab. Die Positionierung der Düsen Spitze in der Hauptreaktionszone führt zu meist schnell zu Ablagerungen und gestattet nur einzelne Messungen bei niedrigen HüB-Werten. Das PMS erweist sich vor allem bei der Untersuchung von Flammen mit hinreichend hohen Konzentrationen an geladenen Partikeln bei geringen bis moderaten Partikelvolumenbrüchen ($f_V < 5 \cdot 10^{-8}$) bzw. -anzahldichten ($N_V < 10^{15} \text{ m}^{-3}$) als praktikable Partikeldiagnostik.

4.9.6 Höhengelöste PMS-Messungen

In diesem Abschnitt werden höhengelöste Messungen der Synthesen Fe₂O₃_100C und TiO₂_800A vorgestellt, die Rückschlüsse auf die Partikelbildungs- und -wachstumskinetiken erlauben sollen. Die höhengelösten Messungen verdeutlichen die bereits in dem Kapitel 4.9.4 angesprochene Partikelaufladungsthematik, die mit der Erzeugung hinreichend hoher Konzentrationen geladener Partikeln und der Ladungsrekombination als Funktion der Reaktionsbedingungen und der Verweilzeit verbunden ist.

4.9.6.1 Eisenoxidpartikel

Die Eisenoxidsynthese Fe₂O₃_100C hat sich bei der Flammenreihenuntersuchung als relativ gut geeignet für die Partikelmassenspektrometrie erwiesen. Bei dieser Synthese brennt die Flamme von oben nach unten und aufgrund der niedrigen Eisenpentacarbonylkonzentration können zahlreiche Messreihen durchgeführt werden, bevor sich Partikelablagerungen nachteilig in der Molekularstrahl-optik bemerkbar machen. Dass die Messung nur einer Polarität geladener Partikel nicht unbedingt repräsentativ sein muss, zeigt das Bild 4.53. Hier unterscheiden sich die mittleren Durchmesser um fast zwei Nanometer aufgrund der Polarität, zudem fallen die Intensitäten deutlich unterschiedlich aus. Bereits bei den SiO₂-Untersuchungen Lindackers [118] können die messbaren Unterschiede bei 4 - 5 nm Partikeln um

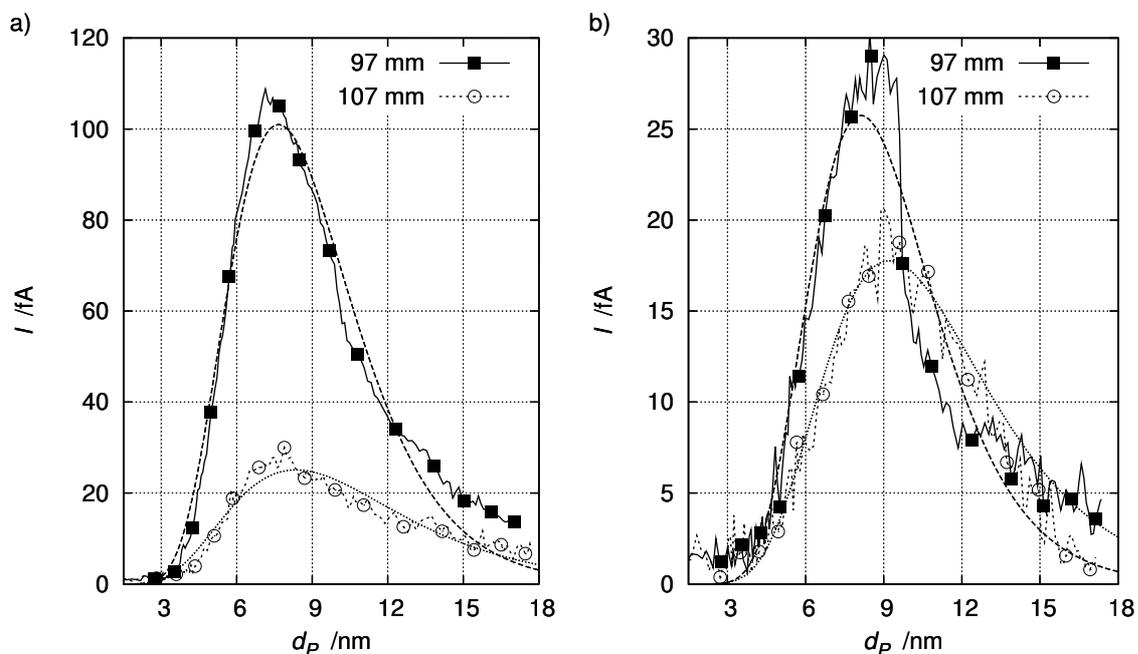


Bild 4.53: Effekte der Polarität auf die Größenverteilung bei der Synthese Fe₂O₃_100C bei zwei HüB-Werten für a) positiv geladene Partikel und für b) negativ geladene Partikel.

1 nm liegen. Deshalb werden wegen dieser Unterschiede ein Großteil der Untersuchungen für beide Polaritäten vorgenommen. Für Evaluierungszwecke bzw. zur Messung von Trends, wie bei den folgenden HüB-aufgelösten Messungen, ist die Partikelgrößenbestimmung bei einer Polarität hinreichend, zudem liegen die Unterschiede auch bei Vergleichsmessungen in dieser Arbeit meistens deutlich unter 2 nm.

Das Bild 4.54 gibt die Rohdaten einer HüB-aufgelösten Messreihe der Synthese Fe₂O₃_100C für positiv geladene Partikel wieder, die mit Ablenkspannungen von 0 - 5000 V aufgenommen worden sind. Auch hier fallen die großen Intensitätsunterschiede in den Kurven auf. Unterhalb von 78 mm HüB wird die Intensität zu gering, bei den zwei höchsten HüB-Werten, v. a. bei HüB = 129 mm, fällt das S/R-Verhältnis ebenfalls grenzwertig aus. In der Kurvenschar der Rohdaten in Bild 4.54 stechen besonders die Signal-

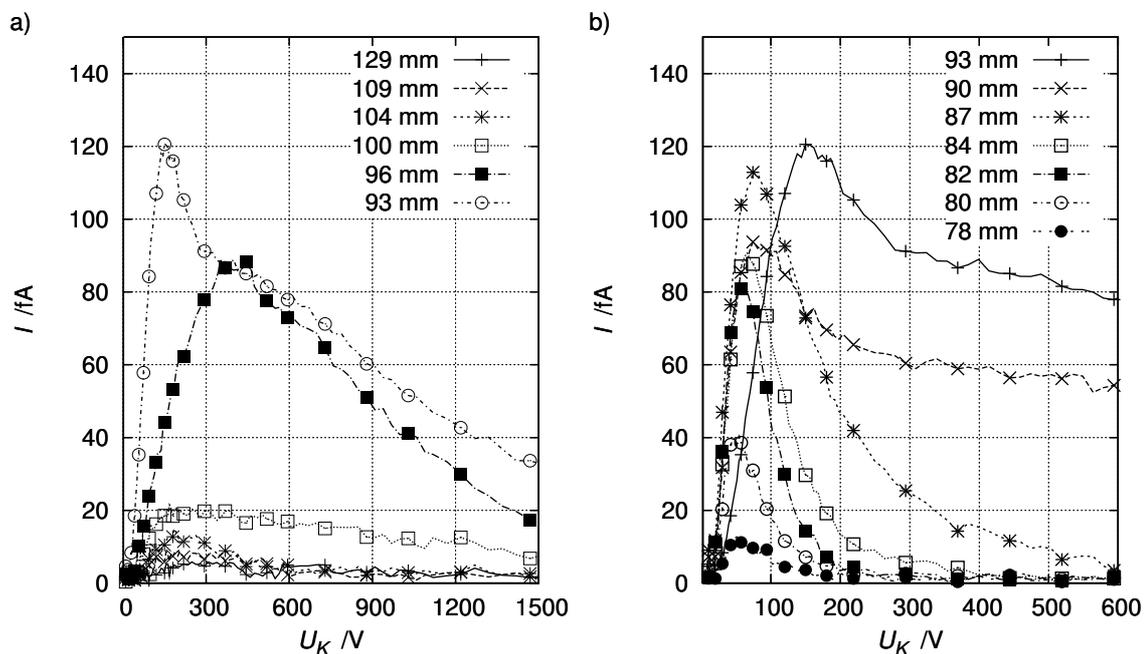


Bild 4.54: Rohspektren für die Synthese Fe₂O₃_100C bei Variation von HüB für positiv geladene Partikel; a) 93 mm ≤ HüB ≤ 129 mm und b) 78 mm ≤ HüB ≤ 93 mm.

verläufe ab 90 mm mit ihrer großen Breite hervor, die auf eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung mit zunehmender Höhe über dem Brenner deuten. Die aus den Rohspektren mit den zugehörigen Geschwindigkeitsmessungen bestimmten Partikelgrößenverteilungen sind mit den lognormalen Interpolationsfunktionen in dem Bild 4.55 dargestellt. In der Auftragung der Intensität gegen den Partikeldurchmesser in Bild 4.55 äußern sich die breiten Peaks bei den Rohspektren für die HüB-Werte 90 mm und 93 mm in Schultern rechts des jeweiligen Maximums. Um die Trends in der Partikelgrößenentwicklung mit dem HüB-Wert leichter zu erkennen, werden die Parameter der im Bild 4.55 bereits eingezeichneten lognormalen Interpolationsfunktionen im Bild 4.56 gegen HüB aufgetragen. In diesem Bild sind die Er-

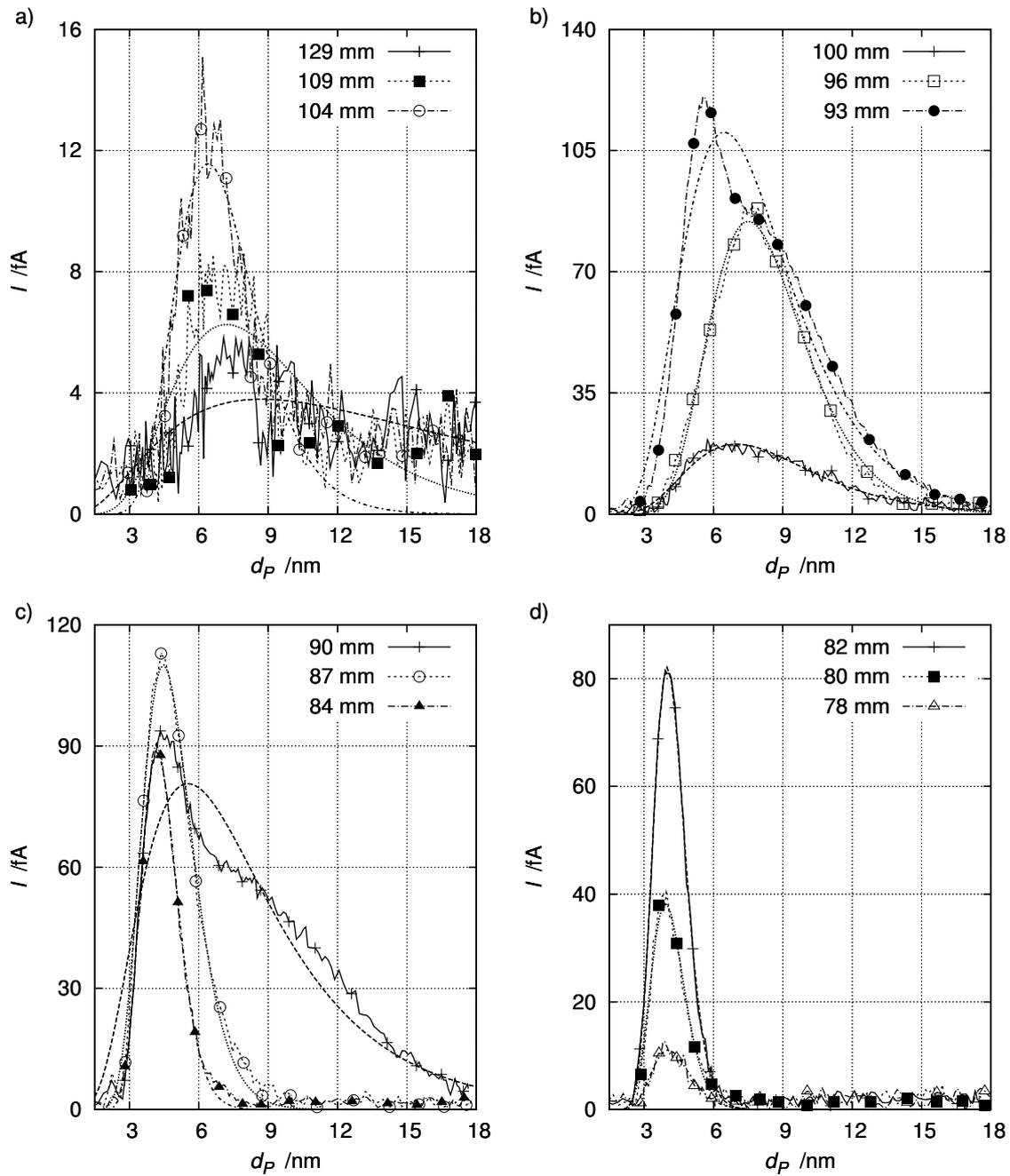


Bild 4.55: Partikelgrößenverteilungen zu Bild 4.54 bei Variation der Höhe über dem Brenner HüB für positiv geladene Partikel.

gebnisse der Eisenoxidsynthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{100\text{C}}$ mit zwei unterschiedlichen Skimmer-Düsen-Abständen, Kurven A und B, und für den kürzeren Skimmer-Düsen-Abstand bei konstant angesetzter Partikelgeschwindigkeit von $v = 450 \text{ m/s}$, Kurve A_{const} , dargestellt. Der kürzere Skimmer-Düsen-Abstand beträgt 40 mm für die Rohspektren in Bild 4.54, den Partikelgrößenverteilungen in Bild 4.55 und den Kurven

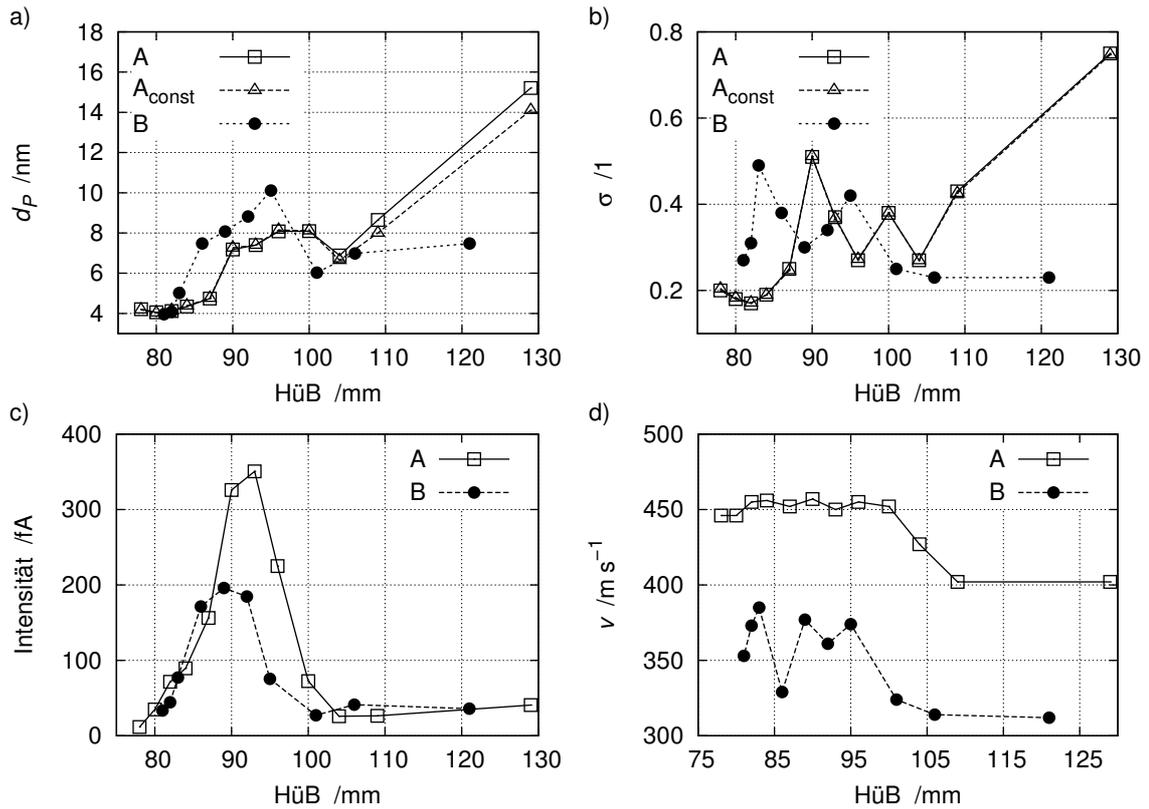


Bild 4.56: Entwicklung der Fitparameter als Funktion von HüB: a) der mittlere Durchmesser \bar{d}_p , b) die Verteilungsbreite σ , c) die Intensität und d) die gemessenen Partikelgeschwindigkeiten. A, A_{const} und B: siehe Text.

A und A_{const} in Bild 4.56. Im Fall der Kurve B in Bild 4.56 ist er 59 mm, die Partikelgeschwindigkeitsmessungen aus dem Bild 4.47b sind vollständigshalber mit aufgeführt. Im Bild 4.56a wird ein tendenzielles Partikelwachstum für alle drei Kurven mit ansteigenden HüB-Werten erkennbar. Im Bereich von HüB \approx 100 mm fällt \bar{d}_p etwas ab, im Fall des größeren Skimmer-Düsen-Abstands, Kurve B, deutlicher als bei den fast identischen Kurven A und A_{const}, um im Anschluss wieder größer zu werden. Die Verteilungsbreite σ zeigt im Bild 4.56b für die Kurven A und A_{const} einen ansteigenden Trend mit wachsenden HüB-Werten, es treten aber deutliche Schwankungen zu Tage. Im Fall der Kurve B ist kein - höchstens ein zur Kurve A gegenläufiger, abnehmender - Trend für σ beobachtbar. Eine teilweise Erklärung für diese Kurvenverläufe bieten die Bilder 4.56c und 4.56d. In Bild 4.56c steigt die Intensität für beide Messungen von 78 mm auf das Maximum bei ungefähr 90 mm, danach fällt die Signalintensität auf den nächsten 10 mm steil auf ein relativ niedriges Endniveau. Das niedrige S/R-Niveau wird in Bild 4.55a für die höchsten HüB-Werte noch deutlicher, als es in dem Fitparameter Peakhöhe in Bild 4.56c erkennbar wird. Sowohl der mittlere Partikeldurchmesser \bar{d}_p als auch die Verteilungsbreite sind bei der

größten Höhe über dem Brenner nur bedingt bestimmbar. Der Endpartikeldurchmesser von ≈ 15 nm fällt signifikant zu groß aus gegenüber den TEM-Vergleichsmessungen, die Partikeldurchmesser zwischen 3 - 9 nm ermitteln. Aufgrund zu geringer Partikelanzahlen auf dem TEM-Gitter können aber keine Verteilungsbreiten bestimmt werden.

