

# **Analyse des Partikelwachstums und der fraktalen Strukturen in Sprayflammen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer  
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

DISSERTATION

von  
M.Sc. Mira Simmler  
aus Karlsruhe

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Stefan Will

Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2024



## Stufen

*Wie jede Blüte welkt und jede Jugend  
Dem Alter weicht, blüht jede Lebensstufe,  
Blüht jede Weisheit auch und jede Tugend  
Zu ihrer Zeit und darf nicht ewig dauern.  
Es muss das Herz bei jedem Lebensrufe  
Bereit zum Abschied sein und Neubeginne,  
Um sich in Tapferkeit und ohne Trauern  
In andre, neue Bindungen zu geben.  
Und jedem Anfang wohnt ein Zauber inne,  
Der uns beschützt und der uns hilft, zu leben.*

*Wir sollen heiter Raum um Raum durchschreiten,  
An keinem wie an einer Heimat hängen,  
Der Weltgeist will nicht fesseln uns und engen,  
Er will uns Stuf' um Stufe heben, weiten.  
Kaum sind wir heimisch einem Lebenskreise  
Und traulich eingewohnt, so droht Erschlaffen;  
Nur wer bereit zu Aufbruch ist und Reise,  
Mag lähmender Gewöhnung sich entrafen.*

*Es wird vielleicht auch noch die Todesstunde  
Uns neuen Räumen jung entgegen senden,  
Des Lebens Ruf an uns wird niemals enden,  
Wohlan denn, Herz, nimm Abschied und gesunde!*

Hermann Hesse



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) am Karlsruher Institut für Technologie in den Jahren 2017 bis 2024.

An erster Stelle gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl für die Betreuung meiner Doktorarbeit und für das mir entgegengebrachte Vertrauen das DFG-Projekt zur Untersuchung der Partikelbildung in Sprayflammen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung selbständig zu bearbeiten. Ihre konstruktiven Gespräche und durchgängige Motivation zur Umsetzung gerade in kritischen Phasen meiner Promotion haben mir geholfen meine Ziele zu erreichen. Vielen Dank dafür.

Ein ebenso besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Will für die freundliche Übernahme des Korreferates und die hervorragende Zusammenarbeit im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Nanopartikelsynthese in Sprayflammen“.

An dieser Stelle bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ni 414/30-1, Ni 414/30-2) durch das DFG-Schwerpunktprogramm 1980 „SpraySyn - Nanopartikelsynthese in Sprayflammen“. Mein Dank gilt hier allen Programmteilnehmern. Besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. Christof Schulz als Koordinator des Programms danken, genauso wie Steffi Nickol, Dr. Sebastian Peukert und Benjamin Südholz für die Organisation der Treffen und Workshops. Zusätzlich hervorheben möchte ich die wissenschaftliche Zusammenarbeit mit Ricardo Tischendorf, Jalal Poostforooshan, Simon Aßmann und Abhijeet Kumar.

---

Ich möchte allen Angestellten am MVM für das schöne Miteinander danken. Ich konnte immer auf die Unterstützung der Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Partikelmesstechnik und Verwaltung zählen. Besonders hervorheben möchte ich Klaus Hirsch, Kerstin Schwab und Verena Samur. Ich bedanke mich auch bei unseren Technikern Thomas Reuther und Andreas Lumpp und den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der mechanischen und elektrischen Werkstätten für die Zusammenarbeit zum Aufbau meiner Anlagen. Mein besonderer Dank gilt Amutha, die immer ein offenes Ohr hatte und sich als Sekretärin und rechte Hand meines Doktorvaters um meine Anliegen gekümmert hat.

Im Zuge meiner Experimente am Campus Nord an der KARA bedanke ich mich ganz herzlich für die Unterstützung von Anton Plech und Gernot Buth. Besonders hervorheben möchte ich auch meine Bachelorandin Luisa Rank. Nur durch euch war der Aufbau einer In Situ-SAXS-Beamline möglich.

Ebenso danke ich all meinen ehemaligen und aktuellen Kollegen am Institut für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und hilfsbereite Zusammenarbeit. Insbesondere möchte ich mich bei meinen langjährigen Büro- und Laborkollegen Manuel, Julian, Simon, Max und Guohui für die fachliche sowie mentale Unterstützung bedanken, egal ob es um den Aufbau von Experimenten, Inhalt von Veröffentlichungen oder diese Dissertation ging. Ich kann immer auf euch zählen! Auch auf die Hilfe von Marvin in Partikelverteilungsfragen konnte ich mich immer verlassen. Zusätzlich erwähnen möchte ich an dieser Stelle auch Kirsten, Helene und Almuth für unsere gemeinsamen Spaziergänge um Gedanken zu sortieren und Sorgen zu teilen. Vielen Dank für eure Freundschaft!

Vielen lieben Dank auch an meine Eltern, die mich immer in allen Lebenslagen unterstützen. Besonders danke ich meiner Mama für ihre Hilfe während meiner Elternzeit. Ohne dich wäre das Abschluss-Paper für das DFG-Projekt nicht möglich gewesen.

Zu guter Letzt bedanke ich mich von Herzen bei dir, Rico! Auf dich kann ich mich immer verlassen, egal ob es um mentale oder aktive Unterstützung geht. Du hältst mir den Rücken frei, damit ich meine Ziele erreichen kann. Ich kann mir keinen besseren Lebenspartner und Vater für meine Kinder vorstellen!

Ich danke euch allen!

# Zusammenfassung

Aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche und ihrer Materialeigenschaften gewinnen maßgeschneiderte Metalloxid-Nanopartikel zunehmend an Bedeutung. Die Spray-Flamme-Synthese (SFS) ermöglicht die Herstellung solcher Partikel in hoher Menge und Reinheit. Dieser Arbeit präsentiert Ergebnisse eines standardisierten Experiments zur SFS mit dem SpraySyn-Brenner als Teil des Schwerpunktprogramms „Nanopartikelsynthese in Sprayflammen“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

Allerdings ist die turbulente Flamme einschließlich der Spraytröpfchen ein komplexes System. Die Analyse des Produkts erweist sich aufgrund der breiten Größenverteilung der aggregierten Primärpartikel als Herausforderung. Daher kombiniert diese Arbeit die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), um Informationen über die Größe der Primärpartikel und die fraktalen Eigenschaften der Aggregate zu gewinnen. Es erfolgt die Charakterisierung der Partikelstruktur von Zirkonium-, Titan- und Eisenoxid, welche mit einer Vielzahl von Präkursoren in unterschiedlichen Konzentrationen unter Verwendung von drei ähnlichen Brenneranordnungen hergestellt wurden.

Bemerkenswert ist, dass alle vorgestellten Systeme eine Größenverteilung der Primärpartikel mit zwei oder mehr Fraktionen aufweisen. Die Unterschiede in den Primärpartikelgrößen und fraktalen Eigenschaften werden im Detail erörtert. Aus diesen Informationen lassen sich Rückschlüsse auf die Partikelbildung ziehen, die bei SFS typischerweise durch die Gasphasensynthese oder die Tropfen-zu-Partikel-Synthese stattfindet. Zusätzlich zu dieser Ex situ-Analyse ermöglichen In situ-SAXS-Messungen und direkte Probennahme für TEM in und über der Flamme Einblicke in das Primärpartikelwachstum, die Entwicklung fraktaler Eigenschaften und den Aggregationsprozess.

---

Alle untersuchten Partikelstrukturen enthalten feine Primärpartikel mit einer Größe von weniger als 20 nm, was auf die Gasphasensynthese hindeutet. Die Auswertung der In situ-Untersuchungen bestätigt diesen Mechanismus der Partikelbildung. Der Anteil der großen Primärpartikel liegt im Bereich 35-320 nm, wobei die Größe von der Zusammensetzung und Konzentration des Präkursors abhängt. Ihre Bildung ist höchstwahrscheinlich auf Hydrolyse-Reaktionen des Präkursors in den Spraytröpfchen zurückzuführen und damit auf eine modifizierte Tropfen-zu-Partikel-Synthese. Die fraktale Dimension der Masse mit Werten von 1,6–1,8 deutet für die meisten Proben auf eine diffusionsbegrenzte Clusteraggregation hin, die typisch für Produkte aus der Flamme ist.

Mit der großen Anzahl von Ergebnissen zeigt diese Arbeit, dass die chemischen Reaktionen in den Präkursor-Lösungen und die Details der Brennereinrichtung die Partikelbildung beeinflussen. Dies führt zu einem polydispersen Produkt, dessen Partikeleigenschaften nicht vorhersagbar sind. Sobald das Material des Produkts feststeht, lassen sich die Produktionsparameter durch kombinierte SAXS- und TEM-Analysen im Hinblick auf die gewünschten funktionellen Eigenschaften der Partikel optimieren.

# Abstract

The demand for customized metal oxide nanoparticles is on the rise due to their high specific surface area and unique material properties. Spray flame synthesis (SFS) is able to produce such particles in high quantity and purity. This work presents the results of a standardized experiment on SFS with the SpraySyn burner as part of the German Research Foundation (DFG) priority program "Nanoparticle synthesis in spray flames".

However, the turbulent flame including droplets is a complex system. The analysis of the product is challenging due to the broad size distribution of the aggregated primary particles. Consequently, this work combines small angle X-ray scattering (SAXS) and transmission electron microscopy (TEM) in order to obtain valuable insights into the size of the primary particles and the fractal properties of the aggregates. The particle structure of zirconium oxide, titanium oxide, and iron oxide prepared with a variety of precursors at different concentrations using three similar burner setups is characterized.

Remarkably, all presented systems exhibit a size distribution of the primary particle with two or more size fractions. The differences in primary particle sizes and fractal properties are discussed in detail. Based on this information, it is possible to draw conclusions regarding the particle formation process in SFS, in particular the mechanisms of gas-to-particle synthesis and droplet-to-particle synthesis. In addition to the ex situ results, in situ SAXS measurements and direct sampling for TEM in and above the flame provide further insights into the processes of primary particle growth, fractal property development, and aggregation.

All particle structures include fine primary particles with a size of less than 20 nm pointing to the gas-to-particle pathway. The results of the in situ investigations confirm this particle formation mechanism. The size of the large particle fraction ranges from 35-320 nm depending on precursor composition and concentration. Their formation is likely linked to hydrolysis reactions of the

---

precursor in spray droplets leading to the assumption of a modified droplet-to-particle synthesis. For the aggregates, the fractal dimension of mass with values of 1.6-1.8 indicates a diffusion-limited cluster aggregation for most samples, which is typical for flame-made products.

In conclusion, SFS results in the formation of a polydisperse product with unpredictable particle properties. The multitude of results reveal the influence of the chemical reactions in the precursor solutions and of the burner setup on the particle formation process. Once the material of product is set, the production parameters can be optimized by combined SAXS and TEM measurements with respect to the desired functional properties of the particles.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung .....	1
1.2	Zielsetzung .....	3
<b>2</b>	<b>Spray-Flammen-Synthese</b>	<b>5</b>
2.1	Stand der Forschung.....	5
2.1.1	Einordnung der Spray-Flammen-Synthese.....	5
2.1.2	SpraySyn-Brenner.....	6
2.1.3	Charakterisierung der Flamme und des Sprays .....	8
2.1.4	Modelle der Partikelbildung .....	11
2.2	Versuchsaufbau und -durchführung.....	13
2.2.1	Präkursor-Systeme und Betriebsparameter.....	14
2.2.2	Flammencharakterisierung .....	18
2.2.3	Partikelabscheidung und Probenpräparation .....	20
<b>3</b>	<b>Röntgenkleinwinkelstreuung</b>	<b>23</b>
3.1	Stand der Forschung.....	23
3.2	Laborkamera Xeuss.....	26
3.3	Theoretische Grundlagen .....	27
3.3.1	Röntgenstreuung an Partikeln.....	27
3.3.2	Absolute Intensität .....	29
3.3.3	Charakteristische Größe nanoskaliger Objekte .....	31
3.3.4	Fraktale Eigenschaften.....	33
3.3.5	Aggregatstrukturen .....	34
3.4	Auswertung von fraktalen Aggregaten .....	37
3.4.1	Hierarchie in Aggregatstrukturen .....	37

3.4.2	Primärpartikelverteilungen.....	40
3.4.3	Aggregatstrukturen mit bimodaler Primärpartikelverteilung.....	42
3.5	Analytisches Modell zur Berechnung von SAXS-Daten .....	43
3.5.1	Bimodale Partikelgrößenverteilung .....	43
3.5.2	Aggregatstrukturen.....	46
3.5.3	Aggregate mit bimodaler Primärpartikelverteilung .....	48
<b>4</b>	<b>In situ-Messungen von schwach streuenden Systemen</b>	<b>51</b>
4.1	Stand der Forschung .....	51
4.2	Aufbau am Synchrotron KARA .....	52
4.3	Validierung und Messroutine .....	54
<b>5</b>	<b>Charakterisierung der Partikelstrukturen aus Zirconiumoxid</b>	<b>57</b>
5.1	Variation der Präkursor-Konzentration .....	57
5.1.1	Gyrationsradius und Primärpartikeldurchmesser .....	57
5.1.2	Vergleich von SAXS und TEM: mittlerer Durchmesser .....	60
5.1.3	Vergleich von SAXS und TEM: Partikelgrößenverteilung .....	62
5.1.4	Fraktale Eigenschaften .....	65
5.2	Primärpartikelwachstum in und über der Flamme .....	67
5.3	Vergleich von SpraySyn 1 und SpraySyn 2 .....	71
5.4	Schlussfolgerungen .....	73
<b>6</b>	<b>Charakterisierung der Partikelstrukturen aus Titanoxid</b>	<b>75</b>
6.1	Variation der Präkursor-Konzentration .....	75
6.2	Primärpartikelwachstum in und über der Flamme .....	81
6.3	Vergleich von SpraySyn 1 und SpraySyn 2 .....	84
6.4	Elektrospray.....	86
6.5	Vergleich mit analytischem Modell .....	90
6.6	Schlussfolgerungen .....	92
<b>7</b>	<b>Charakterisierung der Partikelstrukturen aus Eisenoxid</b>	<b>95</b>
7.1	Präkursor Eisenpentacarbonyl.....	95
7.1.1	Variation der Präkursor-Konzentration.....	95
7.1.2	Vergleich mit analytischem Modell .....	99
7.2	Präkursor Eisennitrat .....	101

7.2.1	Vergleich Lösungsmittel.....	101
7.2.2	Primärpartikelwachstum in und über der Flamme.....	105
7.2.3	Vergleich von SpraySyn 1 und SpraySyn 2 .....	108
7.2.4	Elektrospray .....	110
7.3	Schlussfolgerungen .....	113
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>115</b>
	<b>Anhang</b>	<b>121</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>123</b>
	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>125</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>129</b>



# Kapitel 1

## Einleitung und Zielsetzung

### 1.1 Einleitung

Die Herstellung von Metalloxid-Nanopartikeln hat in den letzten Jahrzehnten aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungseigenschaften an Bedeutung gewonnen. Ihre geringe Größe führt zu einer hohen spezifischen Oberfläche und anderen Eigenschaften, wie hoher Porosität, einem niedrigeren Schmelzpunkt und hohen van-der-Waal-Kräften [1,2] Je nach Zusammensetzung weisen Metalloxide Paramagnetismus (Eisenoxide) [3], photokatalytisches Verhalten (Titanoxid) [4] oder hohe Zähigkeit und Verschleißfestigkeit (Zirkoniumoxid) [5] auf. Ein Ansatz zur Herstellung von Metalloxid-Nanopartikeln ist die Spray-Flammen-Synthese (SFS). In einem solchen Verfahren hergestellte Nanopartikel weisen eine Aggregatstruktur aus Primärpartikeln auf und zeichnen sich durch eine hohe Reinheit aus, ohne dass eine weitere Nachbehandlung notwendig ist. Durch die große Vielfalt an Materialien, kommen die Partikel in vielen Bereichen der Industrie und Forschung zum Einsatz, vor allem aber zur gezielten Herstellung von Katalysatoren, Sensoren oder Batterien [1,6–9].

Historisch gesehen wird dieses Verfahren als Flammen-Spray-Pyrolyse (FSP) bezeichnet, da in brennstoffreichen Flammen Ruß (Carbon Black) erzeugt wird. Für die Herstellung von Metalloxiden ist die Bezeichnung Spray-Flammen-Synthese (SFS) passender, da eine sauerstoffreiche Flamme erforderlich ist, um die Bildung von Ruß zu verhindern. Es handelt sich um ein schnelles Verfahren mit einer hohen Flexibilität hinsichtlich des Wechsels zwischen einer Vielzahl an kompatibler Materialsysteme. Zudem lässt es sich mit geringem Aufwand auf industrielle Produktionsraten hochskalieren [7,10]. Ein flüssiger Präkursor, der Metallionen enthält, wird zerstäubt

und mittels einer kontinuierlichen Flamme gezündet um eine turbulente Sprayflamme zu erzeugen [1,7,11]. Die Partikelstruktur des Endprodukts ist das Ergebnis der zugrunde liegenden Bildungs- und Wachstumsmechanismen.

Obwohl dieses Verfahren in der Industrie schon im Einsatz ist und auch Modelle zur Partikelentstehung existieren, ist das Verständnis über die genauen Vorgänge in der Flamme noch sehr gering. Dies gilt insbesondere für die Vorhersage der Größenverteilung der Primärpartikel. Der genaue Aufbau des Brenners (1) sowie die Zusammensetzung (2) und Konzentration des Präkursors (3) haben maßgeblich Einfluss auf die Partikelbildung [1,6–9]. Untersuchungen mit unterschiedlichen Methoden erfolgten bereits in allen drei Bereichen:

- (1) Die Gestaltung des Brenners ist für die Entstehung der Sprayflamme relevant. Insbesondere ist die Form der Düse verantwortlich für die Spraytropfen und Fluktuation der Flamme. Die Ermittlung der Tropfengrößenverteilung und -geschwindigkeit erfolgt typischerweise mittels Phasen-Doppler-Anemometrie (PDA) [12–14]. Schatten-Fotographie und Videoaufnahmen mit Highspeed-Kameras zeigen neue Erkenntnisse bezüglich der Flammenaktivität [15–17]. Das Phänomen einer Mikroexplosion wurde an einzelnen Tropfen untersucht [18–22]. Auch das Verhältnis der Gas- und Flüssigkeitsströme beeinflusst die Sprayflamme in ihrer Form sowie ihr Geschwindigkeits- und Temperaturfeld. Hier kommen Tracer-Partikel in Zusammenhang mit Laser-Messtechnik zum Einsatz. Die Partikelmorphologie am Ende der Synthese wird weitgehend durch den Temperatur-Zeit-Verlauf während und nach dem Partikelwachstum bestimmt [1,23,24].
- (2) Die Zusammensetzung des Präkursors ist die Grundlage für die chemischen Reaktionen in der Flamme. Das Lösemittel beeinflusst nicht nur die Flamme selbst in Bezug auf Temperatur und Entstehung von Nebenprodukten sondern auch chemische Reaktionen direkt mit dem Präkursor. Hier steht vor allem die Hydrolyse im Fokus, die eine Fällungsreaktion und damit eine Partikelbildung schon vor der Synthese im Vorlagebehälter erzeugen kann. Gezielte Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften von verschiedenen Mischungen ergänzen den aktuellen Stand der Literatur genauso wie Langzeitstudien zur Stabilität von Präkursor-Zusammensetzungen in Bezug auf Fällungsreaktionen [25–28]. Auch Simulationen von Elementarreaktionen verschiedener Präkursoren in der Flamme deuten auf Hydrolyse hin [29].

(3) Daneben beeinflusst auch die Konzentration des Präkursors die Partikelbildung und Größe der Primärpartikel im Endprodukt. Zunächst verändert eine Variation der Präkursor-Konzentration im Lösungsmittel die thermophysikalischen Eigenschaften der Zusammensetzung, wie das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht, die spezifische Dichte, die Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und -kapazität sowie die Diffusionskoeffizienten[25–27]. Zudem zeigen Müller et al. [5] in ihrer Studie zur Steigerung der Produktionsrate von Zirconiumoxid, dass eine höhere Konzentration mit einem größeren Durchmesser der Primärpartikel verbunden ist.

## 1.2 Zielsetzung

Die Veränderungen der Nanopartikel durch diese drei Punkte während der Synthese sind bislang nur unzureichend erforscht. Daraus ergeben sich folgende Fragen:

- (1) Wie beeinflusst die Brennerbauweise, insbesondere die Düse die Partikelstruktur des Endprodukts?
- (2) Welchen Einfluss hat die Präkursor-Zusammensetzung auf die Partikelbildungsmechanismen?
- (3) Wie wirkt sich eine Variation der Präkursor-Konzentration auf die Primärpartikelgröße aus?

Die Antwort auf diese drei Fragen bilden den Gegenstand dieser Arbeit anhand der Herstellung von drei Materialien: Zirconiumoxid, Titanoxid und Eisenoxid. Dazu werden Präkursoren mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln in einem Konzentrationsbereich von  $0,05\text{-}1,5\text{ mol L}^{-1}$  gemischt und in drei Brennern von ähnlicher Bauweise zerstäubt und verbrannt. Im Anschluss an die Extraktion der Nanopartikel über der Flamme erfolgt die Partikelcharakterisierung der so gewonnenen Pulverprobe.

Die Herausforderung liegt vor allem in der komplexen Partikelstruktur, die sich bei Sprayflammen-Produkte durch eine Aggregatstruktur auszeichnen, und den zur Analyse verfügbaren Verfahren. Für die Anwendung ist meist nicht die Aggregatgröße entscheidend, sondern die spezifische Oberfläche, welche durch die Primärpartikel bestimmt wird. Deshalb steht in dieser Arbeit die Messung der Größe und Verteilung von Primärpartikel, aus denen das Aggregat besteht, im Vordergrund. Das bedeutet, dass viele Verfahren zur Größenbestimmung im Nanobereich nicht geeignet sind. Dynamische Lichtstreuung (DLS), analytische Zentrifugation oder

Messungen mit einem Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) liefern nur eine Aggregatgröße in Form eines hydrodynamischen Durchmessers oder Mobilitätsdurchmessers [11]. Die Gasadsorption nach der Brunauer–Emmett–Teller-Theorie (BET) erlaubt zwar die Ermittlung der spezifischen Oberfläche, jedoch lässt sich aus diesem Wert nur eine mittlere Primärpartikelgröße ableiten [30].

Auch geeignete Verfahren zeigen Schwächen auf. Die Primärpartikel selbst sind durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sichtbar. Eine Bildauswertung liefert eine Größenverteilung. Diese Analyse wird meist per Hand durchgeführt [31–33], da eine computerunterstützte Auswertung [34,35] aufgrund des schlechten Kontrastverhältnisses oft nicht möglich ist. Somit ist die Stichprobenanzahl beschränkt [32]. Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) ist in der Lage Informationen über Primär- und Aggregatgrößen sowie fraktale Eigenschaften bereitzustellen [36]. Ein Limit ist hier die Auflösungsgrenze für große Strukturen im unteren Mikrometerbereich [37]. Zum anderen ist es möglich, dass sich Streuinformationen überlagern. Die Modellierung einzelner Streukomponenten kann die Überlagerung aufschlüsseln und zusätzliche Erkenntnisse liefern [38,39]. Die vorliegende Arbeit demonstriert, dass die Kombination beider Messtechniken eine detaillierte Analyse der fraktalen Partikelstrukturen mit hoher statistischer Sicherheit ermöglicht.

Die durchgeführten Untersuchungen erlauben erstmals einen Vergleich von den drei Materialien Zirconiumoxid, Titanoxid und Eisenoxid. Die Partikelstruktur der hier vorgestellten Endprodukte zeichnet sich durch eine sehr breiten Größenverteilung der Primärpartikel aus, welche sich zum Teil bimodal aufteilt. Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Erforschung der Entstehungsprozesse der Fraktionen kleiner und großer Primärpartikel. Des Weiteren umfasst die vorliegende Arbeit In situ-Experimente mit Synchrotronstrahlung, welche die Beobachtung der Partikelbildung und des Partikelwachstums in und über der Flamme mittels SAXS ermöglichen. In Kombination mit den bereits vorliegenden Erkenntnissen über die Spraybildung, die Tropfengrößenentwicklung sowie die Temperatur- und Geschwindigkeitsverläufe in der Sprayflamme erweitern und konkretisieren die Ergebnisse zur Partikelstruktur in dieser Arbeit die bestehenden Modelle zur Partikelbildung in der SFS.

# Kapitel 2

## Spray-Flammen-Synthese

### 2.1 Stand der Forschung

#### 2.1.1 Einordnung der Spray-Flammen-Synthese

Im Vergleich zu anderen Gasphasenverfahren erfordert die Flammensynthese keine zusätzliche Energiequelle wie Plasma, Laser oder elektrisch beheizte Wände für die Umwandlung des Präkursors zum Produkt. Bei Flammenprozessen erfolgt die Energieerzeugung in einem chemischen Prozess in situ und liefert so die nötige Aktivierungsenergie für die Partikelbildung. Anschließend wird die freigesetzte Energie durch Strahlung und Konvektion schnell abgeführt, was für die Synthese von nanostrukturierten Partikeln erforderlich ist [4,7,9]. Die Flammensynthese lässt sich nach dem Aggregatzustand des zugeführten Präkursors weiter unterteilen: Bei der dampfgespeisten Aerosol-Flammen-Synthese (VAFS) handelt es sich um die Verbrennung flüchtiger Präkursoren. Die Partikel entstehen durch Keimbildung aus der Gasphase und wachsen durch Oberflächenreaktion und/oder Koagulation zu Nanopartikeln an um anschließende Aggregate zu bilden. VAFS wird industriell zur Herstellung von pyrogenem Silizium-, Aluminium- und Titanoxid eingesetzt [4]. Die Verfügbarkeit flüchtiger Präkursor-Stoffe zu ökonomisch vertretbaren Kosten beschränkt VAFS jedoch auf einige wenige Materialien. Die flüssigkeitsgespeiste Aerosol-Flammen-Synthese (LAFS) ist wesentlich vielseitiger, da nichtflüchtige Ausgangsstoffe genutzt werden können [9]. Die Zerstäubung erfolgt mittels Zweistoff- oder Ultraschalldüsen. Je nach Enthalpiegehalt der Lösung wird zwischen der flammenunterstützten Spray-Synthese (FASS) und der Spray-Flammen-Synthese (SFS) unterschieden. Bei niedrigem Enthalpiegehalt (z.B. Wasser) erzeugt die Pilotflamme den Großteil der Verbrennungsenthalpie (FASS) während

bei einer brennbaren organischen Lösung mit hohem Enthalpiegehalt eine relativ kleine Pilotflamme ausreicht um den Spray zu entzünden und die Verbrennung aufrechtzuerhalten (SFS) [40–42].

1977 führten Sokolowski et al. erstmals eine Spray-Flamme-Synthese (SFS) zur Herstellung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln durch. Dazu wurde eine Aluminium-Acetylacetonat-Lösung mittels Ultraschall zerstäubt und die so entstandenen Tropfen im Mikrometerbereich mittels eines Sauerstoffstroms in eine Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme eingebracht [41]. Des Weiteren erzeugten Grimm et al. Nanopartikel durch die Zerstäubung einer Lösung von Eisen-Acetylacetonat oder Eisenpentacarbonyl in Toluol in eine Knallgasflamme und erreichten damit die Bildung von reinem  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [43]. Mädler et al. entwickelten ein Brenner-Konzept, welches aus einer zentralen Zweistoffdüse und sechs Pilotflammen besteht, die kreisförmig um die Düse angeordnet sind. In diesem Zusammenhang demonstrierten sie die Herstellung von Siliziumdioxid-Nanopartikeln mit einer vorgegebenen spezifischen Oberfläche [44].

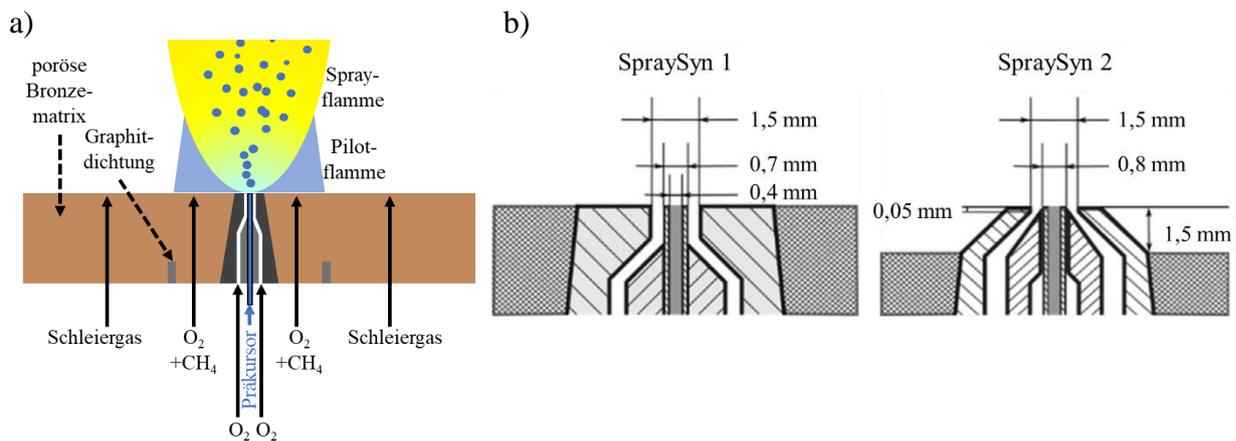
Zur weiteren Untersuchung der Spray-Flammen-Synthese entwickelten Pratsinis, Mädler und weitere Mitarbeiter unter anderem den Tethis-Brenner, bei dem der flüssigen Präkursor durch eine Zweistoffdüse zerstäubt und von einer vorgemischten Pilotflamme durch einen schmalen Ringspalt gezündet wird [6,9,45].

## 2.1.2 SpraySyn-Brenner

Um detaillierte Experimente mit numerischen Simulationen zu verknüpfen, wurde das letztgenannte Brennerkonzept für den SpraySyn-Brenner optimiert. Ziele waren eine Ausrichtungsmöglichkeit zur Erzeugung symmetrischer Flammen, eine simulationsfreundliche Geometrie, hohe Strömungsgeschwindigkeiten zur Vermeidung einer aktiven Kühlung und Abschirmung gegen die Umgebung [46]. Im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP1980 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) konnte der SpraySyn-Brenner an der Universität Duisburg-Essen entwickelt werden und dient als erstes standardisiertes Experiment auf dem Gebiet der verbrennungsbasierten Nanopartikelsynthese. Das bedeutet, dass eine große Gruppe von Wissenschaftlern den SFS-Prozess auf der Grundlage dieses Brenners mit verschiedenen Mess- und

Simulationstechniken charakterisiert. Der Brenner besteht aus mehreren ringförmigen Öffnungen für die Gaszufuhr (Abb. 2.1a).

Im standardisierten Experiment wird zur Erzeugung einer Sprayflamme ein flüssiger Präkursor mit einer Spritzenpumpe durch eine Kanüle in das Zentrum des Brenners gefördert und mit Sauerstoff durch einen ringförmigen Spalt um die Kanüle zerstäubt. Um diese Düse herum zündet eine laminare, sich selbst erhaltende magere Pilotflamme aus Methan und Sauerstoff das Spray. Die entstehende turbulente Sprayflamme wird mit Schleiergas stabilisiert. Die Zufuhr der Gase erfolgt durch Massenstromregler (Bronkhorst Deutschland Nord GmbH, Karmen, Deutschland) in Standard-Litern pro Minute (slm; 1013,25 hPa(abs) und 0 °C). Das Gasgemisch für die Pilotflamme strömt durch eine gesinterte poröse Bronzematrix, wodurch eine runde, flache Flamme entsteht. Eine ringförmige Graphitdichtung in der unteren Hälfte der Matrix trennt die Pilotflamme vom Schleiergas. Die Kapillare für die Flüssigkeitszufuhr innerhalb der Zweistoffdüse lässt sich durch drei Mikrometerschrauben für eine vertikale und radialsymmetrische Sprayflamme ausrichten. Im Laufe des Programms wurde die Zweistoffdüse von SpraySyn 1 zu SpraySyn 2 weiterentwickelt, um die Frequenz der Flammenaktivität zu erhöhen. Abb. 2.1b zeigt jeweils die geometrischen Abmessungen der Durchmesser in der Düse.



**Abb. 2.1:** a) Schematische Darstellung des SpraySyn-Brenners. b) Geometrie und Durchmesser der Zweistoffdüse im SpraySyn 1 und SpraySyn 2-Brenner [14].

Neben dem gleichen Brenner und Massenstromreglern gehören zu einem standardisierten Experiment auch einheitliche Betriebsbedingungen und Materialsysteme. Die im Schwerpunktprogramm SpraySyn vereinbarten Bedingungen für beide Brenner finden sich in Tab. 2.1. Als Präkursor wurde 0,1 mol L<sup>-1</sup> Eisennitrat-Nonahydrat (IN) in 65% (v/v) Ethylhexansäure (EHA) und 35% (v/v) Ethanol festgelegt.

**Tab. 2.1:** Standard-Betriebsbedingungen für den SpraySyn 1 und SpraySyn 2-Brenner.

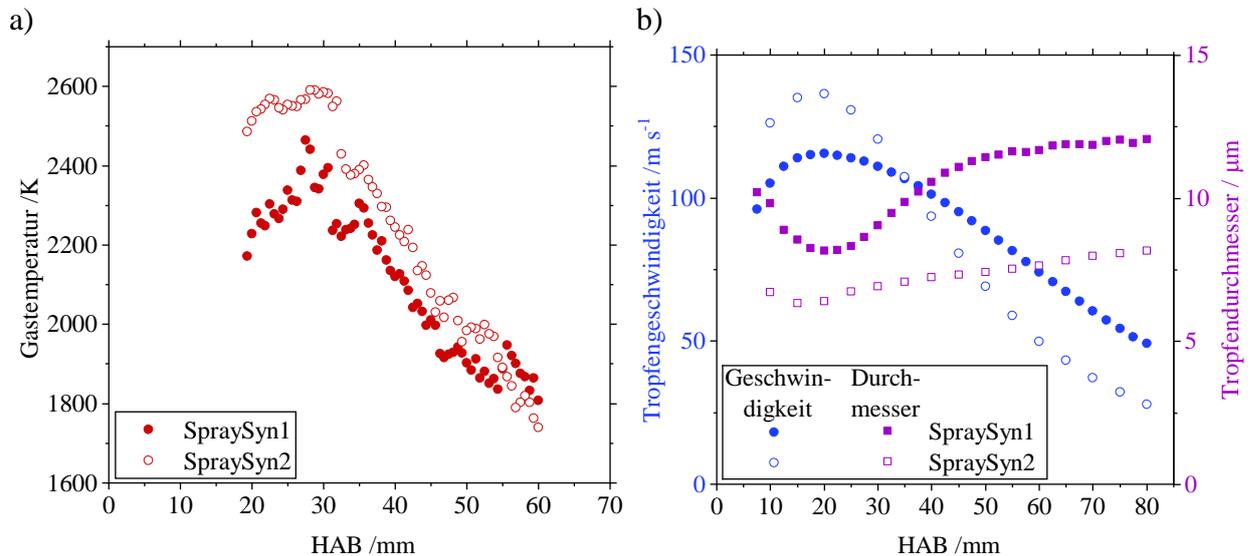
Flamme	Pilotflamme		Spray		Schleiergas
Fluide	Methan [slm]	Sauerstoff [slm]	Sauerstoff [slm]	Präkursor [ml min <sup>-1</sup> ]	Luft/ Stickstoff [slm]
SpraySyn 1	2	16	10	2	120
SpraySyn 2	2	16	6	2	120

### 2.1.3 Charakterisierung der Flamme und des Sprays

Innerhalb des Schwerpunktprogramms wurden sowohl die Flamme selbst als auch der Spray darin einer grundlegenden Analyse unterzogen. Die Gastemperatur lässt sich zum Beispiel mittels laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) bestimmen. Karaminejad et al. [47] führten Versuche mit dieser Messtechnik an beiden Brennern SpraySyn 1 und SpraySyn 2 unter Standardbedingungen mit reinem Ethanol durch. Wie in Abb. 2.2a dargestellt, zeigen die Messungen einen Temperaturabfall zwischen 30 mm und 60 mm über dem Brenner (Height above Burner: HAB) in der Mitte der Flamme. Die Temperatur der Flamme ist bei SpraySyn 2 um maximal 200 K höher als bei SpraySyn 1. Die Ergebnisse von Prenting et al. [24] zeigen bei Standardbedingungen für SpraySyn 1, dass die Temperatur der Flüssigkeit bzw. des Sprays von 285 K am Brenner bis 335 K bei HAB = 30 mm ansteigt.

Stodt et al. [13] untersuchten den Spray hinsichtlich seiner Tropfengröße und -geschwindigkeit mittels Phasen-Doppler-Anemometrie (PDA). Abb. 2.2b zeigt die Entwicklung dieser beiden Messgrößen sowohl für SpraySyn 1 als auch SpraySyn 2 unter den jeweiligen Standardbedingungen mit Ethanol. Wie erwartet ist die Geschwindigkeit in der Mitte und ca. 20 mm oberhalb der Düse am höchsten, wo der Spray vollständig entwickelt ist. Je weiter der Abstand von der Düse desto geringer ist die Geschwindigkeit. Der Verlauf ist hier bei beiden Brennern sehr ähnlich, wobei SpraySyn 2 zunächst eine höhere Tropfengeschwindigkeit erreicht, die dann aber tiefer abfällt als bei SpraySyn 1. Schneider et al. [46] und Martins et al. [23] untersuchten ebenfalls die Sprayeigenschaften für SpraySyn 1 einschließlich der Charakterisierung der Gasgeschwindigkeit sowie des Temperaturprofils. Auch hier zeigt sich der gleiche Verlauf mit Maximalgeschwindigkeiten von ca. 60-80 m s<sup>-1</sup> zwischen 10 mm und 20 mm oberhalb der Düse. Der Mittelwert Tropfengröße aus PDA-Messungen hingegen fällt zunächst leicht ab, bevor sie sich bei einer Größe

von 10-12  $\mu\text{m}$  ab ca.  $\text{HAB} = 40 \text{ mm}$  stabilisiert [13]. Dieses Verhalten lässt sich auf den Aufbruch der Tropfen und die darauffolgende Koaleszenz zurückführen. Auch Karaminejad et al untersuchten sowohl die Geschwindigkeit als auch die Größe der Tropfen bei beiden Brennervarianten und konnten ähnliche Ergebnisse feststellen [14].



**Abb. 2.2:** Unter Standardbedingungen für SpraySyn 1 und SpraySyn 2: a) Gastemperatur gemessen mittels LIF (Daten von S. Karaminejad). b) Tropfengeschwindigkeit und -größe (Mittelwert) gemessen mittels PDA (Daten von M. Stodt).

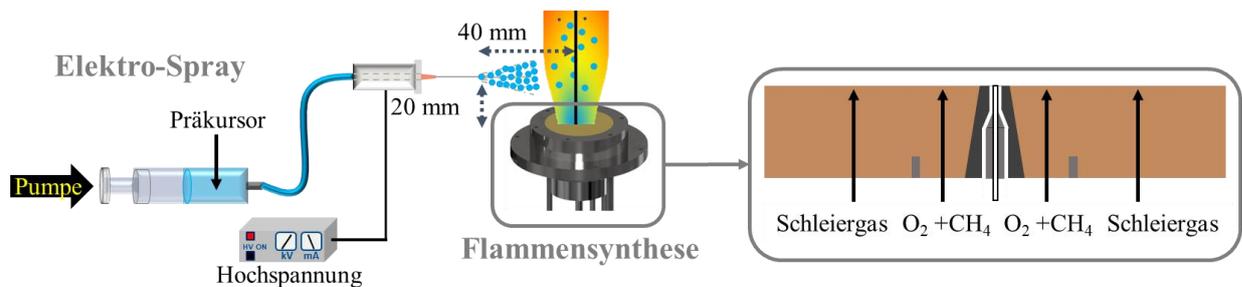
Je nach Art und Konzentration des Präkursors wurde in mehreren Studien das Phänomen der Micro-Explosion von Spraytropfen beobachtet [18,21,48] und auch in Experimenten an Einzeltröpfen genauer untersucht [19,20,22]. Im Gegensatz zu reinem Ethanol oder einer Mischung aus EHA und Ethanol zeigen PDA-Messungen für den Standard-Präkursor Eisennitrat in EHA und Ethanol eine bimodale Tropfengrößenverteilung, die auf Micro-Explosionen zurückzuführen ist [21]. Für das gleiche Präkursor-System stellen auch Jüngst et al. [18] mittels der High-Speed-Bildgebung fest, dass die Wahrscheinlichkeit des Tropfenaufbruchs, egal ob durch Aufblähen oder Micro-Explosion, mit der Konzentration steigt. Den Grund für den Tropfenaufbruch sehen die Autoren in der chemischen Reaktion und der Zersetzung des Präkursors in der Flüssigkeit, die zur Ausfällung von Eisenhydroxidpartikeln führen. Durch eine neue Auswertungsmethode ist auch Weitwinkellichtstreuung (WALS) in der Lage, Tropfengrößen zu bestimmen [49]. Hier beobachteten Aßmann et al. [48] für die Präkursor-Zusammensetzung aus Titan-Isopropoxid (TTIP) in Ethanol eine Ausbildung einer bimodalen Verteilung.

In seiner Dissertation beschreibt H. Li [19,20] wie Micro-Explosionen während der Verbrennung einzelner Tropfen aus der Präkursor-Lösung entstehen. Hierbei ist der Unterschied des Siedepunkts zwischen dem Präkursor und dem Lösungsmittel entscheidend, da sich durch die Verdampfung des leichtflüchtigen Lösemittels der schwerflüchtige Präkursor an die Tropfenoberfläche sammelt. Dort führt die thermische Zersetzung des Präkursors zur Bildung einer viskosen Hülle. Für eine Mikro-Explosion muss zusätzlich die Überhitzungsgrenze des hochflüchtigen Lösungsmittels im Tropfeninneren im Temperaturbereich der thermischen Zersetzung des Präkursors liegen. Daran anknüpfend untersuchten Witte et al. [22] am brennenden Einzeltropfen den zeitlichen Verlauf und die Größenänderung der Tropfen durch Micro-Explosionen, um Rückschlüsse auf die Sprayflamme zu ziehen.

In weiteren Studien wurde die Zerstäubung und Zündung des SpraySyn-Brenners visuell mit Hilfe von Schattenbildern und Hochgeschwindigkeitsaufnahmen beobachtet [14–17]. Die Ursache für die auftretenden Flammenpulsationen ist eine aperiodische Zündung des Präkursors. Dies führt zu vorübergehenden Schwankungen der Flammenaktivität, die mittels Flammenlumineszenz gemessen werden kann. Für den SpraySyn 1-Brenner liegen sowohl die Dauer der Flammenpulse als auch die Zeitspanne zwischen den Pulsen bei ca. 1,5 ms. Sie sind daher für das menschliche Auge oder für eine normale Kamera nicht erkennbar. Zusätzlich fungiert der koaxiale Dispersionsgasstrom als Schutzbarriere zwischen Spray und Pilotflamme. Ein Düsensdesign mit abgewinkeltem Dispersionsgasstrom wie im SpraySyn 2-Brenner erhöht den radialen Impulstransfer und damit Scherung und Turbulenz, was sowohl zu einer besseren Zerstäubung als auch einer erhöhten Flammenstabilität führt. Die Pulsdauer liegt für SpraySyn 2 im Mittel bei 0,6 ms [15,17]. Kumar et al. [16] beobachteten für den SpraySyn 1-Brenner, dass die instationären Phänomene wie das Flattern des Flüssigkeitsstrahls, Flüssigkeitsablösungen und Flammenfluktuationen von der Geschwindigkeit des Dispersionsgases abhängen. Dabei zeigt sich eine höhere Frequenz beim Flattern des Flüssigkeitsstrahls als bei den Fluktuationen der Flamme. Die Auswertung von Chemilumineszenz-Bildern von den Sprayflammen beider Brenner-Varianten ergab ebenfalls eine höhere Flammenstabilität für SpraySyn 2. Hier zeigen sich schnellere Flammenfluktuationen mit geringerer Intensität als bei SpraySyn 1 [14].

Um die Einflüsse von Pulsationen auf die Partikelstruktur komplett zu eliminieren, wurden auch Experimente mit elektrohydrodynamischer Zerstäubung (EHDA, Elektrospray) durchgeführt. Die Kapillare des Elektrosprays ist dabei 20 mm über dem SpraySyn 1-Brenner und 40 mm von

dessen Zentrum entfernt positioniert (siehe Abb. 2.3). Um eine optimierte Zerstäubung im elektrischen Feld zu ermöglichen, wurde die Flüssigkeitszufuhr deutlich reduziert, ebenso wie die Gaszufuhr für die Pilotflamme. Die resultierende Tropfengröße ist hier sehr vom Volumenstrom aber auch von der Viskosität des Präkursors abhängig [33,50,51]. Auch hier konnten Micro-Explosionen beobachtet werden, was zu einer bimodalen Tropfengrößenverteilung führte [33].



**Abb. 2.3:** Adaptierter Aufbau des SpraySyn 1-Brenners für Elektro-Spray (nicht maßstabsgetreu).

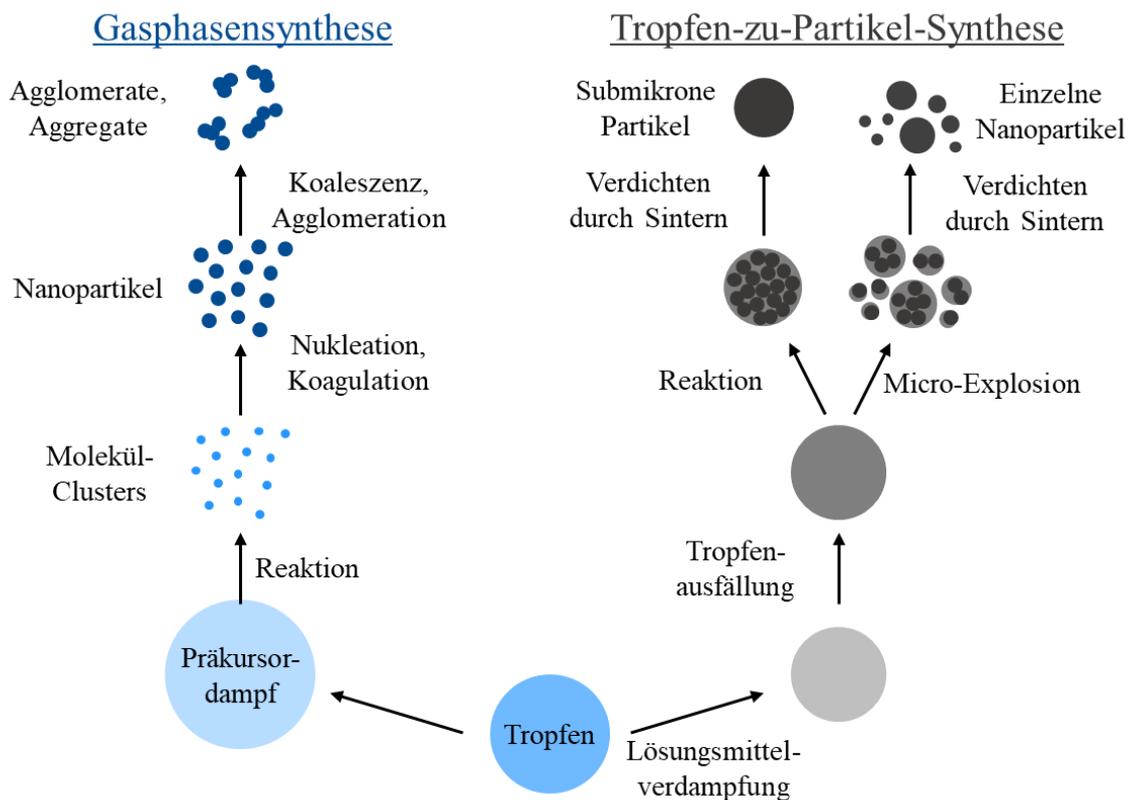
### 2.1.4 Modelle der Partikelbildung

Der Mechanismus der Partikelbildung hängt maßgeblich von der Tröpfchengröße des gezündeten Sprays ab. Die strukturbestimmenden Mechanismen während einer Flammensynthese können durch drei aufeinanderfolgende Teilprozesse beschrieben werden: chemische Reaktion, Koagulation und Koaleszenz bzw. Sintern. Während die chemische Reaktion des Präkursors zur Nukleation (Keimbildung der Primärpartikeln) oder zum Wachstum der Partikeloberfläche führt, bilden sich durch die Koagulation der Primärpartikel Aggregate (Sekundärpartikeln) aus. Bei einer langen Verweilzeit in Hochtemperaturzonen dominiert die Koaleszenz den Prozess und reduziert den Aggregationsgrad, was eine vollständige Versinterung zu kugelförmigen Partikeln ergeben kann [52–54]. Diese Mechanismen treten sowohl in Nanopartikelsynthesen in der Gasphase als auch in der Spray-Flammen-Synthese (SFS) auf. Der Unterschied liegt im Aggregatzustand des Präkursors.

Die Partikelstruktur des Endprodukts ist das Ergebnis der zugrunde liegenden Bildungs- und Wachstumsmechanismen (Abb. 2.4). Nach Zugabe des flüssigen Präkursors beginnt die Partikelbildung mit einem Tröpfchen, das je nach den Flammenbedingungen und der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe zur Bildung verschiedener Partikelsysteme führt. Die so genannte Gasphasensynthese führt zu Aggregaten, die aus sehr feinen Primärpartikeln mit einer hohen spezifischen

Oberfläche bestehen. Die feinen Spraytröpfchen verwandeln sich in Präkursor-Dampf und bilden Moleküle und Cluster. Sie keimen, koagulieren und sintern zu kleinen Nanopartikeln. Daraus bilden sich Agglomerate und schließlich zu Aggregaten versintern. Die strukturbestimmenden Teilschritte laufen auf unterschiedlichen Zeitskalen ab. Während die Bildung des Spraynebels und die Verdampfung im Vergleich zum Zerfall des Präkursors langsam sind, läuft die chemische Reaktion in der Flamme wesentlich schneller ab.

Findet bereits im Tropfen eine Fällungsreaktion des Präkursors statt, spricht man von der Tropfen-zu-Partikel-Synthese. Die resultierende Partikelgröße hängt stark von der Tropfengröße sowie der Präkursor-Konzentration im Tropfen ab und bewegt sich typischerweise im submikronen Bereich. Wenn die Ausfällung an der Oberfläche des Tropfens stattfindet, bilden sich Hohlkugeln oder Schalenfragmente [4,9,55]. Mikro-Explosionen erzeugen Sekundärtröpfchen, die um ein Vielfaches kleiner als der Ursprungstropfen sind. Durch die Tropfen-zu-Partikel-Synthese bilden sich hier Partikel im Nanometerbereich [33]. Falls mehrere Partikelbildungsprozesse parallel ablaufen, weist das Endprodukt polydisperse Primärpartikel auf. Trotz dieser Erkenntnisse ist das Verständnis und damit auch die Kontrolle dieses Prozesses noch begrenzt.

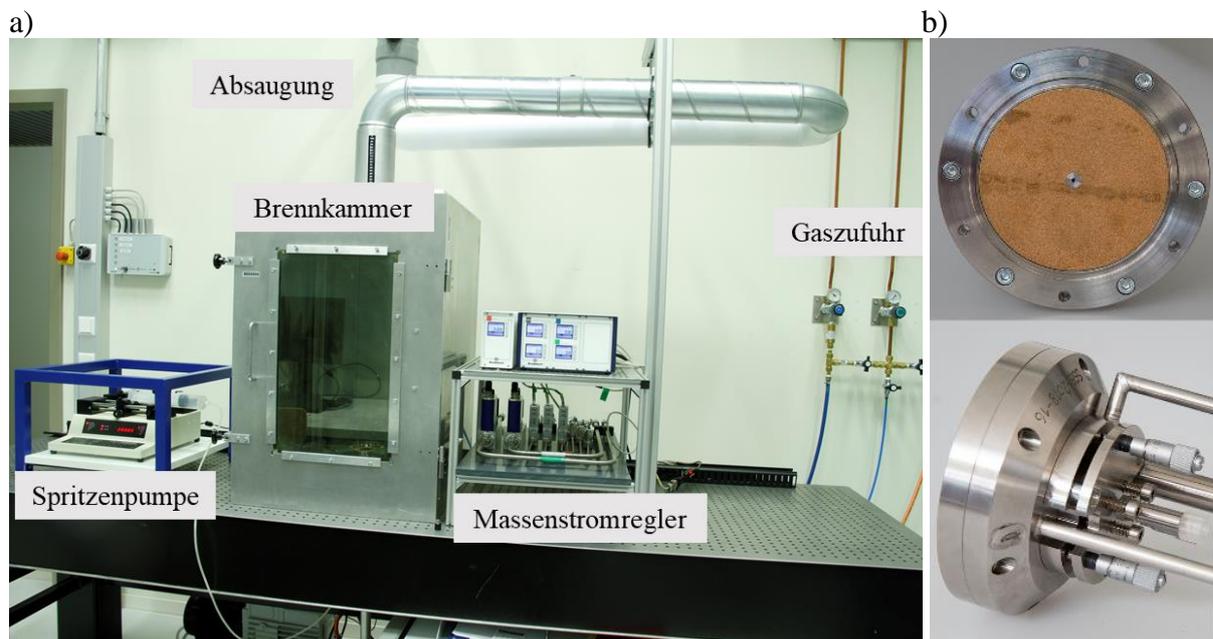


**Abb. 2.4:** Mechanismen der Partikelbildung in der Spray-Flammen-Synthese.

## 2.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Beide Brenner SpraySyn 1 und SpraySyn 2 kamen am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) zum Einsatz. Die Zufuhr der Flüssigkeit erfolgt durch eine Spritzenpumpe (Harvard Apparatus, Holliston, USA). Der Brenner befindet sich auf einer höhenverstellbaren Plattform in einer nach unten geöffneten Brennkammer (BxTxH 500x500x700 mm), die nach oben hin an das Abluftsystem des Gebäudes angeschlossen ist. Abb. 2.5a zeigt den Versuchsaufbau im Labor. In der Mitte des Fotos befindet sich die geschlossene Brennkammer mit Absaugung nach oben, Spritzenpumpe für die Präkursor-Zufuhr rechts und die Massenstromregler für die Gaszufuhr links (Schaltplan im Anhang A1).

