

Abschlussbericht des Forschungsvorhabens 2442 "In-situ berührungslose Bestimmung der Größenverteilung nanoskaliger Teilchen"

Prof. Dr. H. Bockhorn, Dr. Th. Lehre, Dr. R. Suntz
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
Engler-Bunte-Institut / Bereich Verbrennungstechnik

Einleitung

Im ersten Förderjahr wurde eine berührungslose in-situ Messmethode zur Bestimmung der Parameter einer Größenverteilung nanoskaliger Teilchen entwickelt und an rußenden Flammen angewandt. Es konnte gezeigt werden, dass die Zwei-Farben-LII Messtechnik den mittleren Radius r_m und die Breite σ einer lognormalen Größenverteilung der Rußteilchen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen unabhängiger Messmethoden bestimmen kann [1]. Diese pyrometrische Methode sollte sich durch die gleichzeitig örtlich und zeitlich aufgelösten Messungen des Temperaturverlaufs der durch Laseranregung erhöhten thermischen Strahlung bei zwei verschiedenen Wellenlängenbereichen besonders für Systeme eignen, bei denen die Detektion des LII-Signals bei nur einer Wellenlänge aufgrund absoluter Messfehler bzw. Unsicherheiten in der Modellierung des Temperaturverlaufs wegen einer unzulänglichen Datenbasis (z. B. optische Eigenschaften in Form des komplexen Brechungsindex) bzw. der ausgeprägten Abhängigkeit vom Rußvolumenbruch nur eingeschränkt anwendbar ist [2].

Durch die simultane Detektion bei zwei Wellenlängen werden Puls-zu-Puls-Intensitätsschwankungen des LII-Anregungslasers und zeitliche Fluktuationen des Messsystems, z. B. im Rußvolumenbruch f_v , wie bei instationären Strömungen berücksichtigt. Die Methode wurde an stationären laminaren Diffusionsflammen mit ihren ausgeprägten Gradienten im Rußvolumenbruch f_v , Teilchenanzahlkonzentrationen und Radienverteilungen im ersten Förderungsjahr validiert.

In Zusammenarbeit mit der Friedrich-Schiller-Universität Jena wurde das Messverfahren auf die Charakterisierung von metalloxidischen Teilchen aus einem Laserverdampfungsreaktor angewandt. Die Erzeugung von Nanoteilchen mittels der Laserverdampfung kann durch die

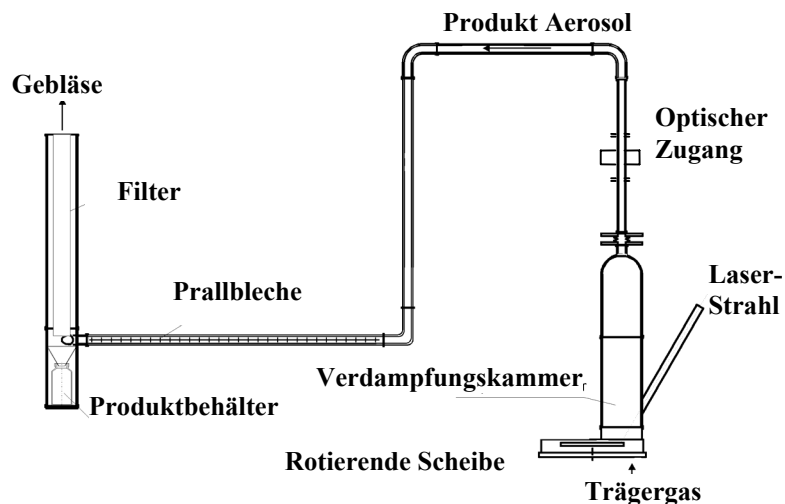


Abbildung 1: Laserverdampfungsanlage mit optischem Zugang

Leistung des Verdampfungs lasers, die Art und den Volumenstrom des Trärgases kontrolliert werden und auf eine große Bandbreite von Ausgangsmaterialien angewandt werden. Die untersuchten Systeme Eisenoxid (Fe_2O_3) und Manganoxid (MnO_2) waren zu Beginn dieser

Studie kein Gegenstand von LII-Untersuchungen und die Modellierung des größenabhängigen Temperaturabfalls beim LII-Prozess muss sich auf eine wesentlich kleinere Stoffdatenbasis verglichen mit Ruß beschränken.