Für einige Wertetrends bzw. Schwankungen in den Bildern 4.54 bis 4.56, z. B. scheinbar abnehmende Partikelgrößen mit wachsendem HüB-Wert, siehe die HüB-Werte 96 mm und 100 mm, können die Intensitäts- bzw. Partikelaufladungsproblematik nur eingeschränkt angeführt werden. Die Skimmer-Düsen-Abstandsvariation von 40 mm zu 59 mm hat vor allem deutliche Effekte auf die Verteilungsbreite. Ob die Lage der Machschen Scheibe vor der Skimmeröffnung eventuell für die unsystematischen Schwankungen herangezogen werden kann, ist nicht zu klären. Versuche mit einem niedrigeren Druck in der Expansionskammer von $\approx 10^{-3}$ hPa und mit einem vergleichbaren Druck von $\approx 10^{-1}$ hPa wie den hier vorgestellten Ergebnissen, zeigen zwar keine erkennbaren Unterschiede (Kap. 4.9.3), Effekte bei anderen Versuchsbedingungen, z. B. Temperatur, HüB-Wert, Druck, können aber nicht ausgeschlossen werden.

4.9.6.2 Titandioxidpartikel

Die beiden Synthesen TiO₂_800A und TiO₂_2500B werden ebenfalls mit dem PMS bei verschiedenen HüB-Werten untersucht. Die Synthese TiO₂_2500B lässt bei den Messungen keine Bestimmungen der Partikelgrößenverteilungen zu, da am Faraday-Becher keine hinreichend hohen Ladungsströme detektiert werden können. Im Fall der Synthese TiO₂_800A sind bei drei HüB-Werten Partikelgrößenverteilungen messbar, die in Bild 4.57 dargestellt sind. Für positiv geladene Partikel werden insgesamt drei Partikelgrößenverteilungen, Bild 4.57a, für negativ geladene Partikel nur eine bimodale Partikelgrößenverteilung bei einem HüB-Wert von 103 mm, Bild 4.57b, bestimmt. Auch bei dieser Synthese fallen die sehr unterschiedlichen Signalintensitäten auf. Bei der Höhe über dem Brenner von 98 mm ist zudem neben dem Maximum bei ca. $d_p = 4$ nm das relativ hohe Signal von ca. 20 fA bei einem Partikeldurchmesser von $d_p = 18$ nm auffallend. Die bimodale Partikelgrößenverteilung der negativ geladenen Partikeln bei HüB = 103 mm zeigt ein insgesamt niedriges S/R-Verhältnis in Bild 4.57b. Neben dem Hauptpeak bei ca. 5 nm wird ein zweiter kleiner Peak bei ca. 2,2 - 2,4 nm durch die lognormale Größenverteilung interpoliert. Die geringen Signalintensitäten von ca. 7,5 fA und die wenigen Messpunkte zur Erfassung des kleinen Peaks genügen gerade für die Anpassung an die Größenverteilungsfunktion 4.4.

Zum Bild 4.57 werden in Bild 4.58 die Verläufe der Partikelgrößenverteilungsparameter d_p und σ für die positiv geladenen Partikeln gegen HüB aufgetragen. Rechts neben dem Bild sind die Fitparameter für beide Polaritäten und alle in Bild 4.57 identifizierten Peaks tabelliert. Es fallen im Bild 4.58 der steile Anstieg des Partikeldurchmessers auf, der Wert bei 108 mm liegt um fast 2 nm über den TEM-

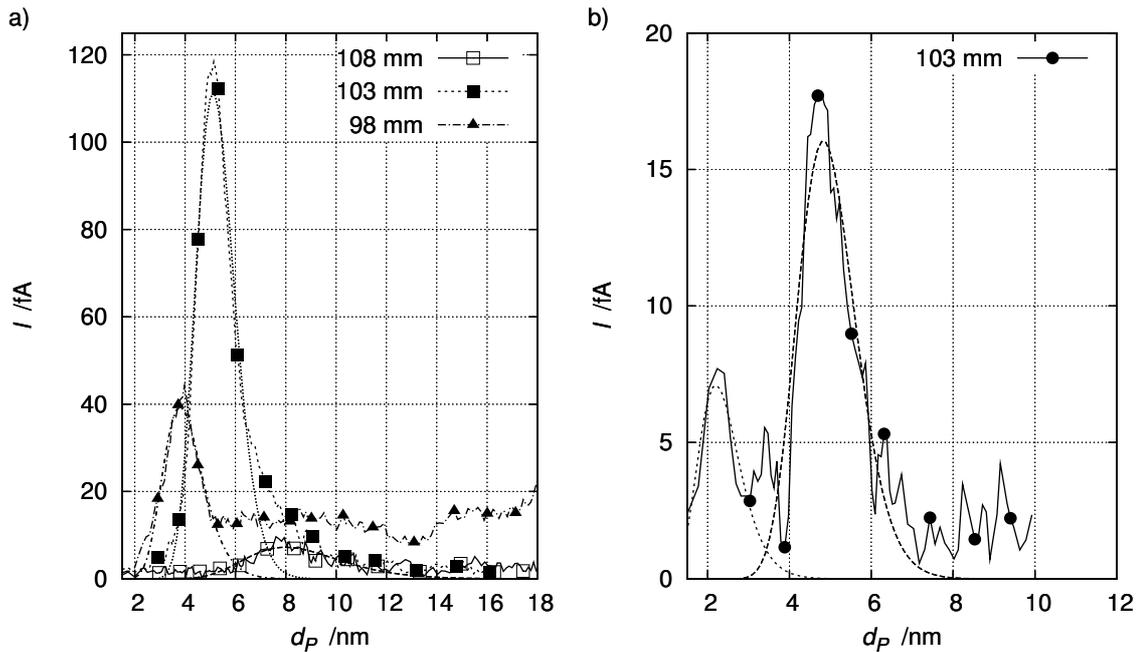


Bild 4.57: Partikelgrößenverteilungen von TiO_2 -Partikeln bei Variation der Höhe über dem Brenner HüB für a) positiv und b) negativ geladene Partikel.

Vergleichswerten (s. S. 70). Die Verteilungsbreite σ zeigt bei den drei Messpunkten keinen eindeutigen Trend und fällt bei den HüB-Werten 103 mm und 108 mm deutlich kleiner aus als in den analogen TEM-Messungen.

Trotz der relativ geringen Partikelaufladung in der Synthese TiO_2 _800A gelingt es für drei HüB-Werte einige auswertbare Partikelmassenspektren aufzunehmen. Auch kann bei den negativ geladenen Parti-

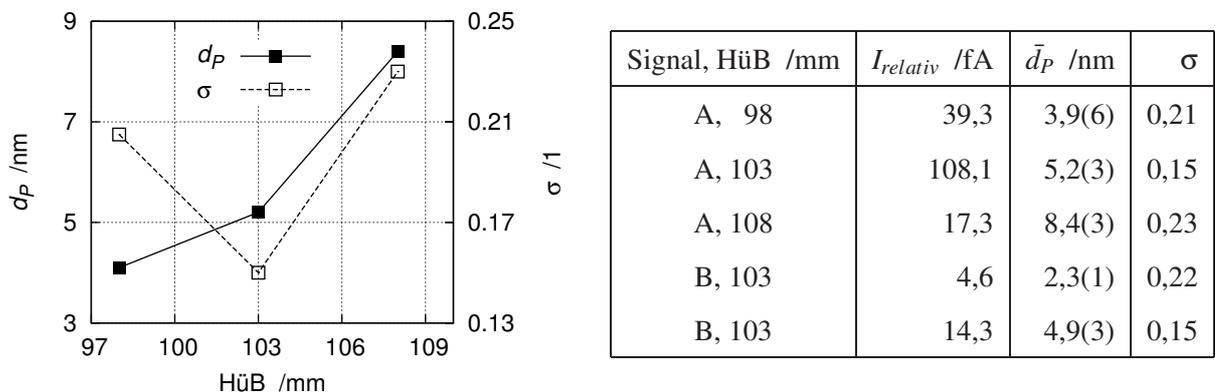


Bild 4.58: HüB-Verläufe des mittleren Partikeldurchmessers d_P und der Verteilungsbreite σ bei der Synthese TiO_2 _800A für positiv geladene Partikel. Tabellenwerte für A: positiv geladene und B: negativ geladene TiO_2 -Partikel.

keln eine bimodale Größenverteilung bei einem HüB-Wert charakterisiert werden, die mit anderen Partikeldiagnostiken, z. B. optische Messtechniken, durch *a priori*-Annahme einer monomodalen Verteilung wahrscheinlich nicht erkannt worden wäre. Für eine intensivere Untersuchung dieser Flammensynthese, wie bei der Synthese Fe₂O₃_100C, ist das Partikelmassenspektrometer nicht geeignet.

4.9.7 Chemische Aufladung

Die chemische Aufladung mittels Addition von etwas Ethin zu dem Brennstoffstrom wird für einige Eisenoxidsynthesen getestet. Dieser Eingriff in die Flammenchemie soll die etwas erweiterten Möglichkeiten der Partikelmassenspektrometrie für kohlenwasserstoffhaltige Flammen gegenüber den Wasserstoff-Sauerstoffflammen aufzeigen. Die Wahl fällt auf Ethin, weil es in rußenden Flammen hohe Intensitäten an geladenen Partikeln bieten kann. Die Zugabe von Ethin erfolgt unter Beibehaltung der Luftzahl λ , d. h. der Wasserstoffanteil wird entsprechend reduziert.

Im Fall der Synthese Fe₂O₃_100C führt der teilweise Ersatz von Wasserstoff durch 0,5 Vol-% Ethin zu einem Signalgewinn von 136 % bei positiv geladenen Partikeln bzw. von 172 % bei negativ geladenen Partikeln, wie es in Bild 4.59 dargestellt ist. Der mittlere Partikeldurchmesser \bar{d}_P verändert sich nur bei den negativ geladenen Partikeln, er nimmt bei Ethinzugabe um 0,5 nm ab. Die Verteilungsbreite σ bleibt

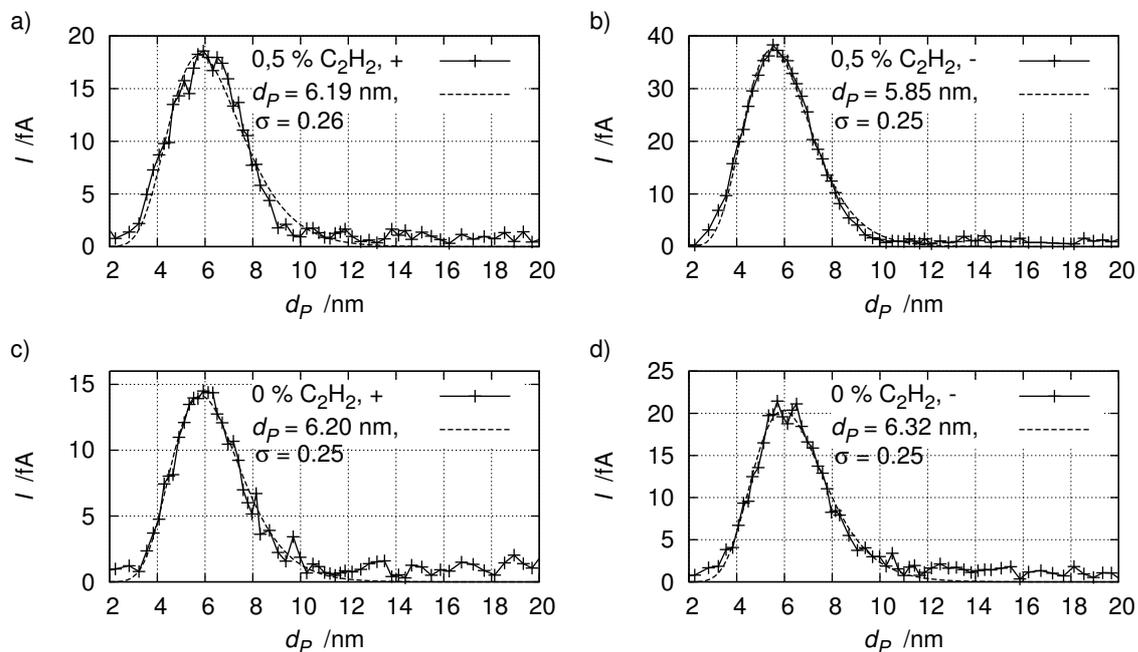


Bild 4.59: Partikelgrößenverteilungen für die Synthese Fe₂O₃_100C: a) positiv und b) negativ geladene Partikel bei Ethinzugabe, c) positiv und d) negativ geladene Partikel ohne Ethinzugabe. Messung bei HüB = 106 mm, lognormale Fits sind gestrichelt gezeichnet.

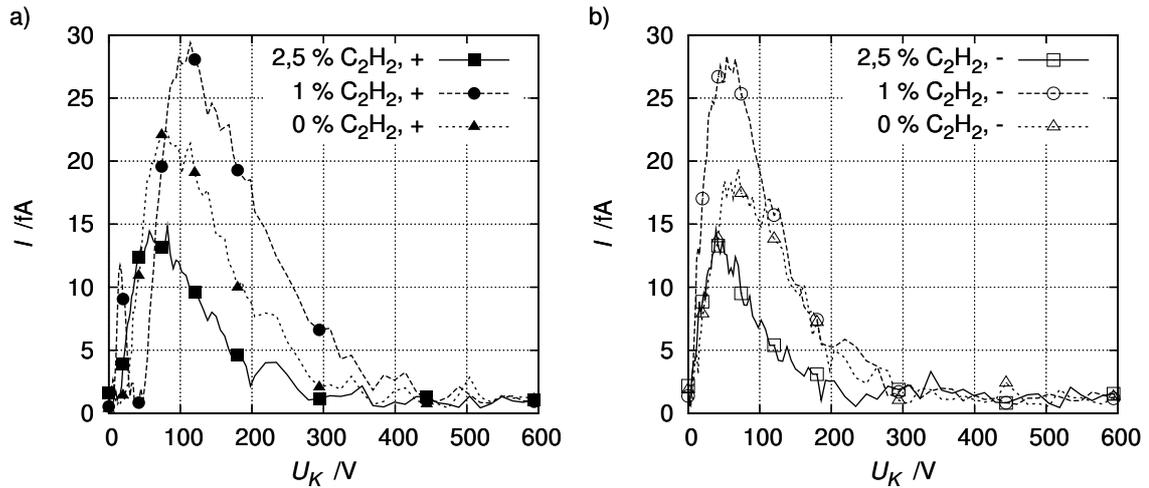


Bild 4.60: Einfluss der Ethinkonzentration auf die Partikelaufladung bei Synthese Fe₂O₃_100C: a) positiv geladene Partikel und b) negativ geladene Partikel, Messungen jeweils bei HüB = 106 mm.

nahezu unverändert durch die Ethinzugabe. Um eine hohe Vergleichbarkeit zu gewährleisten, werden die Partikelmassenspektren mit und ohne Ethin in einer Untersuchung aufgenommen. Im Vergleich von Bild 4.59c zu Bild 4.55a kann des Weiteren eine sehr gute Reproduzierbarkeit zu einer Messung aufgezeigt werden, die ein halbes Jahr später nach zahlreichen Neujustagen der verbesserten Skimmerhalterung aufgenommen worden ist.

Im nächsten Bild 4.60 erkennt man für die gleiche Synthese und unterschiedliche Ethinbeimengungen, dass höhere Ethinkonzentrationen nicht unbedingt ein höheres PMS-Signal nach sich ziehen müssen, aber mitunter die bestimmte Partikelgrößenverteilung stärker beeinflussen können. Neben dem gewünschten Effekt der Partikelaufladung führen die Ethinbeigaben auch bei Beibehaltung der Luftzahl λ zu deutlich messbaren Temperaturänderungen in der Flamme, wie es durch den Flammenwächter messbar ist. Diese Temperaturänderungen steigen mit höheren Ethinbeigaben und haben damit auch einen wachsenden Einfluss auf die Partikelbildung und das Partikelwachstum.