Abb. 2.5b zeigt den SpraySyn 1-Brenner von oben mit Blick auf die poröse Bronzematrix mit den Ausgängen der Zweistoffdüse im Zentrum und von der Seite mit den verschiedenen Zugängen und Millimeterschrauben zur Einstellung des Dispersionsgasdrucks.



**Abb. 2.5:** a) Versuchsaufbau zur Spray-Flammen-Synthese im MVM in Karlsruhe. b) SpraySyn 1-Brenner in Drauf- und Seitenansicht.

## 2.2.1 Präkursor-Systeme und Betriebsparameter

Diese Arbeit zeigt Ergebnisse von Partikelsystemen bestehend aus drei verschiedenen Materialien: Zirconiumoxid  $ZrO_2$ , Titanoxid  $TiO_2$  und Eisenoxid  $Fe_xO_y$ . Deren Herstellung erfolgte durch verschiedene Präkursor-Zusammensetzungen in verschiedenen Laboren mit einem SpraySyn-Brenneraufbau. Tab. 2.2 gibt einen Überblick über die Produktionsangaben aller Partikelproben einschließlich Quellen. Dabei steht S für den SpraySyn-Brenner und E für den Elektrospray-Aufbau. Die Zahlen beziehen sich auf die Varianten 1 und 2 des SpraySyn-Brenners.

**Tab. 2.2:** Übersicht über alle Partikelproben einschließlich Produktionsangaben.

Name	Produkt	Präkursor	Lösungsmittel (v/v)	Brenner	Ort	Quellen
Zr-S	$ZrO_2$	ZrBut	100% BuOH	S1 + S2	Karlsruhe <sup>1</sup>	[31,56]
Ti-S	$TiO_2$	TTIP	100% EtOH	S1 + S2	Karlsruhe <sup>1</sup>	[57]
Ti-E	$TiO_2$	TDIP	100% EtOH	E1	Clausthal	[33]
IN-S	$Fe_xO_y$	IN	100% EtOH	S1 + S2	Karlsruhe	[57]
IN-EHA-S	$Fe_xO_y$	IN	35% EtOH + 65% EHA	S1 + S2	Paderborn/ Karlsruhe <sup>1</sup>	[32,57]
IN-E	$Fe_xO_y$	IN	100% iPrOH	E1	Clausthal	[50,51]
IPC-S	$Fe_xO_y$	IPC	100% EtOH	S1	Magdeburg <sup>2</sup>	[16]

ZrBut: Zirconium(IV)-n-butoxid 80%(w/w) in Butanol (Thermo Fisher Scientific)

TTIP: Titan(IV)-isopropoxid (Thermo Fisher Scientific)

TDIP: Titandiisopropoxid-bis-(acetylacetonat) 75%(w/w) in Isopropanol (Sigma Aldrich)

IPC: Eisenpentacarbonyl (Sigma Aldrich)

IN: Eisennitrat-Nonahydrat (Sigma Aldrich; VWR Chemicals, Carl Roth GmbH)

BuOH: 1-Butanol, 99,5% zur Analyse (Thermo Fisher Scientific)

EtOH: Ethanol (VWR Chemicals; Carl Roth GmbH; Dr. Wieland GmbH)

EHA: 2-Ethylhexansäure (Sigma Aldrich; Thermo Fisher Scientific)

iPrOH: Isopropanol (Carl Roth GmbH; Dr. Wieland GmbH)

Für die Ex situ-Ergebnisse wurden die Partikel mittels einer Hole-in-Tube-Sonde über der Flamme extrahiert (siehe Kap. 2.2.3) und die resultierenden Pulverproben für die TEM- bzw. SAXS-Analyse auf ein TEM-Gitter und eine Polyimidfolie übertragen. Wie in Fußnote 1 angegeben, erfolgten für diese Präkursor-Zusammensetzungen In situ-Experimente mit dem

<sup>1</sup> zusätzliche In situ-Experimente am Karlsruher Forschungsbeschleuniger (KARA)

<sup>2</sup> Stickstoff anstelle von Druckluft als Schleiervgas

SpraySyn 1-Brenner am Karlsruher Forschungsbeschleuniger (KARA) mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), um die Partikelbildung zu untersuchen. Im Fall von Eisenoxid führte die direkte Extraktion der Partikel durch thermophoretische Probenahme in und über der Flamme mit anschließendem TEM (TS-TEM) zu weiteren Ergebnissen. Ergänzend gibt Tab. 2.3 für jede Präkursor-Zusammensetzung die Konzentrationsbereiche sowie das jeweilige Probenahmeverfahren mit genauer Position für jede Probe an. Die Betriebsparameter für die beiden SpraySyn-Varianten sind aus Tab. 2.1 ersichtlich.

**Tab. 2.3:** Untersuchte Konzentrationsbereiche, Art der Probenahme und Position für jede Probe.

Name	Präkursor	Lösungsmittel	Konzentration [mol L <sup>-1</sup> ]			Probennahme	Position in HAB [cm]
Zr-S1	ZrBut	BuOH	0,05 – 1,5			Hole-in-Tube	12
Zr-S2	ZrBut	BuOH	0,5	1,0	1,5	Hole-in-Tube	12
Ti-S1	TTIP	EtOH	0,1 – 1,5			Hole-in-Tube	12
Ti-S2	TTIP	EtOH	0,1	0,2	0,5	Hole-in-Tube	12
Ti-E1	TDIP	EtOH	0,5	1,0	1,5	Filter	45
IN-S1	IN	EtOH	0,1	0,2	0,5	Hole-in-Tube	12
IN-S2	IN	EtOH	0,1	0,2	0,5	Hole-in-Tube	12
IN-EHA-S1	IN	EtOH + EHA	0,1	0,2	0,5	Hole-in-Tube	12
IN-EHA-S2	IN	EtOH + EHA	0,1	0,2	0,5	Hole-in-Tube	12
IN-E1	IN	iPrOH	0,5	1,0	1,5	Filter	45
IPC-S1	IPC	EtOH	0,2	0,5	0,8	Metallplatte	10

Die Durchführung aller Experimente erfolgte mit Druckluft als Schleiervgas, mit Ausnahme von IPC-S1, bei dem Stickstoff zum Einsatz kam (siehe Fußnote 2). Die Betriebsparameter sowie die sich daraus ergebenden Flammenhöhen für die Versuche mit Elektrospray sind in Tab. 2.4 gegeben. Um eine optimierte Zerstäubung im elektrischen Feld zu ermöglichen, war es notwendig die Flüssigkeitszufuhr deutlich zu reduzieren, ebenso wie die Gaszufuhr für die Pilotflamme.

**Tab. 2.4:** Betriebsparameter für den Elektrospray-Aufbau in Clausthal.

Flamme	Pilotflamme		Spray	Schleiergas	Sprayflamme
Fluide	Methan [slm]	Sauerstoff [slm]	Präkursor [ml min <sup>-1</sup> ]	Luft/ Stickstoff [slm]	Höhe [cm]
Ti-E	0,8	2	0,05	11	~18
IN-E	1,5	3,2	0,1	14	~29

Unter den aus SFS hergestellten Partikelmaterialien haben Zirconium-, Titan- und Eisenoxide aufgrund ihrer vielfältigen technischen Anwendungen besondere Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Die funktionellen Eigenschaften der Partikel sind maßgeblich von der Partikelstruktur abhängig, wobei insbesondere die Primärpartikelgröße, die Aggregatgröße sowie die fraktalen Abmessungen von Bedeutung sind.

Zirconiumoxid besitzt neben seiner hohen Festigkeit und Zähigkeit auch eine gute Härte, Verschleiß- und Temperaturwechselbeständigkeit [5]. In seiner tetragonalen Kristallstruktur kommt Zirconiumoxid als Strukturmaterial und Katalysator zum Einsatz [58]. Bei Titanoxid werden Rutilpartikel aufgrund ihrer optimalen optischen Eigenschaften bei Partikelgrößen um 200-300 nm als Pigment verwendet (z. B. in weißer Farbe) [59]. Bei der Verwendung als Photokatalysatoren sollten die Partikel eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen und aus der Kristallstruktur Anatas bestehen [60,61]. Eine typische Anwendung von Eisenoxid ist die Magnetisierung von Partikeln für die Hyperthermie, die Magnetresonanztherapie und die Verabreichung von Medikamenten. Dabei sind die magnetischen Eigenschaften stark von der primären Partikelgröße abhängig [62–65]. Mehrere Autoren untersuchten den Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Entwicklung der Primärpartikelgröße und die Magnetisierung von Eisenoxiden [43,66,67].

Es ist bekannt, dass die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe einen entscheidenden Einfluss auf die Partikelbildung hat. Jossen et al. [68] postulierten, dass die relative Flüchtigkeit des Ausgangsstoffs und die spezifische Flammenthalpie einen starken Einfluss auf das Auftreten der Topfen-zu-Partikel-Synthese hat. Aus physikalischer Sicht beschreibt ihr Modell Folgendes: Wenn das organische Lösungsmittel verdampft, bevor der Präkursor verdampft oder zersetzt ist, fällt der Präkursor im Tropfen aus. Im Modell wurde ausschließlich die physikalische Ausfällung berücksichtigt, obwohl der Präkursor bereits im Vorhaltegefäß für die Zerstäubung (hier eine Spritze) chemische Reaktionen eingehen kann.

Für den Präkursor Zirconiumbutoxid zur Herstellung von Zirconiumoxid ist bekannt, dass er zu feinen Primärpartikeln in fraktalen Strukturen führt, was der Gasphasensynthese entspricht [69,70]. Auch für die sehr ähnliche Verbindung Zirconium-Propoxid zeigen die Daten nur den Syntheseweg in der Gasphase [5,58].

Im Falle von Titanoxid zeigt der Präkursor Titan-Isopropoxid (TTIP) eine Hydrolyse-Reaktion, wenn er in Ethanol gelöst wird [71]. Experimente mit einzelnen brennenden Tropfen, die diese Präkursor-Zusammensetzung enthalten, ergeben große kugelförmige Partikel mit feinen Aggregatstrukturen [72]. Dieses Verhalten deutet auf eine Koexistenz der Tropfen-zu-Partikel-Synthese und Gasphasensynthese hin. Wenn Acetylaceton zu TTIP hinzugefügt wird, bildet sich Titan-Diisopropoxid-Acetylacetonat (TDIP). Die zwei Acetylacetonat-Gruppen stabilisieren zwar den Präkursor, trotzdem bleibt auch TDIP anfällig für Hydrolyse [33,73,74].

Für die Herstellung von Eisenoxiden ist bekannt, dass Eisensalze dazu neigen, feste, schwerflüchtige Eisenhydroxide zu bilden, wenn sie in Wasser oder Alkoholen gelöst werden [25,26,28,75,76]. Stodt et al. [28] untersuchten die Stabilität von Eisennitrat (IN), einem gängigen Präkursor in SFS, in Ethanol, Isopropanol, n-Propanol und n-Butanol und stellten fest, dass sich bei atmosphärischen Bedingungen nach mehreren Tagen Fällungsprodukt von Eisenhydroxiden bilden. Keller et al. [25,26] zeigten die gleiche Reaktion für IN in Ethanol und n-Propanol und lieferten thermophysikalische Gleichgewichtsdaten. Tischendorf et al. [32] verwendeten diese Präkursor-Zusammensetzung in SFS und erzeugten sowohl große als auch kleine Partikel über die Tropfen-zu-Partikel-Synthese und die Gasphasensynthese. Eine bewährte Methode zur Unterdrückung der Tropfen-zu-Partikel-Synthese sind saure Lösungsmittel. So führt beispielsweise die Zugabe von Ethylhexansäure (EHA) zu IN-Ethanol-Lösungen zu Veresterungs- und Carboxylierungs-Mechanismen, die die Eisenionen vor Hydrolyse und Ausfällung schützen [28,71,77–79]. Ein weiterer oft verwendeter Präkursor für die Bildung von Eisenoxiden ist Eisenpentacarbonyl (IPC) [29]. Mit Hilfe dieses Präkursors in einer Sprayflamme erzeugten Grimm et al. [43] feine Primärpartikel aus Eisenoxid mit einer Größe von etwa 5 nm. Ihre Ergebnisse deuten auf eine eindeutige Gasphasensynthese hin. Neuere Studien zur Flammenchemie von IPC zeigen jedoch die Bildung von Eisenhydroxiden in Hydrolyse-Reaktionen mit Wasser [80].

Diese Arbeit konzentriert sich auf drei Materialien, Zirconiumoxid, Titanoxid und Eisenoxid, die einzigartige funktionelle Eigenschaften aufweisen können. Nur ein Präkursor kommt für die Produktion von Zirconiumoxid zum Einsatz, der nur fraktale Aggregate mit kleinen Primärpartikeln

erzeugt. Somit eignet sich dieses System zur Inbetriebnahme des SpraySyn-Brenners und Erprobung verschiedener Messtechniken.

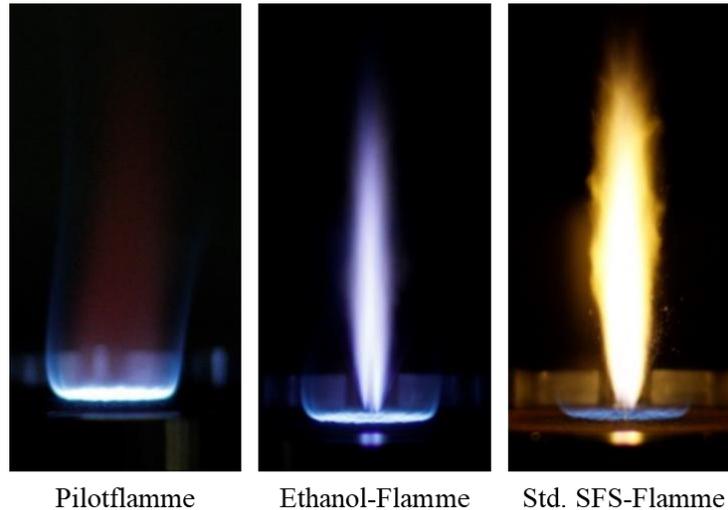
Für die Herstellung von Titanoxid kommen hydrolyseanfällige Präkursoren (TTIP und TDIP) zum Einsatz, da Hydrolyse-Reaktionen die Partikeleigenschaften des Endprodukts beeinflussen [71,74]. Der Vergleich mit allen drei Brennersystemen bietet die Möglichkeit, den Einfluss der Hydrolyse auf die Partikelgrößenverteilung im Hinblick auf die Existenz und Frequenz von Flammenfluktuationen zu untersuchen.

Bei der Gewinnung von Eisenoxid liegt der Schwerpunkt auf Eisennitrat in verschiedenen Lösungsmitteln, da die chemischen Reaktionen in der Zusammensetzung des Ausgangsstoffes das Ergebnis der Partikel beeinflussen. Hier werden alle drei Brennersysteme sowie die Verwendung von EHA zur Unterdrückung der Bildung von Hydroxiden betrachtet [28]. Zusätzlich findet ein Vergleich mit Experimenten mit IPC statt, da dieser Präkursor dafür bekannt ist, dass er nur kleine Partikel über den Gasphasensynthese bildet [43].

### 2.2.2 Flammencharakterisierung

Da der SpraySyn-Brenner als Grundlage für standardisierte Experimente der Spray-Flammen-Synthese dient, entwickelten Schneider et al. [46] eine Routine zum Vergleich der resultierenden Sprayflammen für den SpraySyn 1-Brenner. Jede am DFG-Schwerpunktprogramm beteiligte Forschungsgruppe nahm unter den gleichen Bedingungen (siehe Tab. 2.1) Fotos mit der gleichen Kamera von der Pilotflamme und der Sprayflamme mit reinem Ethanol auf. Abb. 2.6 zeigt diese beiden Flammen und zusätzlich die Flamme mit dem Standard-Präkursor von  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  IN in EHA und Ethanol (Std. SFS).

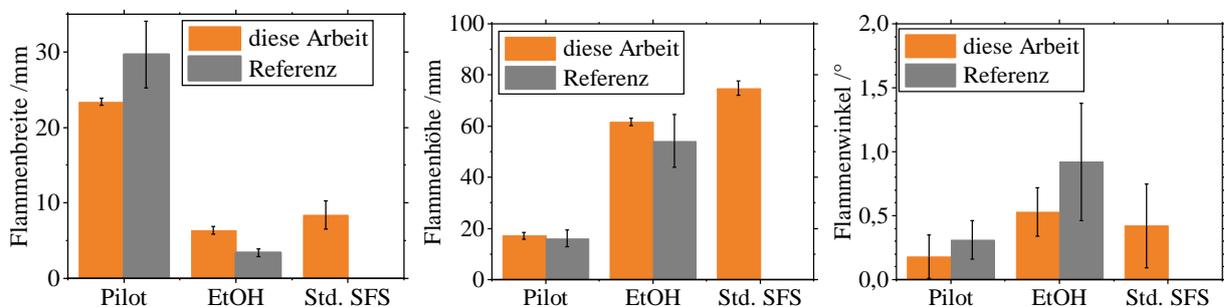
Mittels eines Matlab-Programms erfolgt die Auswertung der Fotos um eine mittlere Flammenhöhe und -breite sowie den abweichenden Winkel von der senkrechten Mittelachse zu ermitteln. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung um den Mittelwert aus 50 Fotos je Flamme. Zum Vergleich stehen die Daten einer Referenzflamme zur Verfügung. Die Ergebnisse der Flammencharakterisierung für den SpraySyn 1-Brenner im Labor des MVM sind in Abb. 2.7 dargestellt.



Pilotflamme      Ethanol-Flamme      Std. SFS-Flamme

**Abb. 2.6:** Pilotflamme, Ethanol-Flamme und Std. SFS-Flamme des SpraySyn 1-Brenners.

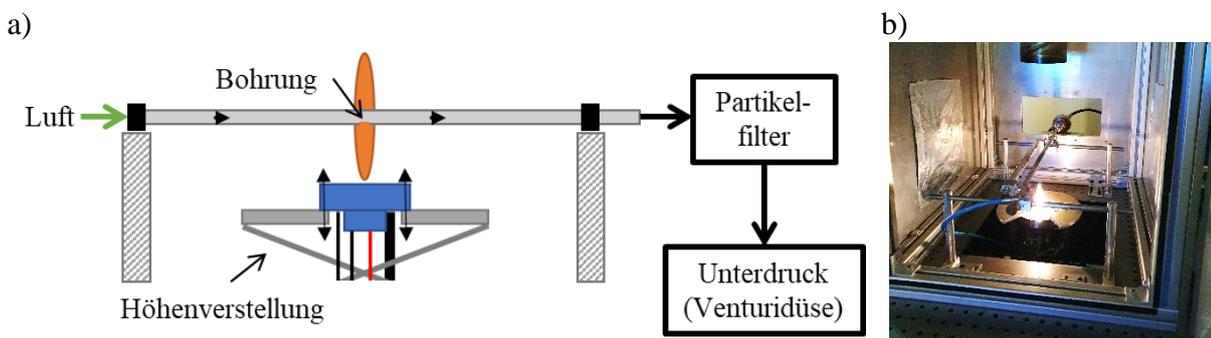
Die Zufuhr eines Gasgemisches aus 2 slm Methan und 16 slm Sauerstoff erzeugt die Pilotflamme (Pilot), die von 120 slm Schleierluft ringförmig umhüllt wird. Die Form der Pilotflamme besitzt eine hohe Ähnlichkeit zur bereitgestellten Referenz bei gleicher Flammenhöhe und bei ca. 6 mm kleinerer Flammenbreite. In die Pilotflamme wird eine Flüssigkeit mit  $2 \text{ ml min}^{-1}$  eingespritzt und mit 10 slm Sauerstoff zerstäubt. Wird nur Ethanol verwendet, entsteht eine Ethanol-Sprayflamme (EtOH). Im Vergleich zur Referenz bildet sie eine um 3 mm breitere und um 7 mm höhere Flamme aus. Neben Höhe und Breite wurde auch die Abweichung der Flamme von der Senkrechten in Form eines Winkels gemessen, der zur Referenz in den beiden Vergleichsfällen kleiner ausfällt. Die Sprayflamme aus der Standard-Präkursor-Mischung, hier als Std. SFS-Flamme abgekürzt, setzt diesen Trend fort. Eine Referenzgeometrie war im Matlab-Programm hierzu nicht vorgesehen, weshalb ein Vergleich der Std. SFS-Flamme nur mit der Ethanol-Sprayflamme möglich ist.



**Abb. 2.7:** Vergleich der Flammgeometrie dieses Projekts (Mittelwert und Standardabweichung aus 50 Fotos) mit der bereitgestellten Referenz.

### 2.2.3 Partikelabscheidung und Probenpräparation

Die in der Flamme entstehenden Nanopartikel können mit einer Hole-in-Tube-Sonde ähnlich wie in Tischendorf et al. [32] auf verschiedenen Höhen über der Brenneroberfläche (Height above Burner = HAB) extrahiert werden. Ein Rohr mit einer Bohrung an der Unterseite ist so auf ein Schlittensystem über dem Brenner montiert, dass die Bohrung mittig über der Flamme liegt und eine horizontale Verschiebung des Rohres über die Schlitten möglich ist. Da der Brenner selbst über eine Hebebühne höhenverstellbar ist, lässt sich so der Abstand zwischen Brenneroberfläche und Bohrung im Rohr einstellen. Das Rohr besteht aus rostfreiem Stahl für hohe Temperaturen mit einem Außen- und Innendurchmesser von 10 mm bzw. 8 mm. Der Durchmesser des Lochs beträgt 0,7 mm bei einer Wandstärke von 0,5 mm. Eine Venturi-Düse (ESSKA, Hamburg, Deutschland) erzeugt den für die Entnahme der Probe erforderlichen Unterdruck, der durch einen Luftstrom von 10 slm im Rohr reduziert wird. So ist es möglich, die Partikel hochverdünnt aus der Flamme zu ziehen und auf einem Filter, der eine Track-Etch-Membran (Whatman Nuclepore, Merck, Darmstadt) mit einer Porenstruktur von 200 nm enthält, aufzufangen. Abb. 2.8 zeigt eine schematische Darstellung der Sonde (a) und ein Foto im Betrieb in der Brennkammer (b). Die Nanopartikel, die sich auf der Membran als Pulver abgeschieden haben, werden zur weiteren Analyse (ex situ) auf Netze für Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder Polyimidfolie für Messungen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) aufgebracht. Die Pulvermengen auf dem Filter hängen von der Konzentration des Präkursors sowie der Extraktionszeit ab und bewegen sich im zweistelligen Milligrammbereich.



**Abb. 2.8:** SpraySyn 1-Brenner mit Hole-in-Tube-Sonde: a) Schematische Zeichnung. b) Foto in der Brennkammer.

Für TEM-Analysen standen das Transmissionselektronenmikroskop JEOL JEM-2200FS am Interdisziplinären Zentrum für Analytik auf der Nanoskala (ICAN) an der Universität Duisburg

Essen (Duisburg, Deutschland) und das Philips CM 200 FEG/ST sowie FEI Osiris ChemiStem am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) am KIT zur Verfügung.

Für die Ex situ-Ergebnisse wurden TEM-Aufnahmen der Partikelsysteme in Karlsruhe, Paderborn und Clausthal gemacht. In den Ergebnissen ist von jedem Partikelsystem ein Beispielbild dargestellt. Für jeden mittleren Durchmesser und jede dargestellte Anzahldichteverteilung wurden die Feret-Durchmesser von über 300 Partikeln aus mehreren Aufnahmen berücksichtigt.

Um Partikel für die TEM-Analyse direkt aus der Flamme zu extrahieren, kamen zwei verschiedene Verfahren zum Einsatz. Für die thermophoretische Probenahme (TS-TEM) ist der Probennehmer so konzipiert, dass er das TEM-Netz durch einen Abschirmmechanismus bis zum Erreichen der Endposition schützt. Auf diese Weise kommt es zu keiner unerwünschten Partikel Aufnahme während das Netz zu dieser Position unterwegs ist (Shutter-System) und ermöglicht einstellbare Probenahmezeiten von 1-30 ms [32]. Für die direkte Beladung der TEM-Netze mit der Hole-in-Tube-Sonde, wurde anstelle der Track-Etch-Membran eine Halterung für ein TEM-Netz in den Filter eingelegt. Die Sonde befindet sich vor dem Brennerversuch auf der gewünschten HAB am Ende des Schlittens. Wenn die Spray-Flammen-Synthese stabil ist, wird die Sonde mittig über der Flamme positioniert und nach der geeigneten Probenahmezeit wieder zur Seite geschoben. Die Zeit zur optimalen Beladung des TEM-Netzes hängt bei beiden Verfahren von der Art und Konzentration des Präkursors sowie der HAB ab.



## Kapitel 3

# Röntgenkleinwinkelstreuung

### 3.1 Stand der Forschung

Zur Charakterisierung der durch SFS gebildeten komplexen Partikelstrukturen kommen verschiedene Messtechniken für den Nanobereich zum Einsatz. Dies stellt jedoch eine Herausforderung dar, da es sich um ein Partikelsystem mit mehreren Strukturebenen handelt: Kristalle oder Cluster bilden Primärpartikel, die ihrerseits Aggregate bilden. Die Analyse der Kristalleigenschaften erfolgt mit gängigen Messverfahren wie der Röntgenbeugung (XRD) unter Verwendung der Scherrer-Gleichung für die Auswertung der Bragg-Peaks [81].

Die Untersuchung der Partikeleigenschaften ist schwieriger. Um eine Aggregatgröße zu ermitteln, stehen Verfahren wie dynamische Lichtstreuung (DLS) oder Messungen mit der Scheibenzentrifuge bzw. einem Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) zur Verfügung. Die ersten beiden Methoden führen zu einem hydrodynamischen Durchmesser des Aggregats. Beim SMPS wird ein Mobilitätsdurchmesser bestimmt. Alle drei Messverfahren sind nicht in der Lage zwischen Aggregaten, die aus fest gebundenen Primärpartikeln bestehen, und Agglomeraten, die sich aus locker gebundenen Aggregaten oder Einzelpartikeln zusammensetzen, zu unterscheiden. Eine Untersuchung der Form und Porosität von fraktalen Strukturen ist nicht möglich [11].

Die Ermittlung der Primärpartikelgröße kann mittels Messverfahren wie z. B. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder Gasabsorption nach der Brunauer-Emmet-Teller-Theorie (BET) erfolgen. Diese Techniken liefern zuverlässige und umfassende Informationen über die

Partikeleigenschaften, haben aber jeweils spezifische Nachteile. Mit Hilfe von TEM können Partikelgrößenverteilungen und der Sinterungszustand zwischen den Primärpartikeln bestimmt werden. Allerdings erlaubt TEM lediglich die Auswertung von 2D-Partikelprojektionen. Es ist nicht möglich einzelne Partikelstrukturen zu unterscheiden, was die Identifizierung von Aggregat-/ Agglomeratstrukturen erschwert [32]. Durch die Annahme eines perfekt monodisperses Partikelensemble erfolgt aus der spezifischen Oberfläche durch BET nur ein durchschnittlicher Primärpartikeldurchmesser [30]. Eine hohe Polydispersität oder bimodale Größenverteilung der Primärpartikel kann eine korrekte Bewertung der Messergebnisse erschweren.

Das Konzept der fraktalen Dimension beschreibt die Form und die morphologischen Merkmale von Aggregaten [82]. Allerdings liefern nur Messverfahren auf der Grundlage der Elektronenmikroskopie oder der Licht/Röntgenstreuung die erforderlichen Informationen [36]. Hier hat die Weitwinkellichtstreuung (WALS) großes Potenzial für die Analyse der Form und Größe von Aggregaten im Mikrometerbereich gezeigt. Ein geeigneter Filter und die Mittelung von Single-Shot-Daten ermöglichen es, Streuung von genügend Partikeln, die gleichmäßig im Messvolumen verteilt sind, zu erfassen und mittels einer multidimensionalen Analyse auszuwerten. Für die zwei morphologischen Fraktionen, sphärische Partikel und fraktale Aggregate, konnten die Verteilungsparameter mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen ermittelt werden [48,83].

Ähnlich wie WALS, aber auf der unteren Nanoskala von ca. 1-500 nm, kann die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) zahlreiche Strukturparameter wie den gemittelten Durchmesser von Primärpartikeln und Aggregaten oder die fraktale Dimension von Masse und Oberfläche über einen breiten Größenbereich mit nur einer Messung liefern [30,36,38,84]. Die Ergänzung eines SAXS-Aufbaus durch ein Bonse-Hart-Modul ermöglicht die Erkennung von Strukturen im unteren Mikrometerbereich [85,86]. Mittels zweier Silizium-Kristalle lassen sich einzelne Streuwinkel nahe des Primärstrahls einstellen. Mit dieser Erweiterung auf ultrakleine Winkel (USAXS) ist es möglich, Partikel zu beobachten, die mittels Tropfen-zu-Partikel-Synthese entstehen. Obwohl die Probenmenge hier geringer ist als bei BET, ist SAXS eine integrative Messmethode, die repräsentative Daten liefert und mehr Partikel berücksichtigt als dies bei einer TEM-Messung möglich ist.

Die Analyse der Streudaten kann aufgrund der sich überschneidenden multiskaligen Informationen eine Herausforderung darstellen. Deshalb müssen bei komplexen Partikelsystemen die sich

überschneidenden Streuinformationen getrennt werden, um genaue Ergebnisse für jedes Partikelmerkmal zu erhalten. Es ist möglich, eine Partikelgrößenverteilung abzuleiten oder einen Polydispersitätsindex zu berechnen. Der Stand der Forschung zeigt, dass diese Messtechnik für Nanopartikel im Allgemeinen und speziell für Primärpartikel aus der Flammensynthese adäquat geeignet ist [32,37,84].

Wie Schaefer und Hurd 1990 [84] zeigten, eignen sich streuungsbasierte Methoden besonders für die Untersuchung von Flammenprodukten, da sie quantitative Informationen auf mehreren Skalen liefern. Mit Hilfe von Licht-, Neutronen- und Röntgenstreuung beschreiben Schaefer und Hurd die Bildung der fraktalen Struktur von pyrogener Kieselsäure im Flammenprozess mit unterschiedlichen Aggregationsmechanismen. Abhängig von den Prozessbedingungen umfassen diese Mechanismen verschiedene strukturbestimmende Schritte wie kinetische Keimbildung, Polymerisation, Sintern und diffusionsbegrenzte Aggregation.

Eine der wenigen SAXS-Studien zu Partikeln, die durch SFS erzeugt wurden, ist die Arbeit von Kammler et al. (2004) [37]. Sie untersuchten die Herstellung von Siliziumdioxid-Partikeln in Reaktoren mit vorgemischter Flamme und Diffusionsflamme, wobei sie zusätzlich zwischen gasförmiger und flüssiger Injektion des Präkursors in die Flamme unterschieden. Die erzeugten Partikel wurden mittels TEM, Stickstoffadsorption und USAXS-Messungen analysiert. Die USAXS-Ergebnisse ermöglichen die Unterscheidung zwischen agglomerierten und nicht agglomerierten Partikelsystemen. Darüber hinaus zeigen diese Untersuchungen, dass die Größe der Aggregate oder harten Agglomerate im Falle des gasförmigen Präkursors nur geringfügig von der Durchflussrate abhängt. Beim SFS-Verfahren hingegen führt eine Erhöhung des Durchsatzes zu einem Anstieg der Aggregatgröße. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein flüssiger Präkursor deutlich kleinere und kompaktere Aggregate mit größeren Primärpartikeln erzeugt als ein gasförmiger, was wahrscheinlich auf die höheren Temperaturen und kürzeren Verweilzeiten im SFS-Prozess zurückzuführen ist.

Um einen umfassenderen Einblick in den SFS-Prozess zu erhalten, sind vor allem In situ-Messtechniken von Interesse. Auf diese Weise ist es möglich, die räumliche Entwicklung der Partikelstruktureigenschaften zu verfolgen [8,32,51,87,88]. Gröhn et al. [87], Mohammadi et al. [51], Suleiman et al. [88] und Tischendorf et al. [32] entnahmen lokale Partikelproben aus der Sprayflamme, indem sie Hole-in-Tube-Sonden und/oder Thermophorese-Sonden verwendeten. Diese intrusive Probenahme beeinflusst jedoch das reaktive Strömungsfeld und führt daher zu einer

unbekannten experimentellen Verzerrung [89,90]. Im Gegensatz dazu sind nicht-intrusive optische Ansätze wie WALIS, phasenselektive Laser-Plasmaspektroskopie (PS-LIBS) und SAXS für eine vernachlässigbare experimentelle Beeinträchtigung der Flamme bekannt. Diese Techniken erwiesen sich als geeignet, um verschiedene Synthesewege während der SFS zu ermitteln und Informationen über die Partikelgrößen und ihre elementare Zusammensetzung zu erhalten. Zum Beispiel nutzten Abmann et al. [48,83] WALIS, um Änderungen der Partikelgrößen von Titanoxid und Eisenoxid in SFS in situ zu verfolgen. Auf diese Weise ist es möglich, zwischen Tröpfchen, Aggregaten aus der Gasphasensynthese und Partikeln aus der Tropfen-zu-Partikel-Synthese zu unterscheiden. Wie Stodt et al. [91] zeigt, ermöglicht PS-LIBS die Quantifizierung der Gasphasenspezies und der chemischen Zusammensetzung der Partikel. Jossen [58] konnte die Primärpartikelgrößen von Zirconiumoxid im SFS-Prozess mit In situ-SAXS-Experimenten ermitteln.

## 3.2 Laborkamera Xeuss

Der Aufbau zur Messung mit Röntgenkleinwinkelstreuung ist immer ähnlich: Von einer Röntgenquelle aus wird der Röntgenstrahl mithilfe von Blenden kollimiert und zugeschnitten: je nach Quelle entweder zu einem Punkt oder Strich, wobei Punkt-Fokus mittlerweile verbreiteter ist. Der Strahl trifft dann auf die Partikelprobe. Ein 2D-Detektor erfasst die durch die Partikel entstehende Streuung.

Die im Folgenden vorgestellten SAXS-Daten wurden mit der Laborkamera Xeuss 2.0 Q-Xoom (Xenocs SA, Grenoble, Frankreich) am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) in Karlsruhe gewonnen (siehe Abb. 3.1). Die Kamera ist mit der Röntgenmikrofokusquelle Genix3D Cu ULC (Ultra Low Divergence) basierend auf  $K_{\alpha}$  von Kupfer mit einer Energie von 8,04 keV, einer Wellenlänge von 1,5406 Å und dem Detektor Pilatus3 R 300K (Dectris Ltd., Baden, Schweiz) ausgestattet. Die Nanopartikel, die in der Spray-Flammen-Synthese entstehen, lagern sich auf dem Filter der Hole-in-Tube-Sonde ab. Zur Messung mittels Röntgenkleinwinkelstreuung wurde das abgeschiedene Pulver auf eine Polyimidfolie übertragen und im Probenhalter im Strahl platziert. Der Probe-Detektor-Abstand ist justierbar und variierte zwischen 500 mm und 2500 mm bei einer Belichtungszeit von 10 min pro Messung. Die Installation eines Bonse-Hart-Moduls [85,86] liefert weitere Informationen bei Streuvektoren unterhalb

von  $10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ , bekannt als USAXS mit einer Messzeit von 4 h. Die gesammelten Streudaten liegen zunächst als 2D-Bild vor und werden durch azimutale Integration mit dem Primärstrahl als Mittelpunkt in eine 1D-Streukurve umgewandelt. Nach Hintergrundkorrektur wurden für jede Pulverprobe die Streudaten von USAXS- und SAXS-Messungen bei verschiedenen Proben-Detektor-Abständen zusammengeführt und unter Verwendung von standardisiertem Glaskohlenstoff (Glassy Carbon) in absolute Einheiten umgerechnet. Für diese Operationen stehen die Programme Foxtrot 3.4.9 (Synchrotron Soleil, Saint-Aubin, Frankreich) und Xsact 2.0 (Xenocs SA, Grenoble, Frankreich) zur Verfügung.

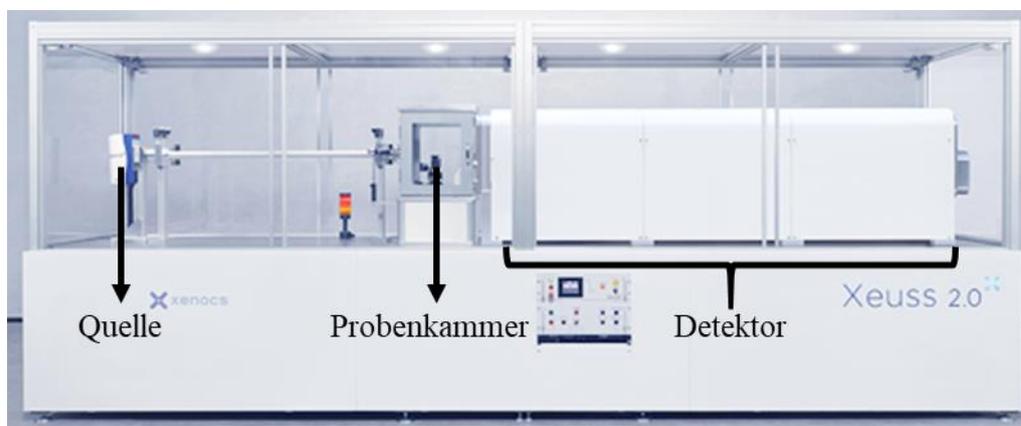


Abb. 3.1: Laborkamera XeuSS 2.0 Q-Xoom mit Quelle, Probenkammer und Detektorbereich [92].

## 3.3 Theoretische Grundlagen

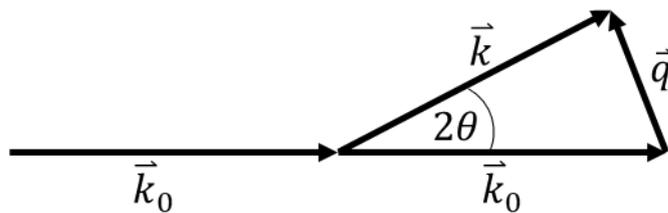
### 3.3.1 Röntgenstreuung an Partikeln

Wenn Röntgenstrahlung mit Materie interagiert, entsteht zusätzlich zur Transmission Streuung und Absorption. Bei Röntgenstreuung treffen Photonen auf festgebundene Elektronen. Die Elektronen beginnen mit der gleichen Frequenz wie die eingehende Strahlung zu oszillieren und emittieren Sekundärwellen in alle Raumrichtung. Je nachdem, wie weit zwei Streuzentren entfernt sind, interferieren diese in einem unterschiedlichen Winkel: bei Atomabständen in einem großen Winkel (WAXS), bei Partikelabständen in einem kleinen Winkel (SAXS). Es handelt es sich um elastische Streuprozesse aufgrund von Thomson-Streuung. Photonen kollidieren mit stark gebundenen Elektronen ohne dabei Energie zu übertragen. Da die emittierten Wellen der benachbarten Atome synchron zueinander schwingen, erzeugen sie kohärente Streuung, die Informationen über

die Teilchenstruktur enthalten [93]. Diese Streuung wird als Intensität mittels eines Detektors in einem bestimmten Abstand zur Probe erfasst.

Zum Vergleich verschiedener Messgeräte mit verschiedenen Röntgenquellen und damit auch Wellenlängen  $\lambda$  wird der Streuvektor  $\vec{q}$  verwendet. Wie in Abb. 3.2 dargestellt, ergibt  $q$  sich aus der Differenz zwischen den Wellenvektoren der Sekundärwelle  $\vec{k}$  und der Primärwelle  $\vec{k}_0$ :

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (3.1)$$



**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung eines elastischen Streuprozesses.

Bei elastischer Streuung bleibt der Betrag der Wellenzahl und somit die Wellenlänge konstant und somit gilt [94]:

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.2)$$

Mithilfe einer trigonometrischen Betrachtung des Streuwinkel  $\theta$ , ergibt sich daraus für den Betrag des Streuvektors  $q$ :

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (3.3)$$

Betrachtet man nun die Streuung eines monodispersen Partikelsystems mit der Anzahldichte  $\Phi$  und einem Partikelvolumen  $V_p$ , lässt sich die Intensität  $I(q)$  wie folgt beschreiben [95]:

$$I(q) = \Phi \cdot \Delta\rho_e^2 \cdot V_p^2 \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (3.4)$$

Die Exzess-Elektronendichtedifferenz  $\Delta\rho_e$  gibt den Unterschied zwischen der mittleren Elektronendichte im Partikel (im Material) und der mittleren Elektronendichte außerhalb des Partikels (umgebende Phase) an. Der Formfaktor  $P(q)$  charakterisiert die Partikelform und der Strukturfaktor

tor  $S(q)$  die interpartikulären Wechselwirkungen innerhalb eines Partikelkollektivs. Diese Wechselwirkungen beziehen sich auf die Sekundärwellen, welche von Elektronen aus verschiedenen Partikeln emittiert werden und miteinander interferieren. Sind die Partikel zufällig verteilt ohne Kontakt zueinander (nicht aggregiert), ist der Strukturfaktor näherungsweise eins [96].

Die Streudaten werden in der Regel in einem doppelt logarithmischen Diagramm mit der Intensität  $I$  in  $\text{cm}^{-1}$  auf der y-Achse und dem Streuvektor  $q$  in  $\text{nm}^{-1}$  auf der x-Achse dargestellt.

Zusätzlich ist die Kratky-Darstellung mit  $I q^2$  über  $q$  beliebt, da sie jedes lokale Streumaximum mit einer Strukturebene verbindet. Die Fläche unter der Kurve, die sogenannte Porod-Invariante  $Q$ , gibt Auskunft über die Masse der gestreuten Teilchen [97]:

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq \quad (3.5)$$

### 3.3.2 Absolute Intensität

Die absolute Intensität spiegelt den unterschiedlichen Streuquerschnitt der Materialien wider. Deshalb ermöglicht eine Skalierung der Streudaten auf diese Intensität die Bewertung des Streuvermögens der Probe in materialspezifischen absoluten Werten, um so zum Beispiel den Volumenanteils der Streuer oder ihre spezifische Oberfläche zu bestimmen. Diese Skalierung gibt dem Streuprofil die Einheit der Streuwahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, pro Probenvolumen, pro einfallenden Fluss und pro Raumwinkel. Umgerechnet ergibt sich dafür dann die Einheit  $\text{cm}^{-1} \text{sr}^{-1}$  [98–100].

Diese Skalierung kann auf zwei Arten erreicht werden: entweder durch direkte Kalibrierung mit Proben, deren Streuvermögen berechnet werden kann, oder durch die Verwendung von Sekundärstandards. Die einfachste Methode ist die Verwendung eines Sekundärstandards wie eine kalibrierte Glaskohlenstoffprobe (Glassy Carbon), da sie keine detaillierten Kenntnisse über das Detektorverhalten und die Strahlenprofile erfordert. Das National Institute of Standards and Technology (NIST) bestimmt die Streuung dieser Proben in absoluten Intensitätseinheiten und liefert sowohl die kalibrierte Datendatei als auch die Probe [100]. Durch Vergleich der Intensität in der

kalibrierten Datendatei mit der lokal erfassten Intensität kann ein Kalibrierungsfaktor  $C$  bestimmt werden, wobei der tiefgestellte Index  $st$  den Kalibrierstandard bezeichnet [98]:

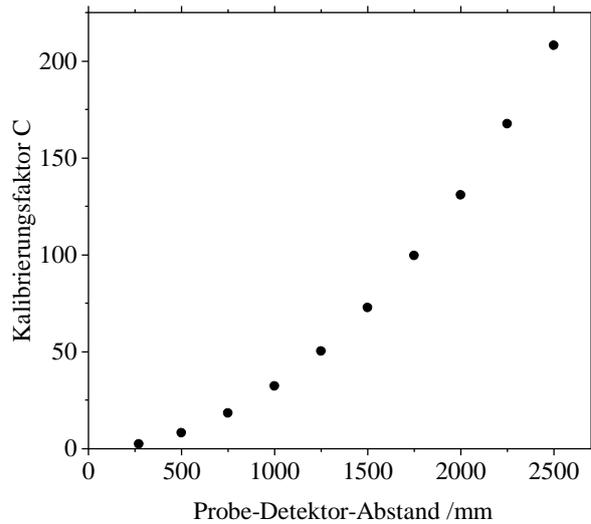
$$C = \frac{\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial \Omega}\right)_{st}}{I_{st,cor}} \quad (3.6)$$

$I_{st,cor}$  ist die gemessene und korrigierte Intensität und  $(\partial \Sigma / \partial \Omega)_{st}$  das bekannte Streumuster (kalibrierte Datendatei) der Kalibrierprobe. Um den Kalibrierungsfaktor  $C$  zu bestimmen, muss der Kalibrierstandard in jedem SAXS-Aufbau mit allen genutzten Probe-Detektor-Abständen gemessen werden. Um die Absorption durch Glassy Carbon zu korrigieren, muss der Transmissionsfaktor  $T$  ermittelt werden [98]:

$$T = \frac{I_{0\ GC}}{I_{0\ leer}} \quad (3.7)$$

Dieser setzt die Primärstrahlintensität ohne eingesetzte Probe  $I_0$  und der Kalibrierprobe Glassy Carbon (GC) zueinander ins Verhältnis. Nach der Normierung der Transmission und der Messzeit erfolgt der Abzug des Hintergrundes ohne eingesetzte Probe und die Normierung der Daten hinsichtlich der Probendicke von GC. In einem doppellogarithmischen Diagramm mit der Intensität über dem Streuvektor  $q$  bilden die Streudaten von GC in einem weiten  $q$ -Bereich eine Gerade fast parallel zur Abszisse. Der Ordinatenabschnitt dieser Gerade führt zur Bestimmung des Kalibrierungsfaktors  $C$  nach Formel 3.6 für jeden Probe-Detektor-Abstand von jedem SAXS-Gerät. Abb. 3.3 zeigt diesen Zusammenhang für die in dieser Arbeit genutzte Labor-Kamera Xeuss 2.0 Q-Xoom. Um nun Streudaten einer anderen Messung auf absolute Intensität zu skalieren, ist das Vorgehen sehr ähnlich:

1. Normierung der Messzeit und Transmission
2. Hintergrundabzug des Trägermediums
3. Normierung der Probendicke und Skalierung auf absolute Intensität mittels Kalibrierungsfaktor  $C$  für den verwendeten Probe-Detektor-Abstand



**Abb. 3.3:** Kalibrierungsfaktor C für verschiedene Probe-Detektor-Abstand der Xeuss 2.0 Q-Xoom zur Bestimmung der absoluten Intensität.

### 3.3.3 Charakteristische Größe nanoskaliger Objekte

Die Größe und Gestalt von Partikeln ist durch den Formfaktor  $P(q)$  aus Formel 3.4 beschrieben, der sich allgemein aus einem Integral über das Volumen eines Partikels  $V_p$  mit den Distanzen  $r$ , welche innerhalb des Partikelvolumens zwischen den Streuzentren auftreten, zusammensetzt [94]:

$$P(q) = \left| \frac{1}{V_p} \int_{V_p} e^{iqr} dV_p \right|^2 \quad (3.8)$$

Aus dieser Formel lässt sich der Formfaktor für Kugeln mit  $R$  für den Kugelradius analytisch berechnen. Für den Fall der Vorwärtsstreuung und Umwandlung in Kugelkoordinaten ergibt sich der folgende Zusammenhang [94]:

$$P(q)_{Kugel} = \left| \frac{1}{V_p} \int_0^R 4\pi \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \right|^2 = \left| 3 \left( \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{q^3 R^3} \right) \right|^2 \quad (3.9)$$

Um einen Ausdruck für den Formfaktor einer Kugel im Limes großer Wellenlängen ( $qR \rightarrow 0$ ) zu erhalten, erfolgt eine Taylorentwicklung der trigonometrischen Funktionen um  $qR \approx 0$  in Formel 3.9. Eine weitere Taylorentwicklung und Vereinfachung der Exponentialfunktion liefert die

sogenannte Guinier-Näherung für die Streuintensität  $I(q)$  aus Formel 3.4 für ein monodisperses Partikelsystem aus glatten Kugeln mit einem Strukturfaktor  $S(q)$  von eins [94,101]:

$$I(q) \approx \Delta\rho_e^2 \cdot V_p^2 \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R^2}{5}\right) \quad (3.10)$$

Mithilfe der Guinier-Näherung können nicht nur Kugeln beschrieben werden. Durch die Verwendung des Gyrationradius  $R_g$  kann Formel 3.10 für Partikel beliebiger Form verallgemeinert werden. Der Gyrationradius eines Teilchens ist definiert als der mittlere quadratische Abstand vom Schwerpunkt des Teilchens, wobei die Exzesselektronendichte  $\rho_e$  räumlich abhängig ist [102]:

$$R_g^2 = \frac{\int_{V_p} \rho_e(r) r^2 dV_p}{\int_{V_p} \rho_e(r) dV_p} \quad (3.11)$$

Für kugelförmige Partikel kann aus 3.11 ein direkter Zusammenhang zwischen dem Gyrationradius  $R_g$  und dem Kugelradius  $R$  bzw. dem geometrische Durchmesser  $d_{geo}$  hergestellt werden [94,103]:

$$d_{geo} = 2R = 2\sqrt{\frac{5}{3}}R_g \quad (3.12)$$

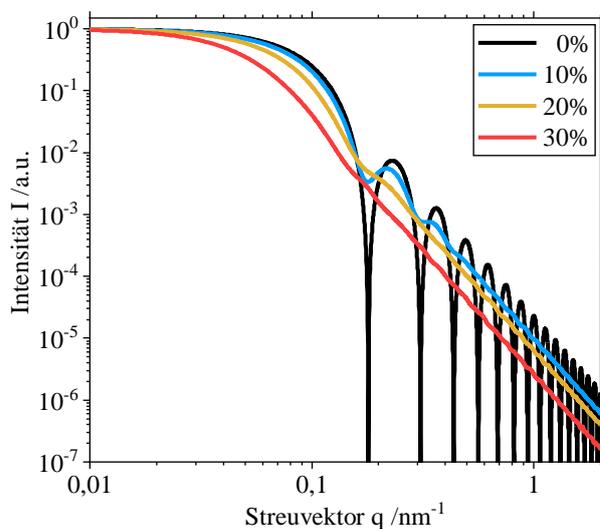
Die Kombination aus Formel 3.10 und 3.12 liefert die allgemeine Form der Guinier-Näherung. Für den lokalen Guinier-Fit fasst der Vorfaktor  $G$  alle Faktoren vor der Exponentialfunktion in 3.10 zusammen. Der Guinier-Fit gibt somit die gemittelte charakteristische Größe von Partikeln für kleine Streuvektoren ( $q R_g < 1$ ) an [81,94,101]:

$$I(q) \sim G \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (3.13)$$

Der Fit ermöglicht also auch die Auswertung eines polydispersen Partikelsystems. Für die Streuintensität  $I(q)$  kann eine Verteilungsfunktion des Partikelradius  $f(r)$  die Polydispersität von Kugeln ausdrücken unter der Annahme, dass die interpartikulären Wechselwirkungen vernachlässigbar sind ( $S(q) = 1$ ) [104]:

$$I(q) = \Phi \Delta\rho_e^2 \int f(r) V_p(r)^2 P(q,r) dr \quad (3.14)$$

Abb. 3.4 zeigt den Effekt der Polydispersität durch eine logarithmische Verteilung von Kugeln mit einem mittleren Radius von  $r = 25$  nm. Die relative Standardabweichung  $\sigma$  ist in Prozent angegeben. Für monodisperse Kugeln besitzen die Streudaten die typische wiederholende Struktur. Mit zunehmender Verteilungsbreite nehmen die Oszillationen ab, bis sich eine Gerade bildet. Nur im Guinier-Bereich bleibt die erste Oszillation auch bei  $\sigma = 30\%$  sichtbar. Dort ist der negative Anstieg betragsmäßig größer als bei größeren Streuvektoren.



**Abb. 3.4:** Berechnete Streudaten von Kugeln ( $r = 25$  nm) log.-normal verteilt ( $\sigma$  in %).

### 3.3.4 Fraktale Eigenschaften

Analog zur Guinier-Näherung beschreibt die Porod-Näherung den Formfaktor im Limes kleiner Wellenlängen ( $qR \gg 1$ ). Daraus ergibt sich für den Verlauf der Streuintensität  $I(q)$  bei großen Streuvektoren ein Potenz-Fit mit Vorfaktor  $B$  und Exponent  $p$  [81,101,105]:

$$I(q) = B q^{-p} \quad (3.15)$$

Diese Aussage gilt nicht nur für Kugeln, sondern für beliebige Partikelformen und beinhaltet Informationen über die fraktalen Eigenschaften des Partikelsystems. Im doppellogarithmischen Diagramm stellt sich die Potenz-Funktion als Gerade dar. Betrachtet man die fraktalen

Eigenschaften eines Einzelpartikels, so nimmt der Exponent  $p$  im Allgemeinen einen Wert zwischen drei und vier an. Für glatte Partikel beliebiger Form strebt Formel 3.15 gegen  $I(q) = B q^{-4}$  und wird als Porod-Fit bezeichnet [105]. Die Partikel zeigen Porod-Verhalten, was eine scharfe Grenzfläche bedeutet [81]. Ist der Wert des Exponenten  $p$  geringer, sind die Oberflächen rauer. Ein Wert von drei markiert jedoch die physikalische Grenze. Die fraktale Dimension der Oberfläche  $D_s$  ergibt sich hierbei aus dem Zusammenhang  $D_s = 6 - p$ .

Der Exponent  $p$  kann auch die fraktale Dimension der Masse  $D_m$  von Aggregaten beschreiben mit  $D_m = p$  und gibt Aufschluss über ihre Form [82]. Je höher dabei der Wert von  $p$ , desto größer ist der fraktale Charakter des Aggregates. Ein Wert von eins deutet auf fadenförmige Aggregate hin, während zwei auf ebene Strukturen und drei auf Strukturen in allen geometrischen Dimensionen hinweisen [36,81].