Für Konzentrationen von ≥ 200 ppm_V Fe(CO)₅ sind nur durch die Zugabe von Ethin belastbare Partikelgrößenverteilungen messbar. Im Fall der Synthese Fe₂O₃_200A werden zwar ohne Ethinzugabe Partikelmassenspektren mit einem akzeptablen S/R-Verhältnis gemessen, wie es in den Bildern 4.61c und 4.61d gezeigt wird. Die ermittelten Partikelgrößenverteilungen fallen gegenüber TEM-Vergleichsmessungen der Synthesen Fe₂O₃_100C bzw. Fe₂O₃_300A (Tab. 4.2) mit mittleren Durchmessern um 36 nm bzw. 19 nm und Verteilungsbreiten von 0,92 bzw. 0,51 sehr groß aus. Bei Zugabe von Ethin bilden sich Partikelgrößenverteilungen in den Partikelmassenspektren aus, die in den Bildern 4.61a und 4.61b gezeigt werden. Diese Partikelgrößenverteilungen erscheinen plausibler zu den TEM-Referenz-

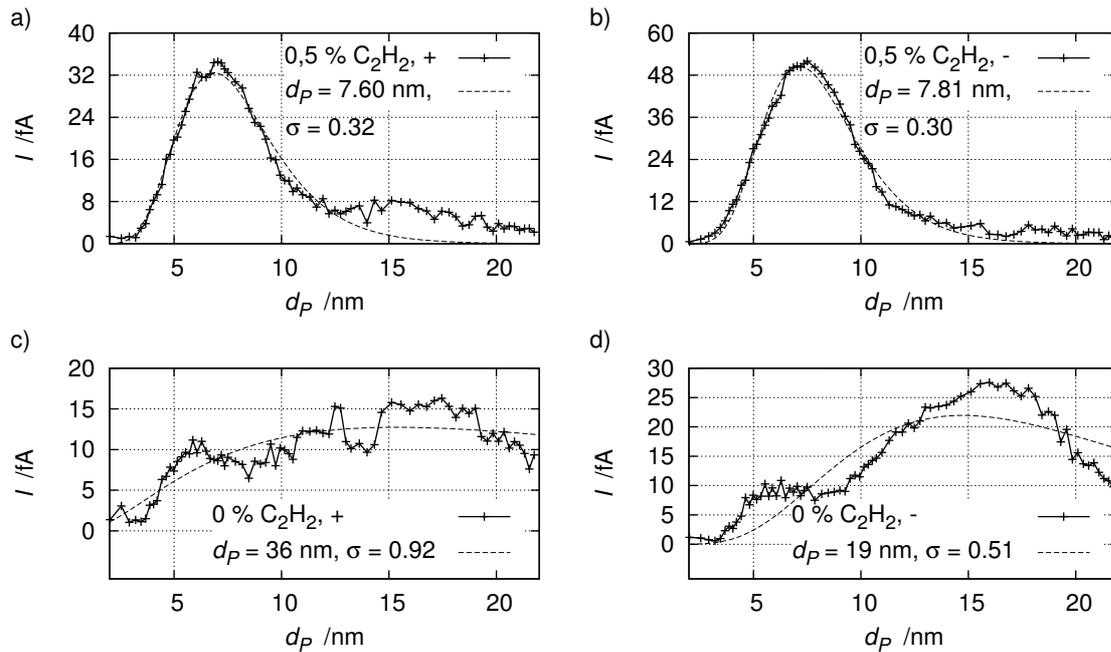


Bild 4.61: Partikelgrößenverteilungen für Synthese Fe₂O₃_200A: a) positiv und b) negativ geladene Partikel bei Ethinzugabe, c) positiv und d) negativ geladene Partikel ohne Ethinzugabe. HüB = 106 mm, lognormale Fits sind gestrichelt gezeichnet.

messungen der Synthesen mit niedrigerer bzw. höherer Eisenpentacarbonyldosierung bei sonst gleichen Synthesebedingungen.

Diese Ergebnisse zeigen einige der Möglichkeiten und Effekte der chemischen Aufladung von Partikeln durch die Zugabe von Ethin auf. Andere Brennstoffe, wie z. B. CH₄, oder Additive, wie z. B. Alkalimetallsalze, werden bereits zur Partikelaufladung in Flammen eingesetzt. Ein Nachteil dieser Aufladung wird bereits erwähnt: Es wird in den Prozess und seine Flammenchemie eingegriffen, um die Anwendbarkeit der Partikelmassenspektrometrie zu erhöhen. Ein weiterer Nachteil besteht in der Aufladungs- und Rekombinationskinetik, die Signalintensitäten (Ströme) wären weiterhin u. a. vom Messort - der Höhe über dem Brenner - abhängig. Auch kleine Veränderungen in den Gaskonzentrationen, der Luftzahl λ oder des Metalloxidvorläufers können den Aufladungseffekt positiv oder negativ beeinflussen. Die Abhängigkeit von hinreichend hohen Strömen geladener Partikel in der Flamme würde die Anwendbarkeit der Partikelmassenspektrometrie für Flammensynthesen nicht garantieren und damit stark einschränken. Daher müssen Möglichkeiten zur nachträglichen Partikelaufladung im Partikelmassenspektrometer getestet werden, was nachfolgend vorgestellt wird.

4.9.8 Physikalische Aufladung über Elektronenstoß

Zur Partikelaufladung in der Analysenkammer wird eine Elektronenkanone installiert, um die Möglichkeit der Elektronenstoßaufladung im PMS detailliert untersuchen zu können. Ergänzend zu den Elektronenstoßexperimenten von Strecker [24] wird eine spezielle elektrostatische Filterung und ein umschaltbares Elektrometer installiert (s. Kap. 3.4), um die Wege der emittierten Elektronen als Funktion der Arbeitsbedingungen des PMS und der Einstellungen der Elektronenkanone besser verfolgen zu können. In Vorexperimenten ohne Flamme wird der Druck im PMS durch den Zustrom von Ar eingestellt, werden die Ströme am Target gegenüber der Elektronenkanone und an einem äußeren Faraday-Becher ohne Ablenkspannung und damit ohne Modulation^{4.15} bei ausgeschaltetem elektrostatischen Filter gemessen (Bild: s.S. 42). Das Bild 4.62 zeigt den nicht-linearen Anstieg des Targetstroms mit Erhöhung des Emissionsstroms von $35,8 \mu\text{A}$ auf $43,0 \mu\text{A}$, am Faraday-Becher ist bei diesem geringen Druck nur Rauschen messbar. Der nichtlineare Verlauf des Targetstroms im Bild 4.62 deutet bei Emissionsstromerhöhung auf zunehmende Elektronenverluste durch Elektron-Ar-Stöße hin. Der Arbeitsbereich des Elektrometers ist im betrachteten Bereich noch linear, vgl. das Bild D.2 mit dem Gegenkoppelwiderstand von $1 \text{ M}\Omega$ im Anhang.

Die Ströme am Target bzw. am Faraday-Becher als Funktion des Drucks in der Analysenkammer zeigen die Bilder 4.63a für $I_{EFG7} = 35,6 \mu\text{A}$ und 4.63b für $I_{EFG7} = 41,3 \mu\text{A}$. Bei einem Emissionsstrom $I_{EFG7} = 35,6 \mu\text{A}$ beobachtet man in Bild 4.63a mit steigendem Druck bzw. Ar-Volumenstrom eine deutliche Abnahme des Stroms am Target. Einen ähnlichen Verlauf bei niedrigem S/R-Verhältnis erkennt man für den Strom am Faraday-Becher. Gerade umgekehrt präsentieren sich die Verhältnisse bei einem Emissionsstrom $I_{EFG7} = 41,3 \mu\text{A}$, beide Elektrometer messen bei höherem Druck in der Analysenkammer höhere Ströme. Die Zunahme am Target fällt größer als linear aus, das lässt auf eine zunehmend größere Beteiligung von Ar als Ladungsträger in der Analysenkammer und Sättigungseffekte zurückschließen. Die Effizienz der elektrostatischen Filterung mit einem Potential von 30 V kann bei diesem Experiment ebenfalls gezeigt werden, indem der Strom

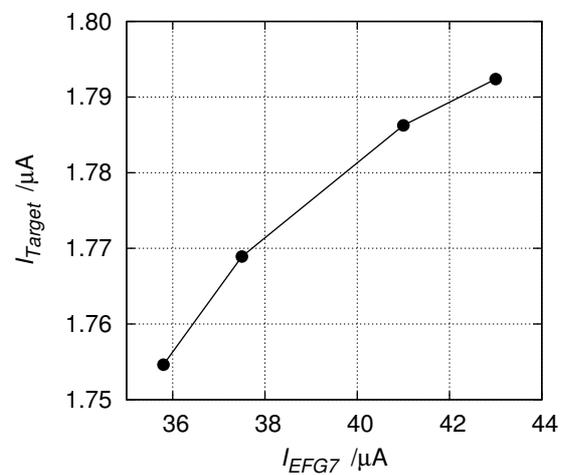


Bild 4.62: Elektrometerstrom I_{Target} als Funktion des Emissionsstroms I_{EFG7} bei $p_{AK} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ hPa}$ (Ar), $E = 100 \text{ eV}$, $U_{Fokus} = 65 \text{ V}$.

^{4.15} Die Modulationsspannung wird u. a. über einen Spannungsteiler aus der Ablenkspannung erzeugt.

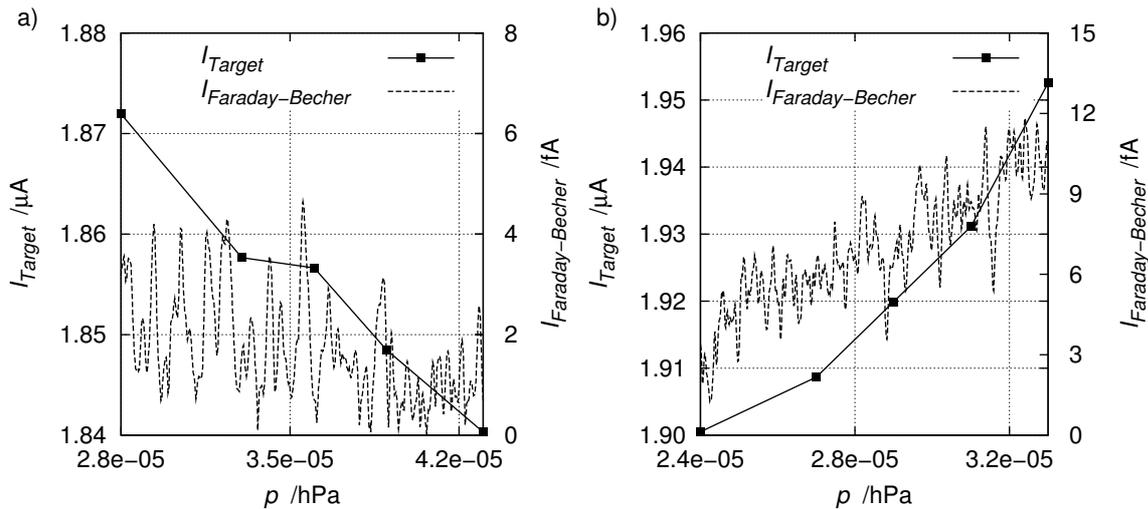


Bild 4.63: Druckabhängigkeit der Ströme am Target und am Faraday-Becher bei a) $I_{EFG7} = 35,6 \mu A$ und bei b) $I_{EFG7} = 41,3 \mu A$; $E = 100 \text{ eV}$, $U_{Fokus} = 65 \text{ V}$.

$I_{Faraday-Becher}$ bei dem Analysenkammerdruck von $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ hPa}$ von ungefähr 10,5 fA ohne Filterung auf 1 - 1,5 fA mit Filterung gesenkt werden kann, was nur knapp über dem Elektrometerrauschen liegt. Anhand der Ergebnisse im Bild 4.63 können Effekte der Ladungsdiffusion als Funktion des Analysenkammerdrucks und des Emissionsstroms gezeigt werden.

Beim Einsatz in verschiedenen Metalloxydsynthesen und bei verschiedenen HüB-Werten variieren die Effekte. In einzelnen Fällen kann für die Synthese Fe₂O₃_100C als Referenz eine Erhöhung des S/R-Verhältnisses gemessen werden. Bei der Synthese Fe₂O₃_300A und anderen schlagen analoge Einstellungen zur Elektronenstoßaufladung fehl. Die Basislinienkorrektur führt zum Teil zu negativen Intensitäten in den Partikelmassenspektren trotz der Randbedingung:

$$|I_{PMS}^{\pm}| - |I_{Basislinie}^{\pm}| \geq 0 \quad (4.6)$$

Damit ist die Elektronenkanone nicht zur reproduzierbaren, von der Synthese bzw. dem HüB-Wert unabhängigen Partikelaufladung geeignet, die Ionisation von gasförmigen Molekülen im Molekularstrahl bzw. in der Analysenkammer konkurriert trotz der elektrostatischen Filterung in komplexer Weise mit der Partikelaufladung.

4.10 Partikelbildungs- und Partikelwachstumskinetik

In diesem Abschnitt sollen für die verschiedenen Synthesen und Methoden die Ergebnisse hinsichtlich der Partikelbildungs- und -wachstumskinetik betrachtet werden. Um die Bedeutung des Partikelwachstums über Koagulationsprozesse bzw. über heterogene Oberflächenreaktionen zu klären, werden die Verläufe für die mittlere Partikelgröße r_m bzw. d_P durch die entsprechenden empirischen Gesetze (siehe z. B. [1]) interpoliert. Der Fall, bei dem die Koagulation das Partikelwachstum dominiert, wird durch die Gleichung 4.7 beschrieben. Der Partikeldurchmesser d_P ist dabei eine Funktion der Temperatur T , des Partikelvolumenbruchs f_V und der Zeit t .

$$d_P^{5/2} = d_{P0}^{5/2} + \frac{10}{\pi} \left(\frac{6k_B T}{\rho_P} \right)^{1/2} \cdot f_V \cdot t \quad (4.7)$$

Wenn das Partikelwachstum durch die Abscheidung von gasförmigen Molekülen an der Partikeloberfläche überwiegt, so ist die Zeitabhängigkeit des Partikeldurchmessers d_P gegeben durch:

$$d_P = d_{P0} + 2k_{SG} M_{W,P} C t / r_m \quad (4.8)$$

Bei beiden Gleichungen stellt d_{P0} eine Anfangspartikelgröße dar, die im Bereich molekularer Dimensionen liegen bzw. bis zu einem 10-tel des Enddurchmessers betragen kann. Im Fall der Gleichung 4.8 stellen k_{SG} die Geschwindigkeitskonstante der Oberflächenreaktionen (SG^{4.16}) und C die Konzentration an Vorläuferverbindung dar. $M_{W,P}$ ist die Molmasse des Produktpulvers mit der Dichte ρ_P .

Für den Partikelvolumenbruch wird ein empirischer Ansatz 4.9 verwendet, der die Veränderung des Partikelvolumenbruchs f_V als eine Kinetik erster Ordnung beschreibt:

$$\frac{df_V}{dt} = k_{SG} \cdot f_V^\infty \cdot \exp(-k_{SG} \cdot t) \quad (4.9)$$

Die Gleichung 4.9 stammt ursprünglich aus der Rußforschung an laminaren Vormischflammen (siehe u. a. [151]) und tritt dort unter der Bezeichnung Modell der aktiven Zentren auf. Dieser empirische Ansatz kann für eine große Zahl an Rußmessungen erfolgreich angewendet werden. Die Rußbildung und das -wachstum kann im Fall dieser Untersuchungen zum Großteil auf das Oberflächenwachstum zurückgeführt werden, weshalb dieses Modell auch als Indiz für das Oberflächenwachstum herangezogen wird.

4.10.1 Synthese Fe₂O₃_2500A

Die Verläufe der mittleren Radien r_m der zeitaufgelösten LII-Untersuchungen im Bild 4.32 zeigen relativ gut das Partikelwachstum. Die untere Grenze der Größenbestimmung liegt bei ca. $r_m = 3$ nm, die asymptotischen Grenzwerte für große HüB-Werte sind ohne Modellannahmen aus den Kurvenverläufen auf ca.

^{4.16} engl.: Surface Growth

7 - 8 nm abschätzbar. Unabhängig von den zentralen Wellenlängen und bei gleichen Datengewichtungen weisen die Fits der beiden Gleichungen 4.7 und 4.8 an die Verläufe in Bild 4.64 ähnliche Güten auf. Eine Aussage zur Rolle von Koagulation oder der heterogenen Nukleation in Form des Oberflächenwachstums ist anhand dieser Ergebnisse, auch auf einzelne HüB-Abschnitte beschränkt, nicht möglich. Die Partikelgrößenbestimmung gelingt nach demselben Bild nicht auf den ersten 60 mm HüB, die über

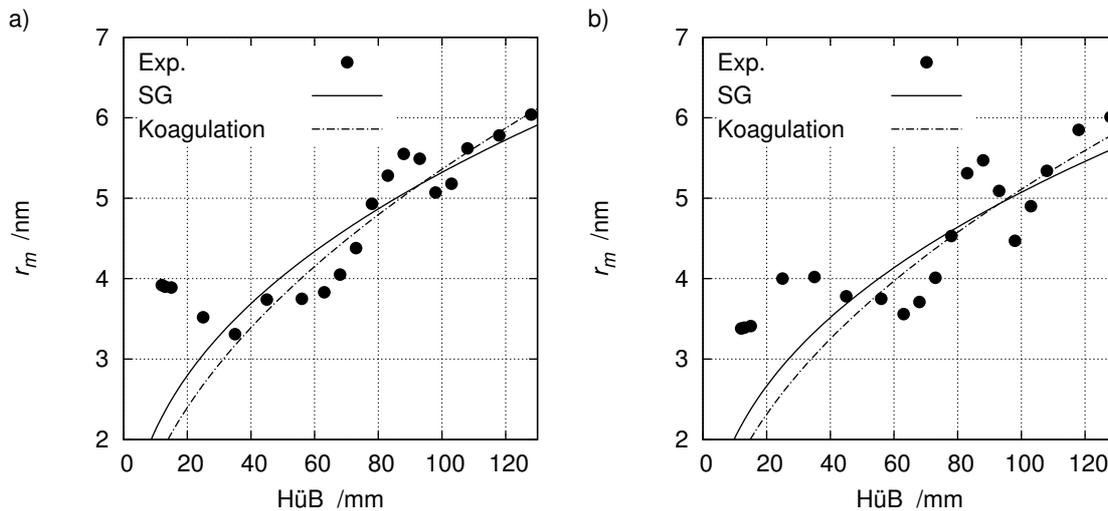


Bild 4.64: Fits der Gleichungen 4.8 (SG \equiv Oberflächenwachstum) und 4.7 an die Radienverläufe aus den zeitaufgelösten LII-Untersuchungen (Bild 4.32), Synthese Fe₂O₃_2500A, a) $\lambda_{cw} = 450$ nm und b) $\lambda_{cw} = 650$ nm.

die nichtlineare Anpassung bestimmten mittleren Partikelradien schwanken um die untere Messgrenze. Ab ca. 60 mm HüB ist das Partikelwachstum deutlich erkennbar, bei 128 mm HüB wird auch für Zweitmessungen der mittlere Partikelradius aus der Kalibrierung innerhalb von $\pm 0,5$ nm getroffen. Durch die parallelen spektral aufgelösten Messungen mit dem OMA gibt es kein Indiz auf weitere intensivere Emissionen im Bereich der LII-Detektionswellenlängen, die im Nanosekundenbereich zu den LII-Signalen zu berücksichtigen gewesen wären. Hier muss natürlich der in Bild 4.23 gezeigte Empfindlichkeitsunterschied zwischen dem OMA und den PMT-Detektoren beachtet werden. Die LII-Signale bei HüB-Werten kleiner 60 mm haben sehr geringe Amplituden, die Tendenz wird bereits in Bild 4.26 aufgezeigt. Die nichtlineare multidimensionale Anpassung kann in dieser Arbeit Partikelgrößen erst ab ca. $r_m = 3$ nm auflösen.

In Bild 4.65a sieht man den Partikelvolumenbruch sehr gut durch den Fit nach Gleichung 4.9 interpoliert, hierbei sind die ersten drei Datenpunkte nicht berücksichtigt worden. Es kann ein asymptotischer Partikelvolumenbruch $f_v^\infty \approx 1,6 \cdot 10^{-7}$ als ein Fitparameter bestimmt werden. Analog zu den LII-Messungen zeigen auch die Streulicht- und Extinktionsmessungen keine eindeutige ggf. abschnittsweise Dominanz

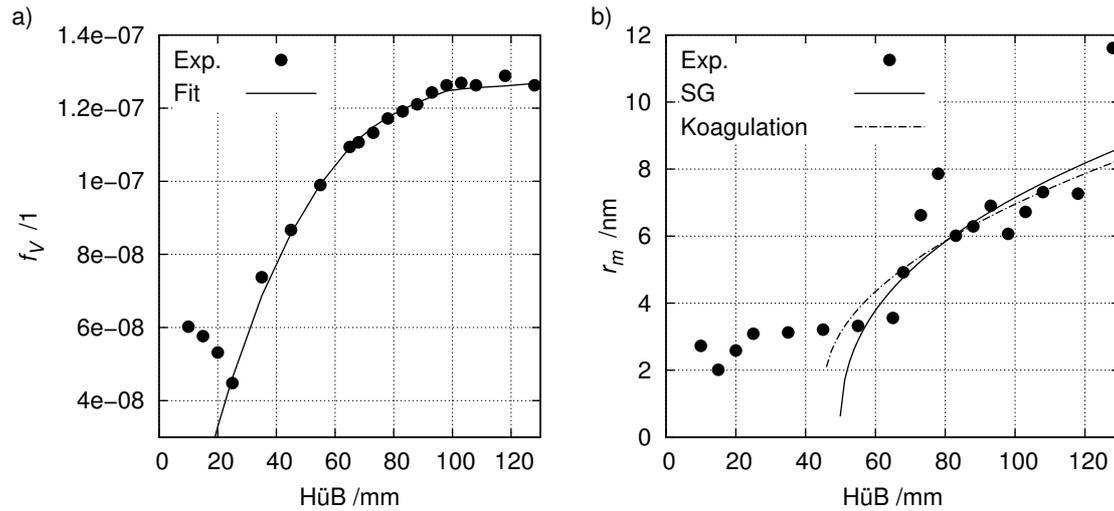


Bild 4.65: a) Fit des f_V -Verlaufs der Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{2500\text{A}}$ an das Modell der aktiven Zentren, und b) Fits der Gleichungen 4.8 und 4.7 an die Radienverläufe aus den Streulicht- und Extinktionsuntersuchungen ($m(\lambda)$ aus [76]).

eines der Wachstumsregime. Das deutlich erkennbare Einsetzen des Partikelwachstums ab ca. 60 mm deckt sich mit den Ergebnissen der zuvor vorgestellten zeitaufgelösten LII-Messungen in Bild 4.64. Zusätzlich ist aber eine deutliche Abnahme der Partikelanzahldichte N_V in Bild 4.34b auf der Seite 110 mit diesem Partikelwachstum erkennbar, was auf eine vermehrte Rolle der Koagulation als partikelverbrauchenden Prozess hinweist. Im Rahmen der Messgenauigkeit für die Partikelanzahldichte fällt bei höheren Hüb-Werten N_V tendenziell weiter ab. Dies ist wiederum ein weiteres Indiz für die auslaufende homogene Nukleation bei den höheren Hüb-Werten, was mit dem Ende der Bildung von Fe_xO_y durch die chemischen Reaktionen und mit dem Temperaturabfall bei großen Hüb-Werten erklärt werden kann. Bei niedrigeren Temperaturen koagulieren metalloxidische Nanopartikel in wesentlich niedrigerem Umfang als bei den höheren Flammentemperaturen nahe der Hauptreaktionszone. Die Chemolumineszenzmessungen zeigen ebenfalls ab ca. 40 mm Hüb kein nennenswertes Auftreten von OH^* , Fe^* und FeO^* (s. Tab. 4.4 auf S. 92) für die Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{2500\text{A}}$. Zudem fallen ab ca. 30 mm auch die pyrometrisch bestimmten Flammentemperaturen signifikant ab. Das folgende Diagramm führt die Chemolumineszenzmessungen und die laserdiagnostischen Partikelgrößenbestimmungen aus den zeitaufgelösten LII-Kurven zusammen. Es wird bereits im Kapitel 4.5.2 gesagt, dass die angeregten Spezies X^* nur Mindestreaktionszonen angeben, die Konzentrationsfelder der nicht lumineszenten Spezies X sich mitunter deutlich weiter erstrecken können. Auch bei dieser eingeschränkten Quantifizierbarkeit sind die schnellen chemischen Reaktionen im Vergleich mit dem Partikelwachstum erkennbar. Das Fe^* -Profil läuft überlappend dem FeO^* -Kurvenverlauf um ca. 5 mm auf der Hüb-Skala voraus, die Chemolumines-

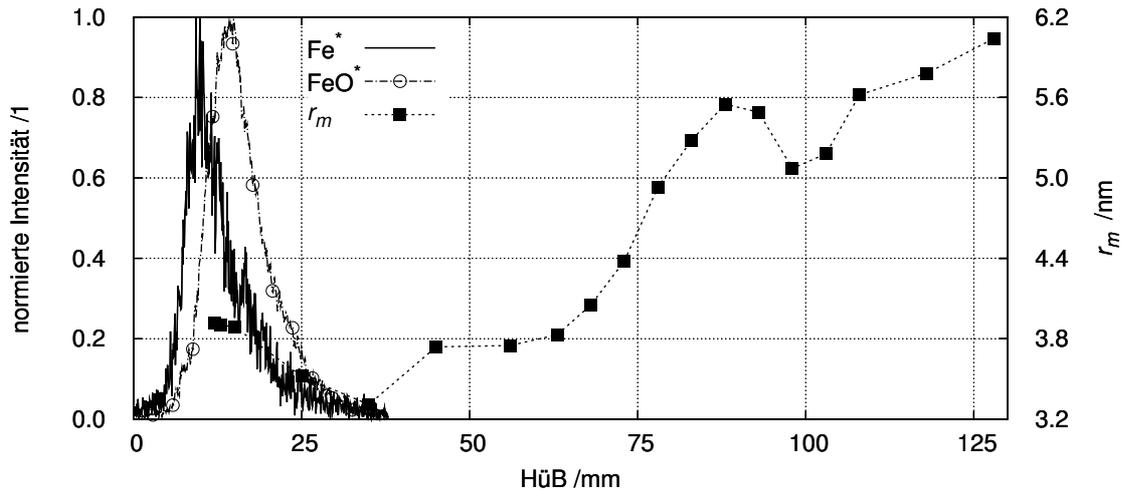


Bild 4.66: Entwicklung der Hüb-Profile von Fe^* , FeO^* und des mittleren Partikelradius r_m bei der Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{2500A}$.

zenz beider Spezies ist ab ca. 35 mm nicht mehr detektierbar. Das Einsetzen der Partikelbildung ist bei den kombinierten Streulicht- und Extinktionsmessungen vor allem im Partikelvolumenbruchverlauf und weniger deutlich in den Partikelgrößenverläufen erkennbar. Das Partikelwachstum kann sowohl aus den LII- als auch aus den kombinierten Streulicht- und Extinktionsexperimenten ab Hüb-Werten von 60 mm eindeutig gemessen werden.

4.10.2 Synthese $\text{Fe}_2\text{O}_3_{100C}$

Für diese Synthese können über die Chemolumineszenz-, TEM- und PMS-Messungen Informationen über die Partikelbildung und das Partikelwachstum gewonnen werden, die in diesem Abschnitt zusammengestellt werden. Die PMS-Messungen bestimmen Partikeldurchmessererläufe als Funktion von Hüb. Ab einem Hüb-Wert von 78 mm sind die Ströme an den Faraday-Bechern hinreichend groß, um Partikelgrößen zwischen ungefähr 4 nm und 9 nm zu messen. In den folgenden zwei Bildern 4.67 und 4.68 wird der Partikeldurchmesser bei 129 mm gegenüber der Darstellung 4.56 weggelassen, da er, wie bereits erwähnt, bei einem schlechten S/R-Verhältnis bestimmt worden ist und als Messausreißer das Gesamtbild verzerrt hätte. Im Bild 4.67 ist bei $78 \text{ mm} \leq \text{Hüb} \leq 87 \text{ mm}$ kaum ein Partikelwachstum erkennbar, auf den folgenden 15 - 20 mm wächst d_p , anfangs schneller, dann weniger schnell von der Tendenz, um 3 - 5 nm auf den Enddurchmesser um ca. $8 \pm 1 \text{ nm}$ an, wie es auch in den TEM-Aufnahmen erkennbar ist. Ebenfalls hier wird anhand von Anpassungen der empirischen Gleichungen 4.7 und 4.8 nicht deutlich, ob Koagulationsprozesse oder heterogene Oberflächenreaktionen das Partikelwachstum

dominieren. Eine zur Synthese Fe₂O₃_2500A analoge Darstellung der Partikelanzahldichte N_V durch die kombinierten Streulicht- und Extinktionsmessungen ist S/R-bedingt nicht verfügbar.

Das Bild 4.68 vermittelt eine Übersicht der Ergebnisse, die zur Aufklärung der Partikelbildung und des -wachstums aufgenommen worden sind. Die Spezies Fe* weist ein wesentlich früheres Maximum als FeO* auf, vom Verlauf der Fe*- und FeO*-Kurven zwischen 8 - 20 mm HüB ist der Anstieg in der Fe*-Intensität von einem Einfrieren des Anstiegs der FeO*-Intensität begleitet. Ab HüB = 20 mm steigt die FeO*-Intensität auf das Maximum bei ca. 32 mm, um von dort auf den nächsten 16 mm fast vollständig abzufallen. Erst 30 mm höher auf der HüB-Skala bei 78 mm werden dann Partikel mit dem PMS detektiert, deren Minimalgröße bereits bei 4 nm liegen. D. h. die früheste Partikelbildungsphase kann das PMS aufgrund der unzureichenden Anzahlkonzentration geladener Partikel unterhalb von 78 mm HüB nicht ermitteln.

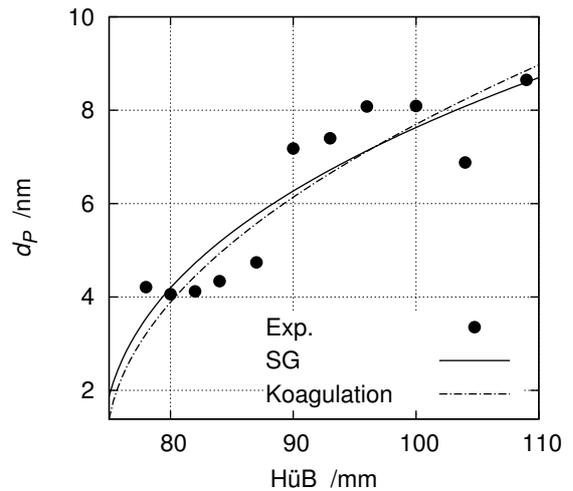


Bild 4.67: Fits der Gleichungen 4.8 und 4.7 an die Partikeldurchmessererläufe aus den PMS-Messungen.

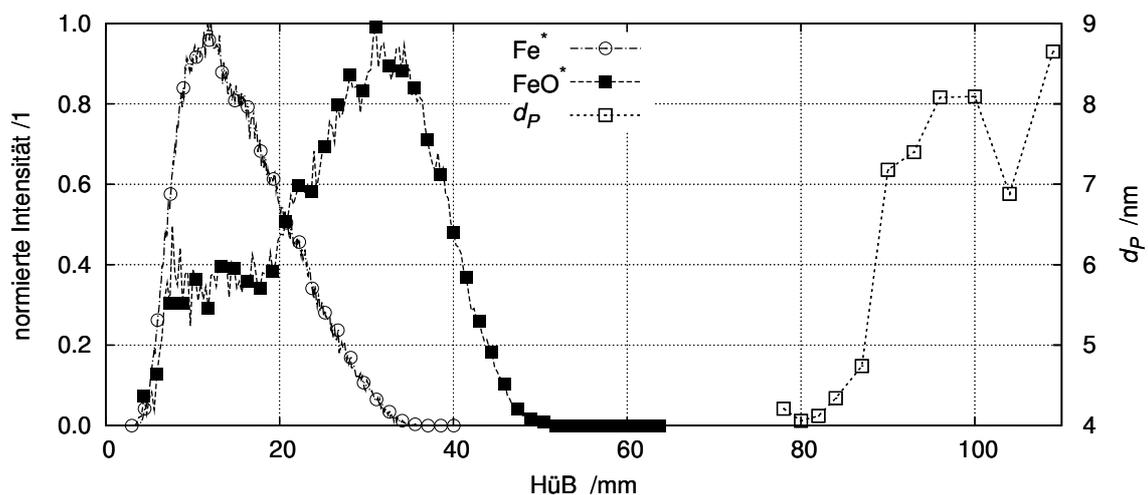


Bild 4.68: Entwicklung der HüB-Profile von Fe*, FeO* und des mittleren Partikeldurchmessers d_P bei der Synthese Fe₂O₃_100C.

4.10.3 Synthese TiO₂_2500B

Die Besprechung des Partikelwachstums für die Synthese beschränkt sich auf den Verlauf der Ergebnisse in Bild 4.35 aus den kombinierten Streulicht- und Extinktionsmessungen. Ein Partikelwachstum ist vor allem im Bereich $70 \text{ mm} \leq \text{HüB} \leq 100 \text{ mm}$ detektierbar, der Verlauf der Partikelanzahldichte ist uneinheitlich und nur eingeschränkt interpretierbar (S/R- und Streulichtproblematik). Die Chemolumineszenzmessungen liefern nur für OH* zwischen $2 \text{ mm} \leq \text{HüB} \leq 33 \text{ mm}$ ein Signal, die chemolumineszente Spezies TiO* ist nur mit sehr schlechtem S/R-Verhältnis erkennbar.

Hier liegt der Fokus der Messungen mehr auf der Anwendbarkeit der Extinktionsmessungen im UV und der Streulichtmessungen im Sichtbaren. Des Weiteren kann anhand der zwei optischen Datensätze in der Auswertung der Effekt des komplexen Brechungsindizes auch für die Titandioxide illustriert werden.

4.10.4 Synthese TiO₂_800A

Für die Synthese TiO₂_800A konzentrieren sich die kinetischen Betrachtungen auf die Zusammenführung des Chemolumineszenzverlaufs von TiO* mit den wenigen partikelmassenspektrometrischen Partikelgrößenbestimmungen in Bild 4.69. Die messbare TiO*-Chemolumineszenz erstreckt sich über

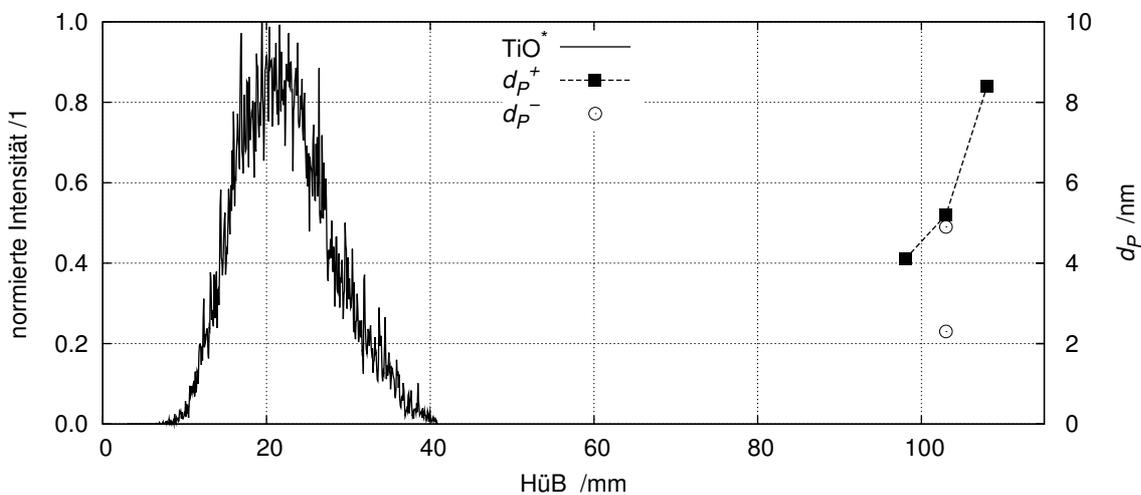


Bild 4.69: Entwicklung der HüB-Profile von TiO* und des mittleren Partikeldurchmessers d_p bei der Synthese TiO₂_800A.

$8 \text{ mm} \leq \text{HüB} \leq 41 \text{ mm}$ mit dem Maximum bei ca. 20 mm. Eine Zuordnung der beobachteten Chemolumineszenzsignale zu TiO₂* wird in Kapitel 4.5.2 weitgehend ausgeschlossen, damit entfällt dieser mögliche Marker. Mit dem PMS können für drei HüB-Werte im Bereich von 98 - 108 mm insgesamt vier Partikelgrößenverteilungen gemessen werden, wobei drei Verteilungen auf positiv geladene Partikel und

eine bimodale Größenverteilung auf negativ geladene Partikel entfallen. Für die positiv geladenen Partikel kann ein steiler Anstieg mit Hüb bestimmt werden, es treten aber zu den TEM-Vergleichsmessungen mitunter bis zu 2 nm Unterschied in der Größenbestimmung und teils deutlich schmalere Verteilungsbreiten σ auf.

Auch bei den Titandioxiden liegen die kleinsten messbaren Durchmesser mit ca. 4 nm, neben dem Peak bei ca. 2,3 nm in der bimodalen Größenverteilung, relativ hoch. Ebenfalls hier setzt für frisch durch homogene Nukleation gebildete Partikel deren Aufladung verzögert ein.