### 3.3.5 Aggregatstrukturen

Interpartikuläre Wechselwirkungen innerhalb eines Partikelkollektivs wie Primärpartikel in Aggregatstrukturen erzeugen zusätzliche Interferenzmuster [93]. Der Strukturfaktor  $S(q)$  beschreibt die räumliche Verteilung der einzelnen Streuer durch die Fourier-Transformation der Paar-Korrelationsfunktion  $g(r)$ . Sie stellt die Wahrscheinlichkeit dar, ein Teilchen in einem Abstand  $r$  von einem Teilchen im Ursprung zu finden [94]. Explizit lautet  $S(q)$  für isotrope Systeme wie folgt [106,107]:

$$S(q) = 1 + 4\pi\Phi \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (3.16)$$

Bei der Interpretation des Strukturfaktors wird der Position des ersten Strukturmaximums häufig fälschlicherweise eine physikalische Bedeutung zugeschrieben, obwohl  $S(q)$  eine reine mathematische Beschreibung durch die Fourier-Transformation einer Paar-Korrelationsfunktion ist. Die Position gibt allenfalls die Größenordnung eines charakteristischen Abstands in der Probe an, die nicht mit einem Bragg-Preak zu vergleichen ist. Da der gemessene  $q$ -Bereich in einem typischen SAXS-Experiment die Auswertung des Fourier-Integrals nicht zulässt, muss die Bestimmung von  $g(r)$  von einem plausiblen Modell ausgehen, das die gemessene Streufunktion rekonstruieren kann. Für ein fraktales Objekt ergibt sich aus der Bedeutung von  $g(r)$  die Gesamtzahl der Teilchen

$N$  innerhalb einer Kugel mit dem Radius  $r$ , in deren Mittelpunkt ein zentrales Teilchen steht, wie folgt [107]:

$$N(r) = 4\pi\Phi \int_0^r g(r) r^2 dr \quad \text{oder} \quad dN(r) = 4\pi\Phi g(r) r^2 dr \quad (3.17)$$

Andererseits lassen sich fraktale Objekte durch eine räumliche Verteilung der einzelnen Streuer, in diesem Fall die Primärpartikel, charakterisieren, wobei  $D_m$  die fraktale Dimension der Masse der Aggregate,  $r_0$  die Größe der Primärpartikel und  $k_f$  einen Vorfaktor für die fraktale Dimension beschreiben [108]:

$$N(r) = k_f \left(\frac{r}{r_0}\right)^{D_m} \quad (3.18)$$

Die Ableitung von 3.18 ergibt:

$$dN(r) = \frac{D_m}{r_0^{D_m}} r^{D_m-1} dr \quad (3.19)$$

Nun lassen sich die Formeln 3.17 und 3.19 gleichsetzen:

$$4\pi\Phi g(r) = \frac{D_m}{r_0^{D_m}} r^{D_m-3} \quad (3.20)$$

Da die fraktale Dimension der Masse kleiner als drei ist, geht in Formel 3.20  $g(r)$  gegen Null, wenn der Radius  $r$  groß wird. Dieses Verhalten ist nicht physikalisch sinnvoll, da die Probe in einem weiten Abstand vom Zentrum eine makroskopische Dichte aufweist. Dies lässt sich durch die Einführung einer Cut-Off-Funktion  $h(r, \xi)$  verhindern, wobei  $\xi$  ein Grenzabstand ist, um das Verhalten der Paarkorrelationsfunktion bei großen Abständen zu beschreiben [109]. Nach der allgemeinen Theorie der Flüssigkeiten erfolgt der Abzug der einheitlichen Dichte durch  $g(r)-1$  um eine Divergenz bei der Auswertung des Strukturfaktors  $S(q)$  zu vermeiden [110,111]. Somit folgt:

$$4\pi\Phi [g(r) - 1] = \frac{D_m}{r_0^{D_m}} r^{D_m-3} h(r, \xi) \quad (3.21)$$

Die Fourier-Transformation von 3.21 ergibt mit 3.16:

$$S(q) = 1 + \frac{D_m}{r_0^{D_m}} \int_0^\infty r^{D_m-1} h(r, \xi) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (3.22)$$

Eine analytische Lösung des Integrals in 3.22 ist bei den zwei folgenden Cut-Off-Funktionen  $h(r, \xi)$  möglich:

$$h_{Exp}(r, \xi) = \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad (3.23)$$

$$h_{Gau\beta}(r, \xi) = \exp\left(-\left(\frac{r}{\xi}\right)^2\right) \quad (3.24)$$

Somit erfolgt für die exponentielle Cut-Off-Funktion aus 3.23 folgende Lösung für 3.22 mit der Gamma-Funktion  $\Gamma(D_m - 1)$  und dem Zusammenhang zwischen dem Grenzabstand  $\xi$  und dem Gyrationradius der Aggregate  $R_{g,Agg}$  als  $\xi^2 = \frac{2 R_{g,Agg}^2}{D_m (D_m + 1)}$  (nach Teixeira) [107]:

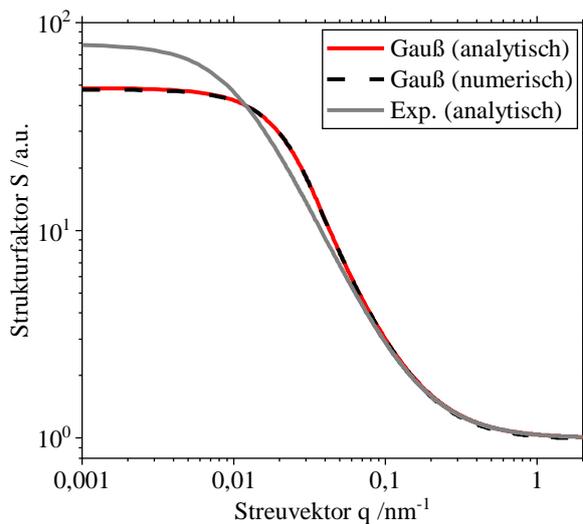
$$S_{Exp}(q, \xi, D_m, r_0) = 1 + \frac{D_m \Gamma(D_m - 1) \sin((D_m - 1) \tan^{-1}(q\xi))}{(q r_0)^{D_m} \left(1 + \frac{1}{q^2 \xi^2}\right)^{\frac{D_m-1}{2}}} \quad (3.25)$$

Die Gaußsche Cut-Off-Funktion aus 3.24 führt nach Berechnung durch Mathematica 12.3 (Wolfram Research Inc.) zu folgender Lösung von 3.22 mit der Gamma-Funktion  $\Gamma\left(\frac{D_m}{2}\right)$ , der Kummer-Funktion  ${}_1F_1\left(\frac{D_m}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{q^2 \xi^2}{4}\right)$  und dem Zusammenhang  $\xi^2 = \frac{4}{D_m} R_{g,Agg}^2$ :

$$S_{Gau\beta}(q, \xi, D_m, r_0) = 1 + \Gamma\left(\frac{D_m}{2}\right) \frac{D_m}{2} \left(\frac{\xi}{r_0}\right)^{D_m} {}_1F_1\left(\frac{D_m}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{q^2 \xi^2}{4}\right) \quad (3.26)$$

Die Softwareanwendung SASFit von Joachim Kohlbrecher und Ingo Bressler beinhaltet in ihrer Anleitung sowohl die Herleitung des Strukturfaktors (3.22) als auch die beiden analytischen Lösungen des Integrals (3.25 und 3.26) [112]. Abb. 3.5 zeigt Strukturfaktoren basierend auf den beiden Cut-Off-Funktionen, exponentiell und Gauß. Zur Überprüfung der analytischen Lösung für den Gaußschen Strukturfaktor ist auch die numerisch berechnete Lösung dargestellt. Die Abweichung zwischen numerischer und analytischer Lösung liegt unter 2%, was auf Rundungsfehler zurückzuführen ist. Aus dem Diagramm geht hervor, dass der negative Anstieg der exponentiellen Kurve für kleine Streuvektoren betragsmäßig kleiner ist als beim Gaußschen. Beide nähern sich

bei großen Streuvektoren dem Wert eins an, was eine Auswirkung des Strukturfaktors auf die Primärpartikel verhindert. Bei beiden Streuvektoren ist der Grenzabstand  $\xi$  über den Gyrationradius der Aggregate  $R_{g,Agg}$  unterschiedlich definiert. Das führt bei kleinen Streuvektoren zu einem anderen Verhalten von  $S$ . Die Wahl der Cut-Off-Funktion hängt somit mit der Art der interpartikulären Wechselwirkung zusammen.



**Abb. 3.5:** Strukturfaktoren basierend auf der exponentiellen und Gaußschen Cut-Off-Funktion; analytisch und numerisch berechnet.

## 3.4 Auswertung von fraktalen Aggregaten

### 3.4.1 Hierarchie in Aggregatstrukturen

Fraktale Objekte lassen sich als hierarchische Strukturen mit mehreren Ebenen beschreiben. Die unterste Ebene entspricht den kleinsten Teilchen des Systems. Hier sind es die Primärpartikel, aber es kann sich auch um Monomere oder Kristalle handeln. Es ist auch möglich diese Ebene weiter zu unterteilen, falls die Größenverteilung dieser Teilchen beispielsweise bimodal ausfällt. Darüber steht die Ebene der Aggregate, die sich aus der Ebene der Primärpartikeln zusammensetzt. Möglich wäre auch noch eine Agglomeratebene bestehend aus lose-gebundenen Aggregaten, falls diese im Auflösungsbereich der SAXS-Messung liegen. Jede dieser Ebenen oder Strukturlevel zeichnet sich durch einen Guinier- (siehe 3.3.3) und Potenz-Bereich (siehe 3.3.4) aus.

Das Unified Fit Model (Irena Package 2.68 [113], IgorPro, WaveMetrics Inc.) nach Beaucage [114,115] nutzt genau diesen Ansatz zur Auswertung der Streudaten von fraktalen Strukturen. Jeder Ebene  $i$  wird ein Guinier-Fit mit Vorfaktor  $G_i$  und ein Potenz-Fit mit Vorfaktor  $B_i$  zugeordnet, wobei Ebene  $i=1$  hier dem obersten Level und damit der größten Struktur entspricht. Dabei liefert der Guinier-Fit die gemittelte charakteristische Größe der Partikel anhand des Gyrationradius  $R_{g_i}$  bzw.  $R_{g_{i+1}}$  und der Potenz-Fit Informationen über die Morphologie der zugrunde liegenden Struktur über den Exponenten  $p_i$ . Somit lautet die Formel für den Unified Fit mit  $\text{erf}(\ )$  als Fehlerfunktion [30,114,115]:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n \left[ G_i \exp\left(-\frac{q^2 R_{g_i}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(-\frac{q^2 R_{g_{i+1}}^2}{3}\right) \left( \frac{q}{\left[\text{erf}\left(\frac{q R_{g_i}}{\sqrt{6}}\right)\right]^3} \right)^{-p_i} \right] \quad (3.27)$$

Um den Gyrationradius mit den Ergebnissen anderer Messverfahren zu vergleichen, lässt sich ein mittlerer Durchmesser  $d_{R_g}$  für kugelförmige Primärpartikel anhand von  $R_g$  und dem Polydispersitätsindex (PDI) berechnen [30,103]:

$$d_{R_g} = 2 \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \exp\left(-13 \frac{\ln(PDI)}{24}\right) \quad (3.28)$$

Der PDI wiederum basiert auf den Vorfaktoren  $G$  und  $B$  beider Fits für die Primärpartikel [30,103]:

$$PDI = \frac{B R_g^4}{1.62 G} \quad (3.29)$$

Alternativ kann die Polydispersität auch durch die geometrische Standardabweichung  $\sigma_{geo}$  oder die Standardabweichung  $\sigma$  beschrieben werden [30,103]:

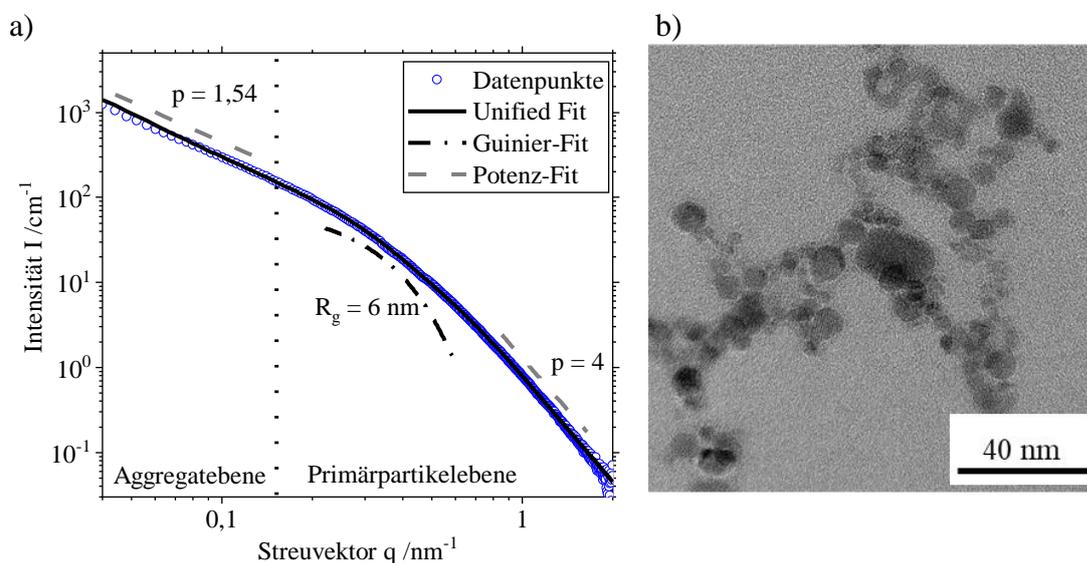
$$\sigma_{geo} = \exp(\sigma) = \exp\left(\sqrt{\frac{\ln(PDI)}{12}}\right) \quad (3.30)$$

Eine andere Möglichkeit zur Berechnung des mittleren Durchmessers von Primärpartikeln ist die Verwendung der spezifischen Oberfläche (SSA) und der Dichte  $\rho$  des Materials mit dem Vorfaktor  $B$  des Potenz-Fits und  $Q$  als Porod-Invariante aus Formel 3.5 definiert als [30]:

$$d_{SSA} = \frac{6Q}{\pi B} = \frac{6}{\rho SSA} \quad (3.31)$$

Für die Grenzen von  $Q$  sollte nur die Strukturebene der Primärpartikel verwendet werden. Beide Methoden zur Berechnung des Partikeldurchmessers in 3.28 und 3.31 eignen sich nur für die unterste Strukturebene der Primärpartikel, da sie Porod-Verhalten mit  $p = 4$  für die Oberfläche annehmen. Für übergeordnete Strukturen muss man auf Formel 3.12 zurückgreifen um einen mittleren geometrischen Durchmesser  $d_{geo}$  anzugeben.

Abb. 3.6a zeigt beispielhaft die Auswertung einer SAXS-Kurve von Zr-S1 (Präkursor-Konzentration  $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ). Wie auf dem TEM-Bild in Abbildung Abb. 3.6b zu erkennen ist, weisen die durch SFS hergestellten Partikel in der Regel zwei Strukturebenen auf, wobei die Primärpartikel die untere Ebene bilden und die daraus resultierenden Aggregate die übergeordnete Ebene.



**Abb. 3.6:** Zr-S1 ( $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ): a) SAXS-Daten und lokale Fits. b) TEM-Bild.

Abb. 3.6a zeigt die Streukurve (blaue Punkte) für Zirconiumoxid, mit seinen beiden Strukturleveln. Die durchgezogene schwarze Linie zeigt den Unified Fit [114,115] mit dem entsprechenden lokalen Guinier-Fit (Strich-Punkt-Linie) für die Primärpartikel und zwei lokalen Potenz-Fits für

beide Ebenen (gestrichelte Linie) Die lokalen Fits sind zur besseren Lesbarkeit ober- und unterhalb des Unified Fits platziert. Die Fehler der Streuung sind nicht eingezeichnet, da sie in der Größe der Datenpunkte liegen. Der Guinier-Fit der Primärpartikel markiert die Änderung der Steigung bei etwa  $q = 0,15 \text{ nm}^{-1}$  und führt zu  $R_g = 6 \text{ nm}$  für die Primärpartikel. Die allmähliche Änderung der Steigung deutet auf eine hohe Polydispersität der Primärpartikel hin. Aus Formel 3.28 und 3.30 berechnet sich  $d_{Rg} = 7 \text{ nm}$  mit  $\sigma = 35\%$ . Die Aggregatgröße übersteigt hier die Auflösungsgrenze von SAXS. Mit einem USAXS-Modul besteht die Möglichkeit den Gyrationradius zu bestimmen.

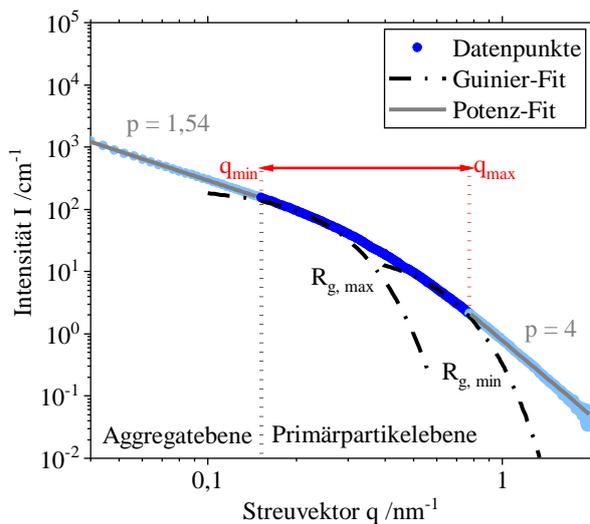
Die Auswertung des lokalen Potenz-Fits für die Primärpartikel ergibt  $p = 4$ , was Porod-Verhalten und damit eine glatte Partikeloberfläche bedeutet [81]. Für die Ebene der Aggregate zeigt sich  $p = 1,54$  was etwas niedriger ist als typischerweise für Produkte aus der Flamme. Nach der Theorie der diffusionsbegrenzten Clusteraggregation haften Cluster an anderen Clustern, wenn sie durch zufällige Bewegung auf diese treffen und sich Feststoffbrücken zwischen den Primärpartikeln ausbilden. Dies bedeutet, dass die Diffusionsbewegung der Cluster der begrenzende Schritt in diesem Prozess ist und zu fraktalen Dimensionen von 1,7-1,8 führen [38,116]. Ein elektrisches Feld in der Flamme führt möglicherweise zu einer Ausrichtung der Aggregate und damit zu einer Verringerung der Dimensionalität [117,118].

### 3.4.2 Primärpartikelverteilungen

Um weitere Informationen über die Partikelgröße zu erhalten, kann das Modell Size Distribution (IgorPro, WaveMetrics Inc.) auf die Streudaten angewendet werden [119]. Das Modell unterteilt den zu analysierenden Abschnitt der Streukurve in eine feste Anzahl von Intervallen für die Größenverteilung und vergleicht die berechneten Streukurven für angenommene Größenverteilungen mit den gemessenen Streudaten. Die mathematische Lösung für dieses Problem basiert auf der Methode der maximalen Entropie [120,121].

Diese Modellierung ist für einzelne Partikel und nicht für Aggregate konzipiert. Da es keine adäquaten Tools für fraktale Partikelsysteme gibt, ist das Modell Size Distribution ein Ansatz, um die hohe Polydispersität in den Primärpartikeln genauer zu beschreiben. Daher muss der Fit-Bereich der SAXS-Daten vor der Anwendung des Modells berücksichtigt werden. Abb. 3.7

zeigt erneut die Streudaten (blaue Punkte) von Zr-S1 ( $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ) mit seinen zwei Strukturleveln und den lokalen Potenz-Fits (graue Linien). Anstelle des mittleren Guinier-Fits für Primärpartikel in Abb. 3.6a wurden Guinier-Fits für den minimalen und maximalen Gyrationradius  $R_{g,\min}$  und  $R_{g,\max}$  verwendet, um den Bereich der Streuvektoren für das Modell Size Distribution zu definieren (roter Pfeil).



**Abb. 3.7:** SAXS-Daten und lokale Fits zur Definition des Bereichs der Streuvektoren für das Modell Size Distribution von Zr-S1 ( $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ).

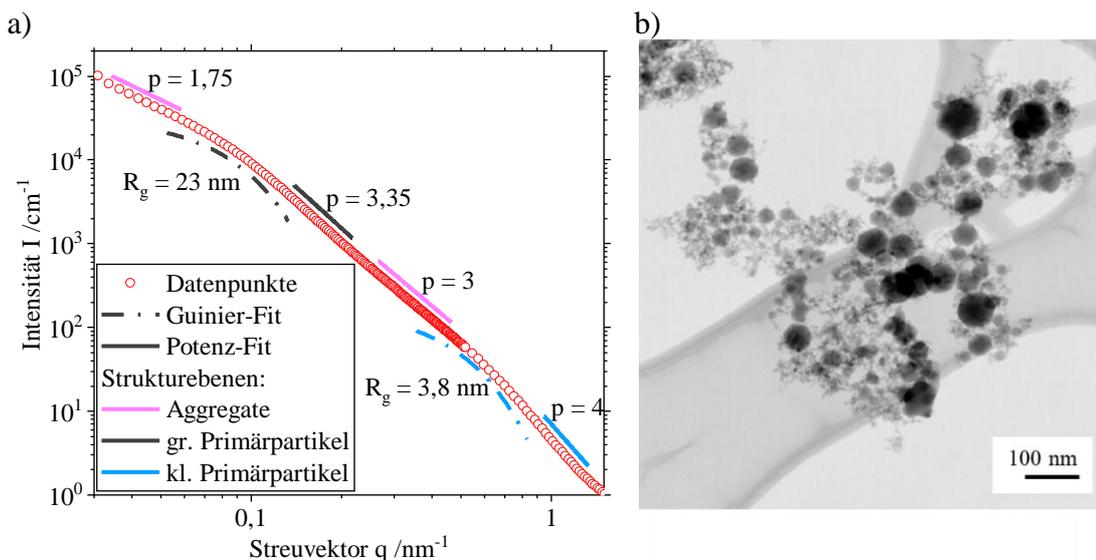
Da das Modell auf einer Einzelpartikelanalyse basiert, bildet der Übergang vom Potenz-Fit der Aggregatebene zum Guinier-Fit der Primärpartikelebene die untere Grenze des Streuvektors für die Größenverteilung  $q_{\min}$ . Im Gegensatz zu den hier gezeigten Streukurven, führen SAXS-Daten von Einzelpartikeln bei kleinen Streuvektoren zu einer Steigung  $p = 0$  genau wie in Abb. 3.4. Für Aggregate, die aus Primärpartikeln gebildet werden, kann die Steigung  $p$  in diesem Bereich Werte zwischen eins und drei annehmen, je nach Form des Aggregats, die als fraktale Dimension der Masse bekannt ist (siehe 3.3.4). Das bedeutet, dass größere Partikel aus der Aggregatebene für die Größenverteilung des Modells berücksichtigt werden.

Das andere Ende des Bereichs  $q_{\max}$  ist als Übergangspunkt des Guinier- und Potenz-Fits der Primärpartikelebene definiert. Wird der Bereich des Potenz-Fits im Modell berücksichtigt, erscheinen zusätzliche kleinere Partikelfractionen in der Größenverteilung. Das ist nicht sinnvoll, da die Grenze des Guinier-Bereichs  $R_{g,\min}$  eindeutig erreicht ist und nur der Porod-Bereich mit  $p = 4$  verbleibt.

### 3.4.3 Aggregatstrukturen mit bimodaler Primärpartikelverteilung

Während der Spray-Flammen-Synthese (SFS) kann es dazu kommen, dass beide Partikelbildungswege, die Gasphasensynthese und die Tropfen-zu-Partikel-Synthese (siehe Abb. 2.4), auftreten und zu einer bimodalen Verteilung der Primärpartikel führen. Wenn die beiden Fraktionen weit genug auseinanderliegen und einen kleinen PDI aufweisen, bilden sich in den SAXS-Daten zwei Guinier-Bereiche für die Primärpartikel aus. Abb. 3.8 zeigt in a) die SAXS-Daten und in b) ein exemplarisches TEM-Bild von IPC-S1 ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). Die lokalen Fits liegen zur besseren Lesbarkeit unter (Guinier-Fit als Strich-Punkt-Linie) und über (Potenz-Fit als durchgezogene Linie) den roten Datenpunkten. Dieses Beispiel zeigt die Farbkodierung, die in dieser Arbeit konstant bleibt: hellblau für kleine Primärpartikel, dunkelgrau für große Primärpartikel und violett für die Aggregate.

Das TEM-Bild zeigt ein Aggregat bestehend aus sehr polydispersen Primärpartikeln, die eine bimodale Verteilung aufweisen. Die SAXS-Daten bilden zwei Guinier-Bereiche aus. Für die kleinen Primärpartikel (hellblau) beträgt der Gyrationradius  $R_g = 3,8 \text{ nm}$  und der Exponent  $p = 4$ . Aus Formel 3.28 und 3.30 berechnet sich  $d_{R_g} = 5,5 \text{ nm}$  mit  $\sigma = 30\%$ . Das ist ein ähnliches Ergebnis wie bei Zr-S1 ( $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ) in Abb. 3.6. Diese Primärpartikel stammen vermutlich aus der Gasphasensynthese.



**Abb. 3.8:** IPC-S1 ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ): a) SAXS-Daten und lokale Fits. b) TEM-Bild.

Für die großen Primärpartikel (dunkelgrau) konnte ein Gyrationradius von  $R_g = 23 \text{ nm}$  und ein Exponent von  $p = 3,35$  ermittelt werden, was sich zu  $d_{g_{eo}} = 60 \text{ nm}$  mit Formel 3.12 umrechnen

lässt. Gerade in den Partikelsystemen, die in dieser Arbeit untersucht werden, ist die Anzahl der großen Partikel im Verhältnis zu den kleinen Partikeln sehr gering und auch sehr polydispers ausgeprägt. Das führt dazu, dass  $d_{\text{geo}}$  zu hoch ausfällt, da Formel 3.12 die Intensitätsgewichtung nicht korrigiert. Da es sich hier um eine höhere Hierarchieebene handelt, kann Formel 3.28 nicht angewendet werden. Der Radius scheint zu klein für eine Tropfen-zu-Partikel-Synthese und deutet auf Mikro-Explosionen der Tropfen hin. Der Wert des Exponenten  $p = 3,35$  deutet auf eine sehr raue Oberfläche der Partikel hin. Dies kann aber durch das TEM-Bild nicht bestätigt werden und ist auch untypisch für SFS. Wahrscheinlicher ist, dass hier das Oberflächenfraktal von der Streuung der Aggregatebene beeinflusst wird und somit der Wert von  $p$  geringer ausfällt.

Auch hier reicht die Auflösung von SAXS nicht, um eine mittlere Größe für die Aggregate zu bestimmen. Der Potenz-Fit (violett), der hier an zwei unterschiedlichen Stellen angelegt wurde, gibt jedoch Aufschluss über die fraktale Dimension der Masse. Zwischen den beiden Guinier-Bereichen erreicht der Exponent  $p = 3$ , während er bei sehr kleinen Streuvektoren  $p = 1,75$  annimmt. Der zweitgenannte Wert spricht für eine diffusionsbegrenzte Clusteraggregation [38,116], was typisch für Flammenprodukte ist. Deshalb überlagert die Streuung der großen Primärpartikel vermutlich den Potenz-Fit für die Aggregate zwischen den beiden Guinier-Bereichen.

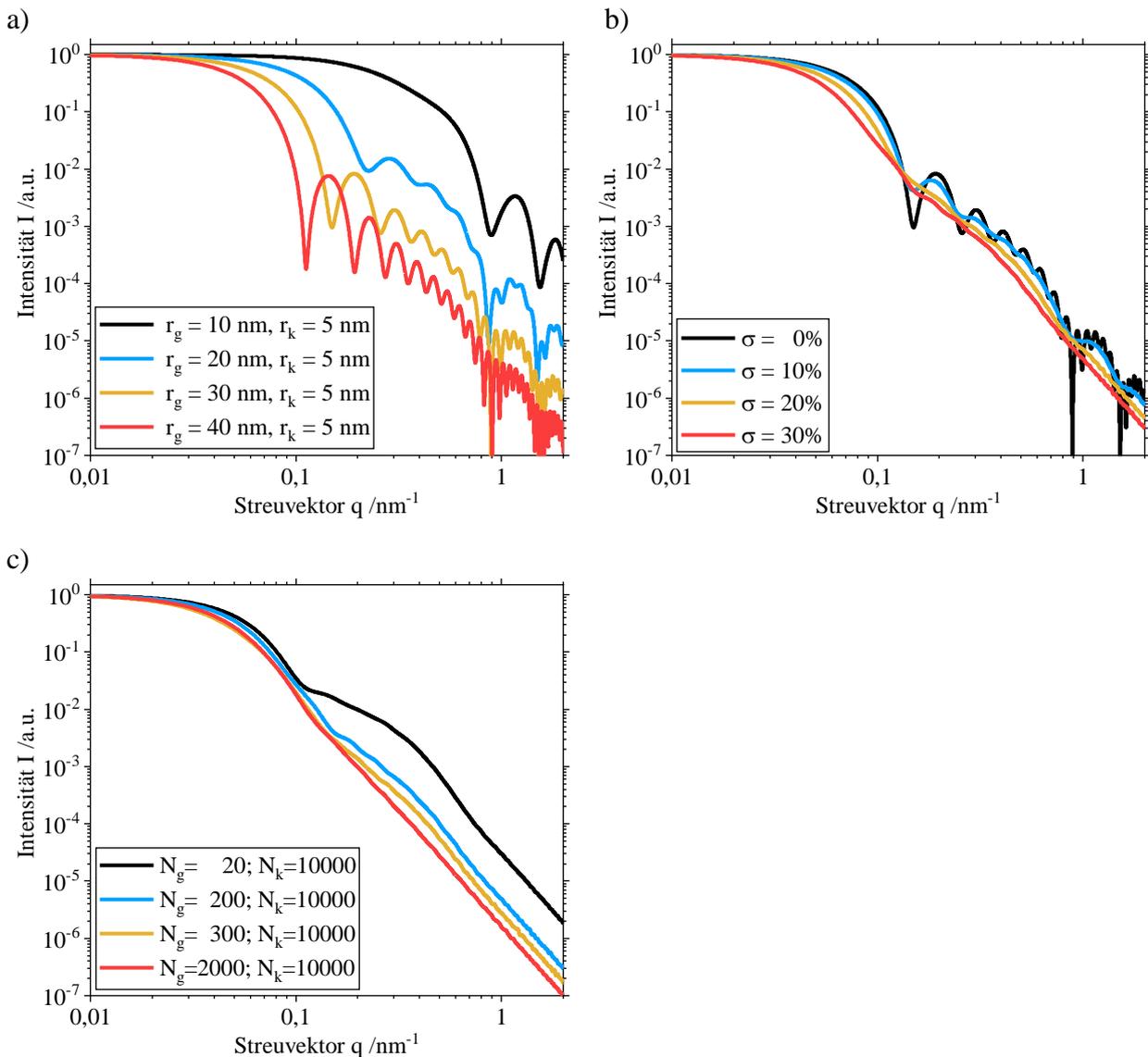
## 3.5 Analytisches Modell zur Berechnung von SAXS-Daten

### 3.5.1 Bimodale Partikelgrößenverteilung

Um nun zu überprüfen, ob die Überlagerung von verschiedenen Streubeiträgen tatsächlich die in Abb. 3.8 gezeigten Effekte hat, soll mithilfe eines analytischen Modells Streudaten einer Aggregatstruktur mit bimodal verteilten Primärpartikeln berechnet werden. Diese Erweiterung eines analytischen Modells ist bisher noch nicht in anderen Studien beschrieben worden.

Abb. 3.4 stellt die modellierten Streudaten von verschieden breit verteilten Einzelpartikeln dar. Das zugehörige Modell berechnet den Streubeitrag eines einzelnen Partikels mittels des Formfaktors für Kugeln (Formel 3.9) und addiert diese Beiträge. Die gezeigten Daten in Abb. 3.4 basieren auf 1000 Partikeln, denen nach einer vorgegebenen Standardabweichung  $\sigma$  eine zufällige

logarithmische Normalverteilung der Größe zugeteilt wurde, um somit Formel 3.14 zu erfüllen. Für eine bimodale Partikelgrößenverteilung muss die Verteilungsfunktion des Partikelradius  $f(r)$  erweitert werden. Dazu erfolgt die Bildung von zwei normal logarithmisch verteilten Fraktionen um zwei unterschiedliche Partikelradien mit vorgegebenem  $\sigma$ . Beide Fraktionen basieren auf einer festen Anzahl an Partikeln. So entsteht bei der Zusammenführung beider Fraktionen eine bimodale Verteilung mit 6 Parametern: mittlerer Radius für kleine  $r_k$  und große Partikel  $r_g$ , Partikelanzahl für kleine  $N_k$  und große Partikel  $N_g$  und Standardabweichung in Prozent für kleine  $\sigma_k$  und große Partikel  $\sigma_g$ . Abb. 3.9 zeigt verschiedene Variationen dieser Parameter, die in Tab. 3.1 gegeben sind. Zum besseren Vergleich der Daten erfolgte eine Normierung der Streuintensität auf den Wert eins.



**Abb. 3.9:** Berechnete Streudaten für eine bimodale Partikelgrößenverteilung: a) Variation der Größe von  $r_g$ . b) Variation der Standardabweichung  $\sigma_k = \sigma_g$ . c) Variation der Anzahl von  $N_g$ .

In Abb. 3.9a ist die Variation des Radius der großen Partikel  $r_g$  dargestellt, wobei alle anderen Parameter konstant bleiben: der Radius der kleinen Partikel beträgt  $r_k = 5$  nm, die Standardabweichung für beide Fraktion null ( $\sigma_k = \sigma_g = 0\%$ ) und das Verhältnis der Anzahl von großen zu kleinen Partikeln  $N_g:N_k = 200:10000$ . Je näher sich die Größen sind, desto geringer sind die Auswirkungen der Oszillationen der großen Partikel auf die kleinen Partikel und umgekehrt. Abb. 3.9b zeigt den Effekt der steigenden Standardabweichung für beide Fraktionen bei konstanten Bedingungen auf die Streudaten ( $r_k = 5$  nm,  $r_g = 30$  nm,  $N_g:N_k = 200:10000$ ). Die gelbe Kurve aus Abb. 3.9a entspricht der schwarzen in Abb. 3.9b. Je breiter die Verteilung, desto geringer fallen die Oszillationen aus bis sie nicht mehr sichtbar und nur noch die Guinier-Bereiche zu erkennen sind.

Zuletzt zeigt Abb. 3.9c, wie die Anzahl der großen Partikel die Streudaten beeinflussen, wenn alle anderen Parameter konstant bleiben ( $r_k = 5$  nm,  $r_g = 30$  nm,  $\sigma_k = \sigma_g = 0\%$ ). Hier ist die rote Kurve aus Abb. 3.9b in blau dargestellt. Ab einem gewissen Anteil an großen Partikeln ist der Streubeitrag der kleinen Partikel nicht mehr sichtbar. Für das gezeigte Beispiel liegt dieser Anteil zwischen 3% (gelbe Kurve) und 20% (rote Kurve).

**Tab. 3.1:** Parameter der berechnete Streudaten für eine bimodale Verteilung in Abb. 3.9.

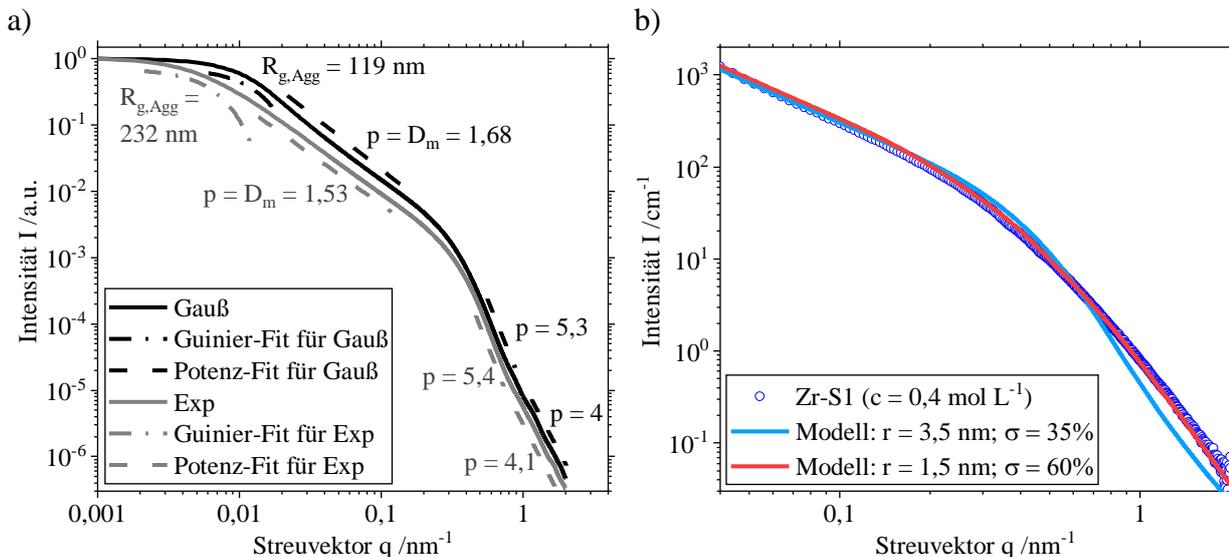
Abb. 3.9	$r_k$ [nm]	$\sigma_k$ [-]	$N_k$ [-]	$r_g$ [nm]	$\sigma_g$ [-]	$N_g$ [-]
a) schwarz	5	0%	10000	10	0%	200
a) blau	5	0%	10000	20	0%	200
a) gelb	5	0%	10000	30	0%	200
a) rot	5	0%	10000	40	0%	200
b) schwarz	5	0%	10000	30	0%	200
b) blau	5	10%	10000	30	10%	200
b) gelb	5	20%	10000	30	20%	200
b) rot	5	30%	10000	30	30%	200
c) schwarz	5	30%	10000	30	30%	20
c) blau	5	30%	10000	30	30%	200
c) gelb	5	30%	10000	30	30%	300
c) rot	5	30%	10000	30	30%	2000

### 3.5.2 Aggregatstrukturen

Neben der bimodalen Verteilung muss das Modell auch die Aggregatstruktur enthalten. Abb. 3.5 stellt bereits zwei verschiedene Varianten eines Strukturfaktors  $S$  für Aggregate dar. Wenn Formel 3.14 um diesen erweitert wird, ergibt sich:

$$I(q) = \Phi \Delta\rho_e^2 \int f(r) V_p(r)^2 P(q,r) S(q, \xi, D_m, r) dr \quad (3.32)$$

Um zu entscheiden, welches Strukturfaktormodell die experimentellen Daten besser abbildet, zeigt Abb. 3.10a die Streudaten für Aggregate aus Formel 3.32 je mit  $S_{\text{Exp}}$  (3.25) und  $S_{\text{Gauß}}$  (3.26) bei log.-normal verteilten Primärpartikeln. Die freigewählten Parameter zur Berechnung sind in Tab. 3.2 gegeben. Es erfolgte eine Normierung der Daten auf den Wert eins. Die Potenz-Fits sind als gestrichelte Linie und die Guinier-Fits als Strich-Punkt-Linie jeweils über oder unter den Streudaten angegeben.



**Abb. 3.10:** a) Berechnete Streudaten für eine Aggregatstruktur mit dem exponentiellen (grau) und Gaußschen (schwarz) Strukturfaktor und lokale Fits. b) Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Streudaten von Zr-S1 ( $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Die Primärpartikelebene der beiden Streukurven fällt sehr ähnlich aus. Der Potenz-Fit ist direkt nach dem Guinier-Bereich steiler als  $p = 4$ , was vermutlich eine Auswirkung der ersten Oszillation ist (siehe Abb. 3.4). Bei großen Streuvektoren  $q$  zeigt der Potenz-Fit wie erwartet Porod-Verhalten mit  $p = 4$ . Der Unterschied der Strukturfaktoren ist in den Streudaten vor allem in der Aggregatebene sichtbar. Wie Abb. 3.5 schon für den Strukturfaktor selbst zeigt, fallen auch hier

die Streudaten mit der exponentiellen Cut-Off-Funktion flacher aus als die mit der Gaußschen. Die angelegten Potenz-Fits zeigen das durch die Werte der Exponenten. Bei einer Vorgabe von  $D_m = 1,7$  liefert der exponentielle Strukturfaktor nur  $D_m = 1,53$  während der Gaußsche Strukturfaktor bei  $D_m = 1,68$  liegt.

Auch die Vorgabe von  $\xi = 200$  nm führt zu unterschiedlichen Ergebnissen. Der Guinier-Bereich für  $S_{Exp}$  liegt bei kleineren Streuvektoren  $q$  und führt zu einem größeren Gyrationradius für die Aggregate  $R_{g,Agg}$  als  $S_{Gauß}$ . Laut Formel 3.25 und 3.26 ergibt sich für  $\xi = 200$  nm bei  $S_{Exp}$  ein  $R_{g,Agg} = 303$  nm und bei  $S_{Gauß}$  ein  $R_{g,Agg} = 130$  nm. Beide Ergebnisse werden durch den lokalen Guinier-Fits unterschätzt. Weder Sorensen et al. [108,122] noch Teixeira [107,110] haben sich mit der Auswertung des Grenzabstands  $\xi$  beschäftigt, sie begrenzten ihre Forschung auf die fraktale Dimension der Masse. Für diese Arbeit ist diese Problematik nicht relevant, da kein Guinier-Bereich mittels SAXS oder USAXS für Aggregate ermittelt werden konnte. Aufgrund der besseren Abbildung der fraktalen Dimension der Masse ist die Erweiterung der Formel 3.32 für die Intensität von Aggregatstrukturen nur mit der Gaußschen Cut-Off-Funktion sinnvoll.

**Tab. 3.2:** Parameter der berechnete Streudaten für Aggregatstrukturen in Abb. 3.10

Abb. 3.10	$\xi$ [nm]	$D_m$ [-]	$r$ [nm]	$\sigma$ [-]	$N$ [-]
a) $S_{Gauß}$	200	1,7	5	30%	1000
a) $S_{Exp}$	200	1,7	5	30%	1000
b) blau	200	1,54	3,5	35%	10000
b) rot	200	1,54	1,5	60%	10000

Abb. 3.10b zeigt die schon aus Abb. 3.6a bekannten Streudaten von Zr-S1 ( $c = 0,4$  mol L<sup>-1</sup>) und zwei berechnete Streudatensätze mit dem Gaußschen Strukturfaktor (Parameter in Tab. 3.2). Die hellblaue Linie beruht auf den ermittelten Parametern der gemessenen Daten ( $r = 3.5$  nm mit  $\sigma = 35\%$ ) während für die rosa Linie eine kleinere Primärpartikelgröße mit einer breiteren Verteilung ( $r = 1.5$  nm mit  $\sigma = 60\%$ ) angenommen wurde. Beide berechneten Datensätze geben den Potenz-Bereich der Aggregatebene und den Guinier-Bereich der Primärpartikel der gemessenen Daten sehr gut wieder. Allerdings reicht die Verteilungsbreite von 35% nicht aus, um die erste Oszillation ganz zu unterdrücken. Somit fallen die berechneten Daten (hellblau) zu steil ab bevor sie wie die gemessenen Daten  $p = 4$  erreichen. Wird die Verteilungsbreite erhöht, muss auch der

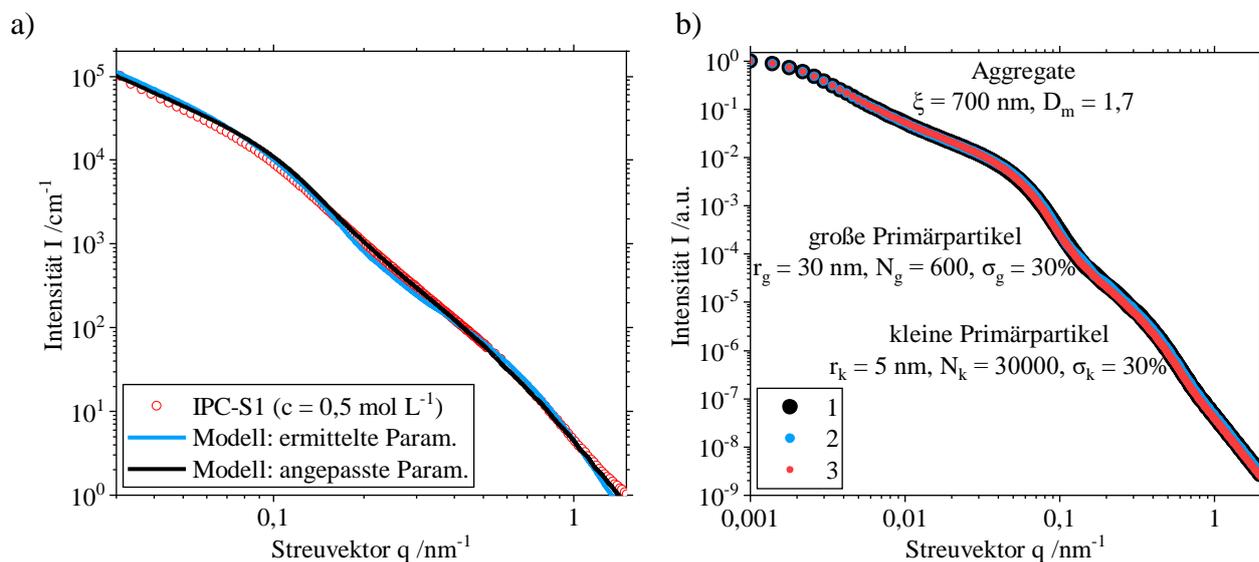
mittlere Radius verringert werden um den bisherigen Gyrationradius zu erhalten. Die berechneten Daten in hellrot zeigen das sehr anschaulich: Um mit  $\sigma = 60\%$  den Guinier-Bereich der gemessenen Daten zu treffen, muss  $r = 1,5$  nm gesetzt sein. Damit ist die Verteilung breit genug um auch die erste Oszillation zu überdecken und die gemessenen Daten auch bei großen Streuvektoren abzubilden.

### 3.5.3 Aggregate mit bimodaler Primärpartikelverteilung

Um auch Aggregate mit bimodaler Primärpartikelverteilung berechnen zu können, führt das Modell die bimodale Verteilung von Einzelpartikeln aus Kap. 3.5.1 und die Aggregatstrukturen aus 3.5.2 zusammen. Dazu gilt wieder Formel 3.32 nur eben mit einer bimodalen Verteilung von  $f(r)$ . Für die Fraktion der großen Primärpartikel lässt sich aufgrund der höheren Hierarchieebene nur  $d_{\text{geo}}$  mit Formel 3.12 berechnen. Um realistischere Werte für das Modell zu generieren, soll Formel 3.28 Anwendung finden, obwohl sie nur für die unterste Hierarchieebene gilt. Um den Einfluss der Streuung durch die Aggregate auf den Potenz-Fit für die großen Primärpartikel zu minimieren, nimmt man an dieser Stelle  $p = 4$  an und bestimmt so einen neuen Vorfaktor  $B$  in Formel 3.15. Somit ergibt sich aus Formel 3.28 und 3.30 ein neuer Durchmesser  $d_{\text{Rg}}$  mit einer Standardabweichung  $\sigma$ .

Abb. 3.11 zeigt das am Vergleich der gemessenen Streudaten von IPC-S1 ( $c = 0,5$  mol  $\text{L}^{-1}$ ), die aus Abb. 3.8 bekannt sind (rote Datenpunkte), mit zwei berechneten Streudatensätzen mit Gaußschem Strukturfaktor (Parameter in Tab. 3.3). Für die großen Primärpartikel ergibt sich durch die Berechnung nach Formel 3.28  $d_{\text{Rg}} = 27,5$  nm. Wie bei Zr-S1 in Abb. 3.10b wurde die hellblaue Linie aus den ermittelten Parametern der gemessenen Streukurve berechnet:  $r_k = 2,7$  nm mit  $\sigma_k = 30\%$  und  $r_g = 13,7$  nm mit  $\sigma_g = 34\%$ . Nur das Anzahlverhältnis von kleinen zu großen Partikeln ergibt sich nicht aus den gemessenen SAXS-Daten oder der TEM-Analyse, da auf den Aufnahmen zu wenig große Partikel für eine statistisch sichere Aussage sind. Daher wurde das Verhältnis  $N_k:N_g$  mit 30000:240 an die Daten angepasst. Die Breite der Verteilung scheint auch hier für beide Fraktionen nicht auszureichen, um die gemessenen Daten abzubilden. Nachdem die fraktale Dimension der Masse für die Aggregate und auch der Guinier-Bereich der großen Primärpartikel gut getroffen sind, fallen die berechneten Daten zu steil ab. Dafür passt auch der

Guinier-Bereich für die kleinen Primärpartikel wieder sehr gut, bevor die Daten erneut zu steil abfallen.



**Abb. 3.11:** a) Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Streudaten von ICP-S1 ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). b) Wiederholgenauigkeit des Modells anhand dreimal berechneter Streudaten mit gleichen Parametern.

Die schwarze Linie ist ein Versuch, die Verteilungsbreite für beide Fraktionen zu erhöhen und zugleich den Guinier-Bereich zu erhalten:  $r_k = 1,5 \text{ nm}$  mit  $\sigma_k = 60\%$  und  $r_g = 13 \text{ nm}$  mit  $\sigma_g = 40\%$ . Dabei musste das Anzahlverhältnis von kleinen zu großen Partikeln auf 30000:100 angepasst werden, um den reduzierten Streubeitrag durch den verkleinerten Radius  $r_k$  auszugleichen. Mit diesen Parametern kann das Modell die gemessenen Daten besser abbilden.

**Tab. 3.3:** Parameter der berechnete Streudaten für bimodale Aggregatstrukturen in Abb. 3.11

Abb. 3.11	$\xi$ [nm]	$D_m$ [-]	$r_k$ [nm]	$\sigma_k$ [-]	$N_k$ [-]	$r_g$ [nm]	$\sigma_g$ [-]	$N_g$ [-]
a) blau	700	1,75	2,7	30%	30000	13,7	34%	240
a) schwarz	700	1,75	1,5	60%	30000	13	40%	100
b)	700	1,7	5	30%	30000	30	30%	600

Zusammenfassend kann das Modell Aggregatstrukturen mit bimodaler Primärpartikelverteilung zuverlässig wiedergeben. Die Verwendung von ermittelten Parametern aus gemessenen Streukurven liefert akzeptable Ergebnisse und bestätigt somit die Theorie hinter dem Berechnungsmodell.

Neben dem praktischen Anwendungsfall sollte auch die Wiederholgenauigkeit des Modells überprüft werden, da das Modell eine zufällige Verteilung der Primärpartikelgröße enthält. Durch die Vorgabe der Anzahl der Partikel in der Fraktion der großen und kleinen Primärpartikel, ist hier die geringere Anzahl der entscheidende Parameter für ein konstantes Ergebnis des Modells. Dazu zeigt Abb. 3.11b drei berechnete Datensätze mit dem Gaußschen Strukturfaktor und den gleichen Parametern (siehe Tab. 3.3). Ist die Partikelanzahl  $N$  für beide Fraktionen der bimodalen Verteilung groß genug im Verhältnis zur gewählten Breite  $\sigma$ , erzielt das Modell bis mindestens zur vierten Nachkommastelle gleiche Ergebnisse.

## Kapitel 4

# In situ-Messungen von schwach streuenden Systemen

### 4.1 Stand der Forschung

Um einen tieferen Einblick in Keimbildungsprozesse und das Partikelwachstum in der Gasphase zu erhalten, nutzten Forschergruppen schon seit 1986 die Röntgenkleinwinkelstreuung zur Untersuchung der Rußbildung. Insbesondere die Verwendung von Synchrotronquellen mit hoher Intensität ermöglicht eine nicht-invasive Erforschung der Partikelbildung in der Flamme ohne Probenentnahme [103,123–125]. Diese Studien zeigen das Potenzial von In situ-SAXS-Messungen zur Beschreibung komplexer dynamischer Aerosolprozesse und ermöglichen so ein tiefgreifendes Verständnis des Gesamtprozesses. Im Gegensatz zur Rußbildung gibt es nur wenige Ansätze, die Flammensynthese von Metalloxiden mittels In situ-SAXS zu untersuchen.

Im Jahr 2004 untersuchten Beaucage et al. als Erste das Wachstum von Oxid-Nanopartikeln in einer Diffusionsflamme aus Methan- und Sauerstoff in situ unter Verwendung des kollimierten monochromatischen Röntgenstrahls an der Europäischen Synchrotronstrahlungsanlage (ESRF) in Grenoble in Frankreich. Ein dampfförmiger Präkursor aus Hexamethyldisiloxan (HMDSO) erzeugte kolloidale Siliziumdioxid-Partikel, die über der Höhe der Flamme von etwa 20 nm auf 55 nm anwuchsen [97].

Mit dem gleichen Aufbau führten Kammler et al. [126] USAXS-Messungen an der Advanced Photon Source (APS) am Argonne National Laboratory in Chicago in den USA durch, um das Wachstum und die Aggregation von kolloidalem Siliziumdioxid in einer heißen Flamme und von

Siliziumdioxid-Aggregaten in einer kalten Flamme zu beobachten. Die gewonnenen Daten zeigten Informationen über den Primärpartikeldurchmesser, die fraktale Dimension der Masse und die Aggregatgröße entlang der Höhe über dem Brenner, die gut mit intrusiv gewonnenen thermophoretischen TEM- und statischen Lichtstreuungsmessungen übereinstimmten.

In ihrer Studie über Aggregatstrukturen zeigten Rai et al. (2018) [127] das Potenzial von *In situ*-SAXS-Messungen, während sie das Wachstum von Siliziumdioxid in der Flammenpyrolyse untersuchten. Infolgedessen ermöglichte ein umfangreicher Satz abgeleiteter Parameter, einschließlich der Partikel- und Aggregateigenschaften, eine umfassende Analyse der erzeugten pyrogenen Siliziumdioxid-Strukturen.

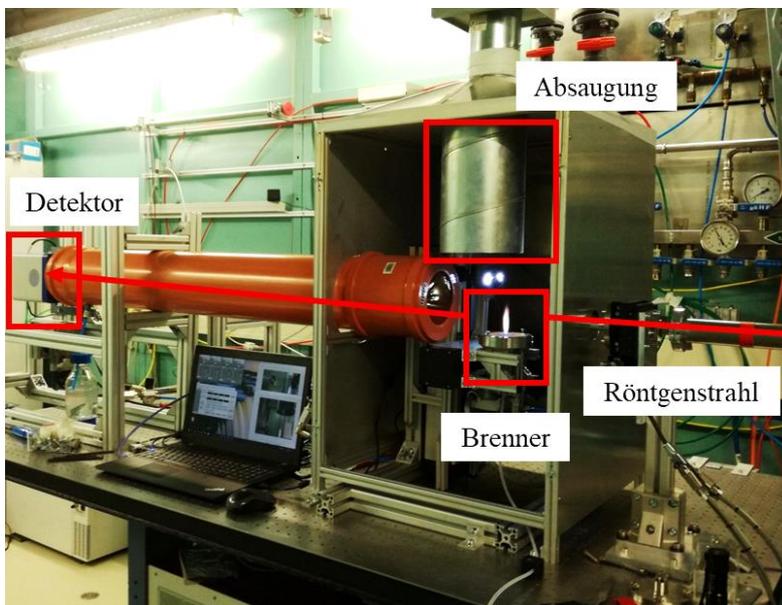
In einem ähnlichen Aufbau erhöhten Camenzind et al. [128] den Sauerstofffluss, wodurch die Diffusionsflamme turbulent wurde. In *In situ*-Untersuchung von Siliziumdioxid beobachteten sie die Bildung fraktaler, aggregierter Nanopartikel.

In seinem Übersichtsartikel von 2009 zeigte Narayanan [129] die Ergebnisse von *In situ*-Messungen von Zirkoniumoxid-Nanopartikel, die in der Spray-Flammen-Synthese entstanden. SAXS-Daten der Partikel und Spraytröpfchen wurden bis zu 25 mm über dem Brenner ausgewertet, um die Keimbildung und das Wachstum der Primärpartikel zu untersuchen. Weitere Ergebnisse mit dem gleichen Aufbau sind im letzten Kapitel der Dissertation von R. Jossen [58] beschrieben. Erfolgreich führte er *In situ*-Untersuchungen zur Partikelbildung, zum Wachstum und zum Aggregationsprozess in Sprayflammen durch.

## **4.2 Aufbau am Synchrotron KARA**

Um die in Kap. 3 beschriebenen Charakterisierungsmethoden auf streuungsarme *In situ*-Messungen in der Flamme anzuwenden, ist eine Synchrotronquelle notwendig. Der Fluss einer Labor-Röntgenquelle reicht nicht aus, um ein klares Streusignal der Partikelstrukturen zu detektieren. Deshalb erfolgte ein Umbau an der Beamline für Einkristalldiffraktometrie (Single Crystal Diffraction = SCD) am Karlsruher Forschungsbeschleuniger (KARA) zur Durchführung von SAXS-

Messungen. Der Speicherring des Synchrotrons wurde bei 2,5 GeV betrieben und die Wellenlänge war auf 0,1393 nm eingestellt. In der SCD-Beamline wird der Röntgenstrahl von einem Dipolmagneten emittiert und danach konditioniert. Primärschlitze und ein Doppelkristallmonochromator, der in der Sagittalebene gebogen ist, fokussieren den Strahl horizontal, während ein Reflexionsspiegel für die vertikale Fokussierung sorgt. Ein evakuiertes Rohr leitet den monochromatischen Strahl durch eine Blende aus vier Sektoren (1. Blende), um den Strahl zu definieren. Darauf folgt eine kleinere austauschbare Lochblende (2. Blende). Die für die folgenden Ergebnisse verwendete Blende aus Germanium mit einem Durchmesser von ca. 1 mm wurde mit einem Laser aus einem Einkristall-Wafer von 0,5 mm Dicke gebohrt.



**Abb. 4.1:** Experimenteller Aufbau für In situ-SAXS-Messungen an der SCD-Beamline.

Wie Abb. 4.1 zeigt, befindet sich der Brenner zwischen dem evakuierten Metallrohr auf der Quelleseite und dem nachfolgenden Rohr aus Kunststoff. Der Brenner ist an einen Zwei-Achs-Motor montiert, um die Flamme in zwei Richtungen relativ zum Strahl der Synchrotronquelle zu positionieren. Die Brennkammer hat eine Abmessung von 500 mm Breite, 500 mm Tiefe und 700 mm Höhe und ist an ein Abluftfiltersystem angeschlossen. Ein Spalt in den Wänden am Boden der Kammer ermöglicht das Ansaugen von Falschluff, um den Aufbau eines Unterdrucks in der Kammer und damit ein Abheben der Pilotflamme zu verhindern.

Um die Streuung an Luftmolekülen im Kunststoffrohr zu verhindern, wurde es mit Polyimidfolien (Kapton, Dupont) abgedichtet und mit Heliumgas geflutet. Der Detektor (Pilatus2 100K-S, Dectris Ltd., Schweiz) mit einem Drittel des Bildschirms im Vergleich zum Xeuss 2.0 befindet

sich in einem festen Flamme-Detektor-Abstand von 1368 mm im Anschluss an das Kunststoffrohr. Ein Strahlblocker mit einem Durchmesser von 4 mm schirmt den direkten Strahl vor dem Detektor ab. Eine Ionisationskammer im Strahlengang dient der Verfolgung des Röntgenflusses vor der 1. Blende. Die Brennkammer führte zu einem Strahlengang von 43 cm durch Luft. Der Abstand zwischen Probe und Detektor wurde mit Hilfe von Silberbehenat und dem Softwaretool Fit2D kalibriert. Die Ergebnisse der Kalibrierung des Versuchsaufbaus sind in Tab. 4.1 aufgeführt.

**Tab. 4.1:** Parameter der Detektorkalibrierung.

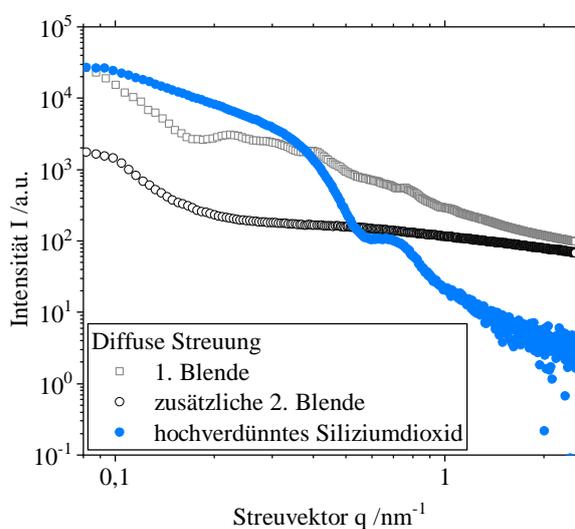
Abstand zwischen Probe und Detektor [mm]	1369,48
Wellenlänge [nm]	0,1393
Drehwinkel des Detektors [-]	178,73°
Neigungswinkel des Detektors [-]	-2,06°

Für alle aufgenommenen Detektorbilder fasste eine Maske die Pixel des Strahlblockers sowie tote Pixel und den Rand des Detektors zusammen, um sie von der weiteren Auswertung auszuschließen. Zur Identifikation weiterer auffälliger Pixel erfolgte eine Standardabweichungsanalyse. Die Werte aller Pixel von 25 nominell identischen Detektorbildern (Messzeit 5 s) wurden miteinander verglichen und die Standardabweichungen über die Mittelwerte aufgetragen. Unter der Annahme einer Poisson-Verteilung der Pixelintensität, wo die Standardabweichung  $\sigma$  proportional zur Wurzel der Intensität verläuft, wurden nun alle Pixel mit einer höheren Abweichung als  $\pm 1 \sigma$  ausgeschlossen, was 1,65% betraf. Nach der Eliminierung dieser Pixel führte eine azimutale Integration der Pixelwerte um das Strahlzentrum des 2D-Detektorbild zu 1D-Streudaten mit Raumwinkel- und Polarisationskorrektur des horizontal polarisierten Strahls.

### 4.3 Validierung und Messroutine

Da der Aufbau für Experimente mit geringer Streuung geeignet sein muss, ist die Intensität des einfallenden Strahls für das Signal-Rausch-Verhältnis der Ergebnisse verantwortlich. Bei dem hier beschriebenen Aufbau bestimmt die letzte Lochblende vor der Probe die Form und Größe des einfallenden Strahls einschließlich des diffusen Hintergrunds.

In Abb. 4.2 ist die diffuse Streuung durch die 1. Blende (graue Quadrate) im Vergleich zur zusätzlichen 2. Blende (schwarze Punkte) und eine hochverdünnte Suspension aus monodispersen Siliziumdioxid-Nanopartikeln (Ludox HS-40) in Wasser (blaue Punkte) dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die 1. Blende allein einen starken und inhomogenen Hintergrund erzeugt, der nur schwer vollständig von Streudaten abgezogen werden kann. Im Vergleich ist der Hintergrund mit der 2. Blende sehr homogen und viel geringer. Nachdem Wasser als Hintergrund abgezogen wurde, ergibt sich ein klares SAXS-Signal der Siliziumdioxid-Partikel, das durch Kugelformfaktoren bis hin zu höheren Maxima modelliert werden kann.

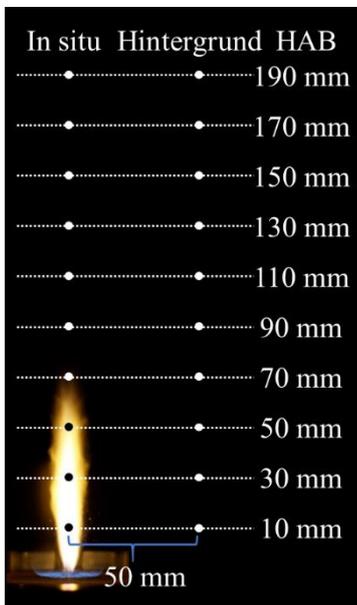


**Abb. 4.2:** Vergleich der diffusen Streuung des Hintergrunds durch die 1. und zusätzliche 2. Blende sowie eine hochverdünnte Suspension aus Siliziumdioxid-Nanopartikeln.

Um auch kleine Unterschiede im Streusignal der Partikel in der Flamme zu detektieren, ist eine Messroutine notwendig, die reproduzierbare Messungen unabhängig von äußeren Einflüssen ermöglicht. Während der Datenaufnahme zeichnet die Ionisationskammer der Beamline die direkte Strahlintensität auf. Dies ermöglicht eine Korrektur von Änderungen der direkten Strahlintensität. Darüber hinaus erfolgten Flammen- und Hintergrundmessungen abwechselnd, ähnlich der Routine des Interleaving von Reich et al. [130].

Der SpraySyn-Brenner bildet ein komplexes Strömungsfeld für den Spray in der Mitte und die umgebende Flamme. Da der Röntgenstrahl den gesamten Querschnitt der turbulenten Flamme erfasst, kann keine eindeutige Verweilzeit für eine bestimmte Höhe über dem Brenner (Height above Burner = HAB) zugeordnet werden. Für jede HAB entlang der Flammenachse in Abb. 4.3 wird die Streuung in der Flamme für 25 s erfasst. Anschließend wird der Brenner aus dem direk-

ten Strahlengang um 50 mm herausgefahren um eine Hintergrundmessung von 25 s durchzuführen. Dieses Verfahren wird für jeden Messpunkt 20 Mal wiederholt. In der Summe ergibt sich so für jeden Punkt in der Flamme eine Messzeit von 250 s.



**Abb. 4.3:** Messpunkte für In situ-SAXS-Messungen.

Die in der Flamme und dem Hintergrund gesammelten Streudaten wurden getrennt aufsummiert, um die Fehlerspannen zu ermitteln. Anschließend erfolgten die Subtraktion des Hintergrundes von den Flammendaten und die Umrechnung in absolute Einheiten der Intensität durch eine standardisierte Probe von Glassy Carbon.

## Kapitel 5

# Charakterisierung der Partikelstrukturen aus Zirconiumoxid

Die Ergebnisse für Zirconiumoxid umfassen die Präkursor-Zusammensetzung Zirconiumbutoxid in Butanol. Die Herstellung der Nanopartikel erfolgte mit dem SpraySyn 1 und SpraySyn 2-Brenner (Zr-S1 und Zr-S2).

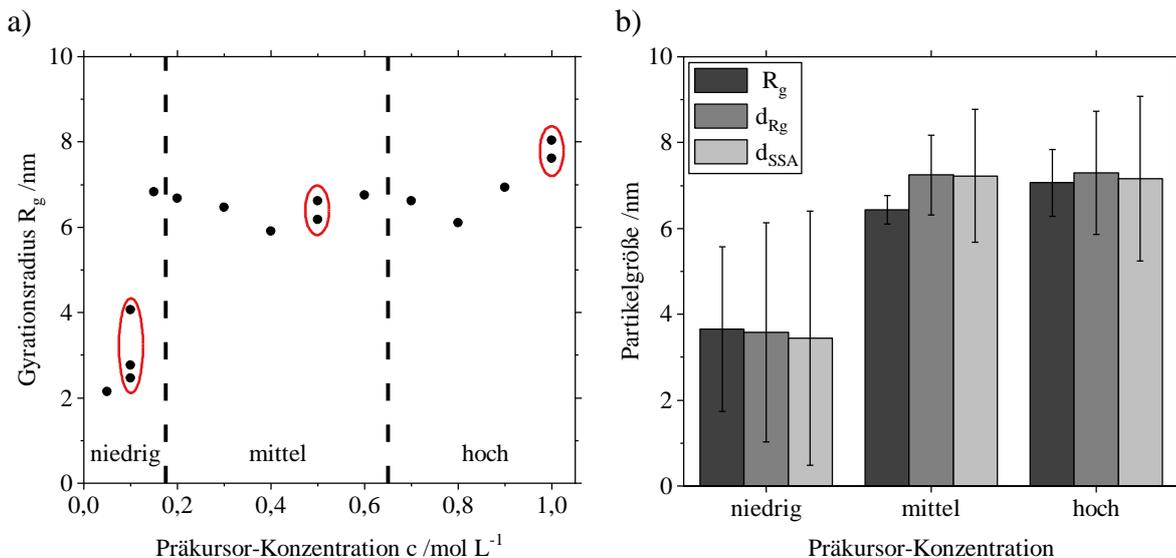
### 5.1 Variation der Präkursor-Konzentration

#### 5.1.1 Gyrationradius und Primärpartikeldurchmesser

Um Einblicke in den Einfluss der Präkursor-Konzentration auf die resultierende Nanopartikelstruktur zu erhalten, wurden SFS-Experimente mit verschiedenen Präkursor-Konzentrationen von Zirconiumbutoxid mit dem SpraySyn 1-Brenner mit den standardisierten SpraySyn-Parametern (siehe Tab. 2.1) durchgeführt. Wie in Kap. 3.4.1 erläutert, zeigt dort Abb. 3.6a die typischen Streudaten für Zr-S1 mit einem Guinier-Bereich für die Primärpartikelebene für  $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ .

Zum Vergleich der Streudaten von verschiedenen Präkursor-Konzentrationen zeigt Abb. 5.1a die mit dem lokalen Guinier-Fit nach Formel 3.13 ermittelten Gyrationradien  $R_g$  für jede Konzentration im Bereich von  $c = 0,05\text{-}1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Versuchswiederholungen sind mit einer roten Ellipse gruppiert und liefern für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  reproduzierbare Partikelgrößen. Für

Konzentrationen  $c > 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  bewegt sich der Gyrationradius der Primärpartikel  $R_g$  im Bereich 6-8 nm. Somit führt eine erhöhte Präkursor-Konzentration nicht zu einer erhöhten Primärpartikelgröße, sondern eine erhöhte Partikelkonzentration in der Flamme. Die Synthese in diesem Konzentrationsbereich ist somit ein reproduzierbarer Prozess. Für  $c < 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  liegt  $R_g$  zwischen 2 nm und 7 nm. Die hohe Schwankungsbreite von 2-4 nm für  $R_g$  bei  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  lässt auf instabile Prozessbedingungen schließen.



**Abb. 5.1:** Zr-S1: a) Gyrationradien aus SAXS-Daten von Primärpartikeln, die mit SFS aus verschiedenen Präkursor-Konzentrationen hergestellt wurden, gruppiert in Regionen: niedrig ( $c = 0,05-0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ), mittel ( $c = 0,2-0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ) und hoch ( $c = 0,7-1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ). b) Durchschnittliche Primärpartikelgröße für jeden Bereich der Präkursor-Konzentration, berechnet aus SAXS-Daten: Gyrationradius  $R_g$ , Durchmesser basierend auf dem Gyrationradius  $d_{R_g}$ , Durchmesser basierend auf der spezifischen Oberfläche  $d_{SSA}$  jeweils mit Standardabweichung.

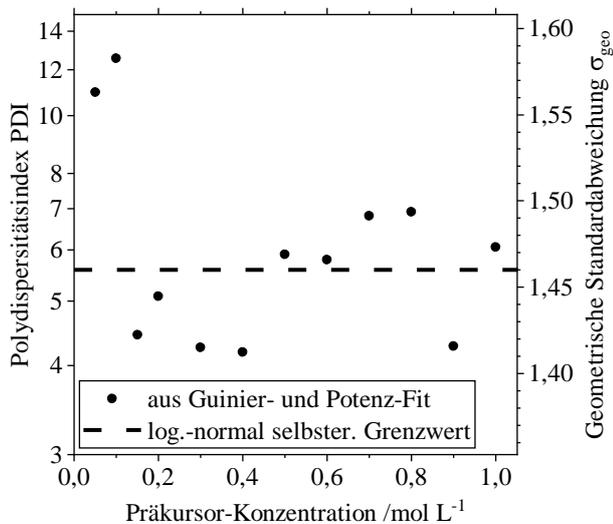
Um diese Ergebnisse mit anderen Messverfahren zu vergleichen, ist es hilfreich den Gyrationradius in einen Durchmesser umzurechnen. Die Formeln 3.28 verwendet die unterschiedlichen Parameter des Guinier- und Potenz-Fits, um einen kugeläquivalenten Durchmesser zu berechnen. Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung des Durchmessers über die spezifische Oberfläche (SSA) nach Formel 3.31. Diese ist im Gegensatz zu Formel 3.28 unabhängig vom  $R_g$  und beruht stattdessen auf der Porod-Invariante  $Q$ . Beide Durchmesser wurden für jede Präkursor-Konzentration aus Abb. 5.1a berechnet. Zur besseren Darstellung ist das Spektrum der Präkursor-Konzentration in drei Bereiche unterteilt: niedrig ( $c = 0,05-0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ), mittel ( $c = 0,2-0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ) und hoch ( $c = 0,7-1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Für Ergebnisse in jeder Region erfolgt die Berechnung eines Mittelwerts und einer Standardabweichung. Abb. 5.1b vergleicht die gemittelten Ergebnisse in jeder Region für den Gyrationradius  $R_g$ , den Durchmesser  $d_{R_g}$  nach Formel 3.28 und den Durchmesser  $d_{SSA}$  nach Formel 3.31 in einem Balkendiagramm. Die Durchschnittswerte in einer Region weichen maximal um 0,8 nm voneinander ab. Beide Methoden zur Berechnung des Durchmessers liefern mit einem maximalen Unterschied von 0,2 nm fast äquivalente Ergebnisse. Aufgrund der unterschiedlichen Berechnungsgrundlage der Durchmesser zeigt das die Konsistenz der lokalen Fits. Obwohl der Gyrationradius  $R_g$  ein Radius ist, weist er nahezu die gleiche Größe auf wie die ermittelten Durchmesser. Dies ist ein Zeichen für eine hohe Polydispersität, da  $R_g$  eine intensitätsgewichtete Größe ist [30].  $d_{R_g}$  nach Formel 3.28 liefert durch den Polydispersitätsindex (PDI) einen anzahlbasierten Durchmesser, während  $d_{SSA}$  in Formel 3.31 durch die spezifische Oberfläche SSA den Sauterdurchmesser wiedergibt. Diese Durchmesser sind gängig in der Partikelmesstechnik und lassen sich gut mit anderen Messmethoden wie beispielsweise TEM vergleichen. In absoluten Zahlen bedeutet dies eine durchschnittlich kleinere Partikelgröße von etwa 3,5 nm für die niedrigeren Präkursor-Konzentrationen ( $c < 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) und eine gleichbleibend größere Größe von etwa 7 nm für mittlere und hohe Konzentrationen ( $c = 0,2-1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Die Fehlerbalken, die die Standardabweichung der gemittelten Ergebnisse darstellen, zeigen, dass sie für den Bereich niedriger Konzentrationen um über 50% höher sind. Dies ist in Anbetracht der Ergebnisse von Abb. 5.1a für Konzentrationen unter  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  zu erwarten. Der Unterschied zwischen den Fehlerbalken für die mittleren und hohen Konzentrationen ist mit ca. 20% deutlich, aber nicht signifikant größer für die höheren Konzentrationen. Betrachtet man nun die Abweichungen in einem Konzentrationsbereich, so ist ein Trend für alle drei Bereiche erkennbar:  $R_g$  zeigt die geringste Abweichung;  $d_{SSA}$  zeigt die höchste Abweichung;  $d_{R_g}$  liegt in der Mitte.

Da diese Abweichungen nur das Ergebnis des Durchschnitts in einem Konzentrationsbereich sind, beschreiben sie nicht die Polydispersität der Primärpartikel einer Präkursor-Konzentration. Die langsame Änderung der Steigung der SAXS-Kurve in Abb. 3.6a deutet auf eine hohe Polydispersität für dieses Partikelsystem hin, die der Guinier-Fit nicht abbilden kann. Eine Möglichkeit, diese Eigenschaft auszudrücken, ist der PDI, der auf  $B$ ,  $G$  und  $R_g^4$  (Formel 3.29) basiert. Der PDI kann mittels Formel 3.30 direkt in die geometrische Standardabweichung  $\sigma_{geo}$  umgerechnet werden. In Abb. 5.2 ist der PDI auf der linken und  $\sigma_{geo}$  auf der rechten y-Achse für jede

Präkursor-Konzentration (x-Achse) dargestellt. Die Werte liegen eng um den selbsterhaltenden Grenzwert für Aerosolwachstum von  $\sigma_{\text{geo}} = 1,46$  bzw.  $\text{PDI} = 5,56$  für den freimolekularen Partikeltransport von Friedlander [131] (gestrichelte Linie) und stimmen mit Ergebnissen aus ähnlichen Experimenten [30,103,126] überein. Für die niedrigsten Präkursor-Konzentrationen zeigt der PDI jedoch sehr hohe Werte, etwa das Doppelte der Selbsterhaltungsgrenze, die mit keinem Modell in Verbindung gebracht werden können. Dies unterstützt die frühere Behauptung einer sehr hohen Polydispersität aufgrund instabiler Prozessbedingungen.

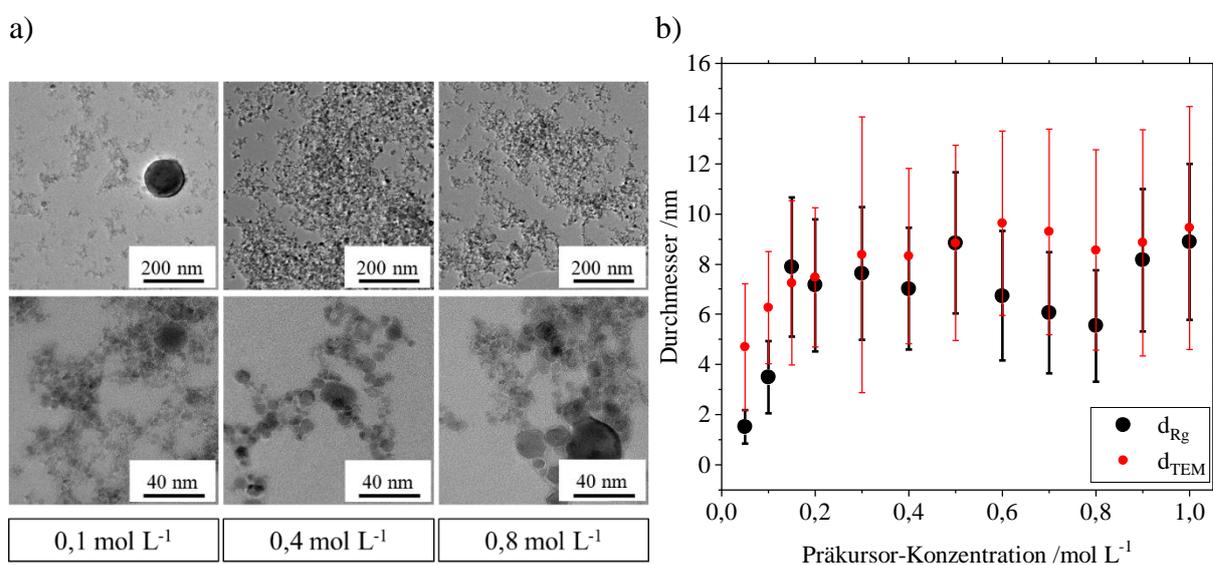


**Abb. 5.2:** Polydispersitätsindex PDI und geometrische Standardabweichung  $\sigma_{\text{geo}}$ , berechnet aus SAXS-Daten für Zr-S1 mit verschiedenen Präkursor-Konzentrationen.

### 5.1.2 Vergleich von SAXS und TEM: mittlerer Durchmesser

Die SAXS-Ergebnisse lassen sich mithilfe von einer detaillierten TEM-Analyse erweitern, um die mittleren Durchmesser und die Größenverteilung der Primärpartikel zu vergleichen. In Abb. 5.3a sind repräsentative TEM-Bilder der synthetisierten Zirconiumoxid-Nanopartikel von drei verschiedenen Präkursor-Konzentrationen in zwei Auflösungen dargestellt. Die Aufnahmen zeigen Aggregatstrukturen, die aus kleinen Primärpartikeln bestehen. Die Primärpartikel von  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  besitzen die kleinsten Größen mit einem Durchmesser unter 5 nm und den breitesten Größenbereich mit einem großen Partikel von ca. 100 nm. Im Vergleich dazu zeigt  $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$  die kleinste Verteilung mit Partikeln zwischen 8 nm und 20 nm. Für  $c = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$  ist die Partikelverteilung breiter und reicht bis zu 35 nm.

Die hohe Polydispersität in den TEM-Aufnahmen spiegeln sich für niedrigere Konzentrationen in einzelnen größeren Partikeln wider, was die Unterschiede in den Gyrationradien der drei Experimente mit  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  in Abb. 5.1a erklärt. Da Intensitätsmessverfahren sehr empfindlich auf die Größe reagieren, beeinflussen schon wenige größere Partikel die Streuergebnisse. Wenn also die Anzahl oder die Größe dieser größeren Partikel in der SAXS-Probe geringfügig variiert, hat dies erhebliche Auswirkungen auf die Ergebnisse. Obwohl die beiden anderen Präkursor-Konzentrationen ebenfalls zu polydispersen Primärpartikeln führen, sind keine einzelnen großen Partikel von über 100 nm sichtbar.



**Abb. 5.3:** a) TEM-Bilder in zwei Auflösungen von Zr-S1 von drei verschiedenen Präkursor-Konzentrationen. b) Vergleich der Durchmesser von Zr-S1 auf Grundlage von TEM und SAXS.

Abb. 5.3b vergleicht den mittleren Feret-Durchmesser  $d_{\text{TEM}}$  und die sich daraus ergebende Standardabweichung (rot) mit dem aus SAXS ermittelten  $d_{\text{Rg}}$ , berechnet aus Formel 3.28 mit der Standardabweichung aus Formel 3.30 (schwarz). Insgesamt zeigen die TEM-Daten die gleichen Trends wie die SAXS-Ergebnisse mit Partikelgrößen ab 4,5 nm für  $c < 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  und einem konstanten Durchmesser von 7-9 nm bei höheren Konzentrationen. Die Standardabweichungen resultieren aus der Polydispersität unter den Primärpartikeln und machen die Unterschiede in der gemittelten Größe für  $c > 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  zwischen  $d_{\text{TEM}}$  und  $d_{\text{Rg}}$  vernachlässigbar.

Tendenziell liefert die TEM-Analyse größere Primärpartikelgrößen als die Ergebnisse der SAXS-Messungen. Dies zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Ergebnissen

und unterstützt daher die Annahme der Anpassung von einem intensitätsbasierten Gyrationradius zu einem anzahlbasierten Kugeldurchmesser in Formel 3.28. Die Unterschiede in den absoluten Werten sind die Ergebnisse der Auflösungsgrenze für TEM und mögliche Abweichungen von den Annahmen aus den SAXS-Daten. Dies scheint vor allem bei den niedrigeren Präkursor-Konzentrationen der Fall zu sein, die zu den kleinsten Partikelgrößen führen, wie in Abb. 5.3a im TEM-Bild mit geringerer Auflösung für  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  zu sehen ist. Wie Beaucage et al. [30] in seiner Studie demonstriert, zeigen die aus TEM und SAXS abgeleiteten mittleren Primärpartikeldurchmessern trotz der hohen Standardabweichung eine gute Übereinstimmung.

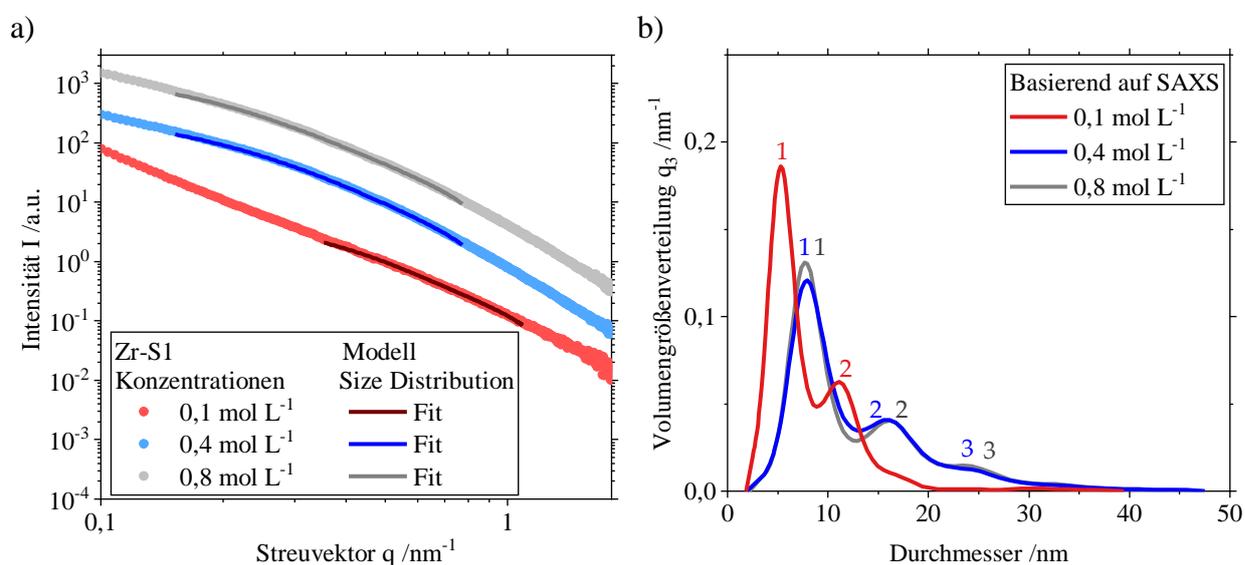
### 5.1.3 Vergleich von SAXS und TEM: Partikelgrößenverteilung

Eine Größenverteilung liefert Informationen über eine Standardabweichung oder einen PDI hinaus, wie z. B. eine Bimodalität. Daher erfolgt die Berechnung der Primärpartikelgrößenverteilungen für eine Konzentration in jedem zuvor definierten Konzentrationsbereich (siehe Abb. 5.1a) mit dem Modell Size Distribution von IgorPro anhand der entsprechenden SAXS-Datensätze.

Abb. 5.4a zeigt die gemessenen SAXS-Daten (hellere Punkte) und die berechneten SAXS-Daten (dunkler gefärbte Linien) unter Verwendung des Modell Size Distribution für eine niedrige ( $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), eine mittlere ( $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ) und eine hohe ( $c = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$ ) Konzentration. Um alle drei Datensätze in einem Diagramm darzustellen und Überschneidungen zu vermeiden, wurden die SAXS-Daten in ihrer Intensität verschoben. Der Bereich des Fits ist durch die Streuvektoren  $q_{\min}$  und  $q_{\max}$  definiert, um nur die Streuung der Primärpartikel für die Größenverteilung zu berücksichtigen (siehe Abb. 3.7). Im Gegensatz zu  $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$  zeigt Zr-S1 von  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  mit  $p = 3,5$  kein Porod-Verhalten, aber das gleiche Prinzip wurde mittels des Potenz-Fits für die Primärpartikelebene angewendet. Die genauen Werte für den Bereich der Streuvektoren für den Fit der Größenverteilung sowie der Exponent  $p$  des Potenz-Fits sind in Tab. 5.1 zu finden.

Die Fits von Abb. 5.4a führen zu den berechneten Volumengrößenverteilungen der Primärpartikelebene in Abb. 5.4b mit nummerierten Maxima für die gleichen drei Konzentrationen

( $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$ ). Die Modalwerte sind ebenfalls in Tab. 5.1 angegeben. Jede Verteilung zeigt ein multimodales Verhalten mit einem deutlich höheren lokalen Maximum für die kleinste Fraktion. Mit zunehmender Präkursor-Konzentration von  $c = 0,1$ - $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  verschieben sich die Verteilungen zu größeren Partikelgrößen, während sich die Größenverteilung von  $c = 0,4$ - $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  nicht mehr ändert. Mit zunehmender Präkursor-Konzentration von  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  auf  $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$  erhöht sich der erste Modalwert von 5,5 nm auf 8 nm. Obwohl diese Durchmesser volumenbasiert sind, zeigen die SAXS- und TEM-Durchmesser auf Anzahlbasis in Abb. 5.3 mit 7-8 nm sehr ähnliche Werte. Für jede Konzentration ist der zweite Modalwert ist etwa doppelt so groß wie der erste. Der zweite und dritte Modalwert zusammen zeigen deutlich die Existenz größerer Partikel unabhängig von der Konzentration.

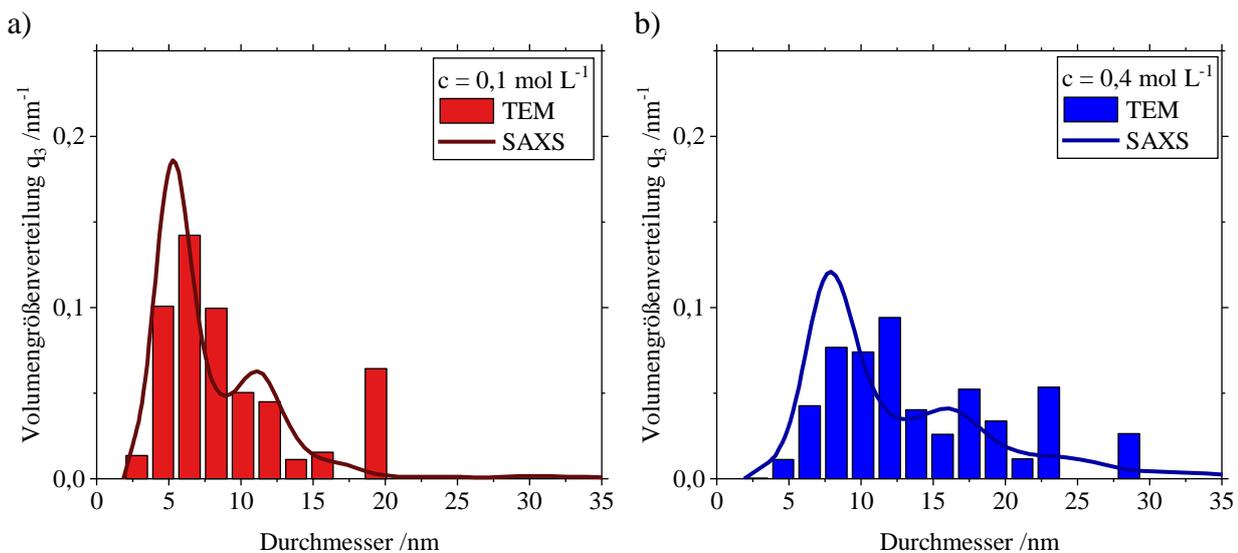


**Abb. 5.4:** a) SAXS-Streudaten für Zr-S1 und die Fits für das Modell Size Distribution für  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$ . b) Volumengrößenverteilung mit nummerierten Maxima berechnet aus den SAXS-Daten in Abb. 5.4a.

**Tab. 5.1:** Bereich der Streuvektoren für den Fit der Größenverteilung, der Exponent  $p$  des Potenz-Fits und Modalwerte der Maxima aus Volumengrößenverteilung, berechnet aus den SAXS-Daten von Abb. 5.4.

Konzentration $c$ [ $\text{mol L}^{-1}$ ]	$q_{\min}$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$q_{\max}$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]	Exponent $p$ [-]	1. Modus [nm]	2. Modus [nm]	3. Modus [nm]
0,1	0,353	1,08	3,5	5,5	11,5	-
0,4	0,152	0,77	4,0	8	16	23,5
0,8	0,152	0,77	4,0	8	16	23,5

Zusätzlich zu den SAXS-Ergebnissen ermöglicht auch die TEM-Analyse die Berechnung einer Volumengrößenverteilung aus den ermittelten Feret-Durchmessern. Abb. 5.5a und Abb. 5.5b zeigen den Vergleich dieser Verteilungen für  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . Die TEM-Verteilungen stimmen gut mit den SAXS-Verteilungen überein und zeigen ähnliche Trends: eine breite Verteilung, die aus einer Fraktion der kleinen Partikel und aus einigen größeren Partikeln besteht. Im Rahmen der Stichprobengröße indiziert die Partikelgrößenverteilung aus TEM eine multimodale Verteilung mit einigen Ausreißern. Die Ähnlichkeit dieser Ergebnisse spricht in diesem Fall für die Anwendung des Models Size Distribution auf Aggregaten mit den diskutierten Bereichen für den Fit. Im Vergleich zu den SAXS-Verteilungen sind die ersten Maxima der TEM-Verteilungen breiter und scheinen sich bei beiden Konzentrationen leicht zu größeren Durchmessern zu verschieben. Dieses Phänomen ist auch bei den gemittelten Daten in Abb. 5.3b zu beobachten. Im Gegensatz zu dem recht deutlichen ersten Maximum ist kein zweites zu erkennen. Aufgrund ihrer geringen Anzahl scheint es sich eher um eine Ansammlung von Ausreißern zu handeln. Ihr Einfluss auf die Volumenverteilung nimmt jedoch mit größeren Durchmessern zu. Um eine Überrepräsentation dieser größeren Partikel zu vermeiden, wurden zwei Partikel ( $d_{\text{TEM}} = 43 \text{ nm}$  und  $d_{\text{TEM}} = 104 \text{ nm}$ ) aus der Verteilung von  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ausgeschlossen. Die SAXS-Verteilung zeigt keine Hinweise auf Partikel, die größer als  $20 \text{ nm}$  sind, da dies das Ende  $q_{\text{min}}$  des berechneten Spektrums für die SAXS-Verteilungen markiert und somit die Grenze für die Auswertung.

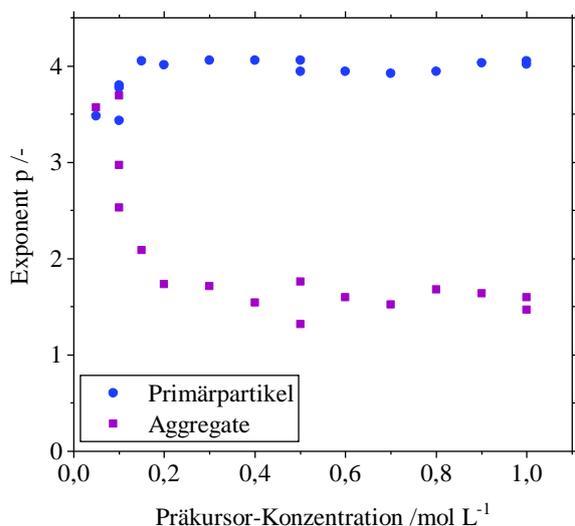


**Abb. 5.5:** Aus TEM- und SAXS-Daten berechnete Volumengrößenverteilung von ZR-S1: a) Mit einer Präkursor Konzentration von  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . b) Mit einer Präkursor-Konzentration von  $c = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ .

Dies deutet auf die Gasphasensynthese als Mechanismus der Partikelbildung hin. Bei diesem Weg werden die Partikel aus dem dampfförmigen Präkursor gebildet und liegen typischerweise im niedrigen Nanometerbereich.

### 5.1.4 Fraktale Eigenschaften

In der SAXS-Theorie beschreibt der Exponent  $p$  des Potenz-Fits die fraktalen Eigenschaften des Partikelsystems (Formel 3.15). Die SAXS-Daten von Zirconiumoxid lassen sich in zwei Strukturebenen einteilen (vergleiche Abb. 3.6a). Die Primärpartikelebene beschreibt die Partikelgröße durch den Guinier-Fit (Abb. 5.10a) und die fraktale Dimension der Oberflächen durch den Exponenten  $p$  des Potenz-Fit bei großen Streuvektoren  $q < 0,5 \text{ nm}^{-1}$ . Der Exponent  $p$  kann Werte zwischen drei und vier annehmen, die sehr raue bis glatte Oberflächen der Primärpartikel beschreiben [81]. In der Aggregatebene bei kleinen Streuvektoren  $q < 0,2 \text{ nm}^{-1}$  kann die Form der Aggregate mit der fraktalen Dimension der Masse unter Verwendung des Exponenten  $p$  charakterisiert werden. Dabei bezieht sich der Wert von  $p$  direkt auf die Dimension des Aggregats [81]. Abb. 5.6 zeigt den Exponenten  $p$  für alle Präkursor-Konzentrationen für die Primärpartikel- (blau) und Aggregatebene (violett).



**Abb. 5.6:** Exponent  $p$  des Potenz-Fits von SAXS-Streudaten für beide Strukturebenen von Zr-S1.

Ausgehend von der Oberfläche der Primärpartikel liegt  $p$  für  $c > 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  um den Wert vier und zeigt damit das typische Porod-Verhalten. Die Partikel weisen eine scharfe Grenzfläche auf,

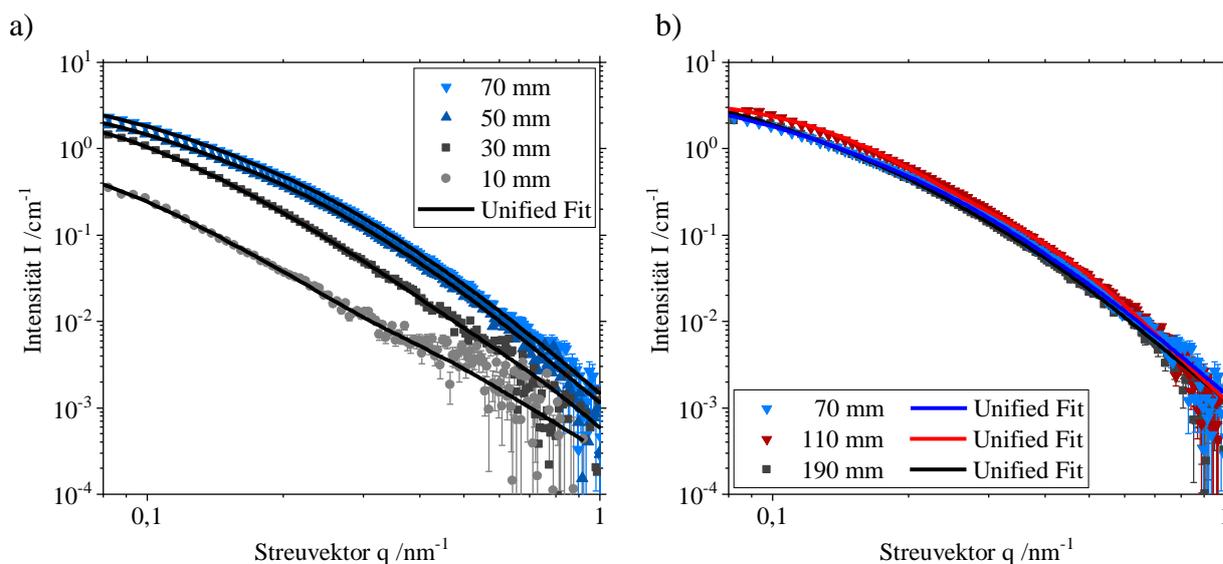
was zu glatten Oberflächen führt. Für  $c < 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  erreicht  $p$  Werte unter 3,5, was raue Oberflächen beschreibt. Dieses Verhalten ist auch für Ruß-Primärpartikel bekannt [132]. Im Falle von Zirconiumoxid liegt der Grund für die Veränderung der Oberflächeneigenschaften möglicherweise in der Partikelgröße. Wie bereits beschrieben, sind die Primärpartikel der niedrigsten Konzentrationen die kleinsten und haben einen Durchmesser von weniger als 5 nm. Kleinere Partikel besitzen ein größeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Diese Tatsache erklärt, warum sich diese Unvollkommenheiten an der Oberfläche bei kleineren Partikeln stärker auswirken.

Die Aggregate von  $c > 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  nehmen Werte für  $p$  zwischen 1,32 und 1,76 an. Diese Werte entsprechen Formen zwischen der ersten und der zweiten Dimension. Diese Struktur ist auch in den TEM-Bildern in Abb. 5.3a zu sehen, obwohl die genauen Umrisse eines Aggregats aufgrund der dichten Beladung nicht klar definiert sind. Diese Werte sind niedriger als typischerweise für Produkte aus der Flamme mit  $p = 1,7\text{-}1,8$  erwartet (siehe Kap. 3.4.1). Hyeon et al. [36] ermittelten jedoch mithilfe von SAXS fraktale Dimensionen von 1,6 und 1,72 für Siliziumdioxid aus der Flamme und wiesen damit eine gewisse Abweichung von dieser Theorie nach. Nichtsdestotrotz bestätigen diese Werte für die Massenfraktale eindeutig fraktale Aggregate, was die Behauptung der Gasphasensynthese als Bildungsmechanismus untermauert.

Für  $c < 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  erreicht der Exponent  $p$  Werte bis zu 3,7 und übersteigt damit den Grenzwert von drei für Massenfraktale. Dieser Wert liegt jedoch im Bereich der Oberflächenfraktale, die auf größere Partikel hinweisen. Wie das TEM-Bild in Abb. 5.3a zeigt, wurden einzelne größere Partikel für  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  entdeckt, die aufgrund ihrer Größe auch das Streuverhalten beeinflussen. In diesem Fall überlagern sich die Oberflächenfraktale der größeren Partikel und die Massenfraktale der Aggregate im gleichen Streuvektorbereich. Dies führt zu einem Wert zwischen zwei und vier für  $p$  in Abhängigkeit von der Anzahl der großen Partikel. Außerdem wirkt sich dies auf den Bereich des Guinier-Fits aus, was zu unterschiedlichen Gyrationenradien  $R_g$  für  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  in Abb. 5.1a führt. Da der Durchmesser dieser größeren Partikel stark variiert und ihre Anzahl gering ist, ist es nicht überraschend, dass für diese Partikel keine eindeutige Guinier-Region ermittelt werden konnte. Allerdings gibt es in den TEM-Bildern keine Hinweise darauf, dass die Größe dieser Partikel 200 nm übersteigt, was auch bei niedrigen Konzentrationen auf die Gasphasensynthese hindeutet.

## 5.2 Primärpartikelwachstum in und über der Flamme

In situ-Messungen in und über der Flamme (siehe Kap. 4) wurden für Zr-S1 mit  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  am Synchrotron KARA durchgeführt, um die Bildung der Partikel zu untersuchen. Abb. 5.7a zeigt die Streuergebnisse in der Flamme von  $HAB = 10\text{-}70 \text{ mm}$  und den Unified Fit aus Formel 3.27. Die Fehlerbalken beruhen auf der Standardabweichung der aufsummierten SAXS-Daten. Das klare Streusignal bis ungefähr  $q = 0,4 \text{ nm}^{-1}$  bestätigt die Qualität der In situ-SAXS-Messungen in einer turbulenten Flamme. Die SAXS-Daten liegen im gleichen absoluten Intensitätsbereich wie die Ergebnisse von Jossen [58]. Die absolute Intensität gibt das Streuvermögen der Probe in materialspezifischen absoluten Werten an. Dadurch ergibt sich die Einheit der Streuwahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, pro Probenvolumen, pro einfallenden Fluss und pro Raumwinkel.

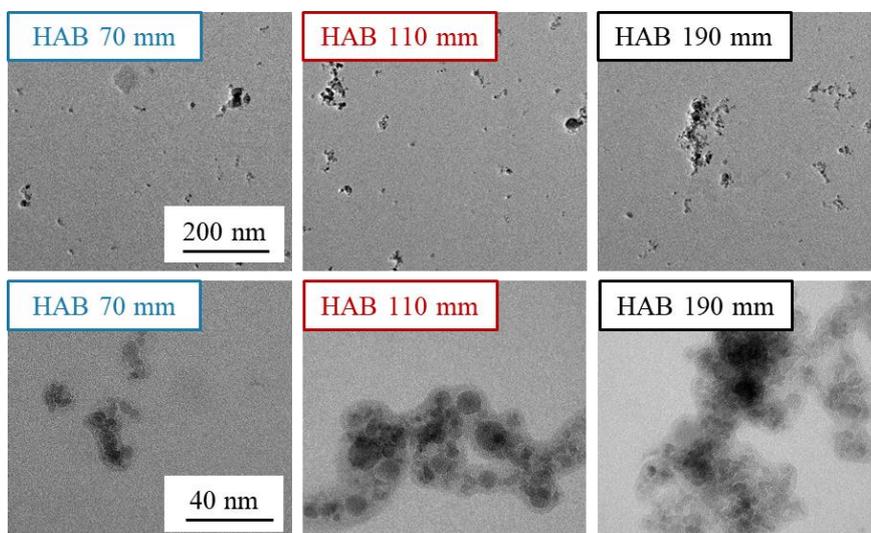


**Abb. 5.7:** In situ-SAXS-Daten von Zr-S1 ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ): a) In der Flamme bei  $HAB = 10\text{-}70 \text{ mm}$ . b) Über der Flamme bei  $HAB = 70\text{-}190 \text{ mm}$ .

Mit wachsender HAB steigt die Gesamtintensität und das Signal-Rausch-Verhältnis für große Streuvektoren verbessert sich. Die Daten zeigen die Existenz von Partikeln bereits bei  $HAB = 10 \text{ mm}$  und eine Zunahme der Größe und Anzahl der Partikel. Ab  $HAB = 50 \text{ mm}$  ist eine Guinier-Region durch die Änderung der Steigung bei  $q = 0,2\text{-}0,4 \text{ nm}^{-1}$  deutlich sichtbar, was die Bestimmung eines Gyrationradius und anschließend eines mittleren Durchmessers für Primärpartikel ermöglicht. Die Größe möglicher Aggregate liegt jenseits der Auflösung der Anlage. Über der Flamme (Abb. 5.7b) ändern sich Intensität und Form der Streuung von

HAB = 70-190 mm nicht merklich. Da die Form der Streukurve gleichbleibt, scheint der Prozess des Partikelwachstum und -aggregation an der Spitze der Flamme bei HAB = 70 mm zu enden.

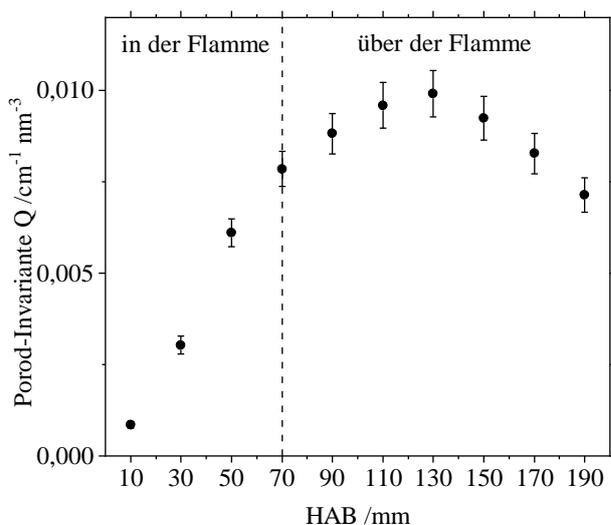
Um diese Ergebnisse zu vergleichen, wurden TEM-Proben direkt mit einer Hole-in-Tube-Sonde über der Flamme entnommen (siehe letzter Abschnitt in Kap. 2.2.3). In Abb. 5.8 sind die TEM-Aufnahmen der gleichen HAB wie Abb. 5.7b in zwei Vergrößerungen dargestellt. Die Bilder zeigen aufgrund ihrer geringen Beladung einzelne Aggregate unterschiedlicher Größe für HAB = 70-190 mm. Mit zunehmender Entfernung vom Brenner erscheinen weniger Einzelpartikel, und die Aggregatgröße scheint zuzunehmen, obwohl sie sehr polydispers ist. Im Gegensatz zu den SAXS-Ergebnissen deutet dies auf eine fortschreitende Aggregation oberhalb der Flamme hin. Es handelt sich jedoch nur um ein Bild einiger weniger Partikel, während die SAXS-Messungen einen zeitlichen und räumlichen Querschnitt des Strahls über die Breite der Flamme erfassen. Die Bilder mit höherer Vergrößerung zeigen die Primärpartikel. Die durchschnittliche Größe und Polydispersität der Partikel scheinen konstant zu bleiben, was eine abgeschlossene Ausbildung der Primärpartikel über der Flamme hindeutet.



**Abb. 5.8:** TEM-Bilder in zwei Vergrößerungen von Zr-S1 ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) von HAB = 70-190 mm direkt über der Flamme mit einer Hole-in-Tube-Sonde entnommen.

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse erfolgt die Berechnung der Porod-Invariante  $Q$  für jeden Streudatensatz mit Hilfe von Formel 3.5 (siehe Abb. 5.9). In der Flamme bis HAB = 70 mm erscheint der Anstieg von  $Q$  linear und zeigt die kombinierte Auswirkung von Partikelbildung, -wachstum und -aggregation auf das Streuvolumen. Oberhalb der Flamme bis HAB = 130 mm nimmt  $Q$  immer noch zu, wenn auch langsamer, was auf eine anhaltende Partikelbildung mit Aggregation hindeutet.

Der Rückgang von  $Q$  oberhalb von  $HAB = 130$  mm ist auf die Verdünnung der Partikel durch Luft über der Flamme zurückzuführen. Diese Ergebnisse zeigen Anzeichen der Partikelbildung und Aggregation oberhalb der Flamme, die in den Streudaten in Abb. 5.7b nicht sichtbar sind. Somit endet das Partikelwachstum laut der SAXS-Daten in Abb. 5.7 bei  $HAB = 70$  mm, die Partikelanzahl nimmt laut der Porod-Invariante allerdings noch bis mindestens  $HAB = 130$  mm zu. Auch der Prozess der Aggregation findet oberhalb der Flamme statt wie die Porod-Invariante und die TEM-Bilder in Abb. 5.8. zeigen.