Dieses Kapitel hat die Ergebnisse der verschiedenen Messmethoden unter dem Aspekt der Partikelbildung und des Partikelwachstums zusammengefasst. Die Profile der Spezies Fe*, FeO* oder TiO* aus den Chemolumineszenzmessungen zeigen für drei von vier Synthesen die Mindestreaktionszonen dieser wichtigen Vorläufer von Partikeln an. Abgesehen von den kombinierten Streulicht- und Extinktionsmessungen bei der Synthese Fe₂O₃_2500A im Bild 4.34 kann die früheste Partikelbildung nicht gemessen werden. Die Partikelradien- bzw. -durchmessererläufe setzen häufig bei relativ großen Werten von ca. 4 nm ein. Das liegt z. T. in der Messempfindlichkeit der optischen Methoden bzw. hat seinen Ursprung in der Aufladungskinetik bei der Partikelmassenspektrometrie.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, mehrere *in situ*-Prozessdiagnostiken zur Aufklärung von Partikelbildungs- und Partikelwachstumsprozessen bei Nanopartikelsynthesen in Unterdruckflammen zu evaluieren. Dazu werden die Prozessdiagnostiken in mehreren Synthesen von Nanopartikeln eingesetzt. Als Referenzverfahren und zur Bestimmung von Materialeigenschaften werden diverse *ex situ*-Methoden angewandt, um die synthetisierten Metalloxidpartikel zu charakterisieren. Es sollen kurz die Ergebnisse zusammengefasst werden.

Sehr bewährt hat sich das flexible und definierte Versuchssystem mit der kontinuierlichen und gleichmäßigen Eduktdosierung und dem Unterdruckbrenner, der durch den Unterdruck eine detailliertere Untersuchung der schnellen Flammenchemie erlaubt. Der aufwändige Ansatz mit hoher zeitlicher, örtlicher und spektraler Auflösung bei den optischen Messverfahren und den Reihenuntersuchungen bei der Partikelmassenspektrometrie ermöglicht Einblicke in die chemischen Reaktionen, die Partikelaufladung, die Ladungsrekombination, die Partikelbildung und das Partikelwachstum. Bei den Auswertungsmethoden werden weitestgehend materialspezifische Eigenschaften (z. B. m_λ , c_p , ρ) eingesetzt. Wenn die Möglichkeit besteht, werden mehrere Stoffdatensätze zur Experimentauswertung ausgewählt und verglichen. Die Analyse und die Bewertung der Messverfahren und der Stoffdatenbasis erfolgen über lineare und nicht-lineare Regressionsmethoden und Empfindlichkeitsanalysen, um die Güte aber auch einige Schwächen der Messverfahren klar herausstellen zu können.

Das Partikelwachstum kann vor allem bei den beiden am intensivsten untersuchten Eisenoxidsynthesen gemessen werden. Bei höheren Konzentrationen an $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Eduktstrom können über die Extinktionsmessungen und den Partikelvolumenbruchverlauf sogar die früheste Phase der Partikelbildung durch homogene Nukleation ermittelt werden. Im Fall der höheren $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Dosierungen ist es auch möglich, mittels der zeitaufgelösten Ein-Farben-LII bzw. über die kombinierten Streulicht- und Extinktionsmessungen Partikelgrößen zu bestimmen, die trotz der unterschiedlichen Messmethoden in relativ guter Übereinstimmung sind. Die zeitaufgelöste LII-Methode erlaubt in diesem Fall die Bestimmung eines vergleichsweise gleichmäßigen Partikelradienverlaufs mit steigenden Hüb-Werten, dagegen zeichnen sich die kombinierten Streulicht- und Extinktionsmessungen mit der gleichzeitigen Bestimmung von r_m , N_V und f_V durch eine höhere Messempfindlichkeit als bei den LII-Messungen aus. Für die Synthesen mit deutlich niedrigeren $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Konzentrationen im Eduktstrom fallen die S/R-Verhältnisse für die LII-Methode bzw. für die Extinktionsmessungen zu gering aus, um belastbare Partikelgrößen ermitteln zu können. In diesem Fall gelingen bei einzelnen Synthesen die Partikelgrößenbestimmungen mit dem PMS. Hier treten die niedrigen Partikelvolumenbrüche durch geringe Ablagerungen in der Molekular-

strahlpolitik und durch eine immerhin messbare Partikelaufladung positiv hervor und das Partikelwachstum kann gemessen werden. Die mittleren Partikeldurchmesser liegen für die Eisenoxide im Bereich von 2 - 12 nm, die Partikelvolumenbrüche betragen maximal $1,2 \cdot 10^{-7}$ (extrapoliert $f_V^\infty \approx 1,6 \cdot 10^{-7}$), damit sind aufgrund der kleinen Partikeldimensionen und -konzentrationen an die Messmethoden hohe Anforderungen gestellt.

Für die Titandioxidsynthesen sieht die Ergebnislage besonders wegen der größeren Bandlückenenergie von über 3 eV magerer aus. Selbst bei höherer Dosierung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ im Eduktstrom kann daher weder im (nahen) UV noch im Sichtbaren die LII-Methode erfolgreich angewendet werden. Mit der kombinierten Streulichtmessung (VIS oder UV) und der Extinktionsmessung im UV können dagegen prinzipiell r_m , N_V und f_V bestimmt werden, Vergleichswerte aus TEM- oder PMS-Messungen fehlen aber zur Bewertung der Brechungsindexbasis. Bei niedrigerer $\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ -Dosierung zeigt sich ein analoges Bild wie bei den Eisenoxidsynthesen. Die Extinktionsmessungen führen wegen zu geringem S/R-Verhältnis zu keinen brauchbaren Ergebnissen, demgegenüber erlaubt das PMS zumindest bei wenigen Messpunkten die Aufnahme von mono- und bimodalen Partikelgrößenverteilungen mit mittleren Partikeldurchmessern von 2,3 nm bis 8,4 nm und Verteilungsbreiten σ von 0,15 bis 0,23.

Die Ergebnisse der *in situ*-Partikeldiagnostiken für beide Stoffsysteme sind soweit vorhanden mit den TEM-Vergleichsmessungen in guter Übereinstimmung. Hierbei sind die mitunter großen Effekte der optischen Datenbasis oder auch messtechnische Fehlerquellen, wie z. B. Reflexe an Quarzglasfenstern, zu berücksichtigen. Dabei bewährt sich ebenfalls die breit aufgestellte *in situ*-Diagnostik, da für die elastischen und inelastischen Streulichtmessungen eine simultane Strahlanalyse über die elastische Streulichtaufnahme möglich ist und Laserintensitätsschwankungen mit den schnellen Photodioden zusätzlich detektiert werden können.

Aus diesen Untersuchungen gehen wenigstens für die Eisenoxide einige Korrelationen hervor: Höhere $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Dosierungen des Brennstoffstroms führen zu etwas größeren Partikeln und die pyrometrischen Temperaturmessungen weisen für diese Synthesen niedrigere Flammentemperaturen nach als im Fall der niedrigeren $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Dosierungen. In dieser Arbeit führen die heißeren Synthesen eher zu antiferromagnetischen Hämatit, bei kälteren Synthesen entsteht vermehrt superparamagnetisches Maghemit.

Als besondere Herausforderungen stellen sich heraus, dass einerseits für die optischen Verfahren der komplexe Brechungsindexverlauf von Metalloxiden als Funktion der chemischen Prozesse, der Temperatur und der Modifikation (inklusive Dotierungen, Defekten, Mischungen mehrerer Modifikationen) nur unzulänglich bekannt ist. Das wird bislang in vielen Untersuchungen nicht in einer vergleichbaren Tiefe wie in dieser Arbeit berücksichtigt. Die partikelmassenspektrometrischen Untersuchungen zeigen andererseits bei einer Vielzahl von Einstellungen, dass die Anzahldichten geladener Partikeln aus der Flam-

mensynthese mit dotierten H₂/O₂-Flammen zu gering ausfallen, um Größenverteilungen bestimmen zu können. Messungen der Ladungsströme als Funktion von HüB weisen eine beeindruckende Aufladungs- und Ladungsrekombinationsdynamik nach.

Unter den harschen Flammenbedingungen mit den steilen Gradienten der Temperatur und der Spezieskonzentrationen bilden sich mit den Partikeln erst deren optische Eigenschaften aus, die mitunter sehr komplex u. a. von der Wellenlänge, der Temperatur und der Modifikation abhängen können. Für die genaue Auswertung von Absorptions- bzw. Emissionsmessungen wäre deren *a priori*-Kenntnis notwendig. Dies liefere, wie schon bei den pyrometrischen Temperaturmessungen erwähnt, auf iterative Lösungsverfahren hinaus. Diese Problematik verschärft sich für die zeitaufgelöste LII-Methode, da hier die Stoffdaten für die LII-typischen Temperaturen unter Berücksichtigung der großen zeitlichen Dynamik des LII-Prozess kaum bestimmbar sind. Dies gilt selbst in abgeschwächter Form für LII-Untersuchungen bei niedrigen Laserpulsintensitäten. Es gelingt zwar in dieser Arbeit die zeitaufgelöste LII zur Partikelwachstumsbestimmung bei einer Synthese erfolgreich anzuwenden, aufgrund der Nichtlinearität des LII-Prozess können bereits kleine Variationen gegenüber den Kalibrationsbedingungen zu fehlerhaften Ergebnissen oder zu Konvergenzproblemen führen. Aufgrund der Nichtlinearität, der fehlenden Robustheit und Messempfindlichkeit kann sich die LII-Methode in den Ein- und Zwei-Farben-Varianten bislang nicht als Prozess- oder Umweltdiagnostik etablieren. Ein besonderer Wert der LII-Methodik liegt darin, dass sie mit den genannten Einschränkungen orts aufgelöste Partikelgrößenbestimmungen erlaubt.

Die kombinierten Streulicht- und Extinktionsmessungen teilen als optisches Verfahren die Problematik der komplexen Brechungsindizes mit den pyrometrischen Messungen bzw. den LII-Untersuchungen. Hier bestehen aber weiterhin die Vorteile, dass mit deutlich geringeren Laserintensitäten gemessen werden kann und, dass kleine Änderungen im Brechungsindex $m(\lambda)$ nach den Gleichungen 2.43 - 2.45 auch nur relativ kleine Änderungen in f_V , r_m und N_V nach sich ziehen. Die Messgüte für die Absorptionsmessungen ist dabei stark von der optischen Weglänge abhängig, die für geringe Partikelvolumenbrüche durch Mehrfachreflektion des Messstrahls durch das Probevolumen zu verbessern wäre. Im Fall der elastischen Streulichtmessungen müssen Reflexe an dispersiven Elementen, v. a. an optischen Fenstern, minimiert werden, um die sehr kleinen effektiven Streuquerschnitte der Partikeln möglichst präzise messen zu können. Als weiterer Vorteil wäre für die kombinierten Streulicht- und Extinktionsmessungen anzuführen, dass sie relativ einfach für größere Partikel erweiterbar und anwendbar sind [58–60] und damit von allen Methoden den mit Abstand größten Partikelgrößenmessbereich abdecken können.

Die Ergebnisse der partikelmassenspektrometrischen Untersuchungen lassen sich v. a. in der Forderung zusammenfassen, dass ein PMS eine interne Partikelaufladungsmöglichkeit bereitstellen muss, um nicht von den stark variierenden Aufladungs- und Ladungsrekombinationsvorgängen der Partikelquellen ab-

hängig zu sein. Die Elektronenstoßionisation zur internen Aufladung im PMS führt zu keiner generell besseren Anwendbarkeit des PMS. Andere Aufladungsverfahren von metalloxidischen Partikeln im Molekularstrahl, z. B. über Laserionisation, sind mit diesem Typ von PMS bislang noch nicht getestet worden. Es eignet sich ohne interne Partikelaufladung am ehesten für Plasmaprozesse mit geringen bis moderaten Partikelkonzentrationen, weniger für Aerosolmessungen in der Umweltanalytik. In die weitere Bewertung des PMS fließen der eingeschränkte Messbereich für Partikelgrößen von ca. 0,5 - 30 nm und der relativ hohe Messzeitbedarf von mehreren Minuten ein. Aufgrund von Partikelablagerungen in der Molekularstrahlprobenahme ist das PMS sehr wartungsintensiv im Betrieb. Die Vakuumtechnik für die Molekularstrahlprobenahme macht sich des Weiteren in hohen Anschaffungskosten des PMS bemerkbar. Der herausragende Vorteil des PMS besteht in der direkten Messung von Partikelmassenverteilungen, ohne eine Annahme über die Art, siehe die bimodalen Partikelgrößenverteilungen in dieser Arbeit, oder Form der Partikelmassenverteilung machen zu müssen. Und es können mit dem PMS auch nicht absorbierende Partikeln gemessen werden, die sich den absorptionsbasierten optischen Methoden verschließen.

Aus den angeführten Gründen muss die Partikeldiagnostik passend zur Synthese und den optischen Eigenschaften des Produkts gewählt werden und es sind (T)EM-Referenzmessungen zu empfehlen. Von der Anwendbarkeit, dem Zeit- und Kostenaufwand sind die kombinierten Streulicht- und Extinktionsmessungen gegenüber der LII-Methode und der Partikelmassenspektrometrie für eine Vielzahl von Synthesen zu bevorzugen.

Die reaktionskinetischen Simulationen zeigen ein zweigeteiltes Bild. Die Rußbildung und das Partikelwachstum werden bezüglich der Dynamik des Systems zu gleichmäßig beschrieben. Das kann zum Teil am fetten Charakter der Ethin-Sauerstoffflamme und dem hohen Restgehalt an Ethin im Abgas liegen. Eine signifikante Verbesserung der Simulation können experimentell vorgegebene bzw. modellierte Temperaturfelder bewirken, die alle dissipativen Prozesse berücksichtigen. Eine sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment ergibt sich für die Berechnung von OH*-Profilen in einer reinen Wasserstoff-Sauerstoff-Argonflamme mit einem teilweise experimentellen Temperaturprofil, das vor allem die Abkühlung der Gase im Anschluss an die Hauptreaktionszone erfasst. Da die Chemolumineszenz nur für relativ einfache Systeme vergleichbar quantitativ angewendet werden kann, bieten sich für zukünftige Untersuchungen der Gasphasenchemie und der Entstehung der Partikelvorläufer FeO* und TiO* die LIF-Methode an.

Literatur

- [1] PRATSINIS, S. E.: Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders. In: *Prog. Energy Combust. Sci.* 24 (1998), Nr. 3, S. 197
- [2] WOOLRIDGE, M. S.: Gas-Phase Combustion Synthesis of Particles. In: *Prog. Energy Combust. Sci.* 24 (1998), Nr. 1, S. 63
- [3] RÖSSLER, A. ; SKILLAS, G. ; PRATSINIS, S. E.: Nanopartikel - Materialien der Zukunft. In: *Chemie in unserer Zeit* 35 (2001), Nr. 1, S. 32–41
- [4] WEGNER, K. ; PRATSINIS, S. E.: Nanomaterialien. In: DITTMAYER, R. (Hrsg.) ; KEIM, W. (Hrsg.) ; KREYSA, G. (Hrsg.) ; OBERHOLZ, A. (Hrsg.): *Winnacker/Küchler. Chemische Technik: Prozesse und Produkte*. Bd. 2. 5. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim, 2004, Kapitel 9, S. 823–872
- [5] DOCQUIER, N. ; CANDEL, S.: Combustion control and sensors: a review. In: *Prog. Energy Combust. Sci.* 28 (2002), S. 107
- [6] TARTAJ, P. ; PUERTO MORALES, M. del ; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S. ; GONZÁLEZ-CARREÑO, T. ; SERNAAND, C. J.: The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003), S. R182
- [7] WEITSCHIES, W. ; PHILIPP, K. ; KÖTITZ, R. ; ROMANUS, E. ; WEBER, P.: MOBILITY OF MAGNETIC PEG-NANOPARTICLES IN BLOOD, LIVER AND SPLEEN OF RATS. Benediktbeuern, 2000
- [8] ROMANUS, E. ; HÜCKELC, M. ; GROSS, C. ; PRASS, S. ; WEITSCHIES, W. ; BRÄUER, R. ; WEBER, P.: Magnetic nanoparticle relaxation measurement as a novel tool for in vivo diagnostics. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2002), S. 387
- [9] HOFFMANN, M. R. ; MARTIN, S. T. ; CHOI, W. ; BAHNEMANN, D. W.: Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. In: *Chem. Rev.* 95 (1995), S. 69
- [10] HAGFELDT, A. ; GRÄTZEL, M.: Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. In: *Chem. Rev.* 95 (1995), S. 49
- [11] HUNG, C.-H. ; KATZ, J. L.: Formation of mixed oxide powders in flames: Part I. TiO₂-SiO₂. In: *J. Mater. Res.* 7 (1992), S. 1861

- [12] MCMILLIN, B. K. ; BISWAS, P. ; ZACHARIAH, M.R.: In Situ Characterization of Vapor Phase Growth of Iron Oxide-Silica Nanocomposite; Part I: 2-D Planar Laser-Induced Fluorescence and Mie Imaging. In: *J. Mater. Res.* 11 (1996), S. 1552
- [13] JANZEN, C. ; KNIPPING, J. ; RELLINGHAUS, B. ; ROTH, P.: Formation of Silica-Embedded Iron-Oxide Nanoparticles in Lo-Pressure Flames. In: *J. Mater. Res.* 5 (2003), S. 589
- [14] CASHDOLLAR, K. L. ; LEE, C. K. ; SINGER, J. M.: Three-wavelength light transmission technique to measure smoke particle size and concentration. In: *Appl. Opt.* 18 (1979), S. 1763
- [15] ZAHORANSKY, R. ; FELD, H.-J. ; DITTMANN, R. ; SAMENFINK, W. ; LAILE, E.: *Das optische Dispersionsquotienten-Verfahren für die on-line/in-situ Partikelanalyse.* 2000
- [16] KRONER, G. ; FUCHS, H. ; TATSCHL, R. ; GLATTER, O.: Determination of Soot Particle Size in a Premixed Flame: a Static and Dynamic Light Scattering Study. In: *Part. Part. Sys. Charact.* 20 (2003), S. 111
- [17] WAGUESPACK, G. ; CHARALAMPOPOULOS, T. T.: Development of a system for studying the morphology and dynamics of agglomerated flame particulates by use of dynamic light scattering. In: *Appl. Opt.* 37 (1998), S. 4810
- [18] CHARALAMPOPOULOS, T. T. ; SHU, G.: Optical properties of combustion-synthesized iron oxide aggregates. In: *Appl. Opt.* 42 (2003), S. 3957
- [19] GEITLINGER, H. ; STREIBEL, T. ; SUNTZ, R. ; BOCKHORN, H.: Größen- und Konzentrationsbestimmung von Nanopartikeln in der Gasphase mit zeitlicher und zweidimensionaler örtlicher Auflösung. In: *Chem. Ing. Techn.* 72 (2000), S. 260
- [20] SCHULZ, C. ; KOCK, B.F. ; HOFMANN, M. ; MICHELSEN, H. ; WILL, S. ; BOUGIE, B. ; SUNTZ, R. ; SMALLWOOD, G.: Laser-induced incandescence: recent trends and current questions. In: *Appl. Phys. B* 83 (2006), S. 333
- [21] MICHELSEN, H. A. ; LIU, F. ; KOCK, B. F. ; BLADH, H. ; BOIARCIUC, A. ; CHARWATH, M. ; DREIER, T. ; HADEF, R. ; HOFMANN, M. ; REIMANN, J. ; WILL, S. ; AIGNER, M. ; BENGTSSON, P.-E. ; BOCKHORN, H. ; FOUCHER, F. ; GEIGLE, K.-P. ; MEIER, W. ; MOUNAÏM-ROUSSELLE, C. ; SCHULZ, C. ; STIRN, R. ; TRIBALET, B. ; SUNTZ, R.: Modeling Laser-induced Incandescence of Soot: A Summary and Comparison of LII Models. In: *Appl. Phys. B* (to be published)
- [22] HOSPITAL, A.: *In-situ-Massenanalyse von geladenen Rußpartikeln aus Niederdruckflammen mit Hilfe eines Partikel-Massen-Spektrometers PMS*, Duisburg, Diss., 1993