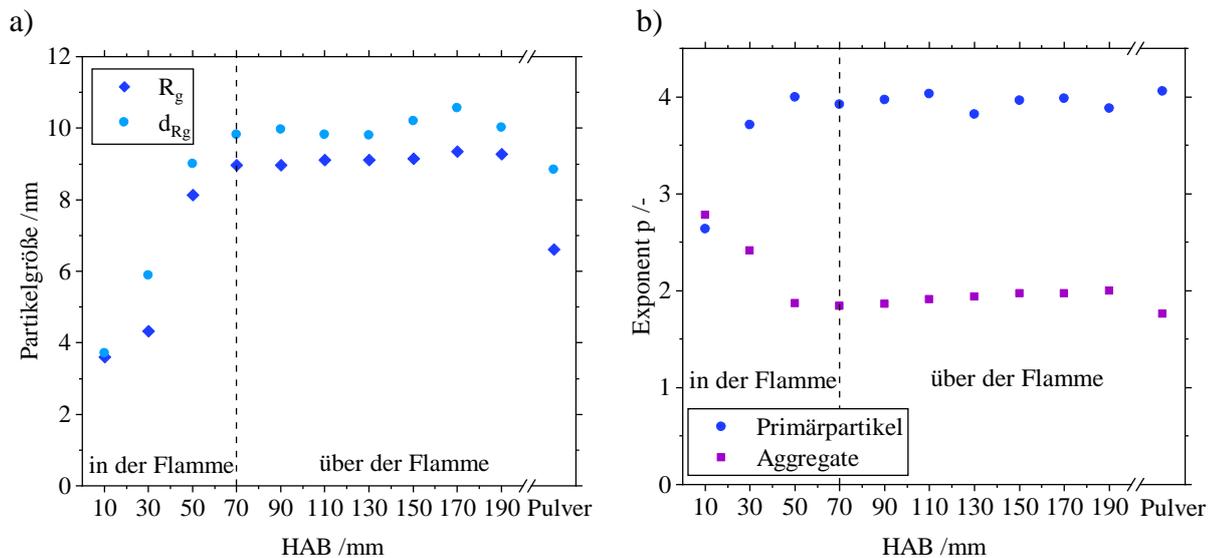


**Abb. 5.9:** Porod-Invariante  $Q$  der In situ-SAXS-Daten von Zr-S1 ( $c = 0,5$  mol L<sup>-1</sup>) über der HAB.

Da ein Anstieg der Porod-Invariante  $Q$  die Erhöhung des Streuvolumens beschreibt und mehrere Ursachen haben kann, ist die Bestimmung der Primärpartikelgröße in und über der Flamme notwendig. Abb. 5.10a zeigt den Gyrationradius  $R_g$ , der durch den Guinier-Fit (Formel 3.13) aus den SAXS-Daten in Abb. 5.7 bestimmt wurde, und den berechneten Durchmesser  $d_{Rg}$  auf der Grundlage dieses Fits und des PDI (Formel 3.28). Die letzte Datenpunkte bei „Pulver“ im Diagramm entsprechen dem Gyrationradius  $R_g$  aus Abb. 5.1a und dem berechneten Durchmesser  $d_{Rg}$  aus Abb. 5.3b bei  $c = 0,5$  mol L<sup>-1</sup>.

Während  $R_g$  immer kleiner ist als  $d_{Rg}$ , ist  $d_{Rg}$  entgegen den Erwartungen nicht doppelt so groß wie  $R_g$ . Bei polydispersen Partikeln sind in SAXS-Messungen aufgrund der Intensitätsgewichtung die größeren Partikel im Vergleich zu kleinen Partikeln überrepräsentiert. Der PDI in der Berechnung des mittleren Durchmessers  $d_{Rg}$  korrigiert diese Tatsache und führt zu einem anzahlbasierten Durchmesser [30]. Für die In situ-Messungen bedeutet dies ein Partikelwachstum von fast 4 nm auf 9-10 nm von  $HAB = 10-70$  mm und Erhaltung dieses mittleren Durchmessers bis

HAB = 190 mm. Diese Ergebnisse stimmen gut mit denen von Jossen [58] in seinem letzten Kapitel überein. Die Werte der Pulverprobe (letzter Datenpunkt im Diagramm) sind für  $R_g$  um 2,5 nm und  $d_{Rg}$  um 1 nm kleiner als die In situ-Ergebnisse. Die Pulverprobe entspricht einem Wiederholungsversuch zu den In situ-Experimenten und unterliegt einer Schwankung in der mittleren Partikelgröße (vergleiche Abb. 5.1a). Diese Ergebnisse bestätigen zum einen das Wachstum von Primärpartikeln in der Flamme und zum anderen das Ende des Wachstums an der Flammenspitze bei HAB = 70 mm.



**Abb. 5.10:** Parameter aus In situ-SAXS-Daten bei verschiedenen HABs und aus der Pulverprobe von Zr-S1 ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ): a) Gyrationradius und Durchmesser basierend auf dem Gyrationradius. b) Exponent  $p$  des Potenz-Fits für beide Strukturebenen.

Um die Aggregation der Partikel zu untersuchen, erfolgt die Analyse der fraktalen Eigenschaften. In Abb. 5.10b ist der Exponent  $p$  der beiden Potenzgesetzanpassungen für die beide Strukturebenen über der HAB aufgetragen. Das führt zu zwei verschiedenen Arten von fraktalen Dimensionen: eine zur Beschreibung der Oberfläche der Primärpartikel bei großen Streuvektoren und eine zur Beschreibung der Form des Aggregats bei kleinen Streuvektoren.

Die In situ-Messungen zeigen, dass der Exponent  $p$  des Potenz-Fits für die Primärpartikelebene von unter drei auf vier ansteigt. Das bedeutet, dass raue Oberflächen in der Flamme ab HAB = 50 mm glatt werden. Dieses Phänomen kann mit dem Wachstum der Primärpartikel in der Flamme in Verbindung gebracht werden (Abb. 5.10a). Die kurze Verweilzeit der Partikel in der Flamme reicht gerade zur Bildung fester Partikel aus den Molekülclustern, nicht zur perfekten Kugelform.

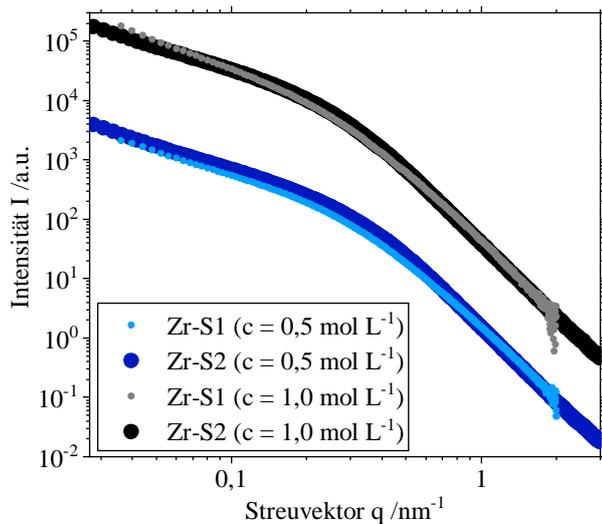
In der Aggregatebene beschreibt der Exponent  $p$  die Form der Aggregate mit der fraktalen Dimension der Masse. Der Exponent  $p$  nimmt in der Flamme von 2,8 auf 1,7 ab, was die Entwicklung von dreidimensionalen zu flockigen Aggregaten zeigt. Obwohl  $p$  keinen Hinweis auf die Größe gibt, deutet dieser Rückgang auf eine Aggregation hin, da kleine Aggregate nur eine kugelförmige Form annehmen können und erst durch Wachstum die Möglichkeit haben, eine bestimmte Form zu entwickeln. Der Wert von 1,7 ist sehr typisch für Produkte aus der Flamme [38]. Oberhalb der Flamme findet keine signifikante Änderung von  $p$  statt, was gleichbleibende Form der Aggregate hindeutet. Eine Zunahme der Aggregatgröße kann dadurch nicht ausgeschlossen werden.

Durch In situ-SAXS-Messungen lässt sich die Wachstumskinetik in der turbulenten Sprayflamme über der Höhe nachvollziehen. Die Zunahme der Partikelkonzentration zeigt sich durch die steigende Gesamtintensität und das Wachstum der Partikelgröße durch die Erhöhung des Gyrationradius. Die Abnahme der fraktalen Dimension der Masse beschreibt die Aggregation. Diese Ergebnisse passen zur Gasphasensynthese.

## 5.3 Vergleich von SpraySyn 1 und SpraySyn 2

Die bisher gezeigten Ergebnisse beruhen auf Partikeln, die der SpraySyn 1-Brenner erzeugt hat. Wie in Kap. 2.1.2 erläutert, wurde im Verlauf des Schwerpunktprogramms eine weitere Variante des Brenners mit optimierter Düse entwickelt: SpraySyn 2. Die Gasströme für die Pilotflamme und das Schleiergas bleiben gleich, aber das Dispersionsgas wird von 10 slm auf 6 slm bei weiterhin  $2 \text{ ml min}^{-1}$  Präkursor-Zufuhr reduziert. So wird eine ähnliche Tropfengröße und -geschwindigkeit wie bei SpraySyn 1 erreicht (siehe Kap. 2.1.3). Abb. 5.11 vergleicht die SAXS-Daten von Zirconiumoxid-Pulverproben aus dem SpraySyn 1 (hell) und SpraySyn 2-Brenner (dunkel) mit Präkursor-Konzentrationen von  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (blau) und  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (grau). Zum besseren Vergleich sind die Daten der gleichen Konzentration jeweils übereinander angeordnet. Der Verlauf der Daten ist in beiden Fällen sehr ähnlich und führt auch beim Unified-Fit zu sehr ähnlichen Ergebnissen. Der berechnete Durchmesser aufgrund des Guinier-Fits  $d_{Rg}$  für die Primärpartikelgröße steigt für den SpraySyn 2-Brenner leicht an: bei für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  von 6 nm auf 7,5 nm

und bei  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  von 8 nm auf 10 nm. Der Exponent  $p$  des Potenz-Fits für die Primärpartikel nimmt für beide Brenner und Konzentrationen den Wert vier an, was Porod-Verhalten bedeutet. Bei der fraktalen Dimension der Masse zeigt sich für SpraySyn 2 bei  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  eine leichte Abnahme im Wert von 1,5 auf 1,3. Somit führt dieser Präkursor auch bei SpraySyn 2 zu lockeren Aggregaten mit sehr feinen Primärpartikeln und indiziert die Gasphasensynthese als Partikelbildungsmechanismus.



**Abb. 5.11:** SAXS-Daten von Zr-S1 und Zr-S2 für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

In Anbetracht der berechneten Standardabweichung und dem Unterschied zwischen Wiederholungsversuchen mit SpraySyn 1 ist beim Präkursor Zirconiumbutoxid keine signifikante Änderung durch die Düsenoptimierung messbar. Dies entspricht den Erwartungen, da diese Designänderung vor allem die Zerstäubung verbessert, was zu einer Reduzierung der Tropfen- zu-Partikel-Synthese führen soll. Durch diesen Präkursor, der zur vollständigen Gasphasensynthese neigt, lassen sich also Versuche des SpraySyn 1 Brenners mit dem weiterentwickelten SpraySyn 2-Brenner reproduzieren. Das bestätigt die erfolgreiche Einstellung der Tropfengröße und -geschwindigkeit wie bei SpraySyn 1.

## 5.4 Schlussfolgerungen

Dieses Kapitel untersuchte den Einfluss des Präkursors Zirconiumbutoxid auf die fraktale Partikelstruktur von Zirconiumoxid, um Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Partikelbildungsmechanismen zu ziehen. Die Charakterisierung der Nanopartikel erfolgte mittels SAXS und TEM mit Schwerpunkt auf den Primärpartikeln, deren Größenverteilungen und fraktalen Eigenschaften des Partikelsystems. Die aussagekräftigen Ergebnisse beider Messtechniken führen zu einer so detaillierten Beschreibung der fraktalen Strukturen, dass die Gasphasensynthese als Partikelbildungsmechanismus identifiziert werden kann.

Im Einzelnen zeigen beim SpraySyn 1-Brenner niedrige Konzentrationen ( $c < 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) sehr unterschiedliche Ergebnisse mit sehr hohen Polydispersitäten unter den Primärpartikeln. Mit SAXS berechnete Partikelgrößen schwanken bei einem maximalen PDI von 13 im Bereich 2-7 nm. TEM-Aufnahmen zeigen Partikel von unter 5nm bis 100nm. Das deutet auf instabile Prozessbedingungen während der schnellen Partikelbildung in der Flamme hin. Es wurden jedoch nur Partikel kleiner als 200 nm nachgewiesen.

Für mittlere ( $c = 0,2-0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ) und hohe Präkursor-Konzentrationen ( $c = 0,7-1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) beim SpraySyn 1-Brenner stimmen beide Messverfahren in Bezug auf eine gleichbleibende Primärpartikelgröße von 6-8 nm gut überein, was auf einen stabilen und reproduzierbaren Prozess hindeutet. Der gemittelte Durchmesser ist bei beiden Konzentrationsbereichen etwa 50% größer als bei niedrigen Konzentrationen und zeigt keine Anzeichen von Wachstum. Obwohl die Polydispersität recht hoch ist, liegt sie im Bereich der Selbsterhaltungsgrenze für das Aerosolwachstum im frei-molekularen Bereich des Partikeltransports.

Die aus SAXS-Daten berechneten Volumenverteilungen zeigen ein multimodales Verhalten für die Primärpartikel. Die TEM-Analyse stimmt gut mit dem ersten Maximum der Verteilung überein, zeigt aber nur wenige Ausreißer anstelle weiterer Maxima. Dieses Merkmal verdeutlicht, dass nur wenige größere Partikel zu einer hohen Polydispersität führen. Die fraktalen Eigenschaften zeigen glatte Oberflächen für die Primärpartikel. Die fraktale Dimension ist etwas geringer als bei der diffusionsbegrenzten Clusteraggregation erwartet wird, liegt aber nicht außerhalb des typischen Bereichs für Produkte aus der Flamme.

Auch die Verwendung des SpraySyn 2-Brenners zeigt keine signifikante Änderung in den Ergebnissen und damit die Reproduzierbarkeit der Partikelstruktur bei gleichbleibender Tropfengröße- und Geschwindigkeit des Sprays. Die entstandene Partikelstruktur aus Aggregaten mit kleinen polydispersen Primärpartikeln ist typisch für die Partikelbildung durch die Gasphasensynthese. Alle anderen in Kap. 2.1.4 erwähnten Mechanismen sagen Partikel im oberen Nano- oder unteren Mikrobereich voraus. Da die SAXS- und TEM-Daten nur Partikel im unteren Nanometerbereich zeigen, kann auch eine Kombination von Mechanismen ausgeschlossen werden.

In situ-Messungen mit dem SpraySyn 1-Brenner bestätigen zunächst, dass der Aufbau an der SCD-Beamline der KARA für Experimente mit geringer Streuung in einer turbulenten Sprayflamme geeignet ist. Die gesammelten SAXS-Daten zeigen in der Flamme Primärpartikelbildung, -wachstum und gleichzeitige Aggregation. Durch das Größenwachstum glätten sich die Partikeloberflächen. Oberhalb der Flamme bleibt die Primärpartikelgröße konstant. Damit ist das Partikelwachstum an der Spitze der Flamme abgeschlossen. Die Aggregation sowie die Partikelbildung schreiten über der Flamme weiter fort. Somit ist es möglich die Wachstumskinetik und den Partikelbildungsmechanismus direkt zu verfolgen. Die In situ-Ergebnisse stimmen mit den Erkenntnissen aus den Pulverproben überein und bestätigen die Bildung der Partikel über die Gasphasensynthese.

## Kapitel 6

# Charakterisierung der Partikelstrukturen aus Titanoxid

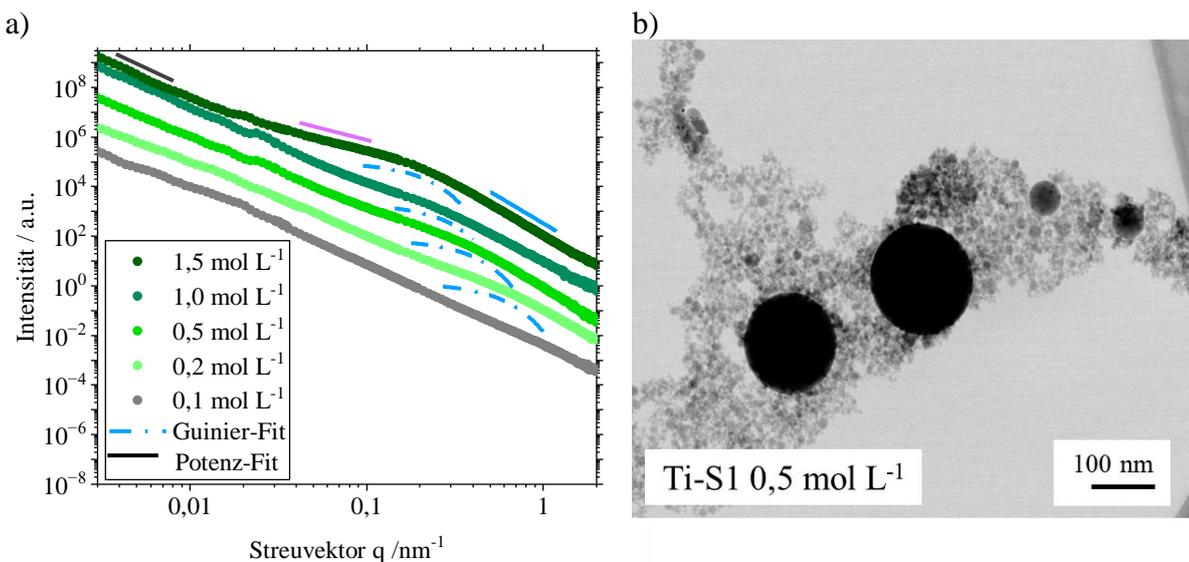
Die Ergebnisse für Titanoxid umfassen die Präkursor-Zusammensetzungen Titan-Isopropoxid (TTIP) und Titandiisopropoxid-bis-acetylacetonat (TDIP) in Ethanol. Die Herstellung der Nanopartikel aus TTIP erfolgte mit dem SpraySyn 1 und SpraySyn 2-Brenner (Ti-S1 und Ti-S2) in Karlsruhe und aus TDIP mit dem Elektrospray-Aufbau in Clausthal (Ti-E1).

### 6.1 Variation der Präkursor-Konzentration

Analog zu Zirconiumoxid, erfolgt auch bei Titanoxid die Untersuchung der Präkursor-Konzentration von TTIP in Ethanol auf die Partikelstruktur. Der Konzentrationsbereich liegt hier bei  $0,1 - 1,5 \text{ mol L}^{-1}$  im SpraySyn 1-Brenner (Ti-S1). Abb. 6.1a zeigt zunächst exemplarisch fünf SAXS-Datensätze unterschiedlicher Konzentrationen mit den jeweiligen lokalen Guinier-Fits für die Primärpartikel unterhalb der Datenpunkte (hellblaue Strich-Punkt-Linie). Mit steigender Konzentration ist der Guinier-Fit im Diagramm bei immer kleineren Streuvektoren sichtbar, was einem zunehmenden Durchmesser der Primärpartikel entspricht. Somit nimmt  $d_{\text{RG}}$  von fast 3 nm auf 18 nm für  $c = 0,2-1,5 \text{ mol L}^{-1}$  zu.

Über dem obersten Datensatz sind die lokalen Potenz-Fits als durchgezogene Linie für die Konzentration von  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  eingezeichnet. Wie auch bei Zirconiumoxid befindet sich der Potenz-

Fit für die Primärpartikel (hellblau) bei großen Streuvektoren nach dem dazugehörigen Guinier-Fit bei  $q = 0,5-1,5 \text{ nm}^{-1}$  und gibt über seinen Exponenten Informationen über die Partikeloberflächen an. Auf der anderen Seite des Guinier-Fits bei  $q = 0,05-0,2 \text{ nm}^{-1}$  kann hier durch den Potenz-Fit in violett die fraktale Dimension der Masse für die Aggregate zu  $p = 1,75$  bestimmt werden, was dem Literaturwert für Produkte aus der Flamme entspricht. Im USAXS-Bereich bei ganz kleinen Streuvektoren  $q = 0,004-0,01 \text{ nm}^{-1}$  deutet die negative Steigung der Daten (graue Linie) mit  $p = 3,45$  auf eine weitere fraktale Dimension der Oberfläche hin, die auf eine übergeordneten Strukturebene und damit auf eine bimodale Größenverteilung von Primärpartikeln zurückzuführen ist. Ein weiterer Guinier-Bereich für diese Strukturebene kann nicht identifiziert werden. Im Gegensatz zum beschreibenden Beispiel in Kap. 3.4.3, ist deshalb bei Ti-S1 kein weiterer Potenz-Fit bei kleinen Streuvektoren für das Massenfraktal der Aggregate möglich. Somit übersteigt auch die mittlere Aggregatgröße die Auflösungsgrenze der SAXS-Kamera trotz Bonse-Hart-Modul für USAXS-Messungen für Strukturen im submikronen Bereich. Bei geringeren Konzentrationen als  $c = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$  ist kein klares Massenfraktal für Aggregate in der Mitte der Daten bei  $q = 0,05-0,2 \text{ nm}^{-1}$  ersichtlich. Dadurch ist auch der Guinier-Bereich weniger deutlich ausgeprägt bis er bei  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  nicht mehr identifiziert werden kann. Die negative Steigung bei den kleinsten Streuvektoren von  $q = 0,004-0,01 \text{ nm}^{-1}$  ist für alle Konzentrationen sichtbar, was auf eine übergeordneten Strukturebene hindeutet.

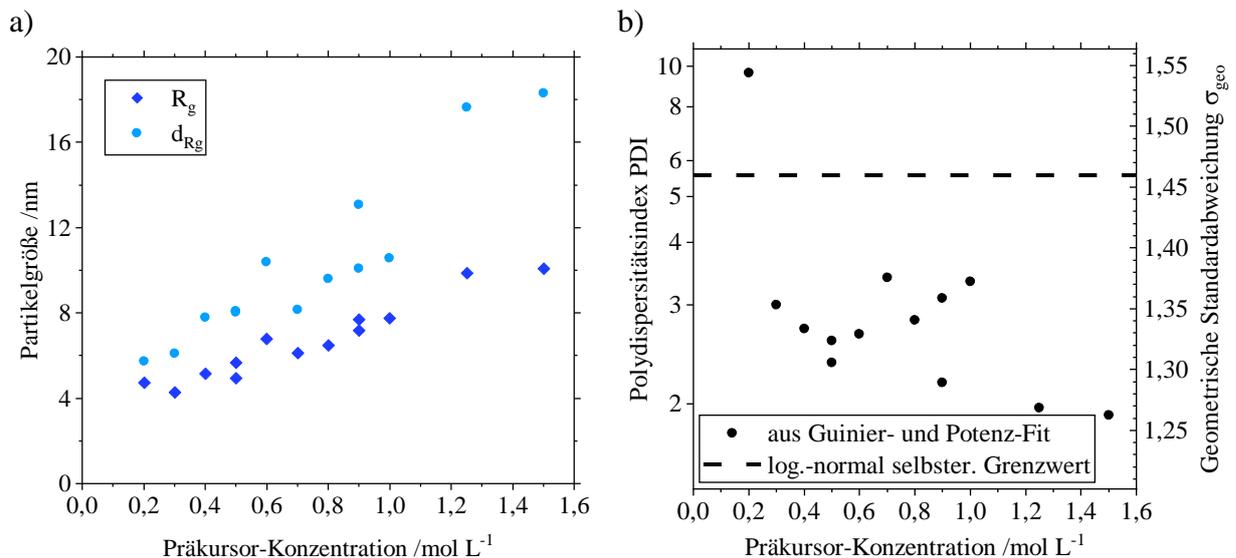


**Abb. 6.1:** Ti-S1: a) USAXS- sowie SAXS-Daten und lokale Fits ( $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). b) TEM-Bild ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ )

Abb. 6.1b zeigt beispielhaft ein TEM-Bild der Partikel, die mit  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  TTIP hergestellt wurden. Zu sehen ist ein Aggregat aus feinen Primärpartikeln und zwei große Partikeln von ca.

100 nm Durchmesser. Es ist fraglich, ob der Potenz-Fit bei den kleinsten Streuvektoren im USAXS-Bereich in Abb. 6.1a die Oberflächenfraktale dieser großen Partikel beschreibt, da dieser Streuvektorbereich Strukturen im submikronen Größenbereich wiedergibt. Allerdings ist es auch möglich, dass Partikel im submikronen Bereich existierten, aber aufgrund ihrer geringen Anzahl nicht auf TEM-Aufnahmen zu sehen sind. Nichtsdestotrotz zeigt die TEM-Aufnahme eine bimodale Verteilung der Primärpartikel.

Der Einfluss der Konzentration auf die Primärpartikelgröße ist schon anhand der Guinier-Fits in Abb. 6.1a ersichtlich und ist in Abb. 6.2a genauer dargestellt. Das Diagramm zeigt für alle untersuchten Konzentrationen von TTIP sowohl den Gyrationradius  $R_g$  als auch den Durchmesser  $d_{R_g}$  basierend auf dem Gyrationradius für die kleinen Primärpartikel (Formel 3.28).



**Abb. 6.2:** Berechnet aus SAXS-Daten für Ti-S1 mit verschiedenen Präkursor-Konzentrationen: a) Gyrationradius  $R_g$  und Durchmesser  $d_{R_g}$  basierend auf dem Gyrationradius für Primärpartikel. b) Polydispersitätsindex PDI und geometrische Standardabweichung  $\sigma_{geo}$ .

Beide Parameter steigen mit wachsender Präkursor-Konzentration an. Für  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  konnte kein Guinier-Bereich identifiziert werden und somit auch kein Gyrationradius oder Durchmesser (siehe Abb. 6.1a). Für  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  ist der Gyrationradius größer als der berechnete Durchmesser, was an der hohen Polydispersität der Partikel liegen kann. Wie bereits in Kap. 5.1.1 für Zirkoniumoxid beschrieben, sind größere Partikel bei Intensitätsmessungen im Vergleich zu kleineren überrepräsentiert [30], was in Formel 3.28 zur Berechnung des Durchmessers  $d_{R_g}$  durch den PDI berücksichtigt wird. Mit steigender Konzentration wächst der Abstand zwischen Gyrationradius und Durchmesser bis die Durchmesser ab  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  ca. doppelt so groß wie die

Gyrationsradien sind. Somit steigt im untersuchten Konzentrationsbereich der Gyrationsradius  $R_g$  von ca. 4 nm auf 10 nm während der Durchmesser  $d_{R_g}$  von ca. 3 nm auf 18 nm anwächst. Der Grund hierfür ist die abnehmende Polydispersität bei steigender Konzentration.

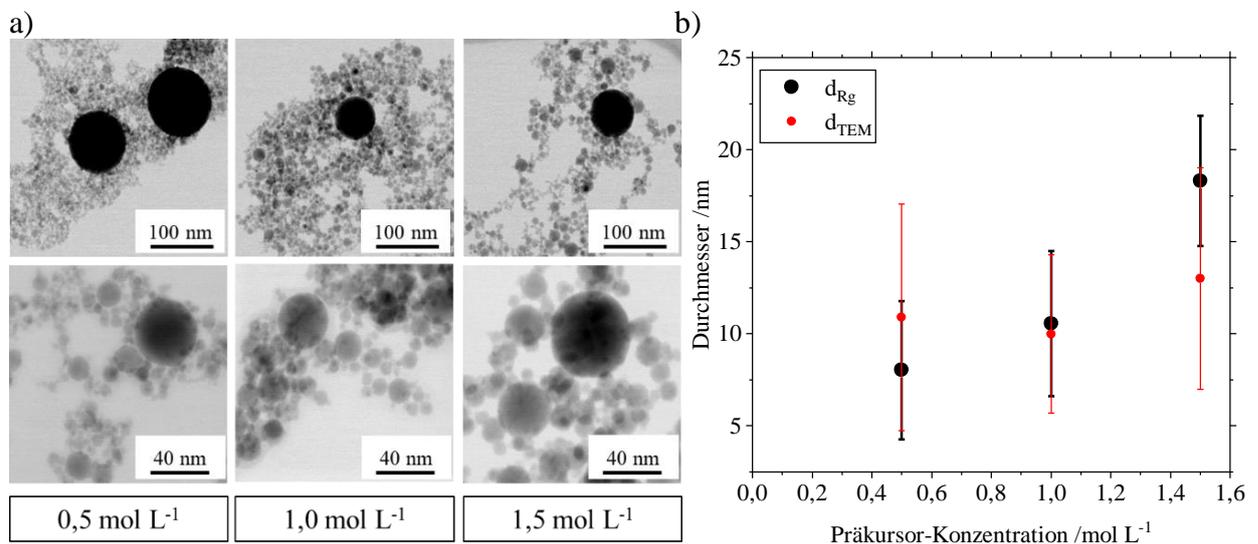
Bei diesen Zahlen handelt es sich um Mittelwerte mit einer hohen Polydispersität, wodurch der Zuwachs auch nicht linear verläuft sondern einer gewissen Schwankung unterliegt. Dazu zeigt Abb. 6.2b den PDI (Formel 3.29) links und die geometrische Standardabweichung  $\sigma_{geo}$  (Formel 3.30) rechts über den Konzentrationsbereich. Abgesehen von  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  liegen die Werte unter dem selbsterhaltenden Grenzwert für Aerosolwachstum von  $\sigma_{geo} = 1,46$  bzw.  $PDI = 5,56$  [131] (gestrichelte Linie). Der Grund liegt hier in der bimodalen Verteilung der Primärpartikel. Die Zahlen in Abb. 6.2 beziehen sich nur auf die Fraktion der kleinen Partikel. So erklärt sich auch der Unterschied zu Zr-S1 in Abb. 5.2, in der der PDI um diesen selbsterhaltenden Grenzwert streut.

Für  $c = 0,3-1,0 \text{ mol L}^{-1}$  liegt der PDI zwischen 2,2 und 3,3, während er für die beiden höchsten Konzentrationen unter zwei fällt. Dieses Verhalten passt zu den Daten aus Abb. 6.2a: bei niedrigem PDI vergrößert sich die Differenz zwischen  $d_{R_g}$  und  $R_g$ . Für  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  liegt der PDI fast bei zehn und damit weit über dem Grenzwert, was die Vermutung einer sehr hohen Polydispersität bestätigt. Zusammen mit den Streudaten von  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , die aufgrund von Streuüberlagerung nicht auswertbar sind, zeigen sich Parallelen zu Zirconiumoxid. Bei niedrigen Konzentrationen neigen beide Materialsysteme zu sehr hohen Polydispersitäten mit einem PDI über neun, was zu einem geringeren Durchmesser  $d_{R_g}$  als dem Gyrationsradius  $R_g$  führt.

Eine TEM-Analyse ermöglicht einen Vergleich mit den bisher gezeigten SAXS-Ergebnissen. Abb. 6.3a zeigt repräsentative TEM-Bilder des Produkts Ti-S1 von drei verschiedenen Präkursor-Konzentrationen in zwei Auflösungen. Die Aufnahmen geben einen breiten Überblick über das Partikelsystem bestehend aus vielen kleinen und einzelnen großen Nanopartikeln in fraktalen Strukturen. Diese großen Einzelpartikel von einer Größe von ca. 50–80 nm sind in allen drei Konzentrationen vertreten. Obwohl es zu wenig sind um daraus eine statistische Aussage bezüglich der Größe zu ziehen, bestätigen sie den Größenbereich der großen Partikel im einzelnen TEM-Bild in Abb. 6.1b.

Zur Überprüfung dieser Aussage vergleicht Abb. 6.3b den mittleren Durchmesser  $d_{TEM}$  und die sich daraus ergebende Standardabweichung (rot) mit  $d_{R_g}$ , berechnet aus Formel 3.28 mit der

Standardabweichung aus Formel 3.30 (schwarz). Wie schon in Abb. 6.2a beschrieben, wächst  $d_{Rg}$  mit zunehmender Konzentration an. Dagegen zeigen die TEM-Ergebnisse einen Mittelwert von 10-12 nm unabhängig von der Konzentration. Für die SAXS-Ergebnisse liegt die Standardabweichung bei 3,5-4 nm, während sie für die TEM-Analyse Werte von 4-6 nm annimmt. Das liegt daran, dass die TEM-Ergebnisse alle Partikelgrößen, sowohl die kleinen als auch die einzelnen großen, zusammenfasst. Eine genaue Abgrenzung zwischen der Fraktion der kleinen Primärpartikel und der einzelnen großen ist bei den erzielten Daten nicht möglich. So kann eine Bimodalität der Partikelgröße nur anhand einzelner TEM-Aufnahmen gezeigt werden. Der Potenz-Fit in den USAXS-Daten bei den kleinsten Streuvektoren weist dagegen durch seinen Exponenten auf eine weitere Hierarchieebene mit Strukturen im submikronen Bereich hin.

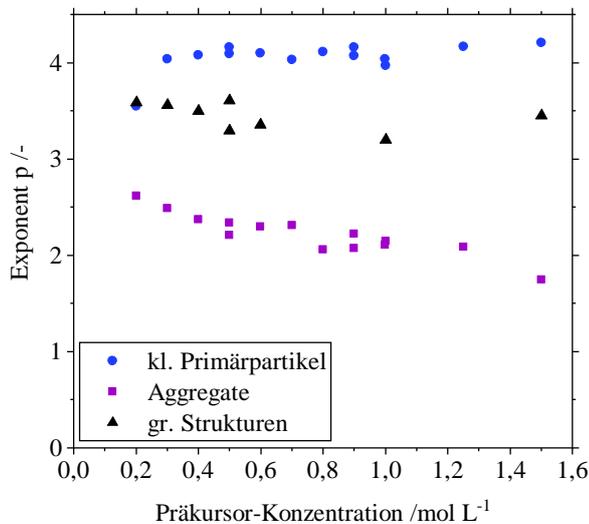


**Abb. 6.3:** a) TEM-Bilder in zwei Auflösungen von Ti-S1 mit drei verschiedenen Präkursor-Konzentrationen. b) Vergleich der Durchmesser von Ti-S1 mit drei verschiedenen Präkursor-Konzentrationen auf Grundlage von TEM und SAXS.

Um dieses Phänomen und auch die Form der Aggregate genauer zu beschreiben folgt eine Analyse der fraktalen Eigenschaften. Abb. 6.4 zeigt die Entwicklung des Exponenten  $p$  der verschiedenen Potenz-Fits mit steigender Konzentration des Präkursors. Das Oberflächenfraktal der kleinen Primärpartikel (blau) liegt nahe bei vier, was glatten Oberflächen entspricht. Wie in Abb. 6.1a exemplarisch gezeigt, wurde die fraktale Dimension der Masse für die Aggregate (violett) zwischen den beiden Potenz-Fits für die Oberfläche ermittelt. In Abb. 6.4 nimmt sie mit zunehmender Konzentration ab und erreicht den Literaturwert von 1,75 [38,116]. Dies deutet auf eine abnehmende Überlappung der Streuung zwischen dem Oberflächenfraktal von unbekanntem größeren Strukturen und dem Massenfraktal der Aggregate hin. Für diese großen Strukturen wird der

Potenz-Fit bei sehr kleinen Streuvektoren angelegt und der Exponent  $p$  (schwarz) nimmt Werte um 3,5 an. Das deutet in diesem Fall nicht auf raue Partikeloberflächen hin, sondern bestätigt die gerade beschriebene Überlagerung der Streuung. Hier konnte nicht für alle Konzentrationen ein Wert ermittelt werden, da die Auflösung bei den kleinen Streuvektoren zum Teil nicht ausreichend war.

Trotzdem zeigen die Daten über den gesamten Konzentrationsbereich ein Oberflächenfraktal, was auf Grundlage der TEM-Bilder nur großen Partikeln zugeordnet werden kann. Obwohl die Anzahl dieser Partikel nur sehr gering ist und keine aussagekräftige Verteilung ermittelt werden konnte, sind sie Teil des Partikelsystems. Gerade Messmethoden, die auf Intensität beruhen sind besonders empfindlich für große Strukturen und bewerten diese mit Faktor  $10^6$  gegenüber kleinen im Vergleich zur vorliegenden Anzahl. Dieser Faktor ergibt sich aus Formel 3.4, da das Partikelvolumen quadratisch und damit der Durchmesser mit  $10^6$  in die Intensität eingeht. So haben auch die wenigen großen Partikel einen eindeutigen Einfluss auf die SAXS-Daten.



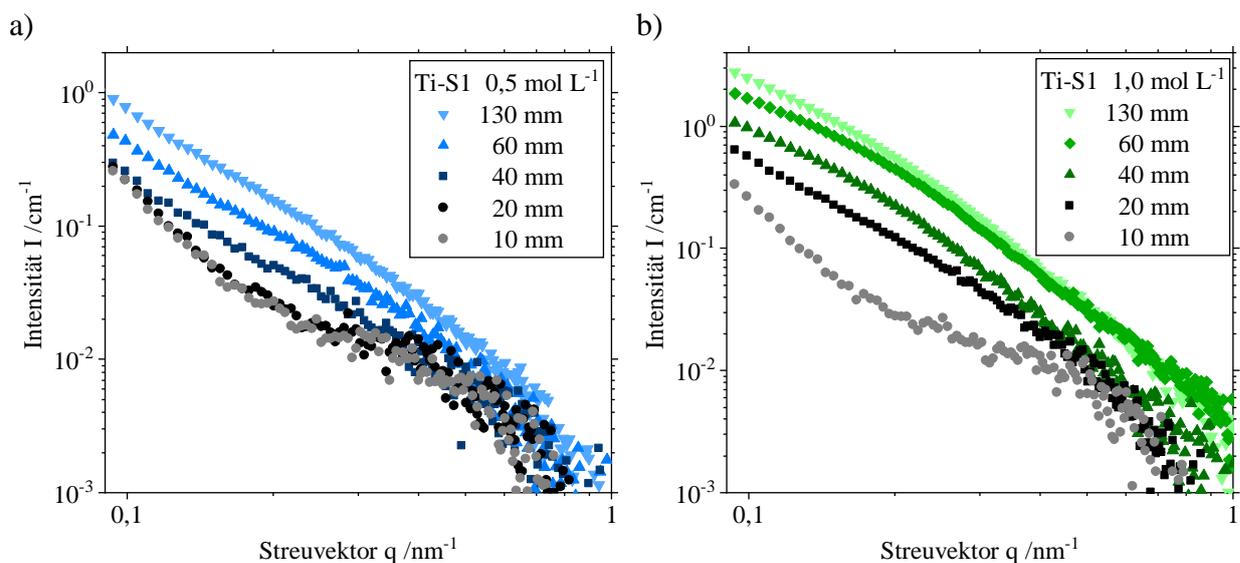
**Abb. 6.4:** Exponent  $p$  des Potenz-Fits von SAXS-Streudaten für verschiedene Strukturebenen von Ti-S1.

Wie auch bei Zr-S1 ist auch bei Ti-S1 die Gasphasensynthese für die Bildung der kleinen Partikelfraktion verantwortlich. Ihre beobachtete Größe nimmt mit zunehmender Präkursor-Konzentration zu. Die größeren Partikel in den TEM-Aufnahmen entstehen möglicherweise durch die Tropfen-zu-Partikel-Synthese. Für Partikel, die ausschließlich über diesen Weg entstehen, wird jedoch eine Partikelgröße im Submikron- bis Mikrometerbereich erwartet [55]. Eine plausible

Erklärung sind Hydrolyse-Reaktionen des Präkursors im Tröpfchen [71,72]. Dies führt zu Molekülclustern vor der Verdampfung, was größere Partikel im niedrigen dreistelligen Nanometer-Bereich zur Folge hat [33].

## 6.2 Primärpartikelwachstum in und über der Flamme

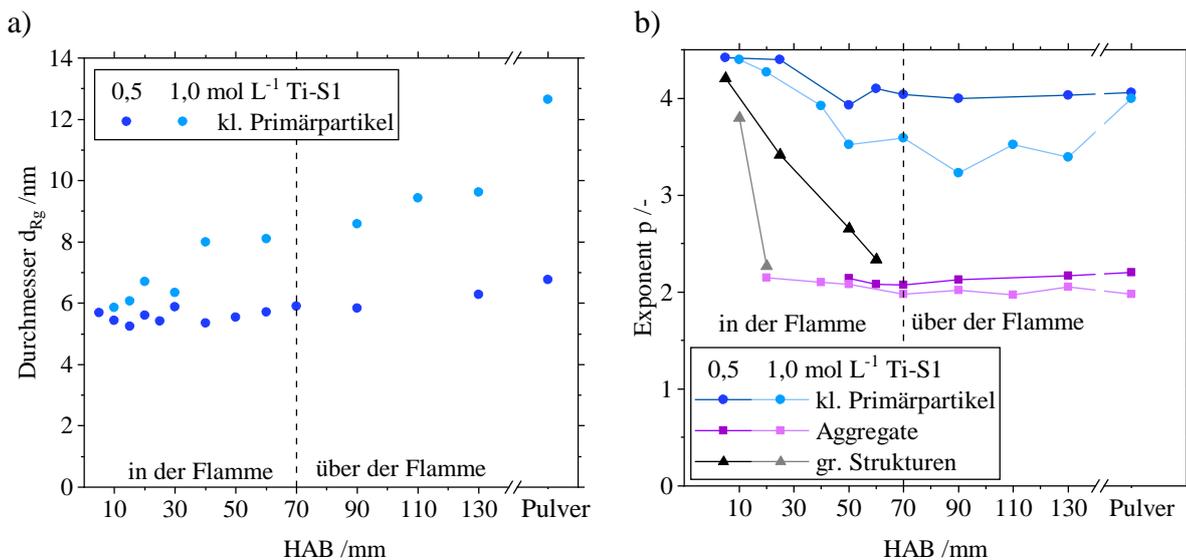
Um einen tieferen Einblick in die Entwicklung der Primärpartikel zu erhalten, wurden In situ-Messungen in und über der Flamme am Synchrotron KARA durchgeführt. Abb. 6.5 zeigt die Streuergebnisse in absoluter Intensität von HAB = 10-130 mm von Ti-S1 für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (a) und für  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (b) mit der gleichen Skalierung der Achsen. Bei beiden untersuchten Konzentrationen steigt die Gesamtintensität mit zunehmender HAB. Auch das Signal-Rausch-Verhältnis bei großen Streuvektoren verbessert sich mit wachsender HAB. Dieses Verhalten ist für die höhere Konzentration stärker ausgeprägt und zeigt damit eine stärkere Zunahme der Größe und Anzahl der Partikel als bei der niedrigeren Konzentration. Bei kleinen HABs (10 mm und 20 mm für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  bzw. 10 mm für  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) ist der Exponent  $p$  des Potenz-Fits null. Daraus lässt sich ableiten, dass die Partikel zu diesem Zeitpunkt als Einzelpartikel vorliegen. Bei kleinen Streuvektoren hingegen steigt  $p$  zum Wert vier an, was hier auf die Oberflächenfraktale einer übergeordneten Struktur hindeutet.



**Abb. 6.5:** In situ-SAXS-Daten von Ti-S1 bei HAB 10-130 mm. a)  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . b)  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Bei größeren HABs ist dieses Verhalten nicht mehr zu beobachten, sondern der bekannte Verlauf für aggregierte Partikel. Die Größe möglicher großer Partikel oder Aggregate liegt jenseits der Auflösung der Anlage.

Aus den Streudaten aus Abb. 6.5 erfolgt die Auswertung des Durchmessers  $d_{Rg}$  und der fraktalen Informationen. Abb. 6.6a zeigt die Entwicklung des Anteils kleiner Partikel mit zunehmender Höhe über dem Brenner (HAB) für Ti-S1 mit einer Präkursor-Konzentration von  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (dunkelblau) und  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (hellblau). Die Ergebnisse für diese beiden Konzentrationen aus Abb. 6.2a sind als "Pulver" (letzter Datenpunkt in Abb. 6.6) enthalten. Für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  liegt für alle HABs und für die Pulverprobe eine nahezu konstante Partikelgröße von  $d_{Rg} \approx 6 \text{ nm}$  vor. Bereits bei 5 mm über dem Brenner wurden Partikel nachgewiesen. Wie bereits erwähnt, stammen die Partikel vermutlich aus der Gasphasensynthese. Der Präkursor verdampft in der Gasphase und die Partikelbildung beginnt mit der Keimbildung. Nachdem sie sich von Molekülclustern zu festen Partikeln entwickelt haben, scheinen sie nicht mehr zu wachsen. Dies ändert sich bei einer höheren Präkursor-Konzentration von  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Die Partikel verdoppeln ihre Größe von 6 nm auf 12 nm, wenn man den ersten berechneten Durchmesser bei  $\text{HAB} = 10 \text{ mm}$  mit dem Ergebnis der Pulverprobe vergleicht. Dieses Größenwachstum lässt sich durch die höhere Konzentration des Präkursors erklären, die auch in den Ex situ-Ergebnissen in Abb. 6.2a zu sehen ist.



**Abb. 6.6:** Parameter aus In situ-SAXS-Daten bei verschiedenen HABs und aus der Pulverprobe von Ti-S1 ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ). a) Partikeldurchmesser  $d_{Rg}$ . b) Exponent  $p$  des Potenz-Fits für verschiedene Strukturebenen.

Abb. 6.6b zeigt die Entwicklung der verschiedenen fraktalen Dimensionen über der Höhe des Brenners. Bei kleinen HABs sind Oberflächenfraktale von übergeordneten Strukturen, die bei den kleinsten Streuvektoren in Abb. 6.5 sichtbar sind, in schwarz ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) und grau ( $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) eingezeichnet. Dabei handelt es sich entweder um Präkursor-Tropfen oder große Primärpartikel. Der Exponent  $p$  nimmt mit zunehmendem Abstand vom Brenner von vier (d. h. glatte Oberflächen) auf unter drei ab. Da Werte unter drei für Oberflächenfraktale physikalisch nicht möglich sind, deutet dies zusätzlich auf Massenfraktale von Strukturen hin, die die Auflösung der In situ-SAXS übersteigen. Ein Wachstum der großen Partikel verschiebt die Guinier-Region für ihre Größe zu noch kleineren Streuvektoren. Diese Theorie wird von Aßmann et al. gestützt, die den gleichen Präkursor (TTIP) in Ethanol bei  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  unter Verwendung von In situ-Weitwinkellichtstreuung (WALS) untersuchten. Für die großen Partikel (Kugeln) zeigten sie ein Wachstum von 14% von 96 – 133 nm bei HAB = 50 – 120 mm [48,83].

Mit steigender HAB nimmt auch die Anzahl der Aggregate, die sich durch Kollisionen von Partikeln und Agglomeration gebildet haben, zu. Fast bei derselben HAB, bei der die Oberflächenfraktale verschwinden, werden Massenfraktale für Aggregate sichtbar (in violett). Diese Verschiebung erfolgt bei HAB = 50 – 60 mm für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  und bei HAB = 20 mm für  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Die Massenfraktale bleiben für die gesamten In situ-Messungen und auch die Pulverprobe für beide Konzentrationen bei Werten um zwei. Im Gegensatz dazu schwanken die Oberflächenfraktale der kleinen Partikel (in blau) stark. Diese Fluktuation ist wahrscheinlich eine Folge des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses der Daten bei den größten nachgewiesenen Streuvektoren.

Obwohl die In situ-Experimente keinen eindeutigen Hinweis auf den Ursprung der großen Partikel geben, bestätigen sie die Annahme der Gasphasensynthese für die kleinen Primärpartikel. Partikel wurden bereits 5 mm über dem Brenner mit einer Größe von fast 6 nm entdeckt. Dabei zeigt sich für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  nach der Entstehung der Partikel kein weiteres Wachstum, während die Partikelgröße bei  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  von 6 nm auf 10 nm bis HAB = 130 mm anwächst. Für beide Konzentrationen zeigen die Daten die Aggregation der Primärpartikel.

### 6.3 Vergleich von SpraySyn 1 und SpraySyn 2

Alle bisher gezeigten Ergebnisse zu Titanoxid entstanden mit dem SpraySyn 1-Brenner. Analog zu Zirconiumoxid wurden auch für Titanoxid Versuche mit SpraySyn 2 durchgeführt. Abb. 6.7 zeigt einen Vergleich der gemessenen SAXS-Daten für drei Präkursor-Konzentrationen aus dem SpraySyn 1 (hell) und SpraySyn 2-Brenner (dunkel). Die Daten der gleichen Konzentration sind jeweils übereinander angeordnet zur besseren Lesbarkeit. Für  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ist der Verlauf der Daten für beide Brenner sehr ähnlich. Wie in Kap. 6.1 beschrieben, lassen sich die Daten aufgrund des fehlenden Guinier-Bereichs nicht auswerten. Für die beiden höheren Konzentrationen  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  liegt der Datenbereich für die kleinen Primärpartikel bei großen Streuvektoren jeweils übereinander und führt auch zu sehr ähnlichen Ergebnissen. Der Durchmesser für die kleinen Primärpartikel liegt für  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  bei  $d_{\text{Rg}} = 6 \text{ nm}$  für beide Brennervarianten, für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  bei  $d_{\text{Rg}} = 7,4 \text{ nm}$  im SpraySyn 1-Brenner und  $d_{\text{Rg}} = 8 \text{ nm}$  im SpraySyn 2-Brenner. Der Exponent  $p$  nimmt für SpraySyn 1 genau den Wert vier an, für SpraySyn 2 erreicht  $p = 4,2$  für beide Konzentrationen. Da die Fraktion der kleinen Primärpartikel durch die Gasphasensynthese entsteht, bestätigen diese Ergebnisse, dass die Düsengeometrie hier keinen Einfluss auf die Partikelgröße hat.

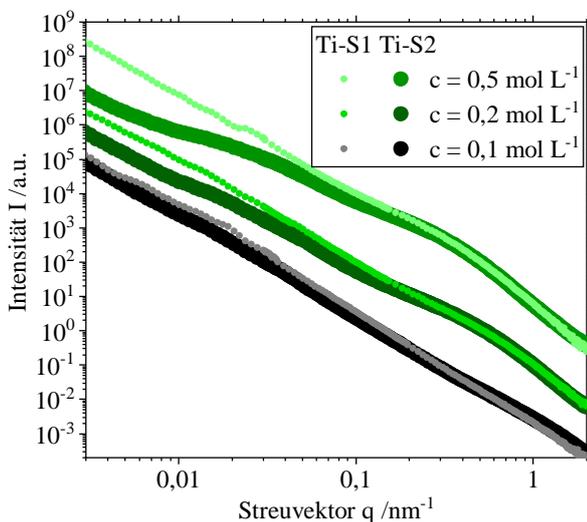


Abb. 6.7: SAXS-Daten von Ti-S1 und Ti-S2 für  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Für kleinere Streuvektoren  $q < 0,2 \text{ nm}^{-1}$  weichen die Daten voneinander ab. Für beide Konzentrationen in SpraySyn 2 ist ein weiterer Guinier-Bereich bei  $q < 0,01 - 0,02 \text{ nm}^{-1}$  sichtbar. Aus dem Gyrationradius des Guinier-Fits lässt sich der geometrische Durchmesser  $d_{\text{geo}}$  (Formel 3.12)

berechnen mit  $d_{\text{geo}} = 120 \text{ nm}$  für  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  und  $d_{\text{geo}} = 115 \text{ nm}$  für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Diese Ergebnisse für SpraySyn 2 sind in guter Übereinstimmung mit den Durchmessern der großen Partikel in den TEM-Bilder für Ti-S1. Wie am Ende des Kap. 6.1 erläutert, entstehen diese Partikel vermutlich über eine abgewandelte Tropfen-zu-Partikel-Synthese aufgrund der Hydrolyse im Präkursor.

Beim Potenz-Fit für die großen Partikel für SpraySyn 2 wird die Streuung der großen Partikel von der Streuung der Aggregatstruktur überlagert und liegt mit 2,5-2,6 unter der physikalischen Grenze von drei für Oberflächenfraktale. Im Vergleich zu SpraySyn 1 sinkt bei SpraySyn 2 für beide Konzentrationen die fraktale Dimension der Masse für die Aggregate. Hier kann der Potenz-Fit jetzt bei  $q = 0,01\text{-}0,02 \text{ nm}^{-1}$  links des zweiten. Guinier-Bereichs angelegt werden und ist somit nicht von der Streuung der großen Partikel beeinträchtigt. Mit den Werten zwei und 1,5 für jeweils  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ist die fraktale Dimension der Masse im typischen physikalischen Bereich für Aggregate.

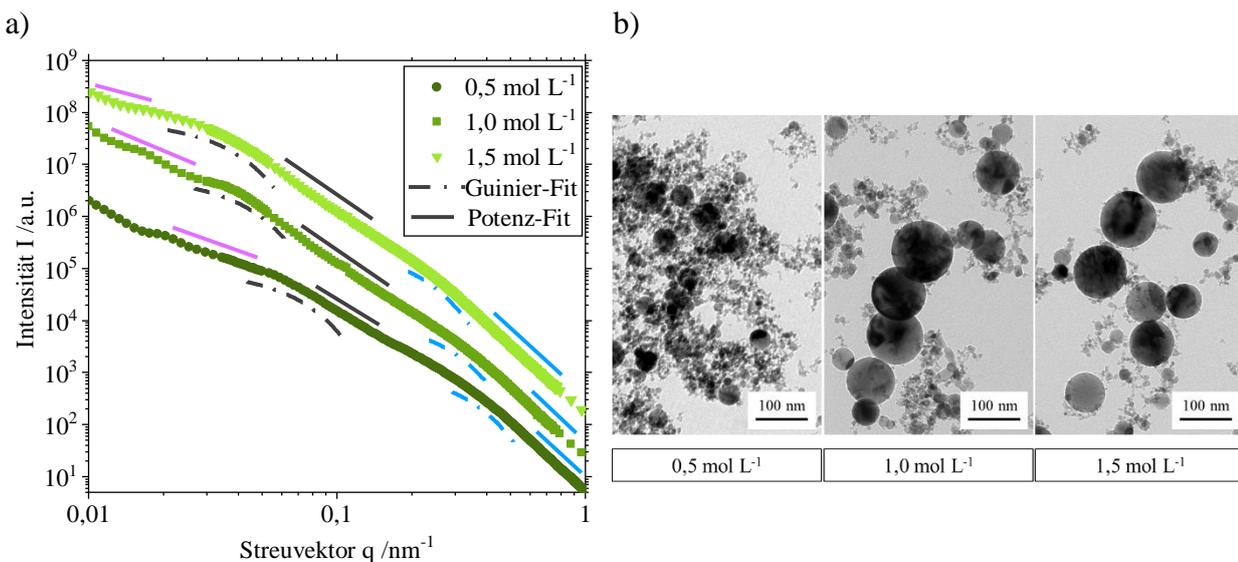
Auch wenn für keine Konzentration bei SpraySyn 1 ein weiterer Guinier-Bereich sichtbar ist, sollte dieser auf Grundlage der TEM-Bilder doch im gleichen Streuvektorbereich wie bei SpraySyn 2 liegen. Dies bestätigt die Annahme von einer weiteren Hierarchieebene aus Kap. 6.1. Denn auch ohne zweiten Guinier-Bereich bei SpraySyn 1 liegt der angelegte Potenz-Fit bei Streuvektoren, die sich einer Objektgröße knapp unter dem Mikrometerbereich zuordnen lassen. Die TEM-Aufnahmen geben keinen Hinweis auf die Existenz solcher Objekte.

Im Gegensatz zu Zirconiumoxid beeinflusst bei Titanoxid die Änderung der Düsengeometrie von SpraySyn 1 zu SpraySyn 2 sehr wohl die ermittelten SAXS-Daten und damit auch die Partikelstruktur. Der Grund dafür liegt im Syntheseweg. Bei Zirconiumoxid erfolgt die Partikelbildung auf Grund des Präkursors rein über die Gasphasensynthese, was zu kleinen Primärpartikeln in Aggregaten führt. TTIP hingegen neigt zu Hydrolyse und so entstehen neben den kleinen Primärpartikeln durch die Gasphasensynthese auch größere Partikel über die Tropfen-zu-Partikel-Synthese durch die Bildung von Molekülclustern im Tropfen vor der Verdampfung. Die Veränderung der Düse konnte die Flammenfluktuationen reduzieren und führt so zu einheitlicheren Tropfengrößen und Verdampfungsprozessen. Dadurch entstehen vermutlich auch einheitlichere große Primärpartikel, die sich in SAXS-Daten auch bei einer geringen Anzahl als Guinier-Bereich bemerkbar machen.

## 6.4 Elektrospray

Zur Herstellung von Titanoxid erfolgten zusätzlich Versuche mit dem Elektrospray-Aufbau in Clausthal. Dabei wird die Zweistoff-Düse in der Mitte des Brenners blockiert und der Spray aus TDIP und Ethanol stattdessen über ein elektrisches Feld 20 mm über dem Brenner erzeugt (siehe Abb. 2.3). Somit ist die Partikelsynthese unabhängig von der Düsengeometrie und es ist kein Unterschied zwischen dem SpraySyn -1 und SpraySyn 2-Brenner zu erwarten.

Abb. 6.8a zeigt die kombinierten Streudaten bei (ultra-) kleinen Winkeln der Proben Ti-E1 für verschiedene Präkursor-Konzentrationen von TDIP. Zur besseren Lesbarkeit sind die Streudaten übereinander angeordnet, wobei die niedrigste Konzentration die unterste Kurve darstellt. Zusätzlich sind die lokalen Guinier- und Potenz-Fits des Unified Fits unterhalb oder oberhalb der entsprechenden Daten eingezeichnet. Die exemplarischen TEM-Bilder zu jeder Konzentration in Abb. 6.8b zeigen, dass die Partikelsysteme überwiegend aus fraktalen Aggregaten und feinen Partikeln (bis zu 30 nm) bestehen, wobei die mittlere Primärpartikelgröße bei etwa 8 nm liegt. Allerdings wurden bei allen Proben einige große kugelförmige Partikel mit einer Größe von bis zu 150 nm beobachtet. Mit zunehmender Konzentration scheint es, dass die Menge dieser großen kugelförmigen Partikel steigt und sich beide Fraktionen dieses bimodalen Partikelsystem zu größeren Durchmessern verschieben.



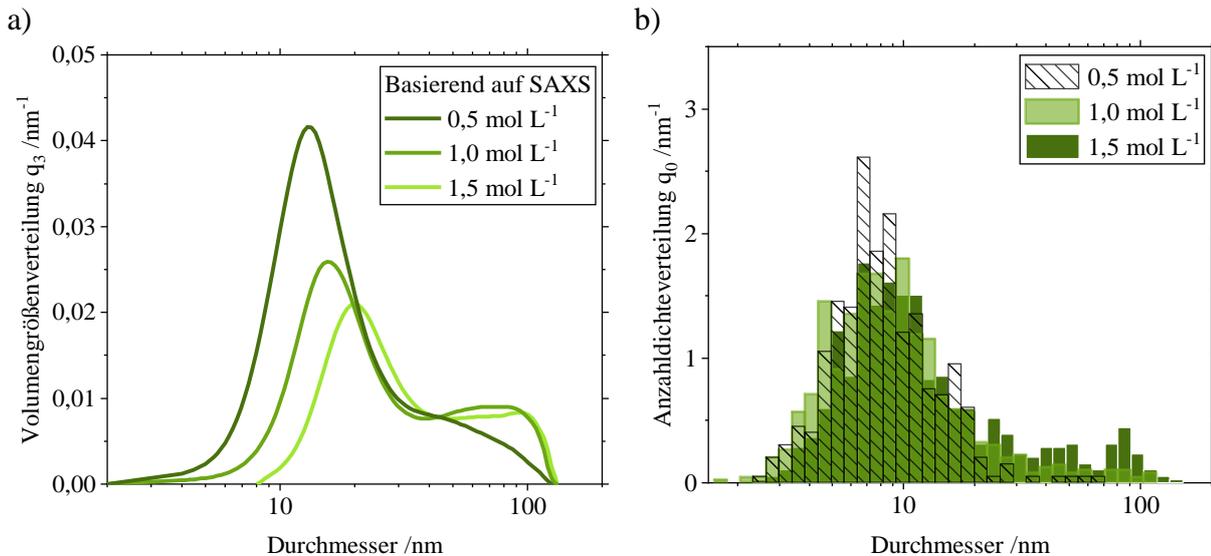
**Abb. 6.8:** Ti-E1 ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ): a) USAXS- sowie SAXS-Daten und lokale Fits. b) TEM-Bilder.

Wie bereits beschrieben, entstehen die feinen Nanopartikel entsteht durch die Gasphasensynthese, während die Bildung großer kugelförmiger Nanopartikel auf die Tropfen-zu-Partikel-Synthese zurückzuführen ist. Bereits in Kap. 2.1.3 wird diskutiert, dass die Verdampfung des Lösungsmittels von der Tröpfchenoberfläche zu einer Verringerung der Lösungsmittelkonzentration führt, wenn das Lösungsmittel flüchtiger ist als der Präkursor, was die Ausfällung des Präkursors und die Bildung einer viskosen Hülle zur Folge hat. Die Erhitzung des Tropfens und die anschließende Verdampfung des Lösungsmittels innerhalb dieser Hülle verursachen einen Druckaufbau, der zu Micro-Explosionen führt [19,29]. Durch die Verwendung von Elektrospray ist es möglich, dass sich Ladungen auf den Tröpfchen bilden, was den Verdampfungsprozess durch Verringerung der Oberflächenspannung verstärkt und Micro-Explosionen auslöst [51]. Der Zerfall großer Präkursor-Tröpfchen in kleine Partikel erfolgt daher aufgrund der Micro-Explosionen. Die TEM-Bilder weisen mit der bimodalen Verteilung der Partikelgrößen darauf hin, dass beide Synthesewege parallel stattfinden.

Auch die SAXS-Daten in Abb. 6.8a beschreiben dieses Verhalten: Jede Kurve zeigt zwei signifikante Änderungen in der Steigung, die den Bereich für einen lokalen Guinier-Fit markiert. Mit zunehmender Konzentration verschieben sich beide Guinier-Fits zu kleineren Streuvektoren  $q$ , was jeweils auf eine Zunahme der Partikelgröße hinweist. Die berechneten Durchmesser  $d_{R_g}$  für die kleineren Primärpartikel (Formel 3.28) und  $d_{geo}$  für die größeren Primärpartikel (Formel 3.12) sind Teil von Abb. 6.10a. Trotz der USAXS-Messung ist die Auflösung des Streuvektors  $q$  nicht ausreichend, um eine Guinier-Region für die Aggregatgröße zu zeigen. Was die fraktalen Eigenschaften betrifft, so nimmt der Exponent  $p$  für die fraktale Struktur der Aggregate (violett) Werte zwischen 1,6 und 2,0 (siehe Abb. 6.10b). Dies deutet auf eine flockige Form hin, die sehr typisch für Produkte aus der Flamme ist [38,116].

Um detaillierte Informationen über das bimodale Verhalten der Primärpartikel zu erhalten, wurden Größenverteilungen aus den SAXS-Daten mit dem Modell Size Distribution des Programms IgorPro berechnet. Der Bereich für die Anwendung des Modells wird analog zu Zirconiumoxid wie in Kap. 3.4.2 bestimmt, wobei diesmal der maximale Gyrationradius  $R_{g,max}$  des zweiten Guinier-Bereichs bei kleinen Streuvektoren die minimale Grenze  $q_{min}$  und der minimale Gyrationradius  $R_{g,min}$  des ersten Guinier-Bereichs bei großen Streuvektoren die maximale Grenze  $q_{max}$  darstellen. Abb. 6.9a zeigt die resultierenden Volumengrößenverteilungen für die Primärpartikel der drei Präkursor-Konzentrationen. In Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen zeigen

alle drei Verteilungen ein bimodales Verhalten mit einer Verschiebung zu größeren Partikeln bei steigender Präkursor-Konzentration. Das erste Maximum ist immer deutlich höher als das zweite. Das Amplitudenverhältnis zwischen den beiden Maxima nimmt mit zunehmender Präkursor-Konzentration ab, was auf eine Abnahme der Anzahl kleinerer Primärpartikel bei höheren Konzentrationen hinweist.

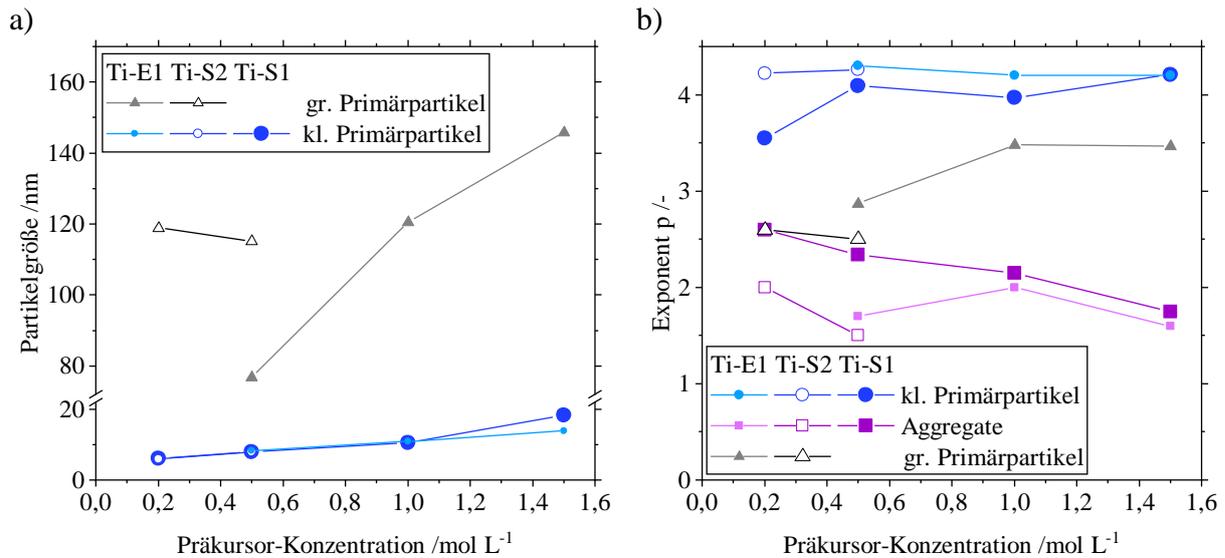


**Abb. 6.9:** Ti-E1 ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ): a) Volumengrößenverteilung berechnet aus den SAXS-Daten in Abb. 6.8a. b) Anzahldichtevertelung aus den TEM-Bildern.

Zum Vergleich zeigt Abb. 6.9b Anzahldichtevertelungen, die aus der Auswertung von TEM-Aufnahmen abgeleitet sind. Auch hier lässt sich die Bimodalität bestätigen, wobei anstatt eines klaren zweiten Maximums eher ein breites Spektrum an Ausreißern zu sehen ist. Das liegt zum einen an der geringen Anzahl der großen Partikel im Verhältnis zu den kleinen. Zum anderen ist hier die Anzahlverteilung  $q_0$  dargestellt, während Abb. 6.9a die Volumenverteilung  $q_3$  aus den SAXS-Daten zeigt. Trotz der unterschiedlichen Darstellung lassen sich bei der Anzahldichtevertelung aus TEM-Aufnahmen die gleichen Trends beobachten. Mit steigender Präkursor-Konzentration verschiebt sich die mittlere Größe der kleinen Partikel um ca. 10 nm ganz leicht zu größeren Durchmessern und die Anzahl sowie Größe der großen Partikel nimmt zu.

Abb. 6.10a zeigt die berechnete Partikelgröße (klein in blau, groß in grau) in hellen Farben für Ti-E1 und in dunklen Farben für Ti-S1 (ausgefüllte Symbole) sowie für Ti-S2 (Symbole mit weißer Füllung). Die kleinen Partikel nehmen mit zunehmender Konzentration bis  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  leicht an Größe zu, und zwar für Ti-S1 ( $d_{Rg} = 8 - 18 \text{ nm}$ ) stärker als für Ti-E1 ( $d_{Rg} = 8 - 14 \text{ nm}$ ), während Ti-S2 bei den niedrigen Konzentrationen bis  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  sich mit den Ergebnissen von Ti-E1

und Ti-Si1 deckt. Im Gegensatz dazu verdoppeln die großen Partikel von Ti-E1 ihren Durchmesser von  $d_{\text{geo}} = 75 \text{ nm}$  auf  $d_{\text{geo}} = 145 \text{ nm}$ , während sich die Präkursor-Konzentration verdreifacht. Für Ti-S2 ist bei niedrigeren Konzentrationen eine Reduktion von 120 nm auf 115 nm zu sehen. Wie bereits beschrieben konnte für Ti-S1 kein Guinier-Bereich für große Primärpartikel identifiziert werden.



**Abb. 6.10:** SAXS-Ergebnisse für Ti-E1, Ti-S1 und Ti-S2 bei unterschiedlichen Präkursor-Konzentrationen: a) Partikelgröße: gr. Partikel  $d_{\text{geo}}$ , kl. Partikel  $d_{\text{Rg}}$ . b) Exponent  $p$  des Potenz-Fits für verschiedene Strukturebenen.

Neben der Partikelgröße wurden auch die fraktalen Eigenschaften untersucht. Abb. 6.10b zeigt die Entwicklung der verschiedenen fraktalen Dimensionen mit der Präkursor-Konzentration für Ti-E1, Ti-S1 und Ti-S2. Das Oberflächenfraktal der kleinen Partikel (blau) liegt für alle drei Brenner nahe bei vier, was glatten Oberflächen entspricht. Für die fraktale Dimension der Masse (violett), die die Form der Aggregate beschreibt, ist kein gemeinsamer Trend für die drei Brenner erkennbar. Für Ti-S1 nimmt sie mit steigender Konzentration ab und nimmt in Übereinstimmung mit der Literatur einen Wert von 1,75 an [57, 58]. Dies deutet auf eine geringere Überlappung der Streuung zwischen den großen Partikeln und den Massenfraktalen der Aggregate hin. Bei Ti-E1 fluktuiert die fraktale Dimension der Masse um  $p = 1,6-2$ , während sie bei Ti-S2 von 2 auf 1,5 abfällt.

Der Exponent  $p$  für die großen Partikel (grau) ist nur für Ti-E1 und Ti-S2 angegeben, da er sich für Ti-S1 auf übergeordnete unbekannte Strukturen bezieht. Für Ti-E1 nimmt mit zunehmender Konzentration und Partikelgröße auch der Wert des Exponenten  $p$  zu, da der Einfluss der Streuung

durch die großen Partikel steigt. Für Ti-S2 ist im niedrigen Konzentrationsbereich eine negative Steigung von  $p$  für die großen Partikel zu beobachten. Es ist möglich, dass dies auf einen Rückgang von großen Partikeln hindeutet oder auch nur das Resultat der abnehmenden Partikelgröße von 120 nm auf 115 nm ist. Die Werte liegen eher im Bereich eines Massenfraktals (1-3) als im Bereich eines Oberflächenfraktals (3-4), wären aber etwas hoch für die fraktale Dimension der Masse von flammengefertigten Aggregaten. Hier zeigt sich der große Einfluss der Streuüberlagerung durch die hierarchisch höhere Aggregatebene.

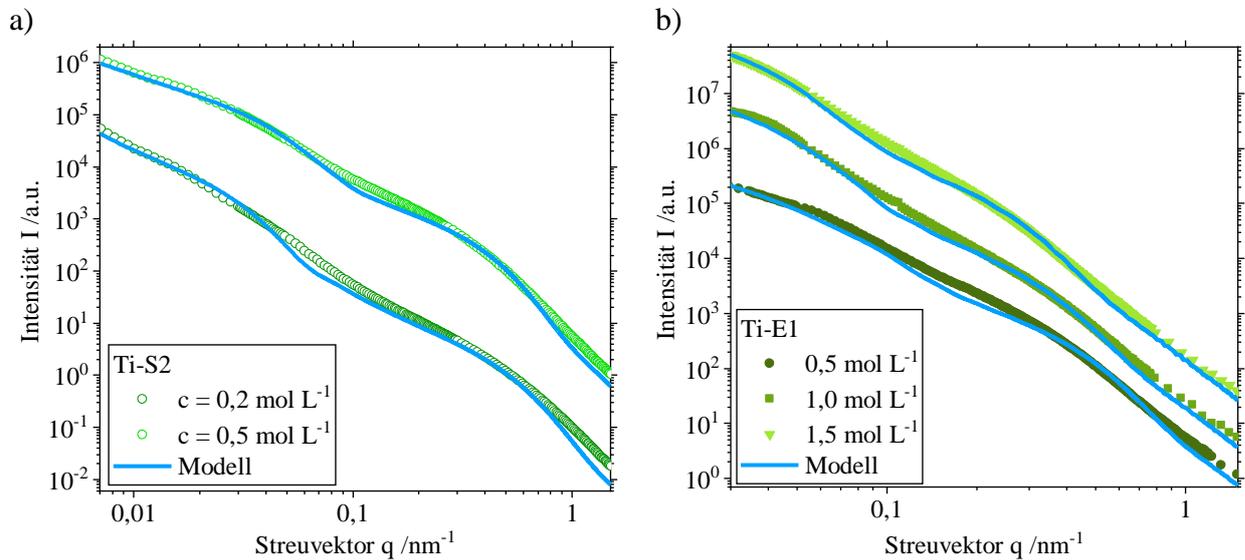
Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse mit Elektrospray aus TDIP ähnliche Eigenschaften wie mit den SpraySyn-Brennern aus TTIP: Neben der Gasphasensynthese findet zu einem gewissen Grad eine abgewandelte Tropfen-zu-Partikel-Synthese statt. Das bedeutet, dass die beobachteten Flammen-Fluktuationen des SpraySyn 1-Brenners nicht die Ursache der großen Primärpartikel ist, sondern auf Hydrolyse-Reaktionen des Präkursors zurückzuführen ist.

## 6.5 Vergleich mit analytischem Modell

Die bisherigen Ergebnisse wurden häufig durch die Überlappung von verschiedenen Streueinflüssen erklärt. Um dies aus der beschriebenen SAXS-Theorie in Kap. 3 bestätigen zu können, wurden ausgewählte Streukurven von Titanoxid mit dem in Kap.3.5 beschriebenen analytischen Modell berechnet. Abb. 6.11a vergleicht die gemessenen und berechneten Daten für Ti-S2 von  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Die Kurven sind fast deckungsgleich. Das Modell gibt die Guinier-Bereiche und die fraktale Dimension der Masse für die Aggregate akkurat wieder. Die berechneten Oberflächenfraktale für die kleinen und großen Primärpartikel fallen steiler ab als die gemessenen SAXS-Daten.

Das gleiche gilt für den Vergleich in Abb. 6.11b für Ti-E1 von  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Dieses Verhalten des Modells bezüglich der Oberflächenfraktale ist aus Abb. 3.11a von IPC-S1 bekannt. Der Grund dafür liegt in der Oszillation der SAXS-Daten bei monodisperser Verteilung. Ist die Verteilung breiter, glätten sich die Oszillationen zu einer Gerade. Trotz gleicher Verteilungsbreite der Partikel bleibt im Modell die erste Oszillation bestehen und

führt zu einer zu einer stärkeren negativen Steigung als bei den gemessenen Daten. Diese Diskrepanz lässt sich durch zusätzliche Hintergrundeffekte des Messgeräts, die nicht im Modell enthalten sind, erklären.



**Abb. 6.11:** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Streudaten: a) Ti-S2 ( $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). b) Ti-E1 ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Die ermittelten Parameter aus den SAXS-Daten und das Verhältnis von großen zu kleinen Primärpartikeln sind in Tab. 6.1 gegeben. Wie in Kap.3.5.3 beschrieben, fand Formel 3.28 Anwendung zur Bestimmung von  $d_{Rg}$  für beide Partikelfractionen. Dementsprechend unterscheidet sich für die großen Partikel  $r_g$  von  $d_{geo}$  im bisherigen Kap. 6.

**Tab. 6.1:** Parameter der berechnete Streudaten für bimodale Aggregatstrukturen in Abb. 6.11.

Abb. 6.11	$\xi$ [nm]	$D_m$ [-]	$r_k$ [nm]	$\sigma_k$ [-]	$N_k$ [-]	$r_g$ [nm]	$\sigma_g$ [-]	$N_g$ [-]
a) Ti-S2								
$c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$	700	2	3	33%	10000000	59	26%	500
$c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	700	1,5	4	30%	1000000	34	28%	400
b) Ti-E1								
$c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	700	1,66	4,1	29%	30000	20	32%	150
$c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$	700	2	5,4	30%	30000	32	31%	200
$c = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$	700	1,6	7	29%	10000	35	34%	125

Im Anhang A2 vergleicht Abb. A2 zusätzlich für Ti-S2 und Ti-E1 bei  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  die ermittelten Parameter (blau) mit den angepassten (rot) (siehe Tab. A2 für die genauen Werte) und zeigt, dass durch eine höhere Standardabweichung die SAXS-Daten auch zwischen den beiden Guinier-Fits wiedergegeben werden können. Durch die breitere Verteilung ist eine Reduktion des Radius nötig um die Intensitätsgewichtung der Partikelgröße auszugleichen. Diese Art der Anpassung zeigte auch schon in Kap. 3.5.2 (Abb. 3.10b) bei Zr-S1 und in Kap. 3.5.3 (Abb. 3.11a) bei IPC-S1 Erfolg.

Zusammengefasst zeigt das Modell, dass es in der Lage ist SAXS-Daten von bimodal verteilten Primärpartikeln in Aggregatstrukturen zu berechnen und dass diese mit den gemessenen SAXS-Daten übereinstimmen. Der theoretische Hintergrund des Modells spiegelt die Realität wider. Von besonderem Interesse ist der Bereich, in dem sich die Streuung von zwei Strukturen überlagert. Das ist bei diesem komplexen Partikelsystem bei der Streuung der Aggregate und der großen Primärpartikel der Fall. Hier ist der Potenz-Fit nach dem Guinier-Bereich der großen Primärpartikel relevant, da sich dort die Massenfraktale des Aggregats und die Oberflächenfraktale der großen Primärpartikeln überlagern. Dadurch ist  $p$  für das Oberflächenfraktal niedriger und für das Massenfraktal höher als erwartet. Genau dieses Verhalten zeigen auch die berechneten Daten des Modells. Dabei ist die Überlagerung schwächer als bei den gemessenen Daten, was sich durch nicht berücksichtigte Hintergrundeffekte des Messgeräts begründen lässt.

## 6.6 Schlussfolgerungen

Für Titanoxid zeigen die Primärpartikel eine bimodale Verteilung unabhängig von der Zusammensetzung des Präkursors und des verwendeten Brenners. Bei diesen komplexen Aggregatstrukturen ermöglicht die Kombination von SAXS-Messungen mit TEM-Analysen die Erfassung einer Vielzahl von Informationen über die Partikelgröße und -morphologie, was Rückschlüsse auf die Partikelbildung zulässt.

Für Ti-S1 (SpraySyn 1-Brenner mit TTIP) konnte mittels SAXS bei steigender Präkursor-Konzentration ( $c = 0,2\text{-}1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) eine Zunahme der kleinen Primärpartikelgröße von 3 nm auf 18 nm festgestellt werden. Ein weiterer Guinier-Bereich für die großen Primärpartikel konnte

nicht identifiziert werden. Streukurven von  $c < 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  lassen sich aufgrund von Überlagerung der einzelnen Streueigenschaften nicht auswerten. Der ermittelte PDI liegt unter dem selbst-erhaltenden Grenzwert für Aerosolwachstum und ist somit im Vergleich zu Zirconiumoxid niedriger. Der Grund dafür ist in der bimodalen Verteilung der Primärpartikel bei Titanoxid zu suchen, da nur der Anteil der kleinen Primärpartikel in den PDI eingeht. TEM-Aufnahmen zeigen eindeutig eine bimodale Partikelgrößenverteilung mit wenigen einzelnen großen Partikeln um ca. 100 nm. Der gemittelte Durchmesser, der aus den TEM-Aufnahmen ermittelt wurde, zeigt eine gute Übereinstimmung mit den SAXS-Ergebnissen inklusive der breiten Standardabweichung. Die Auswertung der fraktalen Eigenschaften ergibt glatte Oberflächen für die Primärpartikel. Die fraktale Dimension der Masse nimmt mit steigender Konzentration von 2,6 auf 1,75 ab. Da die Streuung der großen Primärpartikel diesen Wert beeinflusst, deutet die Abnahme auf eine sinkende Überlappung der Streuung zwischen den großen Partikeln und den Aggregaten hin.

Die kleinen Primärpartikel bleiben ausnahmslos unter 20 nm, was auf eine Bildung über die Gasphasensynthese hindeutet. In situ-Messungen mit Synchrotronstrahlung mit Ti-S1 bestätigen diese Hypothese. Die Daten zeigen das Wachstum der kleinen Primärpartikel in Abhängigkeit der Konzentration: direkt über dem Brenner entstehen die Partikel mit einer Größe von ca. 6 nm und halten ihre Größe ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) oder wachsen weiter an ( $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ). Auch die Aggregation ist an der Entwicklung der fraktalen Dimension der Masse zu beobachten. Unabhängig von der Konzentration erreicht sie einen Wert von zwei. Ein Streubeitrag von den großen Partikeln konnte nicht eindeutig identifiziert werden.

Die Änderung der Düsengeometrie von SpraySyn 1 auf SpraySyn 2 sorgt für eine verminderte Flammen-Fluktuation und beeinflusst damit die Bildung der großen Primärpartikel. So zeigen die SAXS-Ergebnisse von Ti-S2 zwei Guinier-Bereiche für die bimodale Verteilung der Primärpartikel. Somit bestätigt sich die Annahme, dass die großen Partikel im Grunde über eine abgewandelte Tropfen-zu-Partikel-Synthese gebildet werden. Der Ursprung liegt in den Hydrolyse-Reaktionen des Präkursors TTIP, wodurch sich Molekülcluster im Tropfen vor der Verdampfung bilden.

Auch bei der Verwendung von Elektrospray und dem Präkursor TDIP, wo die Ester-Gruppen die Hydrolyse etwas vermindern, zeigt sich eine bimodale Größenverteilung der Primärpartikel. Die Fraktion der kleinen Partikel bildet auch hier anzahlmäßig den Hauptanteil und nimmt bei gleicher Präkursor-Konzentration vergleichbare Durchmesser mit Ti-S1 und Ti-S2 an. Die Bildung

der großen Partikel wird analog auf eine angepasste Partikel-zu-Tropfen-Synthese zurückgeführt. Da bei Elektrospray-Flammen-Fluktuationen ausgeschlossen sind, lässt sich hier die Entstehung dieser großen Partikel entweder über die chemischen Reaktionen im Präkursor oder durch das elektrische Feld hervorgerufene Micro-Explosionen erklären.

Das Modell zur Berechnung von Streukurven von Aggregaten mit bimodal verteilten Primärpartikeln ist in der Lage die SAXS-Daten aus den ermittelten Parametern für Ti-S2 und Ti-E1 sehr gut wiederzugeben. Nur der Streubereich zwischen den Guinier-Bereichen fällt aufgrund nicht berücksichtigter Hintergrundeffekte des Messgeräts steiler aus. Dies kann durch die Annahme einer breiteren Verteilung ausgeglichen werden. Somit bestätigt das Modell die Überlagerung der Streuung von Massen- und Oberflächenfraktal durch seinen theoretischen Aufbau.

Titanoxid zeigt bei den verwendeten Präkursoren TTIP und TDIP eine bimodale Verteilung der Primärpartikel. Bei allen drei Brenner-Systemen nimmt die Größe der kleinen Partikelfraktion bei einer Erhöhung der Konzentration nur geringfügig zu. Durch die Ergebnisse der In situ-Messungen ist die Bildung der kleinen Primärpartikel über die Gasphasensynthese gesichert. Die Analyse der großen Partikel ist aufgrund der geringen Anzahl sehr schwierig. Menge und Größe hängen von den chemischen Eigenschaften des Präkursors ab. Durch die Hydrolyse wird die Tropfen-zu-Partikel-Synthese begünstigt. Mit zunehmender Konzentration nimmt die Überlagerung der Streuung zwischen Oberflächenfraktalen der großen Primärpartikel und Massefraktal der Aggregate ab. Die fraktale Dimension der Masse erreicht bei den höchsten untersuchten Konzentrationen einen Wert von 1,6-1,75. Diese Werte deuten auf eine diffusionsbegrenzte Clusteraggregation hin, wie sie für flammgefertigte Produkte typisch ist. Zusammengenommen zeigen diese Ergebnisse aus SAXS- und TEM-Messungen eine tiefgreifende Charakterisierung des komplexen Partikelsystems von Titanoxid, was Rückschlüsse auf die Partikelbildung und damit den Syntheseweg ermöglicht.

## **Kapitel 7**

# **Charakterisierung der Partikelstrukturen aus Eisenoxid**

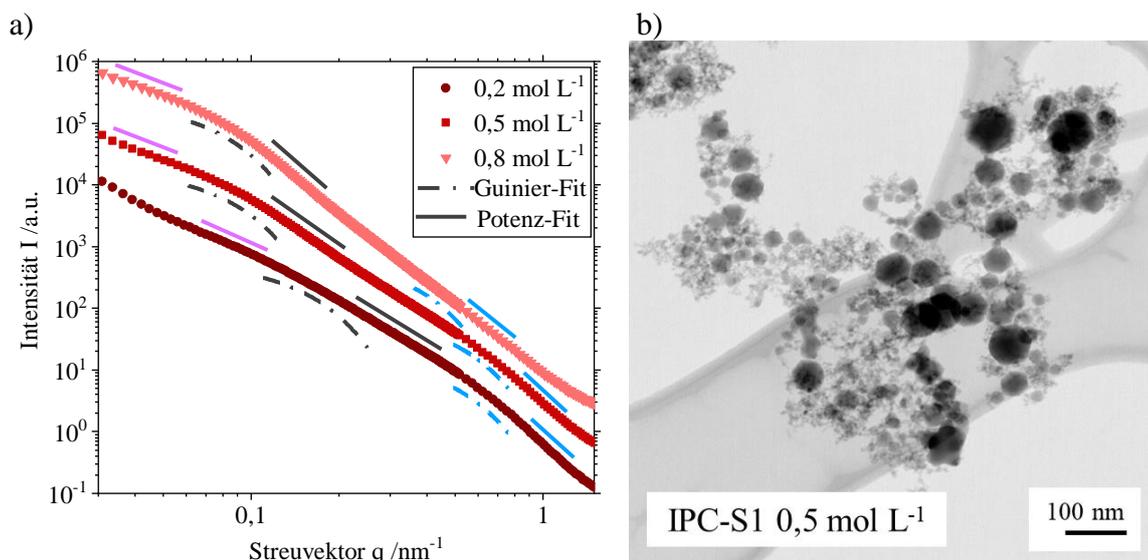
Die Ergebnisse für Eisenoxid umfassen die Präkursoren Eisenpentacarbonyl (IPC) und Eisennitrat (IN). IPC liegt dabei in Ethanol vor und die Herstellung erfolgte mit dem SpraySyn 1-Brenner in Magdeburg (IPC-S1). Bei Eisennitrat kommen verschiedene Lösungsmittel zum Einsatz. IN in reinem Ethanol wurde im SpraySyn 1 und SpraySyn 2-Brenner (IN-S1 und IN-S2) in Karlsruhe verbrannt; genauso wie IN in einer Mischung aus 65% EHA und 35% Ethanol (IN-EHA-S1 und IN-EHA-S2). Zusätzlich erfolgte die Herstellung der Nanopartikel aus IN in Propanol mit dem Elektrospray-Aufbau in Clausthal (IN-E1). Neben In situ-SAXS-Messungen am Synchrotron in Karlsruhe fanden auch direkte TEM-Extraktionen mittels thermophoretische Probenahme aus der Flamme in Paderborn für IN-EHA-S1 statt.

### **7.1 Präkursor Eisenpentacarbonyl**

#### **7.1.1 Variation der Präkursor-Konzentration**

Eisenoxid kann durch verschiedene Präkursoren in der Sprayflamme hergestellt werden. Ein verbreiteter aber toxischer ist Eisenpentacarbonyl (IPC), der in Ethanol gelöst im SpraySyn 1-Brenner in Magdeburg zu Eisenoxid umgesetzt wurde. Die Partikel wurden auf einer Metallplatte

abgeschieden und die Pulverproben mit SAXS und TEM untersucht. Abb. 7.1a zeigt die gemessenen SAXS-Kurven für die drei Präkursor-Konzentrationen  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$  und die lokalen Guinier- und Potenz-Fits. Dabei steht blau für die kleinen Primärpartikel, dunkelgrau für die großen Primärpartikel und violett für Aggregate. Die Daten für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  sind aus Abb. 3.8a bekannt und die Auswertung davon wird dort auch in Kap.3.4.3 erklärt. Abb. 7.1b ist ein exemplarisches TEM-Bild von  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (siehe auch Abb. 3.8b), das eine Aggregatstruktur aus bimodal verteilten Primärpartikeln zeigt. Genau diese Bimodalität weisen auch die SAXS-Daten aller Konzentrationen durch zwei Guinier-Bereiche auf. Mit steigender Konzentration wandern beide Bereiche weiter nach rechts zu kleineren Streuvektoren, was für eine zunehmende mittlere Partikelgröße steht. Für die Aggregate ist die Ermittlung einer fraktalen Dimension der Masse bei sehr kleinen Streuvektoren möglich.

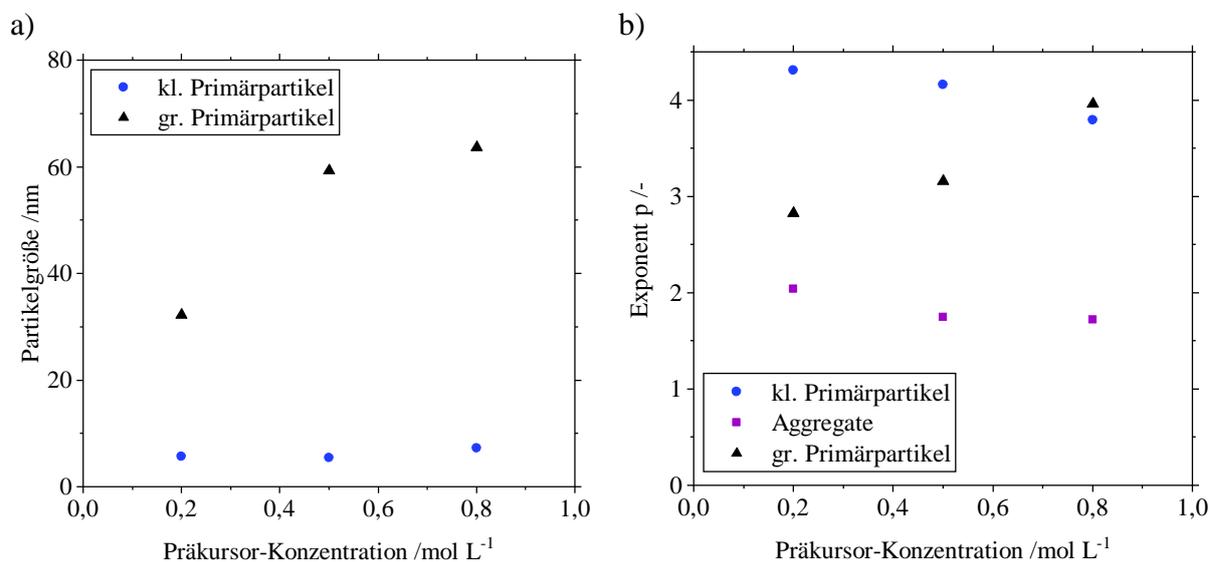


**Abb. 7.1:** IPC-S1: a) SAXS-Daten und lokale Fits ( $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$ ). b) TEM-Bild ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Um die Änderung dieser Parameter mit der Konzentration besser sichtbar zu machen, ist in Abb. 7.2a die Partikelgröße und in Abb. 7.2b der Exponent  $p$  des Potenz-Fits dargestellt. Mit steigender Konzentration wachsen die kleinen Primärpartikel ( $d_{\text{Rg}}$  nach Formel 3.28) leicht von 5,6 nm auf 7,3 nm an während die mittlere Größe der großen Primärpartikel ( $d_{\text{geo}}$  nach Formel 3.12) von 32 nm auf 64 nm steigt (siehe Abb. 7.2a).

Die fraktalen Eigenschaften sind in Abb. 7.2b beschrieben. Für die fraktale Dimension der Oberfläche nimmt der Exponent  $p$  für die kleinen Primärpartikel Werte um vier an, was glatte Partikeloberflächen bedeutet. Die Veränderung des Exponenten  $p$  bei den großen Partikeln von IPC-S1

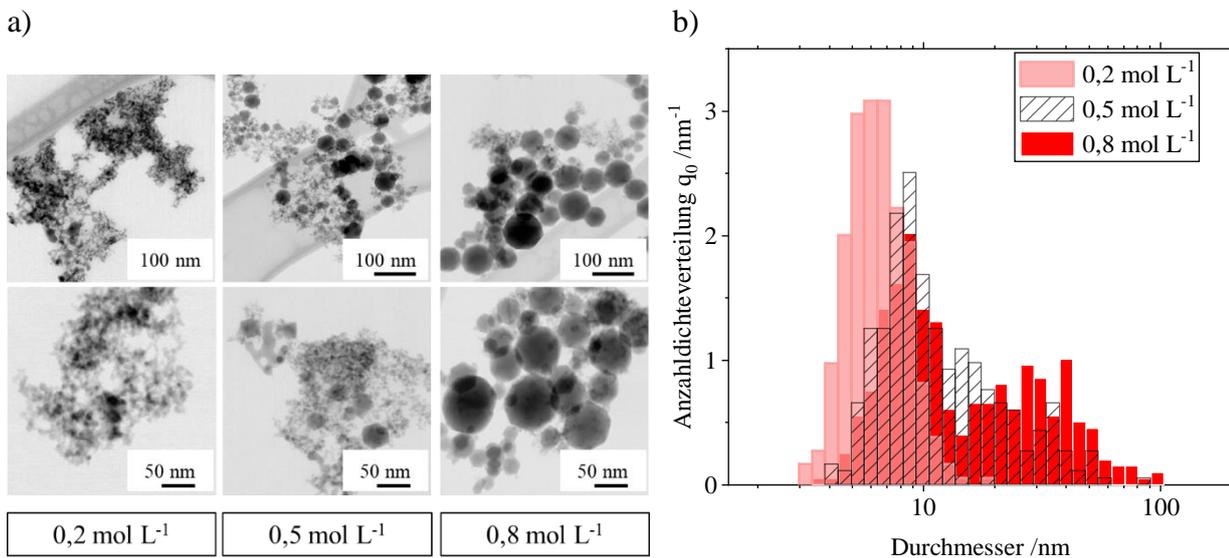
ist die stärkste, die in dieser Arbeit beobachtet wurde. Ähnlich wie bei Ti-E1 nimmt die Steigung  $p$  mit zunehmender Präkursor Konzentration zu. Bei  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  liegt der Exponent  $p=2,8$  zwischen einem Massen- und einem Oberflächenfraktal. Dies ist wahrscheinlich auf die eng beieinander liegenden Größen der kleinen und großen Primärpartikelfraktion zurückzuführen (siehe Abb. 7.2a). Der Exponent  $p$  erreicht den Wert vier bei einer Konzentration von  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  und zeigt Porod-Verhalten [81]. Hier haben die Massenfraktale keinen Einfluss auf die Oberflächenfraktale, was vermutlich auf eine höhere Anzahl großer Partikel zurückzuführen ist. Was die Aggregate betrifft, so nimmt die fraktale Dimension der Masse leicht ab. IPC-S1 beginnt mit einem Wert von zwei bei  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  und bleibt bei 1,75 für die beiden anderen untersuchten Konzentrationen, was auf eine diffusionsbegrenzte Clusteraggregation hinweist.



**Abb. 7.2:** SAXS-Ergebnisse für ICP-S1 bei unterschiedlichen Präkursor-Konzentrationen: a) Partikelgröße: gr. Partikel  $d_{\text{geo}}$ , kl. Partikel  $d_{\text{Rg}}$ . b) Exponent  $p$  des Potenz-Fits für verschiedene Strukturebenen.

Neben SAXS-Messungen wurden auch TEM-Aufnahmen von den drei Pulverproben erstellt. Abb. 7.3a zeigt ausgewählte Bilder in zwei verschiedenen Auflösungen für jede Konzentration. Alle drei Proben weisen in der niedrigen Auflösung eine Aggregatstruktur auf. Ab  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ist auch die bimodale Verteilung der Primärpartikel zu erkennen. Die höhere Auflösung zeigt die Primärpartikel im Detail. So lassen sich auch bei  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  einige wenige größere Partikel erkennen, wobei der Größenunterschied zwischen kleiner und großer Fraktion gering ist. Bei  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  zeigt die TEM-Aufnahme einige große Primärpartikel sowie vielen kleine. Bei  $c = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$  sind sehr viele große Partikel und einige kleine in der rechten oberen Ecke zu sehen.

Um diesen Eindruck der TEM-Aufnahmen zu konkretisieren, zeigt Abb. 7.3b die Anzahldichteverteilung der Primärpartikelgröße, die sich aus den TEM-Bildern ergibt. Im Einklang mit dem Eindruck von den Aufnahmen verschiebt sich mit steigender Konzentration die Partikelgröße zu größeren Durchmessern.



**Abb. 7.3:** TEM-Analyse für IPC-S1 bei unterschiedlichen Präkursor-Konzentrationen: a) TEM-Bilder in zwei Auflösungen. b) Anzahldichteverteilung aus den TEM-Bildern.

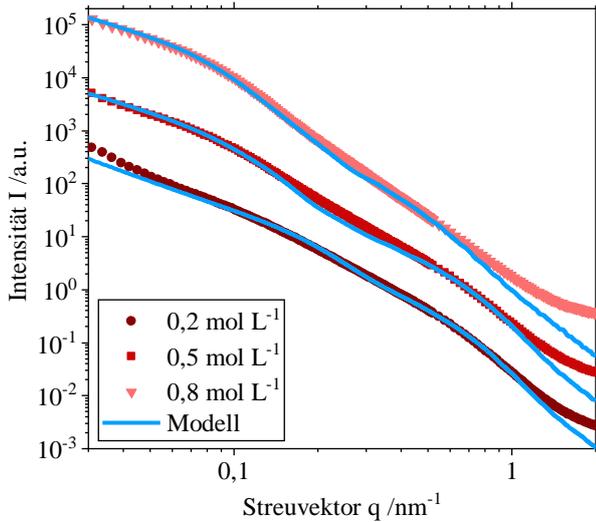
Bei  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  liegt der Mittelwert der Verteilung bei ca. 5 nm, was sich mit dem SAXS-Ergebnis deckt. Zusätzlich ist ein Ausreißer bei knapp unter 20 nm zu sehen, was den 2. Guinier-Bereich in den SAXS-Daten erklärt. Nach Formel 3.12 berechnet sich dieser zu  $d_{\text{geo}} = 32 \text{ nm}$ . Wie bereits in anderen Fällen erklärt, lässt sich die Diskrepanz zwischen diesen beiden Ergebnissen durch die Formel selbst erklären, da sie die Intensitätsgewichtung des mittleren Durchmessers bei einer Partikelverteilung nicht ausgleicht. Für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ist im Vergleich zu  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  die Partikelgrößenverteilung wesentlich breiter mit 4-90 nm und nach rechts zu größeren Durchmessern verschoben. Hier lässt sich nicht eindeutig eine bimodale Verteilung erkennen, wobei ein lokales Minimum bei ca. 25-30 nm sichtbar ist. Bei dieser Interpretation der TEM-Daten zeigt  $d_{\text{geo}} = 60 \text{ nm}$  aus SAXS für die großen Primärpartikel eine gute Übereinstimmung, während  $d_{\text{Rg}} = 5,4 \text{ nm}$  aus SAXS für die kleinen Primärpartikel einen zu kleinen Durchmesser liefert. Hierbei ist zu beachten, dass die TEM-Daten aus einer Stichprobenzahl von ca. 330 Partikeln bestehen und aufgrund des komplexen Partikelsystems die Auflösungsgrenze nicht an die kleinsten Partikel angepasst wurde. Die Ergebnisse für  $c = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$  sind denen von  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  sehr ähnlich. Hier ist die Verteilung nochmal weiter nach rechts verschoben und reicht damit bis zu Durchmessern von 100 nm. Auch ist die Bimodalität nicht ganz offensichtlich, wobei sich das

lokale Minimum bei ca. 12-15 nm als Abgrenzung anbietet. Somit zeigt von den SAXS-Ergebnissen sowohl  $d_{\text{Rg}} = 7,3$  nm für die kleinen als auch  $d_{\text{geo}} = 64$  nm für die großen Primärpartikel eine gute Übereinstimmung mit der aus TEM ermittelten Verteilung.

Aufgrund der bimodal verteilten Primärpartikel, lässt sich analog zu Titanoxid vermuten, dass die kleinen Partikel über die Gasphasensynthese entstehen, während sich die großen Primärpartikel über die Tropfen-zu-Partikel-Synthese bilden. Dem steht entgegen, dass der Präkursor IPC nicht zur Hydrolyse neigt und zuverlässig feine Partikel erzeugt (siehe Kap. 2.2.1) [29,43]. Auch die Versuche mit dem SpraySyn 1-Brenner erzeugen nur Partikel unter 100 nm, wobei der Großteil unter 20 nm liegt. Dies spricht für eine reine Gasphasensynthese wie bei Zirconiumoxid in Kap. 5.1. Im Gegensatz zu den zwei Guinier-Bereiche für Eisenoxid aus IPC, zeigt Zirconiumoxid nur einen sehr breiten Guinier-Bereich in den SAXS-Daten, der bei Untersuchung mit dem Model Size Distribution von IgorPro allerdings eine multimodale Verteilung mit drei Maxima aufweist. Die TEM-Analyse bestätigt dieses Verhalten für Zirconiumoxid. Es scheint, dass durch die Gasphasensynthese polydisperse Primärpartikel entstehen, die sich durch eine bimodale oder multimodale Größenverteilung beschreiben lassen. Dieses Phänomen der verschiedenen Fraktionen entsteht möglicherweise durch die Flammenfluktuationen des SpraySyn 1-Brenner. Bei Zirconiumoxid war aber kein signifikanter Unterschied in den SAXS-Daten zwischen SpraySyn 1 und SpraySyn 2 festzustellen (siehe Kap. 5.3).

### 7.1.2 Vergleich mit analytischem Modell

Dieses komplexe Partikelsystem zeigt in den SAXS-Daten für alle 3 untersuchten Konzentrationen zwei Guinier-Bereiche in einem sehr engen Streuvektorbereich (siehe Abb. 7.1a). Das analytische Berechnungsmodell ermöglicht die Validierung der Erkenntnisse aus dem letzten Kapitel. Abb. 7.4 zeigt die gemessenen SAXS-Daten für IPC-S1 und die berechneten Streudaten nach den ermittelten Parametern (siehe Tab. 7.1). Die Ergebnisse für  $c = 0,5$  mol L<sup>-1</sup> sind bereits aus Kap. 3.5.3 Abb. 3.11a bekannt.



**Abb. 7.4:** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Streudaten für IPC-S1 ( $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Für alle drei Konzentrationen lassen sich die beiden Guinier-Bereiche jeweils durch die berechneten Daten akkurat abbilden. Bei  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  folgt die berechnete Kurve den gemessenen Datenpunkten mit Ausnahme der kleinsten und größten Streuvektoren. Die gemessenen Daten zeigen bei sehr kleinen Streuvektoren eine erneute negative Steigung, was vermutlich auf eine weitere Hierarchieebene im Partikelsystem hinweist. Diese ist nicht im Modell enthalten und kann somit auch nicht berechnet werden. Ähnlich verhält es sich bei den größten Streuvektoren, wo die gemessenen Daten in den WAXS-Bereich übergehen und somit parallel zur x-Achse verlaufen. Auch dieses Verhalten ist nicht im Modell enthalten, stattdessen zeigt das Modell weiter Porod-Verhalten mit  $p=4$ . Diese Diskrepanz bei den größten Streuvektoren ist auch bei den anderen beiden Konzentrationen zu beobachten.

**Tab. 7.1:** Parameter der berechnete Streudaten für bimodale Aggregatstrukturen in Abb. 7.4.

Abb. 7.4 IPC-S1	$\xi$ [nm]	$D_m$ [-]	$r_k$ [nm]	$\sigma_k$ [-]	$N_k$ [-]	$r_g$ [nm]	$\sigma_g$ [-]	$N_g$ [-]
$c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$	700	2	2,8	30%	10000	8,4	32%	230
$c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	700	1,75	2,7	30%	30000	13,7	35%	240
$c = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$	700	1,72	3,7	32%	10000	16,5	32%	500

Bei  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  und zu einem geringen Anteil auch bei  $c = 0,8 \text{ mol L}^{-1}$  fällt die berechnete Kurve zwischen den Guinier-Bereichen unter die gemessenen SAXS-Daten. Dieses Verhalten wurde auch schon bei Ti-S2 und Ti-E1 in Abb. 6.11 beobachtet. Um einen besseren Fit der berechneten Daten zu erreichen, erfolgte eine Anpassung der Parameter im Sinne einer breiteren

Verteilung. Wie Abb. 3.11a zeigt, ist dieses Vorgehen ist auch für IPC-S1 mit  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  erfolgreich.

Somit ist das Berechnungsmodell auch bei diesem Partikelsystem in der Lage, die Ergebnisse aus den gemessenen SAXS-Daten zu validieren. Die ermittelten Durchmesser für die kleinen und großen Primärpartikel sowie die fraktalen Dimensionen führen über die theoretische Berechnung wieder zur gleichen Streukurve. Das umfasst die Überlagerung von den verschiedenen Streubeiträgen und das Anzahlverhältnis von sehr wenig großen zu sehr vielen kleinen Partikeln.

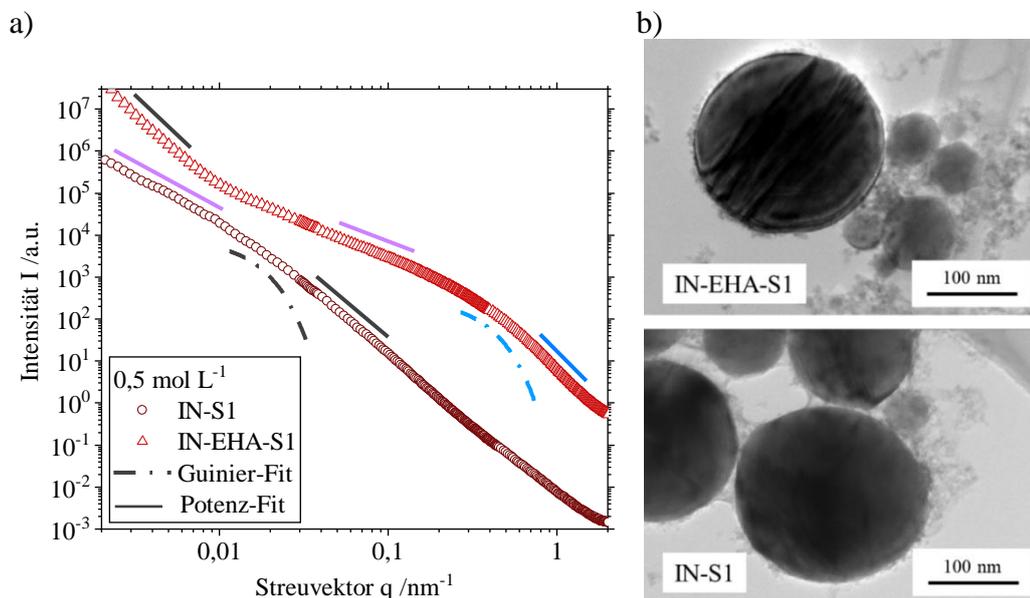
## 7.2 Präkursor Eisennitrat

### 7.2.1 Vergleich Lösungsmittel

Neben Eisenpentacarbonyl (IPC) ist aufgrund der geringen Kosten auch Eisennitrat (IN) ein vielverwendeter Präkursor in der Spray-Flammen-Synthese. In Ethanol gelöst zeigen sich jedoch innerhalb von wenigen Stunden chemische Reaktionen bei Raumtemperatur. Durch die Zugabe von Ethylhexansäure (EHA) lässt sich dieses Verhalten unterbinden. Deshalb beleuchtet dieses Kapitel den Unterschied auf die Partikelstruktur von Eisenoxid nach Bildung im SpraySyn 1-Brenner für die Präkursor-Zusammensetzung Eisennitrat (IN) in reinem Ethanol (IN-S1) und Eisennitrat (IN) in 65% (v/v) EHA und 35% (v/v) Ethanol (IN-EHA-S1). Abb. 7.5a zeigt die SAXS-Daten für Eisenoxid hergestellt aus Eisennitrat ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) mit den beiden verschiedenen Lösungsmitteln und den lokalen Fits der durchgeführten SAXS-Analyse. Wie die Unterschiede in den exemplarischen TEM-Aufnahmen in Abb. 7.5b und den SAXS-Daten in Abb. 7.5a veranschaulichen, beeinflusst das Lösungsmittel hier stark die synthetisierten Partikel.