- [23] JANZEN, C.: *Untersuchungen zur Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln in der Gasphase*, Gerhard-Mercator Universität Duisburg, Dissertation, 2002
- [24] STRECKER, M. G. D.: *Untersuchungen zum Anwendungsbereich und zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit eines Partikelmassenspektrometers (PMS)*, Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 2004
- [25] LEE, I.-K.: *In-situ Prozessanalyse der CVS-Synthese von nano-kristallinem Siliziumkarbid mit Hilfe eines Aerosolmassenspektrometers*, TU Darmstadt, Diss., 2004
- [26] ROTH, P. ; HOSPITAL, A.: Design and test of a Particle Mass Spectrometer (PMS). In: *J. Aerosol Sci.* 25 (1994), S. 61
- [27] XU, Y. ; SCHOONEN, M. A. A.: The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. In: *Am. Mineral.* 85 (2000), S. 543
- [28] VAYSSIERES, L.: Hierarchical design of metal oxide multi-dimensional arrays from aqueous solutions. In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 901E (2006), S. 0901–Rb17–01.1
- [29] TANG, H. ; BERGER, H. ; SCHMID, P. E. ; LÉVY, F.: PHOTOLUMINESCENCE IN TiO₂ ANATASE SINGLE CRYSTALS. In: *Solid State Comm.* 87 (1993), S. 847
- [30] TANG, H. ; BERGER, H. ; SCHMID, P. E. ; LÉVY, F.: OPTICAL PROPERTIES OF ANATASE (TiO₂). In: *Solid State Comm.* 92 (1994), S. 267
- [31] CORNELL, Rochelle M. ; SCHWERTMANN, Udo: *The iron oxides*. 2., completely rev. and extended ed. Wiley-VCH, 2003
- [32] SCHIMANKE, T.: *Zur kinetischen Stabilität von nanokristallinem Maghemit*, TU Darmstadt, Diss., 2001
- [33] CROMER, D. T. ; HERRINGTON, K.: The Structures of Anatase and Rutile. In: *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955), S. 4708
- [34] BAUR, W. H.: Atomabstände und Bindungswinkel im Brookit, TiO₂. In: *Acta Cryst.* 14 (1961), S. 214
- [35] MO, S.-D. ; CHING, W. Y.: Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), S. 13023
- [36] LINSEBIGLER, A. L. ; LU, G. ; YATES, J. T.: Photocatalysis on TiO_n Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. In: *Chem. Rev.* 95 (1995), S. 735

- [37] KNOLL, H. ; KÜHNHOLD, U.: Über die Stabilität des Anatas. In: *Naturwissenschaften* 44 (1957), S. 394
- [38] GOODENOUGH, J. B.: Metallic Oxides. In: *Prog. Solid State Chem.* 5 (1971), S. 145
- [39] RAITH, Wilhelm: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 2, Elektromagnetismus.* 8., völlig neu-
bearb. Aufl. de Gruyter, 1999
- [40] BERKOWITZ, A. E. ; KELLNER, E.: *Magnetism and metallurgy.* Academic Press, 1969
- [41] RAITH, Wilhelm ; FREYHARDT, Herbert C.: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 6, Festkörper.*
1992
- [42] BEAN, C. P. ; LIVINGSTON, J. D.: Superparamagnetism. In: *J. Appl. Phys. Suppl.* 30 (1959), S.
120S
- [43] DUNLOP, D. J.: Theory and Application of the Day plot (M_{rs}/M_s versus H_{cr}/H_c): 1. Theoretical
curves and tests using titanomagnetite data. In: *J. Geophys. Res.* 107 (2002), S. 4–1
- [44] BERKOWITZ, A. E. ; SCHUELE, W. J. ; FLANDERS, P. J.: Influence of Crystallite Size on the
Magnetic Properties of Acicular γ -Fe₂O₃ Particles. In: *J. Appl. Phys.* 39 (1968), S. 1261
- [45] WARNATZ, J. ; MAAS, U. ; DIBBLE, R. W.: *Verbrennung.* 3., aktualisierte und erw. Aufl. Springer,
2001
- [46] GOODWIN, D.G: An open-source, extensible software suite for CVD process simulation. In:
ALLENDORF, M. (Hrsg.) ; MAURY, F. (Hrsg.) ; TEYSSANDIER, F. (Hrsg.): *Chemical Vapor De-
position XVI and EUROCVI 14*, Electrochemical Society, 2003, S. 155–162
- [47] APPEL, J.: *Numerische Simulation der Rußbildung bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen:
Teilchengrößenverteilungen und deren statistische Momente*, Universität Karlsruhe (TH), Diss.,
1999
- [48] APPEL, J. ; FRENKLACH, M. ; BOCKHORN, H.: Kinetic Modeling of Soot Formation with Detai-
led Chemistry and Physics. Laminar Premixed Flames of C₂ Hydrocarbons. In: *Combust. Flame*
121 (2000), S. 122
- [49] ULBRICH, G. D.: Theory of Particle Formation in Oxide Synthesis Flames. In: *Combust. Sci.
Techn.* 4 (1971), S. 47

-
- [50] GIRSHICK, S. L. ; CHIU, C.-P.: Kinetic nucleation theory: A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor. In: *J. Chem. Phys.* 93 (1990), S. 1273
- [51] GELBARD, F. ; SEINFELD, J. H.: The General Dynamic Equation for Aerosols. In: *J. Coll. Interf. Sci.* 68 (1979), S. 363
- [52] LANDGREBE, J. D. ; PRATSINIS, S. E.: Gas-Phase Manufacture of Particulates: Interplay of Chemical Reaction and Aerosol Coagulation in the Free Molecular Regime. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989), S. 1474
- [53] FRIEDLANDER, Sheldon K.: *Smoke, dust and haze*. Wiley, 1977
- [54] DOBBINS, R. A. ; MULHOLLAND, G. W.: Interpretation of Optical Measurements of Flame Generated Particles. In: *Combust. Sci. Techn.* 40 (1984), S. 175
- [55] ZACHARIAH, M. R. ; SEMERJIAN, H. G.: Simulation of Ceramic Particle Formation: Comparison with in-situ Measurements. In: *AIChE* 35 (1989), S. 2003
- [56] PRAKASH, A. ; BAPAT, A. P. ; ZACHARIAH, M. R.: A Simple Algorithm and Software for Solution of Nucleation, Surface Growth and Coagulation Problems. In: *Aeros. Sci. Tech.* 37 (2003), S. 892
- [57] WU, J. J. ; NGUYEN, H. V. ; FLAGAN, R. C. ; OKUYAMA, K. ; KOUSAKA, Y.: Evaluation and Control of Particle Properties in Aerosol Reactors. In: *AIChE* 34 (1988), S. 1249
- [58] BOHREN, C. F. ; HUFFMAN, D. R.: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York : John Wiley & Sons, 1983
- [59] KERKER, M.: *The scattering of light and other electromagnetic radiation*. Acad. Pr., 1969
- [60] HULST, H. C. V.: *Light Scattering by Small Particles*. New York : Dover Publishers, 1981
- [61] MIE, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien speziell kolloidaler Metalllösungen. In: *Ann. Phys.* 25 (1908), S. 377. – (Leipzig)
- [62] KARAM, M. A. ; LEVINE, D. M. ; ANTAR, Y. M. M.: Improvement of the Rayleigh Approximation for Scattering from a Small Scatterer. In: *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* 43 (1995), Nr. 7, S. 681
- [63] BERNE, B. J. ; PECORA, R.: *Dynamic light scattering*. Wiley, 1976

- [64] HOSEMANN, J. P.: Mathematische Hilfsmittel und Verfahren zur praktischen Anwendung der logarithmischen Normalverteilung. In: *Chem. Ing. Tech.* 44 (1972), S. 1015
- [65] ECKBRETH, A. C.: *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*. ABACUS Press, Tunbridge Wells, Kent & Cambridge, Mass, 1987
- [66] RUDDER, R. R. ; BACH, D. R.: Rayleigh scattering of ruby-laser light by neutral gases (Rayleigh scattering of Q switched ruby laser light from neutral atomic and molecular gases, noting cross sections and depolarizations). In: *J. Opt. Soc. Am.* 58 (1968), S. 1260
- [67] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. 2. Aufl. VCH, 1996
- [68] WEBSTER, John G.: *Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook CRCnetBASE 1999*. CRC Press, 1999
- [69] PLANCK, Max: *Die Ableitung der Strahlungsgesetze*. Deutsch (Harri), 1995
- [70] BERGMANN, Ludwig ; SCHAEFER, Clemens ; NIEDRIG, Heinz: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd.3, Optik*. Gruyter, 2004
- [71] Hamamatsu Photonics K. K.: *Datenblatt: Photomultiplier R1463, R1463P*. TPMH1216E01. Aug. 1998
- [72] Princeton Instruments Inc.: *Datenblatt: PI-MAX512RB*. 2002. <http://www.piacton.com/>
- [73] PON, R. M. ; HESSLER, J. P.: Spectral emissivity of tungsten: analytic expressions for the 340-nm to 2.6- μm spectral region. In: *Appl. Opt.* 23 (1984), S. 375
- [74] LARRABEE, R. D.: Spectral Emissivity of Tungsten. In: *J. Opt. Soc. Am.* 49 (1959), S. 619
- [75] VOS, J. C. D.: A new determination of the emissivity of tungsten ribbon. In: *Physica* 20 (1954), S. 690
- [76] HSU, W. P. ; MATJEVIĆ, E.: Optical Properties of Monodispersed Hematite Hydrosols. In: *Appl. Opt.* 24 (1985), S. 1623
- [77] CHARALAMPOPOULOS, T. T. ; HAHN, D. W. ; CHANG, H.: Role of metal additives in light scattering from flame particulates. In: *Appl. Opt.* 31 (1992), S. 6519
- [78] SCHLEGEL, A. ; ALVARADO, S. F. ; WACHTER, P.: Optical properties of magnetite (Fe_3O_4). In: *J. Phys. C* 12 (1979), S. 1157

- [79] DALZELL, W. H. ; SAROFIM, A. F.: Optical Constants of Soot and Their Application to Heat-Flux Calculations. In: *J. Heat Transfer* 91 (1969), S. 100
- [80] CHEN, C. T. ; CAHAN, B. D.: Visible and ultraviolet optical properties of single-crystal and polycrystalline hematite measured by spectroscopic ellipsometry. In: *J. Opt. Soc. Am.* 71 (1981), S. 932
- [81] WINTERBOTTOM, A. B.: Optical studies of the oxidation of iron at temperatures in the range 20-265°. In: *J. Iron and Steel Inst.* 165 (1950), S. 9
- [82] GORN, F.: Ellipsometrie und Intensitätsmessungen am passiven Eisen. In: *Optik* 37 (1973), S. 265
- [83] MORRIS, R. V. ; LAUER, H. V. ; LAWSON, C. A. ; GIBSON, E. K. ; NACE, G. A. ; STEWART, C.: Spectral and other physicochemical properties of submicron powders of hematite (α -Fe₂O₃), maghemite (γ -Fe₂O₃), magnetite (Fe₃O₄), goethite (α -FeOOH), and lepidocrocite (γ -FeOOH). In: *J Geophys Res.* 90 (1985), S. 3126
- [84] SMYTH, K. C. ; SHADDIX, C. R.: The elusive history of $\tilde{m} = 1.57 - 0.56i$ for the refractive index of soot. In: *Combust. Flame* 107 (1996), S. 314
- [85] STASIO, S. di ; MASSOLI, P.: Influence of the soot property uncertainties in temperature and volume-fraction measurements by two-colour pyrometry. In: *Meas. Sci. Technol.* 5 (1994), S. 1453
- [86] SNELLING, D. R. ; THOMSON, K. A. ; SMALLWOOD, G. J. ; GÜLDER, L. ; WECKMAN, E. J. ; FRASER, R. A.: Spectrally Resolved Measurement of Flame Radiation to Determine Soot Temperature and Concentration. In: *AIAA Journal* 40 (2002), S. 1789
- [87] WEEKS, R.W. ; DULEY, W.W.: Aerosol-particle sizes from light emission during excitation by TEA CO₂ laser pulses. In: *J. Appl. Phys.* 45 (1974), S. 4661
- [88] ECKBRETH, A. C.: Effects of laser-modulated particulate incandescence on Raman scattering diagnostics. In: *J. App. Phys.* 48 (1977), S. 4473
- [89] ECKBRETH, Alan C.: *Laser diagnostics for combustion temperature and species*. 2. ed. Gordon and Breach Publ., 1996
- [90] MELTON, L. A.: Soot diagnostics based on laser heating. In: *Appl. Opt.* 23 (1984), S. 2201

- [91] LEHRE, T.: *Entwicklung einer berührungslosen in-situ Messmethode zur Bestimmung von Größenverteilungen nanoskaliger Teilchen*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., 2005
- [92] JUNGFLEISCH, B.: *Bestimmung der Teilcheneigenschaften von Rußpartikeln mithilfe laserdiagnostischer Methoden*, Universität Karlsruhe (TH), Dissertation, 2002
- [93] LEHRE, T. ; JUNGFLEISCH, B. ; SUNTZ, R. ; BOCKHORN, H.: Size distributions of nanoscaled particles and gas temperatures from time-resolved laser-induced-incandescence measurements. In: *Appl. Opt.* 42 (2003), Nr. 12, S. 2021
- [94] KRÜGER, V ; WAHL, C ; HADEF, R ; GEIGLE, K P. ; STRICKER, W ; AIGNER, M: Comparison of laser-induced incandescence method with scanning mobility particle sizer technique: the influence of probe sampling and laser heating on soot particle size distribution. In: *Measurement Science and Technology* 16 (2005), Nr. 7, S. 1477
- [95] BALTES, H. P.: On the validity of Kirchhoff's law of heat radiation for a body in a nonequilibrium environment. In: *Progress in optics. Volume 13. (A76-30145 13-74) Amsterdam, North-Holland Publishing Co.; New York, American Elsevier Publishing Co., Inc., 1976, p. 1-25. NBS-sponsored research.*, 1976, S. 1–25
- [96] DASCH, C. J.: Continuous-wave probe laser investigation of laser vaporization of small soot particles in a flame. In: *Appl. Opt.* 23 (1984), Nr. 13, S. 2209
- [97] LAKOWICZ, Joseph R.: *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3. Aufl. Plenum Pr., 1986
- [98] ROTH, P. ; FILIPPOV, A. V.: In situ ultrafine particle sizing by a combination of pulsed laser heatup and particle thermal emission. In: *J. Aerosol Sci.* 27 (1996), S. 95
- [99] MCBRIDE, B. J. ; GORDON, S. ; RENO, M. A.: Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species / NASA. 1993 (TM). – Forschungsbericht. TM-4513
- [100] HOFMANN, M. ; BESSLER, W. G. ; SCHULZ, C. ; JANDER, H.: Laser-induced incandescence for soot diagnostics at high pressures. In: *Appl. Opt.* 42 (2003), S. 2052
- [101] THOMSON, K. A. ; SNELLING, D. R. ; SMALLWOOD, G. J. ; LIU, F.: Laser induced incandescence measurements of soot volume fraction and effective particle size in a laminar co-annular non-premixed methane/air flame at pressures between 0.5?4.0MPa. In: *Appl. Phys. B* 83 (2006), S. 469

- [102] FILIPPOV, A. V. ; ROSNER, D. E.: Energy transfer between an aerosol particle and gas at high temperature ratios in the Knudsen transition regime. In: *Int. J. Heat Mass Transfer* 43 (2000), S. 127
- [103] EATON, J. W.: *GNU Octave*. 2., aktualisierte und erweiterte Aufl. Network Theory, 2005
- [104] LEIDER, H. R. ; KRIKORIAN, O. H. ; YOUNG, D. A.: Thermodynamic Properties of Carbon up to the Critical Point. In: *Carbon* 11 (1973), S. 555
- [105] GERTHSEN, Chr. ; VOGEL, H.: *Physik*. 18., vollst. neubearb. Aufl. Springer, 1995
- [106] FUCHS, N. A.: On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere. In: *Geophys. Pure Appl.* 56 (1963), S. 185
- [107] MÄTZING, H. ; BAUMANN, W. ; HAUSER, M. ; PENKUHN, K. ; PAUR, H.-R. ; SEIFERT, H.: Massenspektrometrie und Größenanalyse von elektrisch geladenen Rußpartikeln. In: *Chem. Ing. Tech.* 76 (2004), Nr. 9, S. 1285
- [108] PAUR, H.-R. ; BAUMANN, W. ; MÄTZING, H. ; SEIFERT, H.: Formation of nanoparticles in flames; measurement by particle mass spectrometry and numerical simulation. In: *Nanotechnology* 16 (2005), S. S354
- [109] HOSPITAL, A. ; ROTH, P.: Einsatz eines Aerosolmassenspektrometers (AMS) zur Untersuchung von Partikelbildungsprozessen in Hochtemperaturreaktoren. In: *Chem. Ing. Tech.* 67 (1995), Nr. 12, S. 1645
- [110] WIESCHNOWSKY, U. W.: *Untersuchungen zum Oberflächenwachstum von Rußteilchen in brennstoffreichen Ethin/Sauerstoff/Argon-Flammen*, Technische Hochschule Darmstadt, Dissertation, 1989
- [111] DÖRR, H. ; BOCKHORN, H. ; SUNTZ, R.: Particle mass spectrometry and laser diagnostics applied to iron oxide nanoparticle formation ETH Zürich, Schweiz, 16.-18.08.2004, 2004. In: *Combustion Generated Nanoparticles, 9. ETH-Conference, 2004*
- [112] DÖRR, H. ; BOCKHORN, H. ; SUNTZ, R.: *Online characterisation of combustion generated iron oxide nanoparticles - optical diagnostics versus particle mass spectrometry, in: Nanofair 2004*. Nichtred. Manuskript. VDI-Verl., 2004
- [113] LINDACKERS, D. ; ROTH, P.: Formation of Ceramic Oxide Nanoparticles in Low Pressure Flames: Experiment and Computersimulation. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101 (1997), S. 1718