Der Zusatz von EHA hemmt die Bildung von Eisenhydroxiden in der Präkursor-Lösung mit IN, was den Partikelbildungsprozess in der Flamme beeinflusst [32,71,77]. Das Ergebnis für IN-EHA-S1 ist eine typische SAXS-Kurve für flammengebildete Aggregate ähnlich der von Zirconiumoxid in Abb. 3.6a: Primärpartikel (blau) mit einer Größe von  $\sim 6 \text{ nm}$  und glatten Oberflächen und einer fraktalen Dimension der Masse von 1,6 für die Aggregate (violett). Die sehr allmähliche Änderung der Steigung deutet auf eine breite Verteilung der Primärpartikel hin. Diese

Ergebnisse stimmen nur teilweise mit dem exemplarischen TEM-Bild in Abb. 7.5b überein. Neben den kleinen Partikeln sind mehrere größere Partikel im Bereich 30-150 nm vorhanden. Für diese größeren Partikel zeigen die SAXS-Daten keine eigenständige Guinier-Region. Ein Grund liegt vermutlich in der sehr breiten Größenverteilung von 25-200 nm. Allerdings ist im Bereich der kleinsten Streuvektoren eine starke negative Steigung zu erkennen. Dieser deutet auf ein Oberflächenfraktal einer höheren Hierarchieebene hin. Ähnlich wie bei Ti-S1 ist es auch hier aufgrund der beobachteten Größe im TEM-Bild unwahrscheinlich, dass es sich um die großen Primärpartikel handelt. Trotzdem besteht bei ganz wenigen sehr großen Partikeln die Möglichkeit, dass keine davon auf das TEM-Grid abgeschieden wurden.

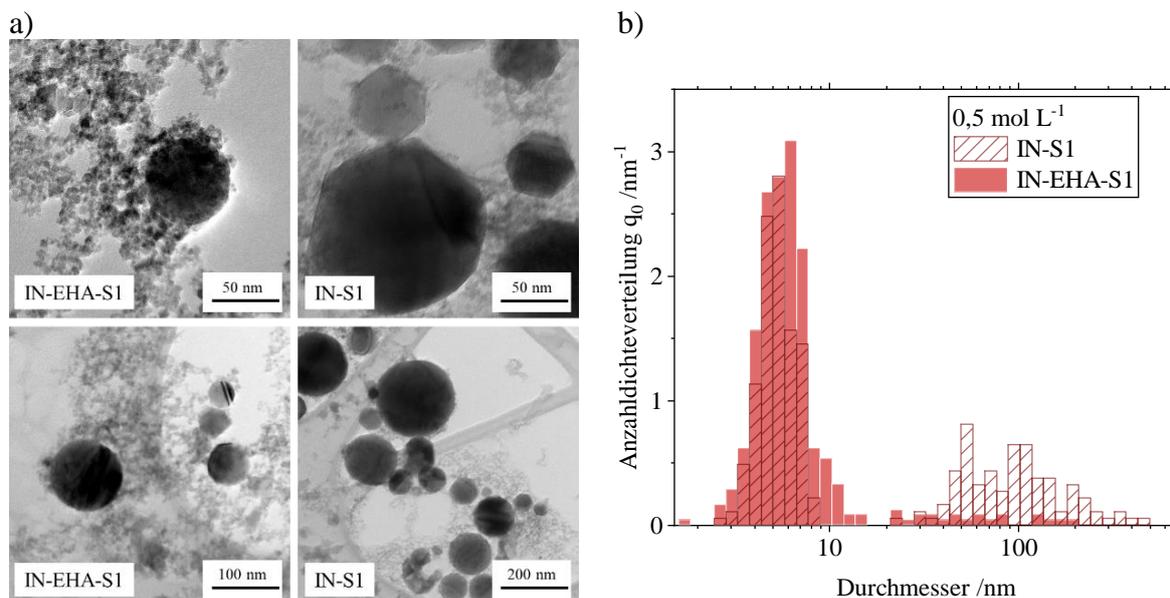


**Abb. 7.5:** IN-EHA-S1 und IN-S1: a) USAXS- sowie SAXS-Daten und lokale Fits ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). b) TEM-Bilder ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Ist Eisennitrat nur in reinem Ethanol gelöst (IN-S1), ergibt sich in Abb. 7.5a um  $q = 0,01-0,02 \text{ nm}^{-1}$  eine Guinier-Region für die großen Primärpartikel (grau) mit  $d_{\text{geo}} = 195 \text{ nm}$ . Das TEM-Bild (Abb. 7.5b) bestätigt diese Behauptung mit einigen großen Partikeln mit über 100 nm Durchmesser. Wie in Kap. 2.2.1 erläutert, fördert die Hydrolyse in der Präkursor-Lösung die Ausfällung von Eisenhydroxid und führt zu größeren Partikeln. Der entsprechende Potenz-Fit (graue Linie) mit  $p = 3$  weist auf Oberflächenfraktale der großen Partikel hin, die von den Massenfraktalen der Aggregate beeinflusst werden. Die TEM-Aufnahme (Abb. 7.5b) zeigt jedoch, dass es auch viele sehr kleine Partikel um 5 nm gibt. Allerdings ist in den SAXS-Daten bei größeren Streuvektoren keine Guinier-Region der kleinen Primärpartikeln zu erkennen. Der Exponent des Potenz-Fits für die fraktale Dimension der Masse (violett) bei kleinen Streuvektoren ist

mit  $p = 2,8$  zu hoch für Produkte aus der Flamme. Dieses Verhalten lässt sich durch die Partikel von 200 nm Durchmesser erklären, deren Streuung jede andere Streuung überlagert.

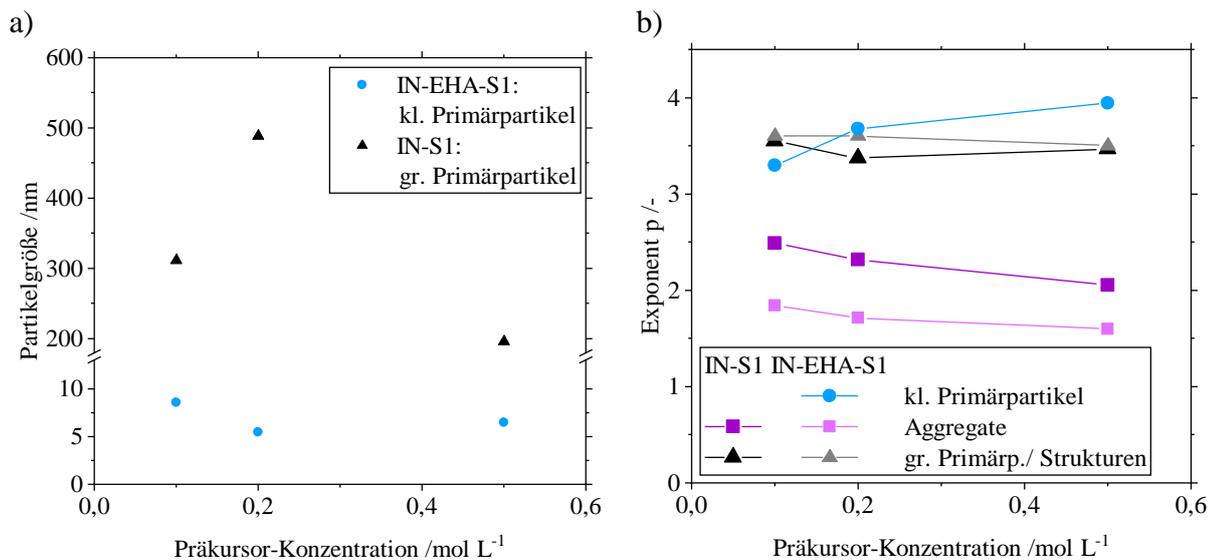
Da bei beiden Lösungsmittelzusammensetzungen nur ein Teil der Partikelstrukturen durch SAXS zugänglich ist, zeigt Abb. 7.6a weitere TEM-Aufnahmen der Partikelsysteme. Hierbei liegen die oberen Aufnahmen in der gleichen Auflösung vor, während der Maßstab der unteren Aufnahmen 100 nm bei IN-EHA-S1 und 200 nm bei IN-S1 beträgt. Zusätzlich ist in Abb. 7.6b die Anzahldichteverteilung aus über 300 Partikeln aus den TEM-Aufnahmen gegeben. Die Abbildungen bestätigen die Bimodalität unter den Primärpartikeln von IN-EHA-S1 und IN-S1, wobei die kleinen Primärpartikel der beiden Proben eine hohe Ähnlichkeit in Größe und Anzahl aufweisen. IN-EHA-S1 bildet deutlich weniger große Primärpartikel als IN-S1 mit einer maximalen Größe von 200 nm. Bei IN-S1 ist die Anzahl und auch Verteilungsbreite (20-500 nm) der großen Primärpartikel sehr viel höher. Wie bei den SAXS-Ergebnissen von IPC ist der berechnete Durchmesser  $d_{\text{geo}} = 195$  nm für die großen Partikel von IN-S1 intensitätsgewichtet.



**Abb. 7.6:** TEM-Analyse für IN-EHA-S1 und IN-S1 ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ): a) TEM-Bilder in jeweils zwei verschiedenen Auflösungen. b) Anzahldichteverteilung aus den TEM-Bildern.

Das Auftreten und die Anzahl größerer Partikel hängt möglicherweise nicht nur vom Lösungsmittel, sondern auch von der Konzentration ab. Die aus den SAXS-Daten berechneten Partikelgrößen sind in Abb. 7.7a über der Konzentration dargestellt.

Für IN-S1 konnte für alle untersuchten Konzentrationen nur ein Guinier-Bereich für die großen Primärpartikel identifiziert werden. Dabei springt die Partikelgröße von 310 nm bei  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  auf 490 nm bei  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , um auf 195 nm bei  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  zu fallen. Aßmann et al. [83] zeigen für die gleiche Zusammensetzung im gleichen Brenner bei  $c = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$  mittels In situ-WALS-Messungen, dass die mittlere Größe von 262 nm bei  $\text{HAB} = 80 \text{ mm}$  auf 298 nm bei  $\text{HAB} = 120 \text{ mm}$  steigt. Damit bestätigen die Autoren den Größenbereich für die Fraktion der großen Primärpartikel in Abb. 7.7a. Die kleinen Primärpartikel sind in den SAXS-Daten aufgrund der Streuung der großen Partikel nicht sichtbar. Durch die Zugabe von EHA zur Präkursor-Lösung (IN-EHA-S1) zeigen die SAXS-Daten einen Guinier-Bereich für die Fraktion der kleinen Primärpartikel für alle untersuchten Konzentrationen. Die Größe liegt im Bereich von 5-8 nm, was die Hypothese der Gasphasensynthese als Hauptprozess der Partikelbildung nahelegt. Allerdings zeigen die großen Primärpartikel aus dem TEM-Bild in Abb. 7.5b keinen eigenen Guinier-Bereich.



**Abb. 7.7:** SAXS-Ergebnisse für IN-EHA-S1 und IN-S1 bei unterschiedlichen Präkursor-Konzentrationen: a) Partikelgröße: gr. Partikel  $d_{\text{geo}}$ , kl. Partikel:  $d_{\text{RG}}$ . b) Exponent  $p$  des Potenz-Fits für verschiedene Strukturebenen.

Neben der Größe wurden auch die fraktalen Eigenschaften untersucht. Abb. 7.7b vergleicht die verschiedenen Werte des Exponenten  $p$  für IN-S1 und IN-EHA-S1. Die Oberflächenfraktale der kleinen Primärpartikel von IN-EHA-S1 (hellblau) zeigen einen leicht steigenden Trend. Somit zeigen sich bei niedrigen Konzentrationen rauen Oberflächen, die sich bei steigender Konzentration glätten. Die Exponenten für die große Primärpartikel von IN-S1 (schwarz) und für die übergeordneten Strukturen von In-EHA-S1 (grau) verhalten sich sehr ähnlich im untersuchten

Konzentrationsbereich: Für IN-S1 schwankt  $p$  zwischen 3,5 und 3,4, während  $p$  für IN-EHA-S1 leicht von 3,6 auf 3,2 sinkt. Hier beeinflusst die Konzentration das Ergebnis fast nicht.

Die fraktale Dimension der Masse für die Aggregate (violett) nimmt für beide Präkursor-Zusammensetzungen leicht ab. Der Exponent  $p$  für IN-S1 sinkt von 2,5-2,0. Diese Werte liegen über dem erwarteten Literaturwert von 1,75 für Aggregate aus der Flamme. Der Grund dafür liegt im Streueinfluss der großen Primärpartikel. IN-EHA-S1 beginnt mit einem Wert von 1,84 bei  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  und sinkt auf 1,6 für  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ab. Das deutet auf eine diffusionsbegrenzte Clusteraggregation hin, was typisch für flammgefertigte Aggregate ist. Hier ist der Bereich leicht größer als in der Literatur beschrieben (1,7-1,8) [38,116]. Eine höhere Präkursor-Konzentration führt zu mehr Partikeln in der Flamme, wenn die Partikelgröße nicht signifikant zunimmt. Mehr Partikel wiederum führen zu einer höheren Kollisionshäufigkeit und folglich zu stark verzweigten Aggregaten mit niedrigeren Werten für die fraktale Dimension der Masse.

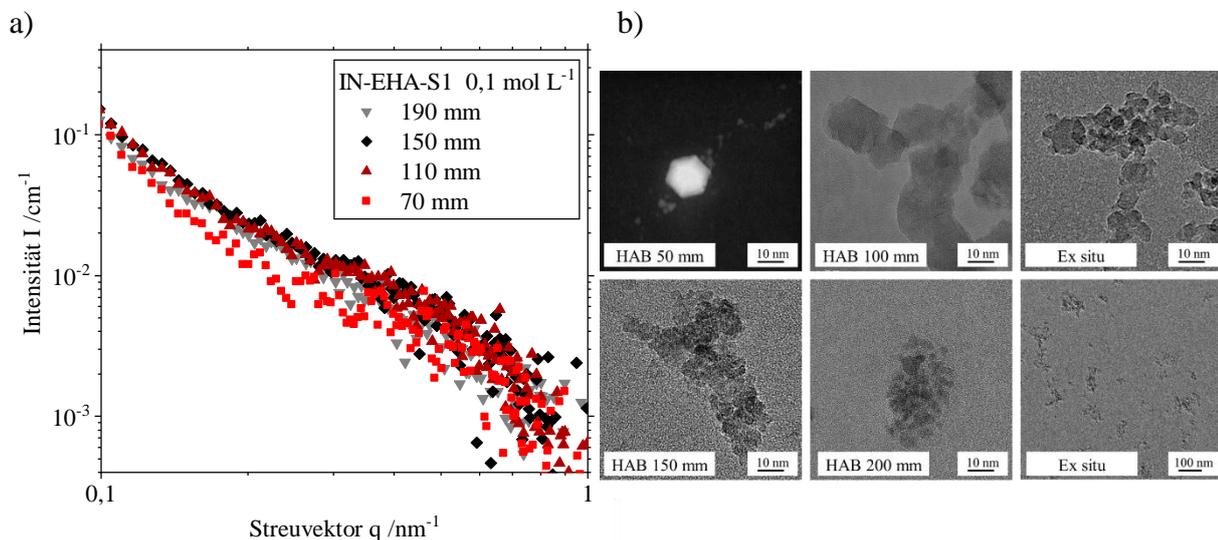
Die in Abb. 7.7 dargestellten Details zeigen das Potenzial und die Unzulänglichkeiten von SAXS zugleich. Die gewonnenen Informationen über die Partikelstruktur mit dem Präkursor Eisennitrat umfassen mehrere Merkmale wie unterschiedliche Partikelgrößen und fraktale Dimensionen. Die Überschneidung von Informationen kann jedoch wichtige Partikeleigenschaften verschleiern. So zeigt die TEM-Analyse, dass die Zugabe von EHA die Bildung von großen Primärpartikeln hemmt, aber nicht vollständig unterdrückt, wie die SAXS-Ergebnisse zunächst vermuten lassen. Wird nur reines Ethanol verwendet, bilden sich neben den großen auch sehr viele kleine Primärpartikel. Somit liegt für IN-EHA-S1 und IN-S1 nahe, dass die Primärpartikel sowohl über die Gasphasensynthese als auch die Tropfen-zu-Partikel-Synthese unterstützt durch chemische Reaktionen in der Präkursor-Zusammensetzung entstehen. Nur der Anteil der Partikel, der jeweils über die beiden Synthesewege gebildet wird, ändert sich mit der Lösungsmittelzusammensetzung.

### 7.2.2 Primärpartikelwachstum in und über der Flamme

Um die Behauptung der Gasphasensynthese für Eisennitrat zu sichern, wurden In situ-Untersuchungen von IN-EHA-S1 mit Synchrotronstrahlung an der KARA in Karlsruhe und mit direkte

TEM-Extraktionen mittels thermophoretische Probenahme (TS-TEM) in Paderborn durchgeführt. Da IN-EHA-S1 mit einer Präkursor-Konzentration von  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  das definierte Standard-system des SPP1980 ist, erfolgten die Versuche mit dieser Konzentration.

Beginnend mit den In situ-SAXS-Messungen zeigt Abb. 7.8a die Streudaten in absoluter Intensität ab der Spitze der Flamme von 70-190 mm HAB von IN-EHA-S1 für  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Aufgrund der geringen Präkursor-Konzentration von  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ist das Rauschen der Daten für  $\text{HAB} = 70 \text{ mm}$  ab  $q = 0,2 \text{ nm}^{-1}$  sehr hoch. Mit zunehmender HAB verbessert sich das Signal-Rausch-Verhältnis bis hin zu den großen Streuvektoren. Obwohl die Intensität bei den kleinsten Streuvektoren mit steigender HAB gleichbleibt, nimmt die Gesamtintensität leicht zu. So lässt sich auch der Guinier-Bereich bei  $q = 0,4\text{-}0,8 \text{ nm}^{-1}$  besser erkennen. Dabei liegen die Daten von  $\text{HAB} = 110\text{-}190 \text{ mm}$  ziemlich genau übereinander wie auch bei Zirconiumoxid in Abb. 5.7b. Bei Streuvektoren  $q = 0,2\text{-}0,4 \text{ nm}^{-1}$  liegt die Region des Potenz-Fits für die fraktale Dimension der Masse von den Aggregaten und bei den kleinsten Streuvektoren ist eine negative Steigung sichtbar, die auf eine höhere Strukturebene hindeutet. Die Größe möglicher großer Partikel oder Aggregate liegt jenseits der Auflösung der Anlage.

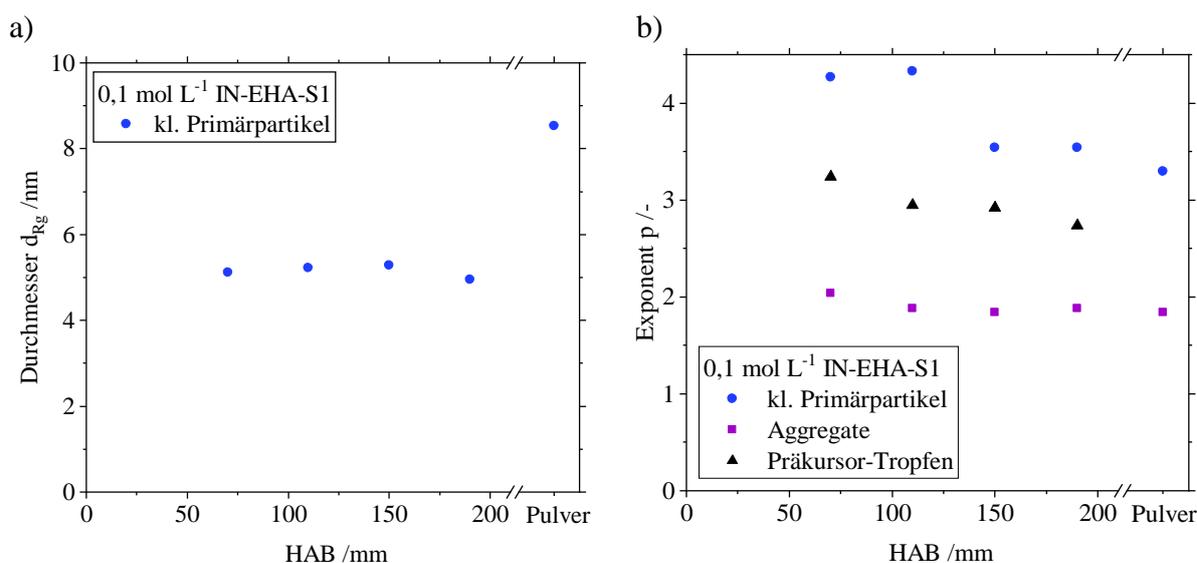


**Abb. 7.8:** IN-EHA-S1 ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ): a) SAXS-Daten ab der Spitze der Flamme bei HAB 70-190 mm aus In situ-Experimenten an der KARA. b) TEM-Bilder bei verschiedenen HAB (direkt aus der Flamme extrahiert) und von Pulverproben (ex situ).

Abb. 7.8b zeigt exemplarische TEM-Bilder von Partikeln, die in verschiedenen Höhen über dem Brenner mittels TS-TEM extrahiert wurden. Bei HAB 50 mm konnten Partikel von nur wenigen Nanometern sowie ein Kristall mit einer Größe von etwa 10 nm extrahiert werden. Hier sind keine

Anzeichen von Aggregation zu erkennen. Bei HAB 100 mm zeigt das Bild einen Teil eines aus Kristallen bestehenden Aggregats. Von HAB 150 mm bis 200 mm ändert sich die Partikelstruktur nicht wesentlich und zeigt ein kleines Aggregat, das aus kleinen Partikeln von unter 5 nm besteht. Die aus der Pulverprobe (ex situ) gewonnenen Bilder zeigen Primärpartikel derselben Größe. Die Aggregatgröße scheint unter 100 nm zu liegen und hat eine für flammgefertigte Produkte typische Form. Diese Ex situ-Ergebnisse stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den in Abb. 7.7 dargestellten SAXS-Daten des Partikelsystems. Hier wurde eine ähnliche Größe für die Primärpartikel sowie die fraktale Dimension der Masse von 1,8 für die Form des Aggregats aus den SAXS-Daten abgeleitet. Im Gegensatz zur Pulverprobe von  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  in Abb. 7.5b und Abb. 7.6a sind hier bei  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  keine großen Primärpartikel sichtbar.

Für die In situ-Experimente mit SAXS zeigt Abb. 7.9a die Entwicklung der Primärpartikelgröße über der Flamme, während Abb. 7.9b die Veränderungen in den verschiedenen fraktalen Dimensionen darstellt. Die Ergebnisse von Abb. 7.7 für IN-EHA-S1 dienen als Pulverprobe (letzter Datenpunkt in Abb. 7.9). Ab einer HAB von 70 mm an der Spitze der Flamme liegt die festgestellte Größe der Primärpartikel bei etwa 5 nm. Von da an behalten die Partikel diese Größe bis zu HAB 190 mm bei. Da die Gesamtintensität mit steigender HAB zunimmt aber gleichzeitig fast kein Partikelwachstum stattfindet, muss die Partikelkonzentration in und über der Flamme steigen. Die Pulverprobe ergibt  $d_{\text{Rg}} = 8 \text{ nm}$ , was der durchschnittlichen Größe aller Partikel einschließlich der größeren Kristalle entspricht.



**Abb. 7.9:** Parameter aus In situ-SAXS-Daten bei verschiedenen HABs ab der Spitze der Flamme und aus der Pulverprobe von IN-EHA-S1 ( $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ): a) Partikeldurchmesser  $d_{\text{Rg}}$ . b) Exponent  $p$  des Potenz-Fits für verschiedene Strukturebenen.

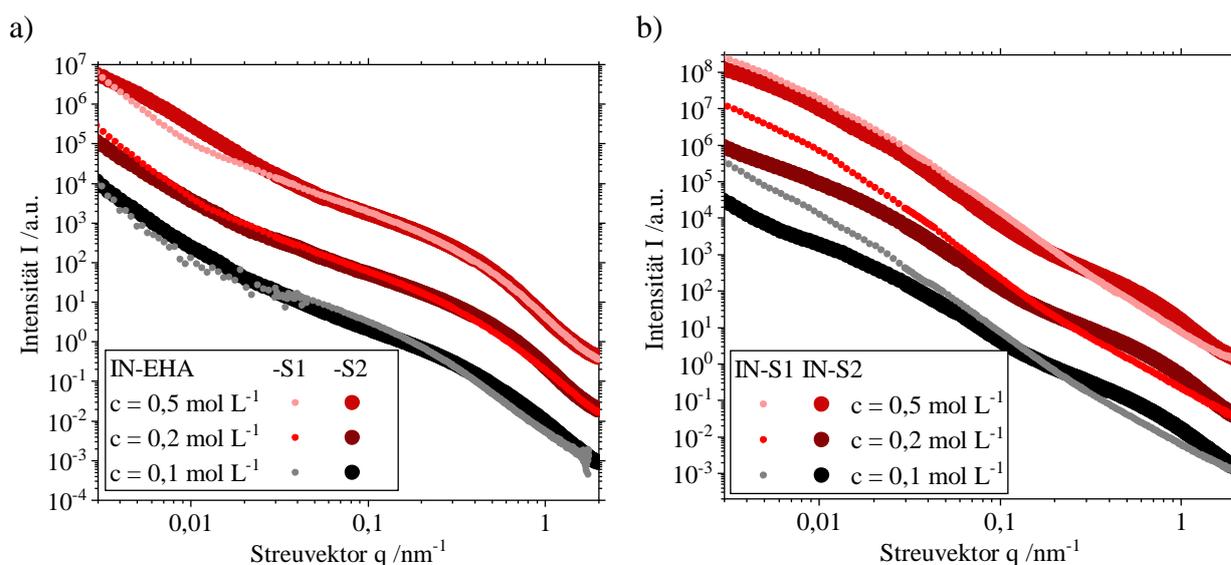
Abb. 7.9b zeigt die Entwicklung des Exponenten  $p$  aus dem Potenz-Fit über der Flamme. Die fraktale Dimension der Masse (violett) nimmt von 2,0 auf 1,8 ab, was eine Veränderung des Aggregats von einer flachen Form zu einer etwas lockeren und verzweigten Form beschreibt. Diese Entwicklung weist auf ein Größenwachstum des Aggregats hin. Ein kleines Aggregat mit nur wenigen Primärpartikeln hat keine andere Möglichkeit als eine dichte Form zu bilden im Vergleich zu einem größeren Aggregat mit vielen Primärpartikeln. Das Oberflächenfraktal der Primärpartikel ändert sich von über vier auf 3,5. Dies ist eine Folge des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses bei den großen Streuvektoren. Ab HAB 150 mm stimmt die raue Oberfläche, die sich aus Werten um  $p=3,5$  ergibt, gut mit den TEM-Bildern überein (siehe Abb. 7.8b). Hier erscheinen die Partikel rund mit einigen Ecken oder Kanten. Eine zweite fraktale Dimension der Oberfläche (schwarz) ist bei den kleinsten Streuwinkeln zu erkennen. Der Exponent  $p$  nimmt mit zunehmendem Abstand zum Brenner von 3,2 auf 2,75 ab. Normalerweise deutet diese Tatsache auf größere Partikel hin. In diesem Fall sind aber weder in den In situ- noch in den Ex situ-TEM-Bildern von Abb. 7.8b große Partikel vorhanden. Dies ist vermutlich ein Hinweis auf Präkursor-Tröpfchen. Es werden mehr Tröpfchen in der Nähe des Brenners und mehr Partikel in Form von Aggregaten oberhalb der Flamme erwartet, was zu einem schwächeren Einfluss der Tröpfchen mit zunehmender HAB führt. Ebenso sind Tröpfchen eine mögliche Erklärung für die Oberflächenfraktale, die für Ti-S1 in den In situ-SAXS-Messungen bei kleinen Streuwinkeln festgestellt wurden (Abb. 6.6b). Ex situ-SAXS- und TEM-Bilder belegen jedoch das Vorhandensein großer Partikel für beide Konzentrationen von Ti-S1. Zusätzlich hat EHA einen sehr hohen Siedepunkt von über 200 °C im Gegensatz zu Ethanol mit 78 °C, was zu Tröpfchen hoch über der Flamme und Rückständen von EHA im Abgas führt.

### 7.2.3 Vergleich von SpraySyn 1 und SpraySyn 2

Die beiden Lösungsmittelzusammensetzungen beeinflussen die Partikelbildung vom Präkursor Eisennitrat. Gerade bei einem Präkursor, der zur Hydrolyse neigt, hat der Brenner vermutlich einen Einfluss auf den Partikelsyntheseweg, wie der Vergleich von SpraySyn 1 und 2 von Titanoxid in Kap. 6.3 bestätigt. Deshalb zeigt Abb. 7.10 die SAXS-Daten für drei Konzentrationen vom SpraySyn 1 (hell) und SpraySyn 2-Brenner (dunkel) für Eisennitrat in EHA mit Ethanol und Eisennitrat in reinem Ethanol. Die Daten der gleichen Konzentration sind jeweils übereinander angeordnet zur besseren Lesbarkeit.

Für  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  ist der Verlauf der Daten von IN-EHA-S1 und IN-EHA-S2 (Abb. 7.10) für beide Brenner analog. Der SpraySyn 2 Brenner führt bei  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  zu kleineren Primärpartikeln mit  $d_{\text{Rg}} = 5,5 \text{ nm}$  im Mittel und einer niedrigeren fraktalen Dimension der Masse für die Aggregate mit  $p = 1,66$ . Das gleich gilt für  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  wobei der Unterschied mit  $d_{\text{Rg}} = 5,3 \text{ nm}$  für die Primärpartikeln und mit  $p = 1,54$  für die fraktale Dimension der Masse geringer ist im Vergleich zu den Ergebnissen des SpraySyn 1-Brenners.

Für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ist bei IN-EHA-S2 ein weiterer Guinier-Bereich bei  $q < 0,005 - 0,02 \text{ nm}^{-1}$  sichtbar, der zu einem  $d_{\text{geo}} = 350 \text{ nm}$  führt. Die fraktale Dimension der Masse für die Aggregate nimmt weiterhin den Wert 1,6 an. Der Potenz-Fit dafür liegt zwischen den beiden Guinier-Bereichen bei  $q = 0,05 - 0,1 \text{ nm}^{-1}$ . Da in Richtung kleinerer Streuvektoren bei  $q = 0,01 - 0,02 \text{ nm}^{-1}$  eine steilere negative Steigung folgt, ist es nicht möglich, dass es sich bei dem 2. Guinier-Bereich um Aggregate handelt. Für Aggregate bleibt die fraktale Dimension der Masse konstant, in diesem Fall bei  $p = 1,6$ . Ob es sich um große Primärpartikel handelt, lässt sich ohne TEM-Aufnahme nicht kontrollieren. Der Vergleich mit der Größenverteilung aus TEM-Aufnahmen für IN-EHA-S1 (Abb. 7.6b), wo nur große Partikel bis maximal 200 nm detektiert wurden, wirft Zweifel an dieser Möglichkeit auf. Wie bei IN-EHA-S1 und Ti-S1, liegt die Vermutung nahe, dass es sich auch hier bei IN-EHA-S2 um übergeordnete große Strukturen handelt. Für die kleinen Primärpartikel liefern die beiden Brenner gleiche Ergebnisse.



**Abb. 7.10:** a) SAXS-Daten von IN-EHA-S1 und IN-EHA-S2 für  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . b) SAXS-Daten von IN-S1 und IN-S2 für  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Auch bei IN-S1 und IN-S2 in Abb. 7.10b führt die veränderte Düse im Brenner zu unterschiedlichen Ergebnissen. Hier ist bei IN-S2 für alle drei Konzentrationen ein Guinier-Bereich für die kleinen Primärpartikel erkennbar. Er führt mit steigender Konzentration zu einem  $d_{\text{Rg}} = 3,3\text{-}3,9$  nm, wobei sich die Oberflächen glätten, wie auch bei IN-EHA-S1 und IN-EHA-S2. Das bedeutet, dass sich die Anzahl der großen Partikel gegenüber dem SpraySyn 1-Brenner stark reduziert hat und somit der Streubeitrag der kleinen Primärpartikel sichtbar ist.

Mit steigender Konzentration nimmt im SpraySyn 2-Brenner der Durchmesser für die großen Primärpartikel von 300 nm auf 190 nm ab, während  $p$  für die Oberflächenfraktale von 2,8 auf 3,6 zunimmt. Die fraktale Dimension der Masse für die Form der Aggregate schwankt zwischen 1,66 für  $c = 0,1$  mol L<sup>-1</sup> und 1,8 für  $c = 0,2$  mol L<sup>-1</sup>. Für  $c = 0,5$  mol L<sup>-1</sup> bleiben für beide Brenner der Durchmesser und  $p$  für die Oberflächenfraktale der großen Primärpartikel gleich. Der Wert für die Massenfraktale ändert sich von zwei auf 1,7 von SpraySyn 1 zu SpraySyn 2.

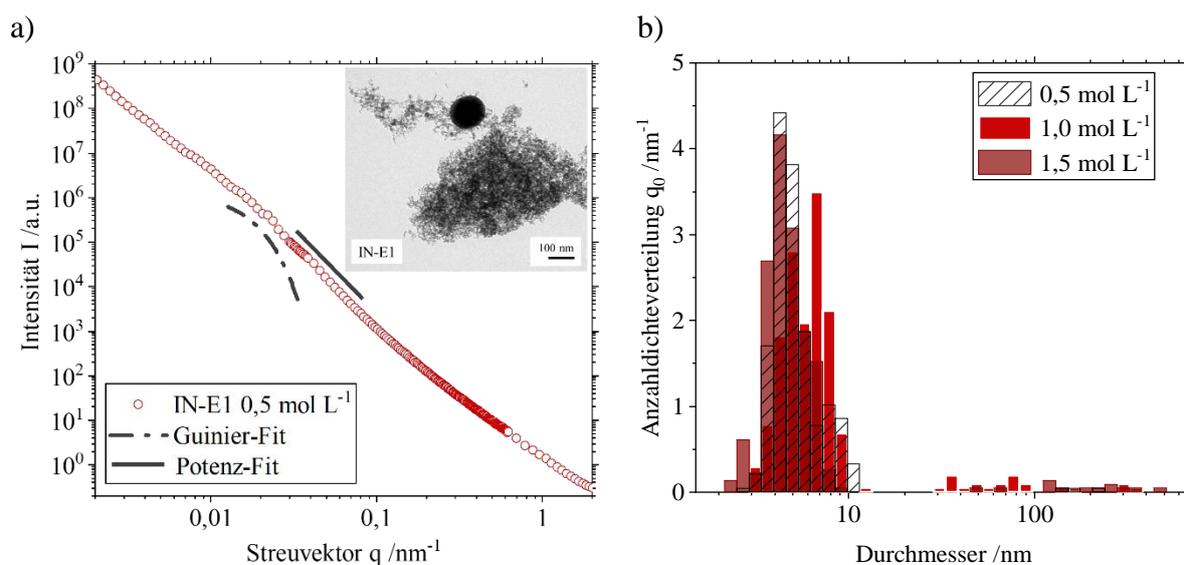
Zusammengenommen liefert der SpraySyn 2-Brenner für IN-S2 eine deutlich höhere Anzahl kleiner Primärpartikel im Verhältnis zu den großen. Das deutet darauf hin, dass die verbesserte Düsengeometrie die Gasphasensynthese fördert und dadurch weniger große Partikel über die Topfen-zu-Partikel-Synthese entstehen. Für IN-EHA-S2 ist ein Einfluss der Zerstäubung im Vergleich zu IN-EHA-S1 nur bei  $c = 0,5$  mol L<sup>-1</sup> zu erkennen. Der Grund dafür liegt in der dominierenden Gasphasensynthese bei dieser Präkursor-Zusammensetzung.

## 7.2.4 Elektrospray

Die Untersuchungen mit Elektrospray umfassen drei Konzentration von  $c = 0,5\text{-}1,5$  mol L<sup>-1</sup> mit Eisennitrat in Propanol (IN-E1). Abb. 7.11a zeigt die SAXS-Daten der Pulverprobe IN-E1 mit  $c = 0,5$  mol L<sup>-1</sup> mit einem lokalen Guinier-Fit sowie zwei Potenz-Fits und im Inlet ein beispielhaftes TEM-Bild des Partikelsystems. In Abb. 7.11b sind die aus TEM abgeleiteten Verteilungen der Anzahldichte für alle drei Konzentrationen dargestellt.

Die SAXS-Daten für IN-E1 ähneln denen von IN-S1: Bei kleinen Streuvektoren ergibt sich eine Guinier-Region für die großen Primärpartikel mit  $d_{\text{geo}} = 320$  nm. Das TEM-Bild im Inlet bestätigt

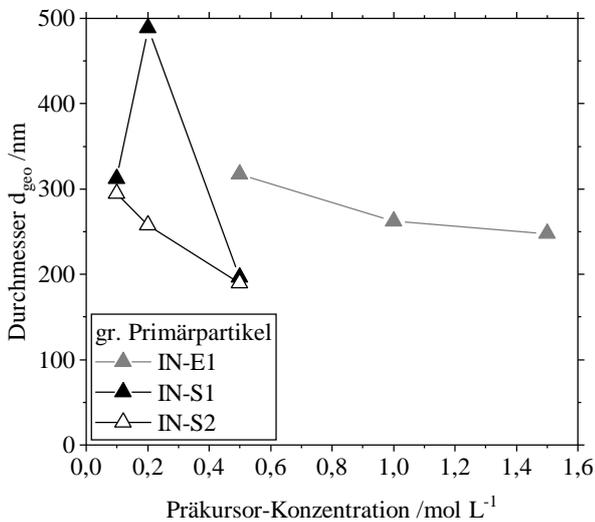
diese Behauptung mit einem großen Partikel in der gleichen Größenordnung. Die Größenverteilung der TEM-Analyse für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (Abb. 7.11b) zeigt einzelne große Partikel im gleichen Größenbereich. Wie bei den SAXS-Ergebnissen von Ti-S1 und IN-S1 ist der berechneten Durchmesser  $d_{\text{geo}}$  der großen Primärpartikel für IN-E1 auch intensitätsgewichtet. Die Hydrolyse in der Präkursor-Lösung fördert die Ausfällung von Eisenhydroxidoxid und führt zu größeren Partikeln (siehe Einleitung). Der entsprechende Potenz-Fit (graue Linie) besitzt einen Exponenten  $p = 4$ , was auf glatte Oberflächen der größeren Partikel hinweist, die nicht durch die Massenfraktalen der Aggregate beeinflusst sind. Bei größeren Streuvektoren kann keine Guinier-Region für die kleinen Primärpartikel festgestellt werden. Das TEM-Bild und die Verteilung zeigen jedoch, dass es auch viele sehr kleine Partikel um 5 nm gibt. Die Streuung der wenigen großen Partikel überlagert jede andere Streuung, auch die der Aggregate, die bei den kleinsten Streuvektoren zu suchen ist.



**Abb. 7.11:** IN-E1: a) USAXS- sowie SAXS-Daten und lokale Fits; Inlet: TEM-Bild ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). b) Anzahldichtevertelung aus den TEM-Bildern für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Abb. 7.11b zeigt die bimodalen Partikelverteilungen von  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Die Fraktionen der kleinen Primärpartikel liegen für alle Konzentrationen fast übereinander. Der Mittelwert für diese Fraktion liegt bei für  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  bei 8,4 nm, für  $c = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  bei 7,4 nm und für  $c = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$  bei 6,9 nm. Die großen Partikel sind für alle Konzentrationen über einen weiten Größenbereich verteilt. Für  $c = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$  ist der Größenbereich mit 40-650 nm für diese großen Partikel am weitesten. Allerdings ist die Anzahl für alle drei Konzentrationen zu gering für eine stabile statistische Auswertung.

Trotz der geringen Anzahl ist nur die Fraktion der großen Primärpartikel in den SAXS-Daten sichtbar. Abb. 7.12 vergleicht die ermittelten geometrischen Durchmesser der großen Partikel von IN-E1 mit denen von IN-S1 und IN-S2. IN-E1 ist in der Mitte des Größenbereichs und mit steigender Konzentration fällt die mittlere Partikelgröße von 320 nm auf 250 nm. Für IN-S1 und IN-S2 liegt der Durchmesser bei ihrer geringsten Konzentration auch um 300 nm und bei ihrer höchsten Konzentration etwas unter 200 nm. IN-S1 besitzt bei  $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  einen Ausreißer aus diesem Trend mit  $d_{\text{geo}} = 490 \text{ nm}$ . Die SAXS-Daten spiegeln mit diesen Ergebnissen die TEM-Partikelverteilungen wider: Die geringe Anzahl und breite Verteilung der großen Primärpartikel erzeugen auch hier einen mittleren Durchmesser. Somit lässt sich kein Trend erkennen.



**Abb. 7.12:** Durchmesser der großen Primärpartikel  $d_{\text{geo}}$  aus den SAXS-Ergebnissen für IN-E1, IN-S1 und IN-S2 bei unterschiedlichen Präkursor-Konzentrationen.

Dieser Vergleich zeigt, dass die großen Partikel nicht durch die Flammenfluktuationen des SpraySyn 1-Brenners entstehen, sondern dass bereits in der Präkursor-Lösung durch Hydrolyse eine Fällung stattfindet, die die Tropfen-zu-Partikel-Synthese begünstigt. Allerdings führen die beiden fluktuationsärmeren Brenner zu weniger großen Partikeln, wie für IN-E1 die Partikelgrößenverteilung aus dem TEM-Bildern und für IN-S2 der sichtbar gewordene Guinier-Bereich für die kleinen Primärpartikel im Vergleich zu IN-S1 zeigt.

## 7.3 Schlussfolgerungen

Dieser umfassende Vergleich verschiedener Präkursor-Zusammensetzungen für Eisenoxid zeigt den Einfluss der Präkursor-Konzentration, der Lösungsmittelzusammensetzung und des Brennerdesigns. Es lassen sich sowohl Tendenzen als auch Ausnahmen erkennen: Die kleinen Partikel ändern ihre Größe unabhängig von den genannten Variationen in der Herstellung kaum, da ihre Bildung auf die Gasphasensynthese zurückzuführen ist. Dies zeigen auch In situ-Messungen mittels SAXS für IN-EHA-S1. Im Gegensatz dazu hängen die Eigenschaften der großen Partikel stark von den Eigenschaften der Präkursor-Lösung ab, was auf eine chemische Reaktion des Präkursors schließen lässt. Wie für Titanoxid erläutert, ist es möglich, dass die Bildung dieser großen Partikel im Tröpfchen beginnt und in der Gasphase endet, wobei beide Wege, die Gasphasensynthese und die Partikel-zu-Tropfen-Synthese kombiniert werden.

Die Bimodalität für IPC-S1 ist ähnlich wie bei Ti-E1 in der Streukurve durch zwei eng beieinander liegende Guinier-Bereiche gekennzeichnet, die mit einer gemischten fraktalen Dimension von Oberfläche und Masse verbunden sind. Hier ist der Unterschied mit 5,6-7,3 nm für die kleinen Primärpartikel und 32-64 nm für die großen am kleinsten in der gesamten Arbeit. Das analytische Modell ist in der Lage diesen Verlauf der SAXS-Daten inklusive der Streuüberlagerung zwischen den Guinier-Bereichen nachzubilden. Die Anzahlverteilung aus den TEM-Aufnahmen bestätigen den Größenbereich für die gesamten Primärpartikel, wobei keine klare Bimodalität zu erkennen ist. Für die Präkursor-Zusammensetzung IPC in Ethanol sind keine Hydrolyse-Reaktionen bekannt, was auf eine reine Gasphasensynthese hindeutet und zu Primärpartikel weit unter 100 nm führt.

Im Gegensatz dazu neigt Eisennitrat in Alkohol zur Ausfällung von Eisenhydroxid und damit auch zu großen Primärpartikeln, die vermutlich über die Tropfen-zu-Partikel-Synthese entstehen. Dabei überschneidet sich die Streuung der großen und kleinen Primärpartikel. Das führt bei IN-E1 und IN-S1 zur vollständigen Überlagerung der kleinen Primärpartikel. Dadurch ist es nicht möglich, eine Aussage über die kleinen Partikel aus den SAXS-Daten zu treffen. Die Durchmesser der großen Partikel variieren dabei zwischen 200 nm und 500 nm. TEM-Bilder bestätigen die Existenz dieser großen Partikel. Die Aufnahmen zeigen aber auch eine große Anzahl kleiner Partikel. Diese werden erst durch Einsatz des SpraySyn 2-Brenners in den SAXS-Daten sichtbar. Hierdurch sinkt auch der Durchmesser der großen Primärpartikel bei IN-S2 auf unter 200 nm ab. Dennoch führt der Präkursor Eisennitrat in reinem Alkohol durch die chemischen Reaktionen zu

großen Partikeln. Das gilt sowohl für die beiden SpraySyn-Brenner als auch für den Aufbau mit Elektrospray.

Diese Hydrolyse kann durch den Einsatz von EHA gehemmt werden, wie auch die Ergebnisse zeigen. Die SAXS-Daten weisen im untersuchten Konzentrationsbereich nur einen Guinier-Bereich auf. Die daraus ermittelten Durchmesser liegen immer unter 10 nm, was die TEM-Analyse bestätigt. Zusätzlich sind jedoch auch einzelne große Partikel im Bereich 20-200 nm auf den Aufnahmen zu erkennen, was zu einer bimodalen Anzahlverteilung führt. Die Frage warum gerade die Messtechnik SAXS, die sehr empfindlich auf große Streuobjekte reagiert, diese Bimodalität nicht abbilden kann, kann nicht abschließend geklärt werden.

Bei allen Präkursor-Zusammensetzungen für Eisenoxid nimmt die Größe der kleinen Partikelfraktion bei einer Erhöhung der Konzentration nur geringfügig zu. Bei den großen Partikeln lässt sich mit steigender Konzentration kein Trend erkennen. Im mittleren Streuvektorbereich überlagern sich die Massenfraktale für die Aggregate mit den Oberflächenfraktalen der großen Primärpartikel, was für beide fraktale Dimensionen keinen akkuraten Wert liefert. Die fraktale Dimension der Masse für IPC-S1, IN-S2, IN-EHA-S1 und IN-EHA-S2 schwankt mit 1,6-2,0 um den Literaturwert von 1,75. Das deutet auf eine diffusionsbegrenzte Clusteraggregation hin, wie sie für Produkte aus der Flamme typisch ist.

## Kapitel 8

# Zusammenfassung und Ausblick

Die Partikelbildung von Metalloxiden bei der Spray-Flammen-Synthese (SFS) ist ein schneller und komplexer Prozess mit vielen Teilschritten, die zum Teil gleichzeitig ablaufen. Dadurch entstehen fraktale Aggregatstrukturen, deren Charakterisierung eine große Herausforderung für die Messtechnik darstellt. Aufgrund der späteren Verwendung des Produkts liegt der Fokus auf der spezifischen Oberfläche und somit auf der Größe der Primärpartikel. Die Kombination von SAXS-Messungen mit TEM-Analysen erweist sich als ein leistungsfähiges Instrument, die eine Vielzahl von Eigenschaften wie die Partikelgröße und -morphologie liefert. Um die Mechanismen in der Flamme zu untersuchen, ist eine ausgefeilte Technik für In situ-Untersuchungen erforderlich, die sowohl Informationen über die Primärpartikel als auch über die Aggregate liefert. Typischerweise erfolgt die Partikelbildung in Sprayflammen über zwei mögliche Wege: die Gasphasensynthese, wobei sehr kleine Nanopartikel aus Präkursor-Dampf entstehen, und die Tropfen-zu-Partikel-Synthese, wo bereits im Tropfen eine Fällungsreaktion des Präkursors stattfindet und so zu Partikeln im submikronen Bereich führt.

In dieser Arbeit erfolgte durch SFS die Herstellung von drei Materialien: Zirkonium-, Titan- und Eisenoxid. Die drei Fragen aus der Einleitung werden im Folgenden detailliert beantwortet. Zur Untersuchung des Einflusses auf die Partikelbildung kamen in drei Brennern mit ähnlichem Design (1) verschiedene flüssige Präkursor-Zusammensetzungen (2) mit unterschiedlichen Konzentrationen (3) zum Einsatz. Die so entstandenen Primärpartikel zeigen eine multimodale Verteilung unabhängig von der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe und der Brenneinstellung.

(1) Nichtsdestotrotz beeinflusst der Aufbau des Brenners und besonders die Art der Zerstäubung die Partikelstruktur des Endprodukts. Laut Literatur zeigt die erste Variante des SpraySyn-Brenners bei Untersuchungen mit Schatten-Fotographie Fluktuationen in der Flamme, die im unteren Millisekundenbereich liegen. Bei der hohen Geschwindigkeit des Sprays führt dieses Flammenflackern dazu, dass Tröpfchen erst spät oder gar nicht entzündet werden. Deshalb besitzt die weiterentwickelte Konstruktion SpraySyn 2 eine optimierte Düsengeometrie zur Steigerung der Flammenaktivität. Eine weitere Alternative stellt ein Aufbau mit Elektrospray dar. Hier entfällt der Nutzen der Düse im Brenner komplett und wird durch Zerstäubung im elektrischen Feld mittels einer horizontal positionierten Kapillare über dem Brenner ersetzt. Diese Arbeit zeigt, dass eine verbesserte Zerstäubung und Zündung des Sprays besonders die Tropfen-zu-Partikel-Synthese beeinflusst und somit auch die Entstehung der größeren Primärpartikel.

Bei Zirconiumoxid beeinflusst die Änderung der Düse von SpraySyn 1 auf SpraySyn 2 die Partikelstruktur nicht. Die gebildeten Primärpartikel sind breit verteilt und zeigen multimodales Verhalten, was bei einer maximalen Größe von 100 nm für eine reine Gasphasensynthese spricht.

Bei Titanoxid ist der Einfluss der Flammenaktivität nicht klar zu beurteilen, da in allen drei Brennern bimodal verteilte Primärpartikel entstehen. Die Fraktion der größeren Partikel nimmt hier maximal 200 nm an. Allerdings kann diese Fraktion beim SpraySyn 1-Brenner nicht durch SAXS identifiziert werden, obwohl sie klar in TEM-Aufnahmen sichtbar ist. Für die beiden anderen Brenner ist eine Größenauswertung der beiden Fraktionen aus den zwei Guinier-Bereichen in den SAXS-Daten möglich.

Die größten Auswirkungen der Düsenänderung zeigen sich bei Eisenoxid. Für den Präkursor Eisennitrat in Ethanol werden hier durch Verwendung des SpraySyn 2-Brenners die kleinen Primärpartikel in den SAXS-Daten sichtbar, die bei SpraySyn 1 von der Streuung der großen Primärpartikel komplett überlagert sind. Dieser Effekt ist beim Elektrospray nicht zu beobachten. Auch hier kann nur die Fraktion der größten Partikel durch SAXS analysiert werden, obwohl TEM-Aufnahmen eine große Anzahl an kleinen Primärpartikeln zeigen. Der Grund für diese Diskrepanz liegt möglicherweise in der Anzahl und Durchmesser der Partikel. Laut SAXS sind die großen Primärpartikel bei gleicher Konzentration aus dem Elektrospray-Brenner mit 320 nm etwas größer als die aus dem SpraySyn 2-Brenner mit 190 nm. Über die

Anzahl lässt sich schwer urteilen, da TEM-Aufnahmen zu wenig Partikel für eine sichere Statistik zeigen.

- (2) Die vorliegende Arbeit untersucht auch den Einfluss von verschiedenen Präkursor-Zusammensetzung auf die Partikelbildungsmechanismen. Die Synthese von Zirconiumoxid erfolgte ausschließlich unter Verwendung von Zirconiumbutoxid in Butanol, während Titanoxid mit TTIP und TDIP jeweils in Ethanol hergestellt wurde. Für die Herstellung von Eisenoxid wurde Eisenpentacarbonyl (ICP) in Ethanol und Eisennitrat in insgesamt drei verschiedenen Lösungsmitteln verwendet. Die kleinste Fraktion der Primärpartikel verbleibt ohne Ausnahme im Bereich von 3–20 nm, was auf eine Bildung durch die Gasphasensynthese hindeutet. In situ-Messungen mit Synchrotronstrahlung für alle drei Materialsysteme bestätigen diese Hypothese. Die Größenverteilungen, welche aus TEM-Aufnahmen gewonnen wurden, legen nahe, dass die kleinsten Partikel den größten Anteil ausmachen. Diese Befunde stützen die Gasphasensynthese als Hauptmechanismus. Die Menge und der Durchmesser der größeren Primärpartikel werden maßgeblich durch die chemischen Eigenschaften der Präkursor-Lösung beeinflusst. Chemische Reaktionen im Präkursor, wie beispielsweise Hydrolyse, führen zur Ausfällung in den Tröpfchen des Sprays und somit zur Bildung von Molekülclustern sowie deren Verdichtung zu größeren Partikeln vor der Verdampfung (Tropfen-zu-Partikel-Synthese). Der Rest des Präkursors im Tröpfchen verdampft und bildet feine Partikel in der Gasphase (Gasphasensynthese). Der beschriebene Mechanismus kann somit als Modell zwischen der Tropfen-zu-Partikel- und der Gasphasensynthese betrachtet werden. Die resultierenden Partikel weisen deshalb eine breite Verteilung auf, die weit unter dem Submikronbereich liegt, der für eine reine Tropfen-zu-Partikel-Synthese typisch ist.

Für Zirconiumbutoxid und ICP sind laut Literatur keine Hydrolyse-Reaktionen in Lösung bekannt. Alle entstehenden Primärpartikel in dieser Arbeit liegen unter 100 nm Durchmesser, was auf eine reine Gasphasensynthese schließen lässt. Die Primärpartikel sind dennoch breit verteilt und liefern bei genauerer SAXS-Auswertung für Zirconiumoxid eine multimodale Verteilung mit drei Maxima und für Eisenoxid aus ICP Bimodalität durch zwei sehr eng bei einander liegende Guinier-Bereiche. In situ-Messungen in und über der Flamme zeigen für Zirconiumoxid ein Wachstum der Primärpartikel von 4 nm auf knapp 10 nm und gleichzeitig die Bildung von Aggregaten mit zunehmendem Abstand vom Brenner.

Die Herstellung von Titanoxid erfolgte mit zwei ähnlichen Präkursoren TTIP und TDIP. Wie aus der Literatur bekannt neigen beide in Ethanol zur Hydrolyse, wobei die zwei Acetylacetonat-Gruppen in TDIP den Präkursor etwas stabilisiert. Das zeigt diese Arbeit in der Partikelstruktur, die für die Primärpartikel bimodal ausfällt. Die Fraktion der kleinen Primärpartikel hat für TTIP einen leicht größeren mittleren Durchmesser als für TDIP. Für die großen Partikel ist die Anzahl auf den TEM-Bildern zu gering um eine statistisch belastbare Aussage zu treffen. Bei den SAXS-Ergebnissen zeigen beide Präkursoren Partikelgrößen zwischen 70 nm und 150 nm. Auch hier gelang es die Bildung der kleinen Primärpartikel und Aggregation für den Präkursor TTIP in situ zu verfolgen, wobei die Entstehung der großen Partikel unsichtbar blieb.

Beim Präkursor Eisennitrat steht der Vergleich zweier Lösungsmittelzusammensetzungen im Vordergrund. In reinem Alkohol fällt bei Eisennitrat bei längerer Standzeit Eisenhydroxid aus. Der Zusatz von EHA kann diese chemische Reaktion verhindern. Dementsprechend unterschiedlich fallen auch die Partikelstrukturen nach der SFS aus. SAXS-Ergebnisse liefern für die Verwendung von reinem Alkohol oft nur einen Guinier-Bereich für großen Partikel während bei EHA nur ein breiter Guinier-Bereich für kleine Primärpartikel erkennbar ist. TEM-Aufnahmen zeigen in beiden Fällen eine bimodale Verteilung, wobei EHA die Anzahl und der Durchmesser der großen Partikel deutlich reduziert. Die Fraktionen der kleinen Partikel verhalten sich bei beiden Lösungsmittelzusammensetzungen sehr ähnlich. Zusätzlich verifizieren In situ-Untersuchungen mittels SAXS und direkt aus der Flamme extrahierte TEM-Proben für Eisennitrat in Ethanol und EHA die Bildung der kleinen Primärpartikel und die Aggregation aus ihnen.

- (3) Die Auswirkungen einer Variation der Präkursor-Konzentration auf die Primärpartikelgröße wurde in unterschiedlichen Bereichen für jede Präkursor-Zusammensetzung untersucht. In allen Fällen nimmt die Größe der kleinen Partikelfraktion bei einer Erhöhung der Konzentration nur geringfügig zu. Für die Fraktionen von größeren Partikeln ist kein allgemeiner Trend erkennbar. Für Eisennitrat sinkt der mittlere Durchmesser mit Ausnahme eines Ausreißers, während er für TDIP und IPC mit steigender Konzentration zunimmt. Dabei verlagert sich für TDIP und IPC die Mischung aus Massen- und Oberflächenfraktalen zu klaren Oberflächenfraktalen der großen Partikel: der Exponent  $p$  steigt mit zunehmender Konzentration fast immer auf den Wert vier, was auf glatte Oberflächen mit einer scharfen Grenzfläche hinweist.

Besonders dieses Verhalten kann durch das in dieser Arbeit entwickelte Modell zur analytischen Berechnung von SAXS-Daten für Aggregate mit einer bimodalen Primärpartikelverteilung nachgebildet werden. Die fraktale Dimension der Masse schwankt zwischen Werten von 1,5 bis 2,6. Liegt der Wert bei 1,6-1,75, deutet das auf eine diffusionsbegrenzte Clusteraggregation hin, wie sie für Produkte aus der Flamme typisch ist.

Die Spray-Flammen-Synthese von Metalloxid-Nanopartikeln ist ein vielversprechender Ansatz für die großtechnische Herstellung hochreiner Aggregate mit großer spezifischer Oberfläche. Mit der großen Anzahl an Ergebnissen zeigt diese Arbeit allerdings, dass die chemischen Reaktionen in den Präkursor-Lösungen und die Details der Brenneinrichtung die Partikelbildung beeinflussen. Das führt zu einem hoch polydispersen Produkt, dessen partikuläre Eigenschaften nicht vorherzusagen sind. SAXS liefert detaillierte Informationen über die Verteilung der Primärpartikel und die Form der Aggregate. Für die Fraktion der kleinsten Partikel erfolgt daraus die Annahme einer reinen Gasphasensynthese. Ein Mechanismus zwischen der Tropfen-zu-Partikel-Synthese und Gasphasensynthese erklärt Bildung der größeren Partikel in dieser Arbeit. Dieser Weg stellt eine Erweiterung zu den bisher bekannten Modellen für die Partikelbildung dar. Denn obwohl ihr Durchmesser im Vergleich zu dem der kleinen Primärpartikel oft sehr groß erscheint, liegt er weit unter dem zu erwartenden Durchmesser für die reine Tropfen-zu-Partikel-Synthese, selbst wenn man Micro-Explosionen in die Betrachtung miteinbezieht.

In Bezug auf die Herstellung maßgeschneiderter Aggregate zeigt diese Arbeit, dass SAXS und TEM zusammen gesicherte Informationen über die Primärpartikel und fraktalen Eigenschaften liefern. Steht das Produkt fest, lassen sich die Produktionsparameter für die beabsichtigten funktionellen Eigenschaften der Partikel mit kombinierten Messungen dieser zwei Messtechniken optimieren.

Erfolgt darüber hinaus eine gezielte Untersuchung der chemischen Reaktion in der Präkursor-Lösung, ist es möglich die bestehenden Partikelbildungsmechanismen zu erweitern und zu konkretisieren. Dazu sind auch die Reaktionen in den Spraytröpfchen in der Flamme von besonderer Bedeutung. So lässt sich das physikalische Modell zur Ausfällung des Präkursors im Tropfen aufgrund der höheren Flüchtigkeit des Lösungsmittels mit den chemischen Reaktionen erweitern. In Verbindung mit der Partikelcharakterisierung dieser Arbeit und das daraus abgeleitete Modell zur Partikelbildung zwischen Gasphasen- und Tropfen-zu-Partikel-Synthese, ermöglicht das die

Entwicklung eines ganzheitlichen Mechanismus zur Partikelentstehung, zum Partikelwachstum und zur Aggregation in Sprayflammen.

# Anhang

## A1: Schaltplan

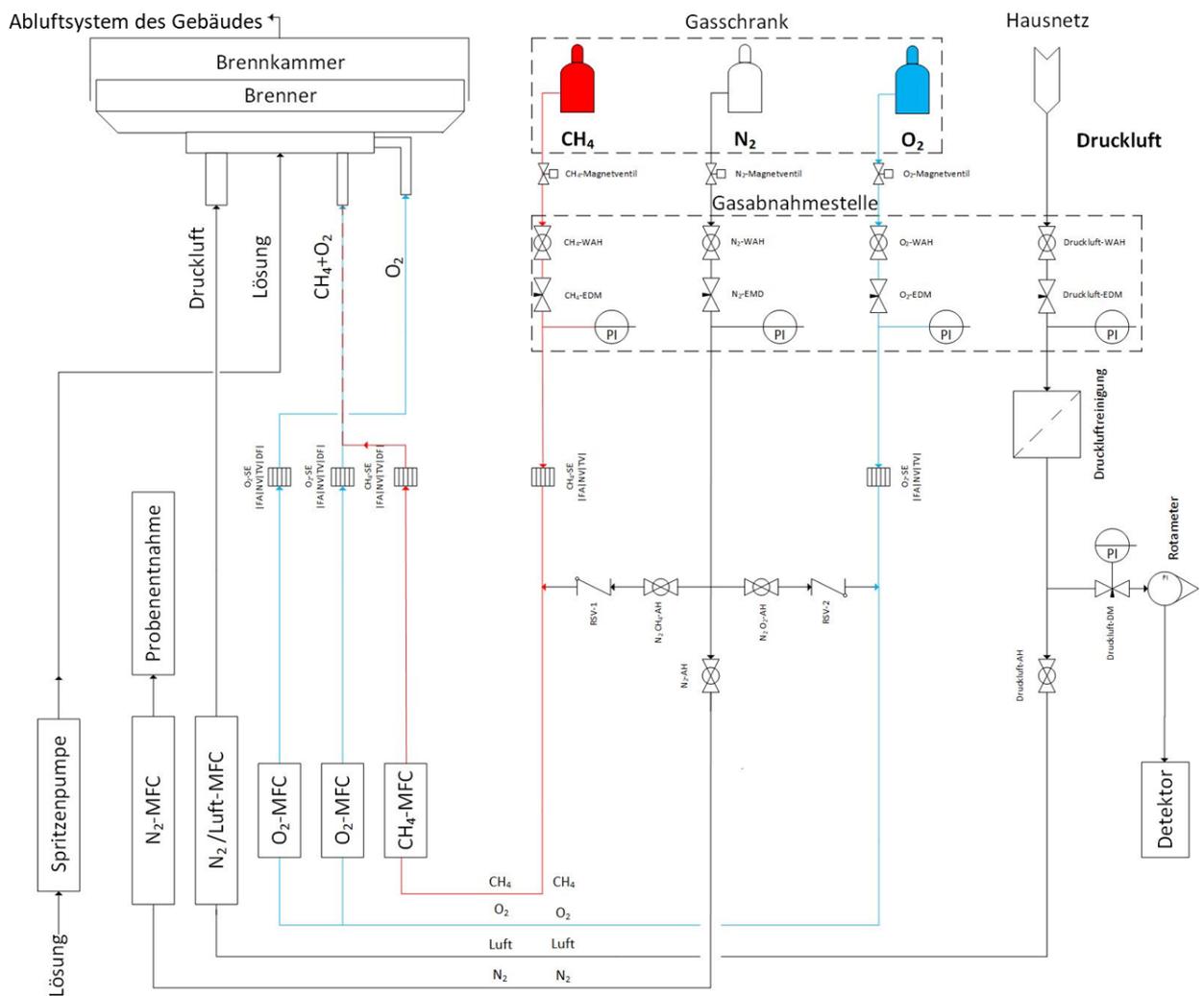
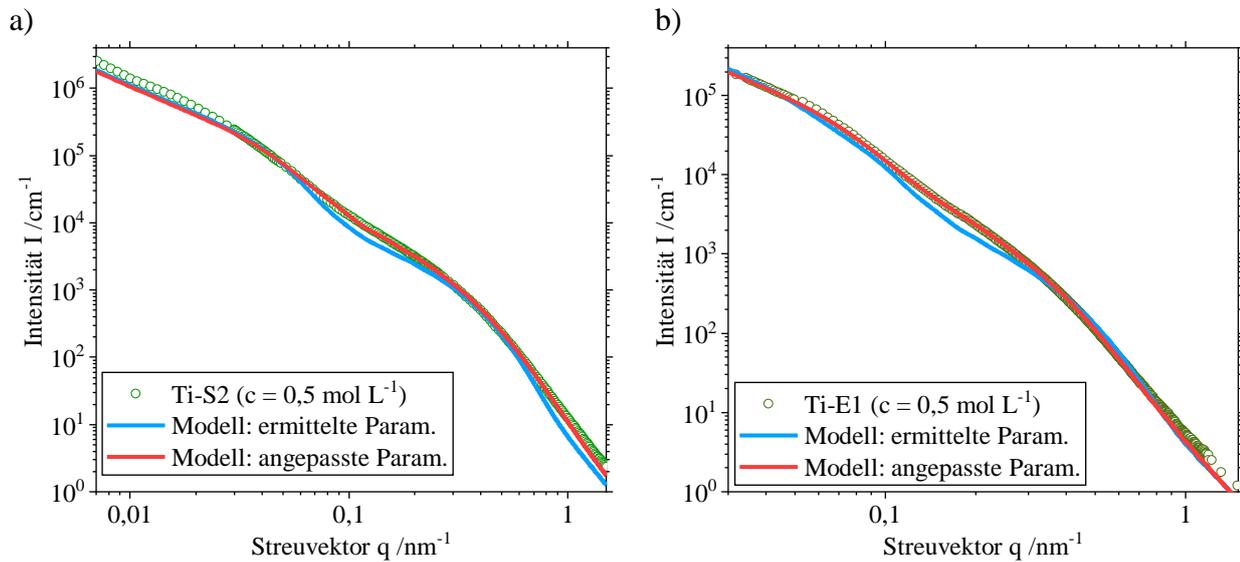


Abb. A1: Schaltplan für den Versuchsaufbau des SpraySyn-Brenners im Labor am MVM in Karlsruhe

## A2: Analytisches Modell



**Abb. A2:** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Streudaten: a) Ti-S2 ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). b) Ti-E1 ( $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ).

**Tab. A2:** Parameter der berechnete Streudaten für bimodale Aggregatstrukturen in Abb. A2.

Abb. A2	$\xi$ [nm]	$D_m$ [-]	$r_k$ [nm]	$\sigma_k$ [-]	$N_k$ [-]	$r_g$ [nm]	$\sigma_g$ [-]	$N_g$ [-]
b) Ti-S2 blau	700	1,5	4	30%	1000000	34	28%	400
c) Ti-S2 rot	700	1,5	3	45%	1000000	27	40%	400
d) Ti-E1 blau	700	1,66	4,1	29%	30000	20	32%	150
b) Ti-E1 rot	700	1,66	4,1	40%	30000	20	32%	150

# Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Beschreibung</b>
APS	Advanced Photon Source
BET	Brunauer-Emmett-Teller(-Theorie)
BuOH	Butanol
CH <sub>4</sub>	Methan
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DLS	Dynamische Lichtstreuung
EHA	Ethylhexansäure
EHDA	elektrodynamische Zerstäubung
ESRF	Europäische Röntgenstrahlungsanlage
EtOH	Ethanol
FASS	Flammenunterstützte Spray-Synthese
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Eisenoxid
FSP	Flammen-Spray-Pyrolyse
GC	Glassy Carbon
HAB	Height above Burner
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
IN	Eisennitrat
IPC	Eisenpentacarbonyl
iPrOH	Isopropanol
KARA	Karlsruher Forschungsbeschleuniger
LAFS	flüssigkeitsgespeiste Aerosol-Flammen-Synthese
LIT	Laserinduzierte Fluoreszenz
MVM	Institut für mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik

<b>Abkürzung</b>	<b>Beschreibung</b>
NIST	National Institute of Standards and Technology
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
PDA	Phasen-Doppler-Anemometrie
PS-LIBS	phasenselektive Laser-Plasmaspektroskopie
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
SCD	Einkristalldiffraktometrie
SFS	Spray-Flammen-Synthese
slm	Standard-Liter pro Minute
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SSA	Spezifische Oberfläche
TDIP	Titan-Diisopropoxid-bis-(acetylacetonat)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
TS-TEM	thermophoretische Probenahme mit anschließendem TEM
TTIP	Titan-Isopropoxid
USAXS	Ultraleinwinkelstreuung
VAFS	dampfgespeiste Aerosol-Flammen-Synthese
WALS	Weitwinkellichtstreuung
WAXS	Weitwinkelröntgenstreuung
XRD	Röntgenbeugung
ZrBut	Zirconiumbutoxid
ZrO <sub>2</sub>	Zirconiumdioxid

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Beschreibung
B	[-]	Vorfaktor des Potenz-Fits
C	[-]	Kalibrierungsfaktor
c	[mol L <sup>-1</sup> ]	Präkursor-Konzentration
D <sub>m</sub>	[-]	Fraktale Dimension der Masse
D <sub>s</sub>	[-]	Fraktale Dimension der Oberfläche
d <sub>geo</sub>	[nm]	Geometrischer Durchmesser
d <sub>Rg</sub>	[nm]	Durchmesser basierend auf R <sub>g</sub>
d <sub>SSA</sub>	[nm]	Durchmesser basierend auf SSA
erf()	[-]	Fehlerfunktion
Exp	[-]	Index: exponentiell
f(r)	[-]	Verteilungsfunktion des Partikelradius
G	[-]	Vorfaktor des Guinier-Fits
Gauß	[-]	Index: Gauß
g	[-]	Index: groß
g()	[-]	Paarkorrelationsfunktion
h()	[-]	Cut-Off-Funktion
HAB	[mm]	Height above Burner
I	[cm <sup>-1</sup> ]	Intensität
I <sub>0 GC</sub>	[cm <sup>-1</sup> ]	Primärstrahlintensität von Glassy Carbon
I <sub>0 leer</sub>	[cm <sup>-1</sup> ]	Primärstrahlintensität ohne eingesetzte Probe
I <sub>st,cor</sub>	[cm <sup>-1</sup> ]	gemessenen und korrigierte Intensität

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Beschreibung</b>
i	[-]	Index: Nummerierung der Strukturebene
$K_\alpha$	[-]	Energieübergang
k	[-]	Index: klein
k	[nm <sup>-1</sup> ]	Sekundärwelle
$k_0$	[nm <sup>-1</sup> ]	Primärwelle
$k_f$	[-]	Vorfaktor für die fraktale Dimension
max	[-]	Index: maximal
min	[-]	Index: minimal
N	[-]	Gesamtzahl der Teilchen
P	[-]	Formfaktor
p	[-]	Exponent des Potenz-Fits
PDI	[-]	Polydispersitätsindex
Q	[cm <sup>-1</sup> nm <sup>-3</sup> ]	Porod-Invariante
q	[nm <sup>-1</sup> ]	Streuvektor
R	[nm]	Kugelradius
$R_g$	[nm]	Gyrationsradius
$R_{g,Agg}$	[nm]	Gyrationsradius der Aggregate
r	[nm]	radialer Abstand
$r_0$	[nm]	Radius der Primärpartikel
S	[-]	Strukturfaktor
st	[-]	Index: Kalibrierstandard
T	[-]	Transmissionsfaktor
$V_p$	[nm <sup>3</sup> ]	Partikelvolumen

## Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Beschreibung
$\Delta$	[-]	Differenz
$\theta$	[°]	Streuwinkel
$\lambda$	[Å]	Wellenlänge
$\xi$	[nm]	Grenzabstand
$\rho$	[kg m <sup>-3</sup> ]	Dichte des Materials
$\rho_e$	[m <sup>-3</sup> ]	Exzesselektronendichte
$\sigma$	[%]	relative Standardabweichung
$\sigma_{\text{geo}}$	[-]	geometrische Standardabweichung
$\Phi$	[m <sup>-3</sup> ]	Anzahldichte
$(\partial\Sigma/\partial\Omega)_{\text{st}}$	[cm <sup>-1</sup> ]	bekanntes Streumuster der Kalibrierprobe



## Literaturverzeichnis

- [1] Schulz, C., Dreier, T., Fikri, M., and Wiggers, H., “Gas-Phase Synthesis of Functional Nanomaterials: Challenges to Kinetics, Diagnostics, and Process Development,” *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 37, No. 1, 2019, pp. 83–108. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.231>
- [2] Sajanalal, P. R., Sreeprasad, T. S., Samal, A. K., and Pradeep, T., “Anisotropic Nanomaterials: Structure, Growth, Assembly, and Functions,” *Nano reviews*, Vol. 2, 2011. <https://doi.org/10.3402/nano.v2i0.5883>
- [3] Sorensen, C. M., “Magnetism,” *Nanoscale Materials in Chemistry*, edited by K. J. Klambunde, John Wiley & Sons, Inc, New York, USA, 2001, pp. 169–221. <https://doi.org/10.1002/0471220620.ch6>
- [4] Pratsinis, S. E., “Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders,” *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 24, No. 3, 1998, pp. 197–219. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(97\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00028-2)
- [5] Mueller, R., Jossen, R., Pratsinis, S. E., Watson, M., and Akhtar, M. K., “Zirconia Nanoparticles Made in Spray Flames at High Production Rates,” *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 87, No. 2, 2004, pp. 197–202. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00197.x>
- [6] Teoh, W. Y., Amal, R., and Mädler, L., “Flame Spray Pyrolysis: An Enabling Technology for Nanoparticles Design and Fabrication,” *Nanoscale*, Vol. 2, No. 8, 2010, pp. 1324–1347. <https://doi.org/10.1039/C0NR00017E>
- [7] Strobel, R., Baiker, A., and Pratsinis, S. E., “Aerosol Flame Synthesis of Catalysts,” *Advanced Powder Technology*, Vol. 17, No. 5, 2006, pp. 457–480. <https://doi.org/10.1163/156855206778440525>
- [8] Li, S., Ren, Y., Biswas, P., and Tse, S. D., “Flame Aerosol Synthesis of Nanostructured Materials and Functional Devices: Processing, Modeling, and Diagnostics,” *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 55, 2016, pp. 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.04.002>
- [9] Strobel, R., and Pratsinis, S. E., “Flame Aerosol Synthesis of Smart Nanostructured Materials,” *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 17, No. 45, 2007, p. 4743. <https://doi.org/10.1039/b711652g>
- [10] Meierhofer, F., and Fritsching, U., “Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Flame Sprays: Review on Process Technology, Modeling, and Diagnostics,” *Energy & Fuels*, Vol. 35, No. 7, 2021, pp. 5495–5537. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04054>
- [11] Meierhofer, F., Mädler, L., and Fritsching, U., “Nanoparticle Evolution in Flame Spray Pyrolysis—Process Design via Experimental and Computational Analysis,” *AIChE Journal*, Vol. 66, No. 2, 2020. <https://doi.org/10.1002/aic.16885>

- [12] Stodt, M. F. B., Kiefer, J., and Fritsching, U., “Ethanol Droplet Formation, Dynamics and Combustion Mode in the Flame of the SpraySyn-Nozzle,” *Experiments in Fluids*, Vol. 60, No. 8, 2019, p. 1723. <https://doi.org/10.1007/s00348-019-2771-9>
- [13] Stodt, M. F. B., Kiefer, J., and Fritsching, U., “Impact of Atomization and Spray Flow Conditions on Droplet \textgreekm -Explosions and Temporal Self-Similarity in the FSP Process,” *Applications in Energy and Combustion Science*, Vol. 15, 2023, p. 100170. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2023.100170>
- [14] Karaminejad, S., Dupont, S. M. L., Bieber, M., Reddemann, M. A., Kneer, R., Dreier, T., Endres, T., and Schulz, C., “Characterization of Spray Parameters and Flame Stability in Two Modified Nozzle Configurations of the SpraySyn Burner,” *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 39, No. 2, 2023, pp. 2673–2682. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.07.248>
- [15] Bieber, M., Al-Khatib, M., Fröde, F., Pitsch, H., Reddemann, M. A., Schmid, H.-J., Tischendorf, R., and Kneer, R., “Influence of Angled Dispersion Gas on Coaxial Atomization, Spray and Flame Formation in the Context of Spray-Flame Synthesis of Nanoparticles,” *Experiments in Fluids*, Vol. 62, No. 5, 2021. <https://doi.org/10.1007/s00348-021-03196-6>
- [16] Kumar, A., Kirchmann, J., Beyrau, F., and Kronenburg, A., “Jet Flapping and Its Effect on Flame Oscillations in the SPP1980 SpraySyn Burner,” *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 142, 2023, p. 110826. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2022.110826>
- [17] Bieber, M., “Influence of Nozzle Geometry on Spray and Flame Formation in the Context of Flame Spray Pyrolysis,” PhD Thesis. RWTH Aachen University, 2023. <https://doi.org/10.18154/RWTH-2023-04955>
- [18] Jüngst, N., Skenderović, I., Südholt, B. A., Smallwood, G. J., Kruis, F. E., and Kaiser, S. A., “High-Speed Imaging and Statistics of Puffing and Micro-Expanding Droplets in Spray-Flame Synthesis,” *Applications in Energy and Combustion Science*, Vol. 15, 2023, p. 100167. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2023.100167>
- [19] Li, H., Rosebrock, C. D., Wu, Y., Wriedt, T., and Mädler, L., “Single Droplet Combustion of Precursor/Solvent Solutions for Nanoparticle Production: Optical Diagnostics on Single Isolated Burning Droplets with Micro-Explosions,” *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 37, No. 1, 2019, pp. 1203–1211. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.133>
- [20] Li, H., “Flame Spray Pyrolysis for Synthesizing Functional Nanoparticles: Fundamental Investigations on Single and Double Droplet Combustion,” Dissertation. Universität Bremen, Bremen, 2021.
- [21] Stodt, M. F. B., Kiefer, J., and Fritsching, U., “Drop Dynamics in Heterogeneous Spray Flames for Nanoparticle Synthesis,” *Atomization and Sprays*, Vol. 30, No. 11, 2020, pp. 779–797. <https://doi.org/10.1615/AtomizSpr.2020034819>
- [22] Witte, A., and Mädler, L., “Single Droplet Combustion of Iron Nitrate-Based Precursor Solutions: Investigation of Time- and Size Scales of Isolated Burning FSP-Droplets,” *Applications in Energy and Combustion Science*, Vol. 14, 2023, p. 100147. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2023.100147>
- [23] Martins, F. J. W. A., Kirchmann, J., Kronenburg, A., and Beyrau, F., “Experimental Investigation of Axisymmetric, Turbulent, Annular Jets Discharged through the Nozzle of the SPP1980 SpraySyn Burner under Isothermal and Reacting Conditions,” *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 114, 2020, p. 110052. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2020.110052>

- [24] Prenting, M. M., Baik, S.-J., Dreier, T., Endres, T., Kempf, A., and Schulz, C., “Liquid-Phase Temperature in the SpraySyn Flame Measured by Two-Color Laser-Induced Fluorescence Thermometry and Simulated by LES,” *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 39, No. 2, 2023, pp. 2621–2630. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.07.131>
- [25] Keller, A., Wlokas, I., Kohns, M., and Hasse, H., “Thermophysical Properties of Solutions of Iron(III) Nitrate Nonahydrate in Mixtures of 1-Propanol and Water,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 65, No. 11, 2020, pp. 5413–5420. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00531>
- [26] Keller, A., Wlokas, I., Kohns, M., and Hasse, H., “Thermophysical Properties of Solutions of Iron(III) Nitrate-Nonahydrate in Mixtures of Ethanol and Water,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 65, No. 7, 2020, pp. 3519–3527. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00105>
- [27] Keller, A., Wlokas, I., Kohns, M., and Hasse, H., “Thermophysical Properties of Mixtures of Titanium(IV) Isopropoxide (TTIP) and *p*-Xylene,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 65, No. 2, 2020, pp. 869–876. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01059>
- [28] Stodt, M. F. B., Gonchikzhapov, M., Kasper, T., Fritsching, U., and Kiefer, J., “Chemistry of Iron Nitrate-Based Precursor Solutions for Spray-Flame Synthesis,” *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Vol. 21, No. 44, 2019, pp. 24793–24801. <https://doi.org/10.1039/c9cp05007h>
- [29] Gonchikzhapov, M., and Kasper, T., “Decomposition Reactions of Fe(CO)<sub>5</sub>, Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, and TTIP as Precursors for the Spray-Flame Synthesis of Nanoparticles in Partial Spray Evaporation at Low Temperatures,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 59, No. 18, 2020, pp. 8551–8561. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06667>
- [30] Beaucage, G., Kammler, H. K., and Pratsinis, S. E., “Particle Size Distributions from Small-Angle Scattering Using Global Scattering Functions,” *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 37, No. 4, 2004, pp. 523–535. <https://doi.org/10.1107/S0021889804008969>
- [31] Simmler, M., Meier, M., and Nirschl, H., “Characterization of Fractal Structures by Spray Flame Synthesis Using X-Ray Scattering,” *Materials (Basel, Switzerland)*, Vol. 15, No. 6, 2022. <https://doi.org/10.3390/ma15062124>
- [32] Tischendorf, R., Simmler, M., Weinberger, C., Bieber, M., Reddemann, M., Fröde, F., Lindner, J., Pitsch, H., Kneer, R., Tiemann, M., Nirschl, H., and Schmid, H.-J., “Examination of the Evolution of Iron Oxide Nanoparticles in Flame Spray Pyrolysis by Tailored in Situ Particle Sampling Techniques,” *Journal of Aerosol Science*, Vol. 154, 2021, p. 105722. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2020.105722>
- [33] Poostforooshan, J., Belbekhouche, S., Olszok, V., Stodt, M. F. B., Simmler, M., Bierwirth, M., Nirschl, H., Kiefer, J., Fritsching, U., and Weber, A. P., “Synthesis of Pure and Fe-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Electrospray-Assisted Flame Spray Pyrolysis for Antimicrobial Applications,” *ACS Applied Nano Materials*, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c03107>
- [34] Frei, M., and Kruis, F. E., “Fully Automated Primary Particle Size Analysis of Agglomerates on Transmission Electron Microscopy Images via Artificial Neural Networks,” *Powder Technology*, Vol. 332, 2018, pp. 120–130. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.03.032>
- [35] Kook, S., Zhang, R., Chan, Q. N., Aizawa, T., Kondo, K., Pickett, L. M., Cenker, E., Bruneaux, G., Andersson, O., Pagels, J., and Nordin, E. Z., “Automated Detection of Primary Particles from Transmission Electron Microscope (TEM) Images of Soot Aggregates in Diesel Engine Environments,” *SAE International Journal of Engines*, Vol. 9, No. 1, 2015, pp. 279–296. <https://doi.org/10.4271/2015-01-1991>

- [36] Hyeon-Lee, J., Beaucage, G., Pratsinis, S. E., and Vemury, S., “Fractal Analysis of Flame-Synthesized Nanostructured Silica and Titania Powders Using Small-Angle X-Ray Scattering,” *Langmuir*, Vol. 14, No. 20, 1998, pp. 5751–5756. <https://doi.org/10.1021/la980308s>
- [37] Kammler, H. K., Beaucage, G., Mueller, R., and Pratsinis, S. E., “Structure of Flame-Made Silica Nanoparticles by Ultra-Small-Angle X-Ray Scattering,” *Langmuir*, Vol. 20, No. 5, 2004, pp. 1915–1921. <https://doi.org/10.1021/la030155v>
- [38] Sorensen, C. M., “Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review,” *Aerosol science and technology: the journal of the American Association for Aerosol Research*, Vol. 35, No. 2, 2001, pp. 648–687. <https://doi.org/10.1080/02786820117868>
- [39] Anitas, E. M., “Small-Angle Scattering from Fractals: Differentiating between Various Types of Structures,” *Symmetry*, Vol. 12, No. 1, 2020, p. 65. <https://doi.org/10.3390/sym12010065>
- [40] Rudin, T., Wegner, K., and Pratsinis, S. E., “Uniform Nanoparticles by Flame-Assisted Spray Pyrolysis (FASP) of Low Cost Precursors,” *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 13, No. 7, 2011, pp. 2715–2725. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0206-x>
- [41] Sokolowski, M., Sokolowska, A., Michalski, A., and Gokieli, B., “The ‘in-Flame-Reaction’ Method for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Aerosol Formation,” *Journal of Aerosol Science*, Vol. 8, No. 4, 1977, pp. 219–230. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(77\)90041-6](https://doi.org/10.1016/0021-8502(77)90041-6)
- [42] Messing, G. L., Zhang, S.-C., and Jayanthi, G. V., “Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis,” *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 76, No. 11, 1993, pp. 2707–2726. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04007.x>
- [43] Grimm, S., Schultz, M., Barth, S., and Muller, R., “Flame Pyrolysis – a Preparation Route for Ultrafine Pure  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders and the Control of Their Particle Size and Properties,” *Journal of Materials Science*, Vol. 32, No. 4, 1997, pp. 1083–1092. <https://doi.org/10.1023/A:1018598927041>
- [44] Mädler, L., Kammler, H. K., Mueller, R., and Pratsinis, S. E., “Controlled Synthesis of Nanostructured Particles by Flame Spray Pyrolysis,” *Journal of Aerosol Science*, Vol. 33, No. 2, 2002, pp. 369–389. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(01\)00159-8](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(01)00159-8)
- [45] Mädler, L., Stark, W. J., and Pratsinis, S. E., “Flame-Made Ceria Nanoparticles,” *Journal of Materials Research*, Vol. 17, No. 6, 2002, pp. 1356–1362. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0202>
- [46] Schneider, F., Suleiman, S., Menser, J., Borukhovich, E., Wlokas, I., Kempf, A., Wiggers, H., and Schulz, C., “SpraySyn-A Standardized Burner Configuration for Nanoparticle Synthesis in Spray Flames,” *The Review of scientific instruments*, Vol. 90, No. 8, 2019, p. 085108. <https://doi.org/10.1063/1.5090232>
- [47] Karaminejad, S., El Moussawi, A., Dreier, T., Endres, T., and Schulz, C., “Multi-Line OH-LIF for Gas-Phase Temperature and Concentration Imaging in the SpraySyn Burner,” *Applications in Energy and Combustion Science*, Vol. 16, 2023, p. 100222. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2023.100222>
- [48] Aßmann, S., Münsterjohann, B., Huber, F. J. T., and Will, S., “In Situ Determination of Droplet and Nanoparticle Size Distributions in Spray Flame Synthesis by Wide-Angle Light Scattering (WALS),” *Materials (Basel, Switzerland)*, Vol. 14, No. 21, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14216698>
- [49] Aßmann, S., Münsterjohann, B., Huber, F. J. T., and Will, S., “Droplet Sizing in Spray Flame Synthesis Using Wide-Angle Light Scattering (WALS),” *Applied Physics B*, Vol. 126, No. 5, 2020, p. 92. <https://doi.org/10.1007/s00340-020-07443-2>
- [50] Bierwirth, M., Olszok, V., Ganesan, V. A., Poostforooshan, J., and Weber, A. P., “Analyse Der Partikelbildung Aus Der Elektrospray-Flammensprühyrolyse Mittels Scanning Mobility Particle Sizer,” *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 93, No. 8, 2021, pp. 1307–1315. <https://doi.org/10.1002/cite.202000195>

- [51] Mohammadi, S., Poostforooshan, J., Stodt, M. F. B., Olszok, V., Kiefer, J., Fritsching, U., and Weber, A. P., "Tailoring Crystal Structure and Morphology of MnOx Nanoparticles via Electro spray-Assisted Flame Spray Pyrolysis," *Applications in Energy and Combustion Science*, 2023, p. 100151. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2023.100151>
- [52] Eggersdorfer, M. L., and Pratsinis, S. E., "The Structure of Agglomerates Consisting of Polydisperse Particles," *Aerosol science and technology : the journal of the American Association for Aerosol Research*, Vol. 46, No. 3, 2012, pp. 347–353. <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.631956>
- [53] Eggersdorfer, M. L., and Pratsinis, S. E., "Restructuring of Aggregates and Their Primary Particle Size Distribution during Sintering," *AIChE Journal*, Vol. 59, No. 4, 2013, pp. 1118–1126. <https://doi.org/10.1002/aic.14043>
- [54] Eggersdorfer, M. L., and Pratsinis, S. E., "Agglomerates and Aggregates of Nanoparticles Made in the Gas Phase," *Advanced Powder Technology*, Vol. 25, No. 1, 2014, pp. 71–90. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2013.10.010>
- [55] Purwanto, A., Wang, W.-N., and Okuyama, K., "Flame Spray Pyrolysis," *Handbook of Atomization and Sprays*, edited by N. Ashgriz, Vol. 17, Springer Science+Business Media LLC, Boston, MA, 2011, pp. 869–879. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7264-4\\_39](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7264-4_39)
- [56] Simmler, M., Meier, M., Rank, L., Buth, G., Plech, A., and Nirschl, H., "Beamline Setup for in Situ Measurements of Particles in Turbulent Spray Flames Using Small Angle X-Ray Scattering," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 39, No. 1, 2023, pp. 949–957. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.08.002>
- [57] Simmler, M., Buchheiser, S., Tischendorf, R., Poostforooshan, J., Weber, A. P., Schmid, H.-J., and Nirschl, H., "Small Angle X-Ray Scattering of Particle Growth and Structure in Spray Flame Synthesis," *Applications in Energy and Combustion Science*, Vol. 15, 2023, p. 100183. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2023.100183>
- [58] Jossen, R., "Controlled Synthesis of Mixed Oxide Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis," PhD Thesis. ETH Zurich, 2006. <https://doi.org/10.3929/ethz-a-005127665>
- [59] Pawłowski, L., and Blanchart, P., "Industrial Chemistry of Oxides for Emerging Applications," John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2018. <https://doi.org/10.1002/9781119424079>
- [60] Chiarello, G. L., Selli, E., and Forni, L., "Photocatalytic Hydrogen Production over Flame Spray Pyrolysis-Synthesised TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub>," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 84, Nos. 1–2, 2008, pp. 332–339. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.012>
- [61] Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., and Yang, X., "Fundamentals of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges," *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, Vol. 31, No. 50, 2019, p. e1901997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>
- [62] Huber, D. L., "Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles," *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, Vol. 1, No. 5, 2005, pp. 482–501. <https://doi.org/10.1002/smll.200500006>
- [63] Sodipo, B. K., and Aziz, A. A., "Recent Advances in Synthesis and Surface Modification of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles with Silica," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 416, 2016, pp. 275–291. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.019>
- [64] Chatterjee, J., Haik, Y., and Chen, C.-J., "Size Dependent Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles," *J Magn Magn Mater*, Vol. 257, 2003, pp. 113–118.
- [65] Gupta, A. K., and Gupta, M., "Synthesis and Surface Engineering of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications," *Biomaterials*, Vol. 26, No. 18, 2005, pp. 3995–4021. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012>

- [66] Strobel, R., and Pratsinis, S. E., "Direct Synthesis of Maghemite, Magnetite and Wustite Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis," *Advanced Powder Technology*, Vol. 20, No. 2, 2009, pp. 190–194. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2008.08.002>
- [67] Li, D., Teoh, W. Y., Selomulya, C., Woodward, R. C., Munroe, P., and Amal, R., "Insight into Microstructural and Magnetic Properties of Flame-Made  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 17, No. 46, 2007, p. 4876. <https://doi.org/10.1039/b711705a>
- [68] Jossen, R., Pratsinis, S. E., Stark, W. J., and Madler, L., "Criteria for Flame-Spray Synthesis of Hollow, Shell-Like, or Inhomogeneous Oxides," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88, No. 6, 2005, pp. 1388–1393. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00249.x>
- [69] Karthikeyan, J., Berndt, C. C., Tikkanen, J., Wang, J. Y., King, A. H., and Herman, H., "Nanomaterial Powders and Deposits Prepared by Flame Spray Processing of Liquid Precursors," *Nanostructured Materials*, Vol. 8, No. 1, 1997, pp. 61–74. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00066-4](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00066-4)
- [70] Limaye, A. U., and Helble, J. J., "Morphological Control of Zirconia Nanoparticles through Combustion Aerosol Synthesis," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85, No. 5, 2002, pp. 1127–1132. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00233.x>
- [71] Meierhofer, F., Li, H., Gockeln, M., Kun, R., Grieb, T., Rosenauer, A., Fritsching, U., Kiefer, J., Birkenstock, J., Mädler, L., and Pokhrel, S., "Screening Precursor-Solvent Combinations for Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Energy Storage Material Using Flame Spray Pyrolysis," *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 9, No. 43, 2017, pp. 37760–37777. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11435>
- [72] Li, H., Rosebrock, C. D., Riefler, N., Wriedt, T., and Mädler, L., "Experimental Investigation on Microexplosion of Single Isolated Burning Droplets Containing Titanium Tetraisopropoxide for Nanoparticle Production," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 36, No. 1, 2017, pp. 1011–1018. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.09.017>
- [73] Leautic, A., Babonneau, F., and Livage, J., "Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of Titanium Alkoxides Ti(OR)<sub>4</sub> (OR = OPr-Iso, OEt) Modified by Acetylacetone. 1. Study of the Alkoxide Modification," *Chemistry of Materials*, Vol. 1, No. 2, 1989, pp. 240–247. <https://doi.org/10.1021/CM00002A015>
- [74] Jeon, J. B., Kim, B. J., Bang, G. J., Kim, M.-C., Lee, D. G., Lee, J. M., Lee, M., Han, H. S., Boschloo, G., Lee, S., and Jung, H. S., "Photo-Annealed Amorphous Titanium Oxide for Perovskite Solar Cells," *Nanoscale*, Vol. 11, No. 41, 2019, pp. 19488–19496. <https://doi.org/10.1039/c9nr05776e>
- [75] Schwertmann, U., and Cornell, R. M., "Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization," John Wiley & Sons, 2008.
- [76] Cornell, R. M., and Schwertmann, U., "The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses," WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
- [77] Angel, S., Neises, J., Dreyer, M., Friedel Ortega, K., Behrens, M., Wang, Y., Arandiyán, H., Schulz, C., and Wiggers, H., "Spray-Flame Synthesis of La(Fe, Co)<sub>3</sub> Nano-Perovskites from Metal Nitrates," *AIChE Journal*, Vol. 66, No. 1, 2020, p. 441. <https://doi.org/10.1002/aic.16748>
- [78] Angel, S., Schneider, F., Apazeller, S., Kaziur-Cegla, W., Schmidt, T. C., Schulz, C., and Wiggers, H., "Spray-Flame Synthesis of LaMO<sub>3</sub> (M= Mn, Fe, Co) Perovskite Nanomaterials: Effect of Spray Droplet Size and Esterification on Particle Size Distribution," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 38, No. 1, 2021, pp. 1279–1287.
- [79] Angel, S., Tapia, J. D., Gallego, J., Hagemann, U., and Wiggers, H., "Spray-Flame Synthesis of LaMnO<sub>3</sub> Nanoparticles for Selective CO Oxidation (SELOX)," *Energy & Fuels*, Vol. 35, No. 5, 2021, pp. 4367–4376. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03659>

- [80] Karakaya, Y., Kluge, S., Wiggers, H., Schulz, C., and Kasper, T., "Investigation of the Combustion of Iron Pentacarbonyl and the Formation of Key Intermediates in Iron Oxide Synthesis Flames," *Journal of Applied Physics*, Vol. 230, 2021, p. 116169. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116169>
- [81] No, Y., and Roe, R.-J., "Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science," Oxford Univ. Press, New York, NY, 2000.
- [82] Mandelbrot, B. B., "The Fractal Geometry of Nature: Updated and Augmented," Freeman, New York, 1977.
- [83] Aßmann, S., Huber, F. J. T., and Will, S., "In Situ Characterization of Particle Formation in Spray Flame Synthesis Using Wide-Angle Light Scattering," *Particuology*, Vol. 86, 2024, pp. 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2023.07.013>
- [84] Schaefer, D. W., and Hurd, A. J., "Growth and Structure of Combustion Aerosols: Fumed Silica," *Aerosol science and technology : the journal of the American Association for Aerosol Research*, Vol. 12, No. 4, 1990, pp. 876–890. <https://doi.org/10.1080/02786829008959400>
- [85] Bonse, U., and Hart, M., "Tailless X-ray Single-Crystal Reflection Curves Obtained by Multiple Reflection," *Applied Physics Letters*, Vol. 7, No. 9, 1965, pp. 238–240. <https://doi.org/10.1063/1.1754396>
- [86] Bonse, U., and Hart, M., "Small Angle X-Ray Scattering by Spherical Particles of Polystyrene and Polyvinyltoluene," *Zeitschrift fr Physik*, Vol. 189, No. 2, 1966, pp. 151–162. <https://doi.org/10.1007/BF01327152>
- [87] Gröhn, A. J., Eggersdorfer, M. L., Pratsinis, S. E., and Wegner, K., "On-Line Monitoring of Primary and Agglomerate Particle Dynamics," *Journal of Aerosol Science*, Vol. 73, 2014, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2014.03.001>
- [88] Suleiman, S., Nanjiah, M., Skenderovic, I., Rosenberger, T., Kunze, F., Wlokas, I., Kruis, F. E., Wiggers, H., and Schulz, C., "Atmospheric-Pressure Particle Mass Spectrometer for Investigating Particle Growth in Spray Flames," *Journal of Aerosol Science*, Vol. 158, 2021, p. 105827.
- [89] Zhao, B., Yang, Z., Wang, J., Johnston, M. V., and Wang, H., "Analysis of Soot Nanoparticles in a Laminar Premixed Ethylene Flame by Scanning Mobility Particle Sizer," *Aerosol Science and Technology*, Vol. 37, No. 8, 2003, pp. 611–620. <https://doi.org/10.1080/02786820300908>
- [90] Lee, J., Altman, I., and Choi, M., "Design of Thermophoretic Probe for Precise Particle Sampling," *Journal of Aerosol Science*, Vol. 39, No. 5, 2008, pp. 418–431. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.01.001>
- [91] Stodt, M. F. B., Liu, C., Li, S., Mädler, L., Fritsching, U., and Kiefer, J., "Phase-Selective Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Flame Spray Pyrolysis for Iron Oxide Nanoparticle Synthesis," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 38, No. 1, 2021, pp. 1711–1718. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.092>
- [92] <http://xenocs-us.com/>.
- [93] Schnablegger, H., and Singh, Y., "The SAXS Guide: Getting Acquainted with the Principles," Anton Paar GmbH, Österreich, 2011.
- [94] Guinier, A., and Fournet, G., "Small-Angle Scattering of X-Rays," Wiley, New York, 1955.
- [95] Moonen, J., and Vrij, A., "Determination of the Structure Factor for Concentrated Silica Dispersions Using Small Angle X-Ray Scattering. II. Experiment," *Colloid & Polymer Science*, Vol. 266, No. 12, 1988, pp. 1140–1149. <https://doi.org/10.1007/BF01414404>
- [96] Engel, M., Stühn, B., Schneider, J. J., Cornelius, T., and Naumann, M., "Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS) off Parallel, Cylindrical, Well-Defined Nanopores: From Random Pore Distribution to Highly Ordered Samples," *Applied Physics A*, Vol. 97, No. 1, 2009, pp. 99–108. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5346-4>

- [97] Beaucage, G., Kammler, H. K., Mueller, R., Strobel, R., Agashe, N., Pratsinis, S. E., and Narayanan, T., “Probing the Dynamics of Nanoparticle Growth in a Flame Using Synchrotron Radiation,” *Nature materials*, Vol. 3, No. 6, 2004, pp. 370–374. <https://doi.org/10.1038/nmat1135>
- [98] Pauw, B. R., “Everything SAXS: Small-Angle Scattering Pattern Collection and Correction,” *Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal*, Vol. 26, No. 23, 2014, p. 239501. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/23/239501>
- [99] Dreiss, C. A., Jack, K. S., and Parker, A. P., “On the Absolute Calibration of Bench-Top Small-Angle X-Ray Scattering Instruments: A Comparison of Different Standard Methods,” *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 39, No. 1, 2006, pp. 32–38. <https://doi.org/10.1107/S0021889805033091>
- [100] Zhang, F., Ilavsky, J., Long, G. G., Quintana, J. P. G., Allen, A. J., and Jemian, P. R., “Glassy Carbon as an Absolute Intensity Calibration Standard for Small-Angle Scattering,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 41, No. 5, 2010, pp. 1151–1158. <https://doi.org/10.1007/s11661-009-9950-x>
- [101] Glatter, O., and Kratky, O., Eds., “Small Angle X-Ray Scattering,” Acad. Pr, London, 1982.
- [102] Als-Nielsen, J. and Des McMorrow, “Elements of Modern X-Ray Physics,” Wiley, Chichester, 2011.
- [103] Sztucki, M., Narayanan, T., and Beaucage, G., “In Situ Study of Aggregation of Soot Particles in an Acetylene Flame by Small-Angle x-Ray Scattering,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 101, No. 11, 2007, p. 114304. <https://doi.org/10.1063/1.2740341>
- [104] Schmidt, P. W., “Small-Angle Scattering Studies of Disordered, Porous and Fractal Systems,” *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 24, No. 5, 1991, pp. 414–435. <https://doi.org/10.1107/S0021889891003400>
- [105] Porod Günther, “Theorie Der Diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung an Kolloiden Systemen,” *Zeitschrift für Naturforschung A*, Band 4, No. 6, 1949, pp. 401–414. <https://doi.org/10.1515/zna-1949-0601>
- [106] Squires, G. L., “Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering,” Cambridge University Press, 2012. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139107808>
- [107] Teixeira, J., “Small-Angle Scattering by Fractal Systems,” *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 21, No. 6, 1988, pp. 781–785. <https://doi.org/10.1107/S0021889888000263>
- [108] Sorensen, C. M., and Wang, G. M., “Size Distribution Effect on the Power Law Regime of the Structure Factor of Fractal Aggregates,” *Physical review. E, Statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics*, Vol. 60, No. 6 Pt B, 1999, pp. 7143–7148. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.7143>
- [109] Sinha, S. K., Freltoft, T., and Kjems, J., “Observation of Power-Law Correlations in Silica-Particle Aggregates by Small-Angle Neutron Scattering,” *Kinetics of Aggregation and Gelation*, Elsevier, 1984, pp. 87–90. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-86912-8.50026-2>
- [110] Teixeira, J., “Experimental Methods for Studying Fractal Aggregates,” *On Growth and Form*, edited by H. E. Stanley and N. Ostrowsky, Springer Netherlands, Dordrecht, 1985, pp. 145–162. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-5165-5\\_9](https://doi.org/10.1007/978-94-009-5165-5_9)
- [111] Chen, S. H., and Teixeira, J., “Structure and Fractal Dimension of Protein-Detergent Complexes,” *Physical review letters*, Vol. 57, No. 20, 1986, pp. 2583–2586. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.2583>
- [112] Kohlbrecher, J., and Breßler, I., “Updates in SASfit for Fitting Analytical Expressions and Numerical Models to Small-Angle Scattering Patterns,” *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 55, No. Pt 6, 2022, pp. 1677–1688. <https://doi.org/10.1107/S1600576722009037>

- [113] Ilavsky, J., and Jemian, P. R., "Irena : Tool Suite for Modeling and Analysis of Small-Angle Scattering," *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 42, No. 2, 2009, pp. 347–353. <https://doi.org/10.1107/S0021889809002222>
- [114] Beaucage, G., "Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering," *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 28, No. 6, 1995, pp. 717–728. <https://doi.org/10.1107/S0021889895005292>
- [115] Beaucage, G., "Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension," *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 29, No. 2, 1996, pp. 134–146. <https://doi.org/10.1107/S0021889895011605>
- [116] Meakin, P., "Formation of Fractal Clusters and Networks by Irreversible Diffusion-Limited Aggregation," *Physical Review Letters*, Vol. 51, No. 13, 1983, pp. 1119–1122. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.51.1119>
- [117] Chakrabarty, R. K., Moosmüller, H., Arnott, W. P., Garro, M. A., Tian, G., Slowik, J. G., Cross, E. S., Han, J.-H., Davidovits, P., Onasch, T. B., and Worsnop, D. R., "Low Fractal Dimension Cluster-Dilute Soot Aggregates from a Premixed Flame," *Physical review letters*, Vol. 102, No. 23, 2009, p. 235504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.235504>
- [118] Karasev, V. V., Onishchuk, A. A., Glotov, O. G., Baklanov, A. M., Zarko, V. E., and Panfilov, V. N., "Charges and Fractal Properties of Nanoparticles — Combustion Products of Aluminum Agglomerates," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 37, No. 6, 2001, pp. 734–736. <https://doi.org/10.1023/A:1012900819258>
- [119] Jemian, P. R., Weertman, J. R., Long, G. G., and Spal, R. D., "Characterization of 9Cr-1MoVNb Steel by Anomalous Small-Angle X-Ray Scattering," *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 39, No. 11, 1991, pp. 2477–2487. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(91\)90062-6](https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90062-6)
- [120] Potton, J. A., Daniell, G. J., and Rainford, B. D., "A New Method for the Determination of Particle Size Distributions from Small-Angle Neutron Scattering Measurements," *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 21, No. 6, 1988, pp. 891–897. <https://doi.org/10.1107/S0021889888004595>
- [121] Potton, J. A., Daniell, G. J., and Rainford, B. D., "Particle Size Distributions from SANS Data Using the Maximum Entropy Method," *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 21, No. 6, 1988, pp. 663–668. <https://doi.org/10.1107/S0021889888004819>
- [122] Sorensen, C. M., Cai, J., and Lu, N., "Test of Static Structure Factors for Describing Light Scattering from Fractal Soot Aggregates," *Langmuir*, Vol. 8, No. 8, 1992, pp. 2064–2069. <https://doi.org/10.1021/la00044a029>
- [123] England, W. A., "An In Situ X-Ray Small Angle Scattering Study of Soot Morphology in Flames," *Combustion Science and Technology*, Vol. 46, Nos. 1–2, 1986, pp. 83–93. <https://doi.org/10.1080/00102208608959793>
- [124] Gardner, C., Greaves, G. N., Hargrave, G. K., Jarvis, S., Wildman, P., Meneau, F., Bras, W., and Thomas, G., "In Situ Measurements of Soot Formation in Simple Flames Using Small Angle X-Ray Scattering," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 238, Nos. 1–4, 2005, pp. 334–339. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.06.072>
- [125] Hessler, J. P., Seifert, S., Winans, R. E., and Fletcher, T. H., "Small-Angle X-Ray Studies of Soot Inception and Growth," *Faraday Discussions*, Vol. 119, No. 1, 2001, pp. 395–407. <https://doi.org/10.1039/B102822G>
- [126] Kammler, H. K., Beaucage, G., Kohls, D. J., Agashe, N., and Ilavsky, J., "Monitoring Simultaneously the Growth of Nanoparticles and Aggregates by in Situ Ultra-Small-Angle x-Ray Scattering," *Journal of Applied Physics*, Vol. 97, No. 5, 2005, p. 054309. <https://doi.org/10.1063/1.1855391>

- [127] Rai, D. K., Beaucage, G., Vogtt, K., Ilavsky, J., and Kammler, H. K., “In Situ Study of Aggregate Topology during Growth of Pyrolytic Silica,” *Journal of Aerosol Science*, Vol. 118, 2018, pp. 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.01.006>
- [128] Camenzind, A., Schulz, H., Teleki, A., Beaucage, G., Narayanan, T., and Pratsinis, S. E., “Nanostructure Evolution: From Aggregated to Spherical SiO<sub>2</sub> Particles Made in Diffusion Flames,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 2008, No. 6, 2008, pp. 911–918. <https://doi.org/10.1002/ejic.200701080>
- [129] Narayanan, T., “High Brilliance Small-Angle X-Ray Scattering Applied to Soft Matter,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 14, No. 6, 2009, pp. 409–415. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.05.005>
- [130] Reich, S., Letzel, A., Menzel, A., Kretzschmar, N., Gökce, B., Barcikowski, S., and Plech, A., “Early Appearance of Crystalline Nanoparticles in Pulsed Laser Ablation in Liquids Dynamics,” *Nanoscale*, Vol. 11, No. 14, 2019, pp. 6962–6969. <https://doi.org/10.1039/C9NR01203F>
- [131] Friedlander, S. K., “Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics,” Oxford Univ. Press, New York and Oxford, 2000.
- [132] Sahouli, B., Blacher, S., Brouers, F., Darmstadt, H., Roy, C., and Kaliaguine, S., “Surface Morphology and Chemistry of Commercial Carbon Black and Carbon Black from Vacuum Pyrolysis of Used Tyres,” *Fuel*, Vol. 75, No. 10, 1996, pp. 1244–1250. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00034-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00034-8)