- [114] LINDACKERS, D. ; ROTH, P.: Erzeugung und Charakterisierung von oxidkeramischen Partikeln in einem Niederdruck-Flammenreaktor: Teil I. Theorie und Methode. In: *Chem. Ing. Tech.* 69 (1997), S. 138
- [115] LINDACKERS, D. ; ROTH, P.: Erzeugung und Charakterisierung von oxidkeramischen Partikeln in einem Niederdruck-Flammenreaktor: Teil II. Synthese von SiO₂ Partikeln. In: *Chem. Ing. Tech.* 69 (1997), S. 143
- [116] LINDACKERS, D. ; STRECKER, M.G.D. ; ROTH, P. ; JANZEN, C. ; PRATSINIS, S.E: Formation and Growth of SiO₂ Particles in Low Pressure H₂/O₂/Ar Flames Doped with SiH₄. In: *Combust. Sci. Techn.* 123 (1997), S. 287
- [117] JANZEN, C. ; ROTH, P. ; RELLINGHAUS, B.: Characteristics of Fe₂O₃ Nano-Particles from Doped Low Pressure H₂/O₂/Ar Flames. In: *J. Nanoparticle Research* 1 (1999), S. 167
- [118] LINDACKERS, D.: *Erzeugung und Charakterisierung von oxidischen Nano-Partikeln*, Universität-GH-Duisburg, Dissertation, 1999
- [119] JANZEN, C. ; STRECKER, M. G. D. ; ROTH, P.: Particle Mass Spectrometer (PMS) and its Application to Nano-Particle Sizing in Various Systems. In: *KONA Powder and Particle* 17 (1999), S. 114
- [120] JANZEN, C. ; ROTH, P.: Formation and Characteristics of Fe₂O₃ Nano-Particles in Doped Low Pressure H₂/O₂/Ar Flames. In: *Comb. and Flame* 125 (2001), S. 1150
- [121] JANZEN, C. ; KLEINWECHTER, H. ; KNIPPING, J. ; WIGGERS, H. ; ROTH, P.: Size analysis in low pressure nanoparticle reactors: comparison of particle mass spectrometry (PMS) with in-situ probing transmission electron microscopy (TEM). In: *J. Aerosol Science* 33 (2002), S. 833
- [122] LEE, I.-K. ; WINTERER, M. ; HAHN, H. ; JANZEN, C. ; LINDACKERS, D. ; ROTH, P.: In-situ Analysis of the Chemical Vapor Synthesis of Nanocrystalline Silicon Carbide by Aerosol Mass Spectrometry. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 703 (2002), S. V4.6.1
- [123] LEE, I.-K. ; WINTERER, M.: Aerosol mass spectrometer for the in situ analysis of chemical vapor synthesis processes in hot wall reactors. In: *Rev. Sci. Instr.* 76 (2005), S. 095104
- [124] BAUMANN, W. ; MÄTZING, H. ; HAUSER, M. ; PAUR, H.-R. ; RAAIJ, A. v.: *Partikel-Massen-Spektrometer zur Detektion von Nanopartikeln und Verfahren*. Mai 2005. – Patent DE 103 44 462 A1 2005.05.19

-
- [125] WELCH, B. ; JONES, K. ; HOBBS, J.: *Practical Programming in Tcl and Tk (4th Edition)*. Prentice Hall PTR, 2003
- [126] KUNZE, Udo R. ; SCHWEDT, Georg: *Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse*. 5., überarb. Aufl. Wiley-VCH, 2002
- [127] KIM, S. Y.: Simultaneous determination of refractive index, extinction coefficient, and void distribution of titanium dioxide thin film by optical methods. In: *Appl. Opt.* 35 (1996), S. 6703
- [128] *NIST Chemistry WebBook*. [http : //webbook.nist.gov/chemistry](http://webbook.nist.gov/chemistry)
- [129] BURGER, W. ; BURGE, M. J.: *Digitale Bildverarbeitung. Eine Einführung mit Java und ImageJ*. Springer, Berlin, 2006
- [130] HAN, D. H. ; WANG, J. P. ; LUO, H. L.: Crystallite size effect on saturation magnetization of fine ferrimagnetic particles. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 136 (1994), S. 176
- [131] MERER, A. J.: Spectroscopy of the diatomic 3d transition metal oxides. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40 (1989), S. 407
- [132] BUELL, B. E.: Limited Area Flame Spectrometry: Chemoluminescence. In: *Anal. Chem.* 35 (1963), S. 372
- [133] REINELT, D. ; BABUSHOK, V. ; LINTERIS, G.: Numerical Study of the Inhibition of Premixed and Diffusion Flames by Iron Pentacarbonyl. In: *Combust. Flame* 116 (1999), S. 207
- [134] RUMMINGER, M. D. ; LINTERIS, G. T.: The role of particles in the inhibition of premixed flames by iron pentacarbonyl. In: *Combust. Flame* 123 (2000), S. 82
- [135] DIECKMANN, R.: *PUNKTFEHLORDNUNG, NICHTSTÖCHIOMETRIE UND TRANSPORTEIGENSCHAFTEN VON OXIDEN DER ÜBERGANGSMETALLE KOBALT, EISEN UND NICKEL*, Universität Hannover, Hab.-Schr., 1981
- [136] RIBARSKY, M. W.: Titanium Dioxide (TiO₂) (Rutile). In: PALIK, E. (Hrsg.): *Handbook of Optical Constants of Solids* Bd. 1. Academic Press, 1985, S. 795
- [137] GAYDON, A. G. ; WOLFHARD, H. G.: *Flames*. 3. ed. rev. Chapman and Hall, 1970
- [138] HABER, L. C. ; VANDSBURGER, U.: A Global Reaction Model for OH* Chemiluminescence Applied to a Laminar Flat-Flame Burner. In: *Combust. Sci. Techn.* 175 (2003), S. 1859

- [139] LAIDLER, K. J. ; SHULER, K. E.: KINETICS OF COMBUSTION: Relation to Emission Flame Spectroscopy. In: *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951), S. 2758
- [140] BLOCK, B. ; MÖSER, P. ; HENTSCHEL, W.: Time-resolved emission spectroscopy for the combustion analysis of series production engines. In: *Opt. Eng.* 36 (1996), S. 1183
- [141] HENTSCHEL, J.: *Untersuchung gepulster laminarer rußender Methan-Luft Diffusionsflammen unter erhöhtem Druck*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., 2006
- [142] HALL, J. M. ; PETERSEN, E.: An Optimized Kinetics Model for OH Chemiluminescence at High Temperatures and Atmospheric Pressures. In: *Int. J. Chem. Kinet.* 38 (2006), S. 714
- [143] PATHAK, C. M. ; PALMER, H. B.: New Electronic Transitions in TiO. In: *J. Mol. Spectr.* 33 (1970), S. 137
- [144] HERZBERG, G.: *Atomic Spectra and Atomic Structure*. Dover Publications Inc., N. Y., 1944
- [145] PETERSEN, E. L. ; KALITAN, D. M.: Calibration and Chemical Kinetics Modeling of an OH Chemiluminescence Diagnostic. In: *Joint Propulsion Conference & Exhibit*. Huntsville, AL, Juli 2003, S. AIAA 2003-4493
- [146] DIEKE, G. H. ; CROSSWHITE, H. M.: The Ultraviolet Bands of OH. In: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2 (1962), S. 97
- [147] MICHELSEN, H. A.: Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), Nr. 15, S. 7012
- [148] BZIKA, T. J. ; SMUDDE, G. H. ; ZATKO, D. A. ; PINILLOS, J. V. M. ; HOGAN, J. D. (Hrsg.): *Specialty Gas Analysis: A Practical Guidebook*. Wiley-VCH, Weinheim, New-York, 1997
- [149] WANG, X. ; KRUIS, F. E. ; MCMURRY, P. H.: Aerodynamic Focusing of Nanoparticles: I. Guidelines for Designing Aerodynamic Lenses for Nanoparticles. In: *Aerosol Sci. Technol.* 39 (2005), S. 611
- [150] WANG, X. ; GIDWANI, A. ; GIRSHICK, S. L. ; MCMURRY, P. H.: Aerodynamic Focusing of Nanoparticles: II. Numerical Simulation of Particle Motion Through Aerodynamic Lenses. In: *Aerosol Sci. Technol.* 39 (2005), S. 624
- [151] *Kapitel SOOT FORMATION AND OXIDATION*. In: BOCKHORN, H.: *POLLUTANTS FROM COMBUSTION*. Kluwer Academic Publisher, 2000, S. 205 – 239

- [152] SMITH, G. P. ; GOLDEN, D. M. ; FRENKLACH, M. ; MORIARTY, N. W. ; EITENEER, B. ; GOLDENBERG, M. ; BOWMAN, C. T. ; HANSON, R. K. ; SONG, S. ; W. C. GARDINER, Jr. ; LISIANSKI, V. V. ; QIN, Z.: *GRI-Mech version 3.0*. [http : //www.me.berkeley.edu/gri_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
Version: 1997
- [153] SCHLEEF, D. ; HESS, F. M. ; BRUYNINCKX, H.: *Comedi driver and comedilib*.
[http : //www.comedi.org](http://www.comedi.org)
- [154] HARRISON, M ; MCLENNAN: *Effektiv Tcl/Tk programmieren*. Addison-Wesley, 1998
- [155] Hamamatsu Photonics K.K.: *Application circuit examples of Si photodiode*. KPDC0016EB. 2002.
www.hamamatsu.com
- [156] KESTER, W. ; WURCER, S. ; KITCHIN, C.: *High Impedance Sensors, in: Practical Design Techniques for Sensor Signal Conditioning*. Analog Devices, Inc., 2003
- [157] ANALOG DEVICES, Inc.: *Datenblatt AD549*. Rev. D. Norwood, MA, USA: Analog Devices, Inc., 2004

Anhang

A Kinetische Konstanten

Tabelle A.1: Elementarreaktionen der H_2/O_2 -Reaktion mit Parametern des erweiterten Arrhenius-Ansatzes (Gl. 2.13, s. S. 16) nach Smith [152]

			$A / \text{cm}^{-3} \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$n / 1$	$E_A / \text{cal mol}^{-1}$
2 O	\rightleftharpoons	O_2	$1,2 \cdot 10^{17}$	-1,0	0,0
$\text{H} + \text{O}$	\rightleftharpoons	OH	$5,0 \cdot 10^{17}$	-1,0	0,0
$\text{H}_2 + \text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H} + \text{OH}$	$3,87 \cdot 10^4$	2,70	6260,0
$\text{O} + \text{HO}_2$	\rightleftharpoons	$\text{O}_2 + \text{OH}$	$2,0 \cdot 10^{13}$	0,0	0,0
$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	\rightleftharpoons	$\text{OH} + \text{HO}_2$	$9,630 \cdot 10^6$	2,0	4000,0
$\text{H} + 2 \text{ O}_2$	\rightleftharpoons	$\text{O}_2 + \text{HO}_2$	$2,080 \cdot 10^{19}$	-1,240	0,0
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$11,26 \cdot 10^{18}$	-0,760	0,0
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{Ar}$	\rightleftharpoons	$\text{HO}_2 + \text{Ar}$	$7,0 \cdot 10^{17}$	-0,80	0,0
$\text{H} + \text{O}_2$	\rightleftharpoons	$\text{O} + \text{OH}$	$2,650 \cdot 10^{16}$	-0,6707	17041,0
2 H	\rightleftharpoons	H_2	$1,0 \cdot 10^{18}$	-1,0	0,0
$\text{H}_2 + 2 \text{ H}$	\rightleftharpoons	2 H_2	$9,0 \cdot 10^{16}$	-0,60	0,0
$2 \text{ H} + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,0 \cdot 10^{19}$	-1,250	0,0
$\text{H} + \text{OH}$	\rightleftharpoons	H_2O	$2,20 \cdot 10^{22}$	-2,0	0,0
$\text{H} + \text{HO}_2$	\rightleftharpoons	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3,970 \cdot 10^{12}$	0,0	671,0
$\text{H} + \text{HO}_2$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2 + \text{O}_2$	$4,480 \cdot 10^{13}$	0,0	1068,0
$\text{H} + \text{HO}_2$	\rightleftharpoons	2 OH	$0,840 \cdot 10^{14}$	0,0	635,0
$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2 + \text{HO}_2$	$1,210 \cdot 10^7$	2,0	5200,0
$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	\rightleftharpoons	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0,0	3600,0
$\text{H}_2 + \text{OH}$	\rightleftharpoons	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$2,160 \cdot 10^8$	1,510	3430,0
2 OH	\rightleftharpoons	H_2O_2	$7,40 \cdot 10^{13}$	-0,370	0,0
2 OH	\rightleftharpoons	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3,570 \cdot 10^4$	2,40	-2110,0
$\text{OH} + \text{HO}_2$	\rightleftharpoons	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,450 \cdot 10^{13}$	0,0	-500,0
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2,0 \cdot 10^{12}$	0,0	427,0
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1,70 \cdot 10^{18}$	0,0	29410,0
2 HO_2	\rightleftharpoons	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,30 \cdot 10^{11}$	0,0	-1630,0
2 HO_2	\rightleftharpoons	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$4,20 \cdot 10^{14}$	0,0	12000,0
$\text{OH} + \text{HO}_2$	\rightleftharpoons	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$0,50 \cdot 10^{16}$	0,0	17330,0

B Versuchsaufbau PMS

Der prinzipielle Aufbau des PMS mit den einzelnen Komponenten wird bereits in Kapitel 3.4 beschrieben. Für ein besseres Verständnis der Ausführungen sind hier ein Anschlussschema (Bild B.1) und ein Diagramm zum Messprogramm (Bild C.1) wiedergegeben. In Bild B.1 sind die Leitungen der Druckmesser (PI: 2 Pirani-, 1 Penning-Vakuummeter) zum PMS-Steuerschrank sowie die Spannungsversorgung zum Femto-Verstärker aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Das Steuergerät Leybold

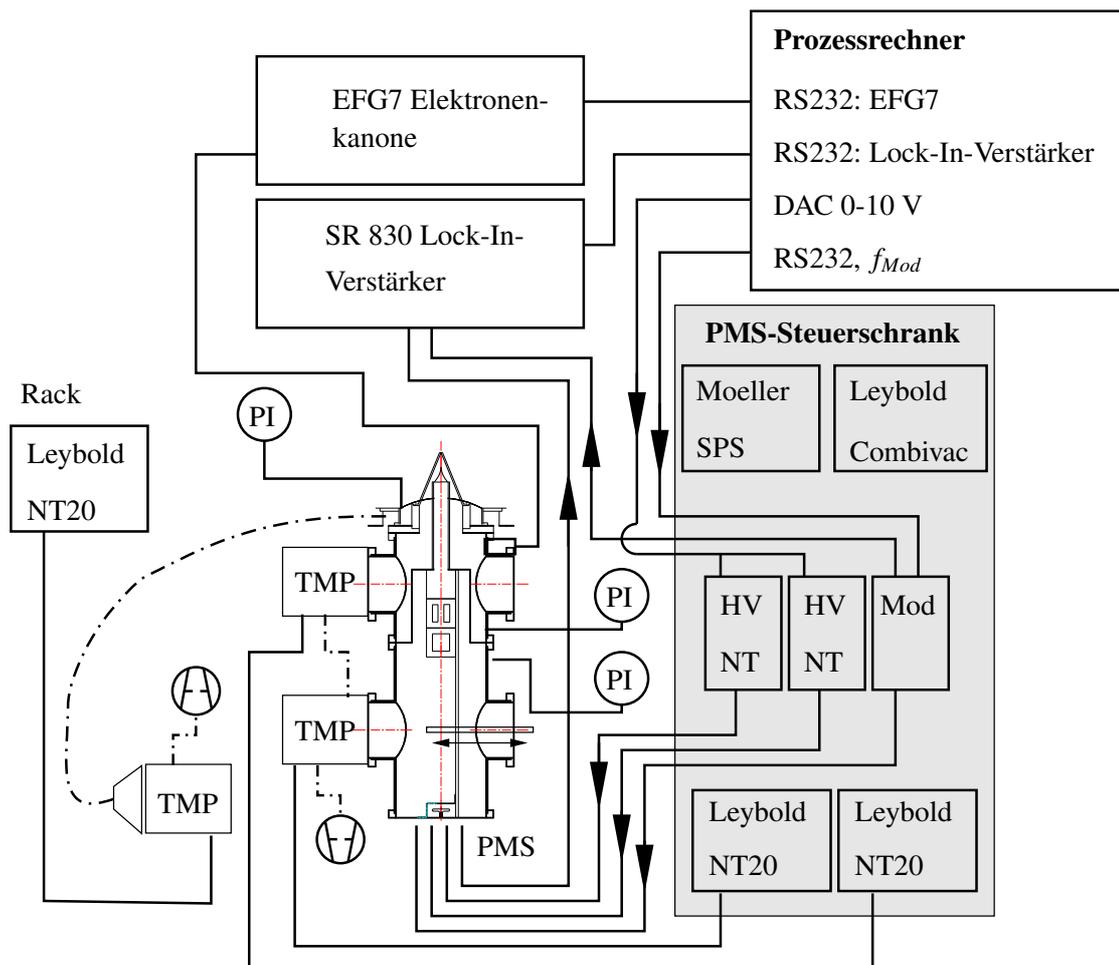


Bild B.1: Vereinfachtes Anschlussschema des PMS-Aufbaus. Strich-Punkt-Linien kennzeichnen Vakuumleitungen. Spannungsversorgung und Datenleitungen: Pfeile deuten auf unidirektionalen Anschluss von der Quelle zum Empfänger, ohne Pfeil liegt ein bidirektionaler Anschluss vor.

NT20 (Rack) für die Turbomolekularpumpe (TMP) an der Expansionskammer wird mit der zugehörigen Vorpumpe (Leybold Trivac D16A) manuell ein- und ausgeschaltet. Die beiden direkt am PMS angeschlossenen TMP werden mit ihrer Vorpumpe (Leybold Trivac D16B) über die Moeller SPS im

PMS-Steuerschrank gesteuert, die Druckanzeige der Druckmesser (PI) erfolgt durch die Combivac. Die Spannungsversorgung der Heinzinger Hochspannungsnetzteile (HV NT) kann erst nach der Evakuierung des PMS über die Moeller SPS zugeschaltet werden, ein DAC-Ausgang der Datenerfassungskarte regelt die Hochspannungsnetzteile. Nach Einschalten des Prozessrechners muss das Messprogramm vor dem Zuschalten der Hochspannungsnetzteile gestartet worden sein, da der Ausgang der Messerfassungskarte ansonsten auf einem nicht definierten Potential liegt. Über drei RS232-Anschlüsse kommuniziert der Prozessrechner mit dem Lock-In-Verstärker, der Steuereinheit und Spannungsversorgung der Elektronenkanone und der Modulationseinheit, siehe auch Bild C.1 auf Seite 175.

C Messprogramme

Zur Prozesssteuerung, Datenerfassung und Datenvisualisierung sind zwei Tcl/Tk-Programme geschrieben worden. Das Programm *efg7_sr830hv.tcl* steuert den Messablauf, visualisiert die Messwerte bzw. Ablenkspannungskurven und zeichnet die Daten auf. Die Namensbestandteile stehen für die angeschlossenen Geräte mit RS232-Schnittstelle, d. h. die Elektronenkanone (efg7), der Lock-In-Verstärker (sr830) und die hochspannungsgeeignete Modulationseinheit (hv). Das Programm *pcs_comedi.tcl* übernimmt

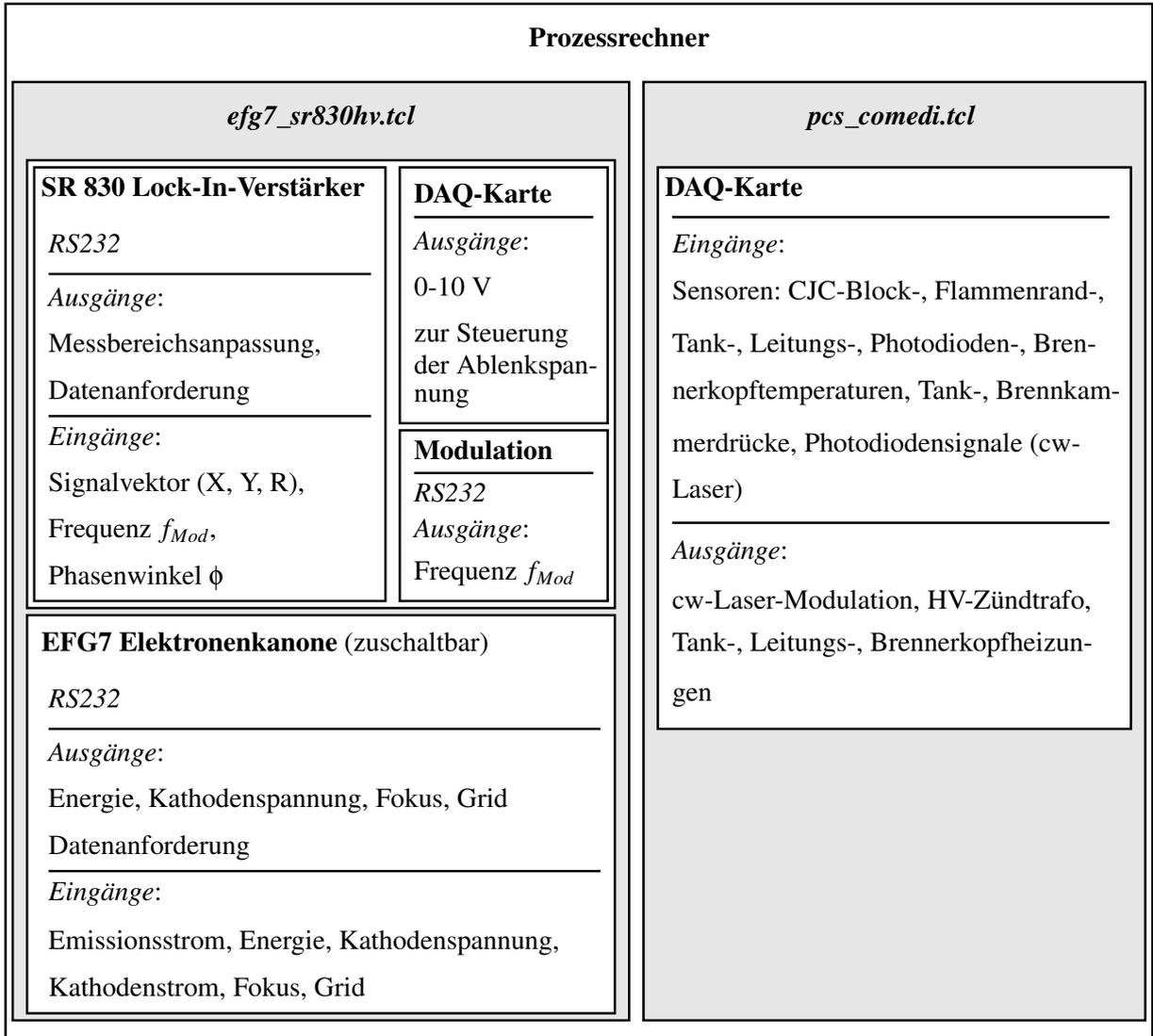


Bild C.1: Einfaches Diagramm der selbstentwickelten Messprogramme.

mittels der DAQ-Karte die Prozessüberwachung, Datenvisualisierung und -aufzeichnung. Der Name spiegelt den Zweck eines einfachen skalierbaren Process Control Systems auf Basis von Treibern und Bibliotheksfunktionen des *Comedi*-Projektes [153] wieder. Dafür wird bei Programmstart eine Konfigurati-

onsdatei eingelesen, ausgewertet und die grafische Benutzeroberfläche mit den in der Konfigurationsdatei abgelegten Informationen automatisch aufgebaut. Die Eintragungen in der Konfigurationsdatei können per Texteditor oder komfortabler über Konfigurationsdialoge geändert werden. Die Datenerfassungskarte (DAQ^{C.I}-Karte) misst unter anderem die Anschlussblocktemperatur für die Eispunktkorrektur (CJC^{C.II}-Blocktemperatur), um die Spannungen der differentiell angeschlossenen Thermoelemente in absolute Temperaturen umrechnen zu können. Als weitere Sensoren sind verschiedene Druckumsetzer, Spannungseingänge und Photodiodeneingänge im Einsatz. Die Ausgänge dienen zum getakteten Schalten des Hochspannungszündtrafos, zur Modulation des cw-Lasers und über PID-Funktionen zum Schalten diverser Widerstandsdrahtheizungen. Die Aufgabenverteilung der beiden Tcl-Skripte zeigt das Bild C.1. Die Funktionalität wird über die C-Schnittstelle von Tcl mittels diverser C-Funktionen implementiert, die angepasste Aufrufe über Funktionen der *comedilib*-Bibliothek [153] nutzt, die Datenerfassungskarte konfiguriert, die Messdaten abrufen und die analogen und digitalen Ausgänge einstellt. Die Karte wird selbst über die *comedi*-Treiber [153] als Kernelmodule unter dem Betriebssystem Linux (Kernel-Versionen 2.4.x und 2.6.x) in das System eingebunden. Die *Online*-Datenvisualisierung erfolgt mit G. A. Howletts BLT-Widget (s. z. B. [154]), die Daten werden als csv^{C.III}-Dateien in Textform abgespeichert. Die Geräte an der seriellen Schnittstelle (RS232) werden direkt über Tcl-Funktionen angesprochen.

Mit einem weiteren Rechner erfolgt die Steuerung der beiden digitalen 500 MHz-Speicheroszilloskope ebenfalls über die serielle Schnittstelle. Die graphische Oberfläche des Programms, die Kommunikation mit den Oszilloskopen (Konfiguration, Mess- und Auslesebefehle) und die Konvertierung des hexadezimal kodierten Binärdatenstroms wird mit dem Tcl/Tk-Programm *tkoszi.tcl* implementiert. Das Tcl/Tk-Programm ruft intern das numerische Mathematikprogramm *octave* [103] auf, um das Waveform-Format der Oszilloskopspuren weiter zu analysieren und die Daten zu bearbeiten.

C.I *engl.: Data Acquisition*

C.II *engl.: Cold Junction Compensation*

C.III *engl.: comma separated values*

D Photodiodenverstärker und Elektrometerverstärker

Zur kontinuierlichen Messung der Extinktion und zur Untersuchung von Ladungstransportvorgängen im Partikelmassenspektrometer beim Elektronenkanoneneinsatz ist eine Transimpedanzverstärkerschaltung nach Vorgabe von Hamamatsu [155] und technischer Dokumentation von Analog Devices [156] realisiert worden. Der Photodiodenstrom der in dieser Arbeit eingesetzten großflächigen PIN-Si-Photodioden (Hamamatsu S1227-1010BQ, 100 mm^2) ist über mehrere Dekaden proportional zur einfallenden Lichtintensität, die in dieser Arbeit zu detektierenden Photoströme liegen im nA-Bereich, der Dunkelstrom beträgt bei einer Sperrspannung von 10 mV maximal 50 pA. Der innere Widerstand der Photodioden liegt abhängig von der einfallenden Lichtintensität im Bereich mehrerer hundert M Ω . Elektrometer, wie das im PMS eingesetzte, ähneln bezüglich der Anforderungen an eine Verstärkerschaltung einer Photodiodeverstärkerschaltung, weshalb für beide Sensortypen eine Verstärkerschaltung verwendet wird. Im Fall des Elektrometers kann parallel zur Transimpedanzverstärkerschaltung über einen variablen Widerstand der Spannungsabfall zwischen Eingang und der Erdung gemessen werden, um vorab zu hohe Signale abhängig vom Elektronenkanonenbetrieb detektieren zu können, die zur Zerstörung der Transimpedanzverstärkerschaltung führen können. Das Bild D.1 zeigt den Schaltplan der Elektrometerschaltung mit den verwendeten Operationsverstärkern: einem besonders hochohmigen Eingangverstärker (Analog Devices AD549) mit äußerst geringem Rauschen und einem zweiten Operationsverstärker (Ana-

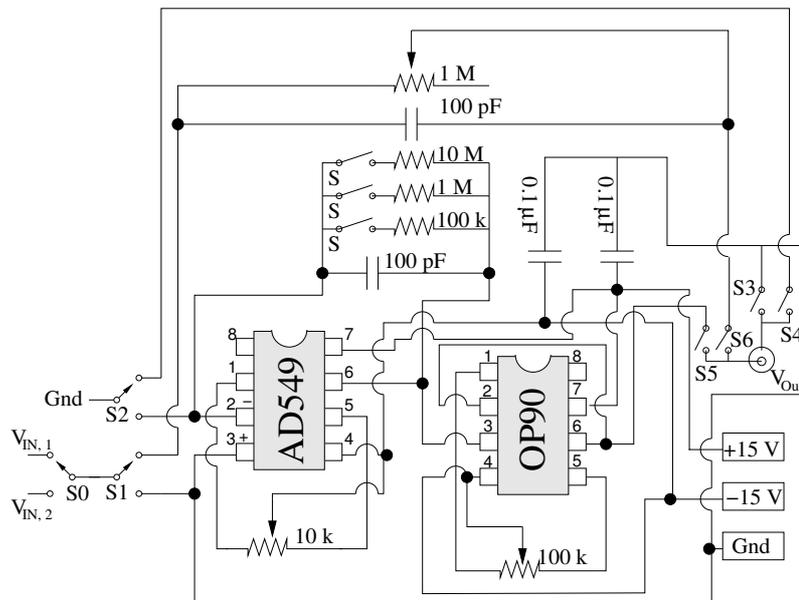


Bild D.1: Transimpedanzverstärkerschaltung des Elektrometers mit parallelem Spannungsmesskreis über einen variablen Widerstand

log Devices OP90) zur Transimpedanzwandlung. Die Schaltung ist in einem kleinen Aluminiumgehäuse zur elektromagnetischen Abschirmung untergebracht. Über den Schalter S0 kann der Eingang zwischen der Netzabschirmung und einem Abschirmblech in Verlängerung des Elektronenkanonenstrahls umgeschaltet werden. Über die Schalter S1 bis S6 können der Verstärkerschaltkreis bzw. der Spannungsmesskreis über einen Widerstand mit vollständiger galvanischer Trennung gewählt werden. Die Verstärkung innerhalb des Verstärkerschaltkreises ist über Umschalten des Widerstands (0,1 bis 10 MΩ) der Gegenkopplung an den Schaltern S in drei Stufen wählbar.

Im Fall des Elektrometers werden U - I -Kennlinien für die drei Verstärkungsstufen aufgenommen (siehe

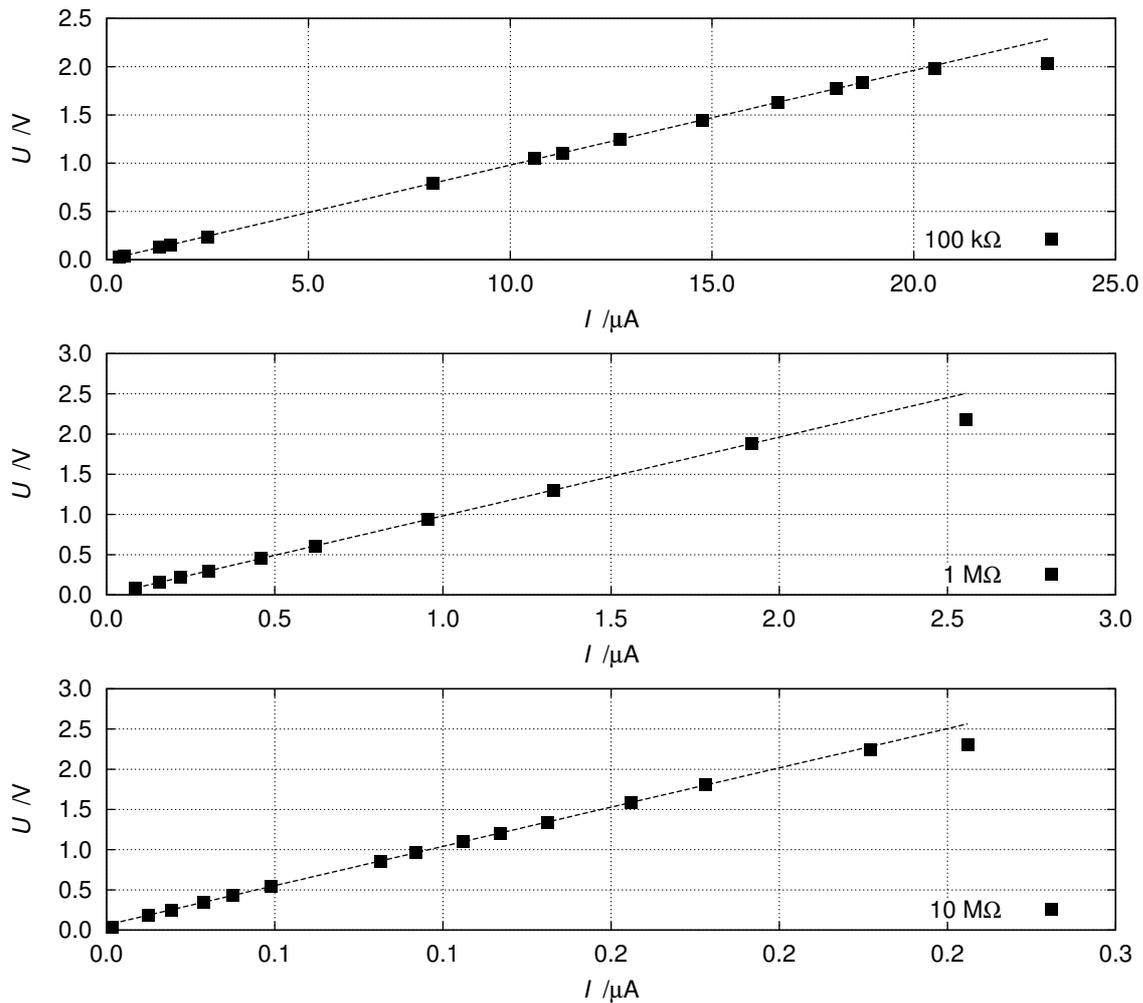


Bild D.2: U - I -Kennlinien der Transimpedanzverstärkerschaltung des Elektrometers bei verschiedenen Gegenkopplungswiderständen

he Bild D.2). Als Stromquelle dient eine einfache Photodiode vom Typ BPW34, deren Photostrom mit einem digitalen Multimeter (Keithley DMM 195) mit 100 pA Auflösung gemessen wird. Für die linearen Bereiche der U - I -Kennlinien können Verstärkungsfunktionen $U = a \cdot I + b$ /V bestimmt werden, die

in Tabelle D.1 aufgeführt sind. Die Frequenzbandbreite des Transimpedanzverstärkers beträgt abhängig vom Eingangsstrom minimal ca. 20 Hz [157], da keine transienten Signale mit der Verstärkungsschaltung verstärkt werden, stellt dies hier keine Einschränkung dar. Für die Photodiodentransimpedanzverstärker

Tabelle D.1: Parameter der U - I -Kennlinien

R	$a / \text{V/A}$	$b / \mu\text{V}$
100 k Ω	$98153,4 \pm 213,8$	$-1162,37 \pm 2010$
1 M Ω	$980234 \pm 327,7$	$2054,85 \pm 160,6$
10 M Ω	9763675 ± 50960	65088 ± 5940

werden keine Kennlinien aufgenommen, da nicht absolute sondern relative Messwerte gefragt sind. Aufgrund des analogen Aufbaus sollten die Kennlinien denen des Elektrometers entsprechen.

ISBN: 978-3-86644-337-2

www.uvka.de