Die Laserverdampfungsanlage ist in Abbildung 1 dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage haben Staupendahl et al. veröffentlicht [3, 4]. Die gasdichte Verdampfungsanlage aus Edelstahl besitzt als optischen Zugang für den CO₂-Verdampfungs laser ein seitliches Einlassrohr. Der Laserstrahl trifft fokussiert auf die Rinne einer mit maximal 15 U/min rotierenden Scheibe, in der kontinuierlich Ausgangspulver vorgelegt wird. Das Ausgangsmaterial wird durch den CO₂-Laserstrahl verdampft und rekondensiert in der Trägergasatmosphäre zu ultrafeinen Teilchen. Wenn als Trägergas ein reaktives Gas wie z. B. Sauerstoff, Luft eingesetzt wird, reagiert das verdampfte Material mit dem Sauerstoff und kondensiert als nanoskalige Metalloxydteilchen. Bei der Wahl eines Inertgases als Trägergas können auch nichtoxidische Nanopulver abgeschieden werden. Die Produktpulver werden über Filterkerzen aus dem Gasstrom abgeschieden und in den Produktbehältern aufgefangen. Die Filterstandzeiten können durch den Einsatz von Prallblechen erhöht werden. Mit der technischen Anlage können pro Stunde bis zu 100 g nanoskalige Pulver erzeugt werden.

Bestimmung von Teilchengrößenverteilungen nanoskaliger Metalloxyde [2,5]

Aus dem Aerosolstrom wurden in Höhe des optischen Zugangs thermophoretisch Teilchen auf TEM-Gitter abgeschieden. Anhand von TEM Aufnahmen dieser Proben (s. Abbildungen 2a und 3a) wurden die Größen von 800 der meist sphärischen Teilchen bestimmt, um die Teilchengrößenverteilung für die gegebenen experimentellen Bedingungen zu bestimmen. Die Information der Größenverteilung ist hinsichtlich der akkuraten Berechnung des Energieverlusts durch Wärmeleitung, Verdampfung und thermische Strahlung unabdingbar [2]. Hierfür wurden unter Kenntnis der Größenverteilung die simulierten Verläufe der Strahlungstemperatur an die experimentellen Verläufe angepasst [7]. Allerdings wird die Kinetik der Abkühlung von verschiedenen stoffspezifischen kalorischen Größen beeinflusst, welche besonders im Hinblick auf die Beschreibung des Wärmestroms durch Evaporation nur

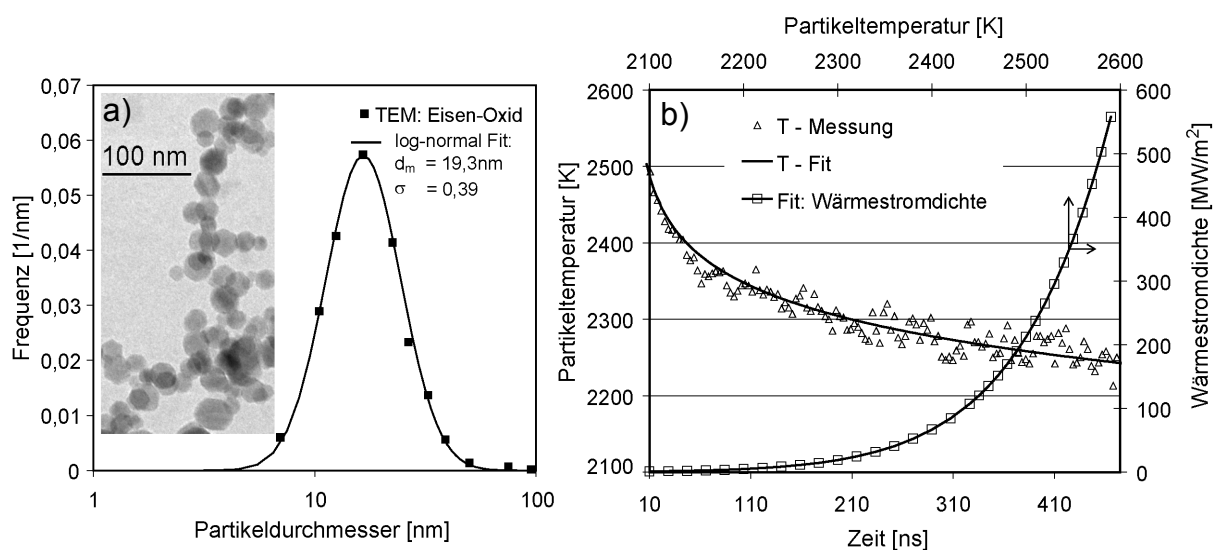


Abbildung 2: a) TEM Aufnahmen und Größenverteilungen von nanoskaligen Eisenoxidteilchen; Laserleistung 1592 W; Trägergasgeschwindigkeit 3,2m/s. b) Gemessener und gefitteter Verlauf der Strahlungstemperatur für Eisenoxidteilchen; gefittete Wärmestromdichten (sekundäre Achse), T = 40 °C.

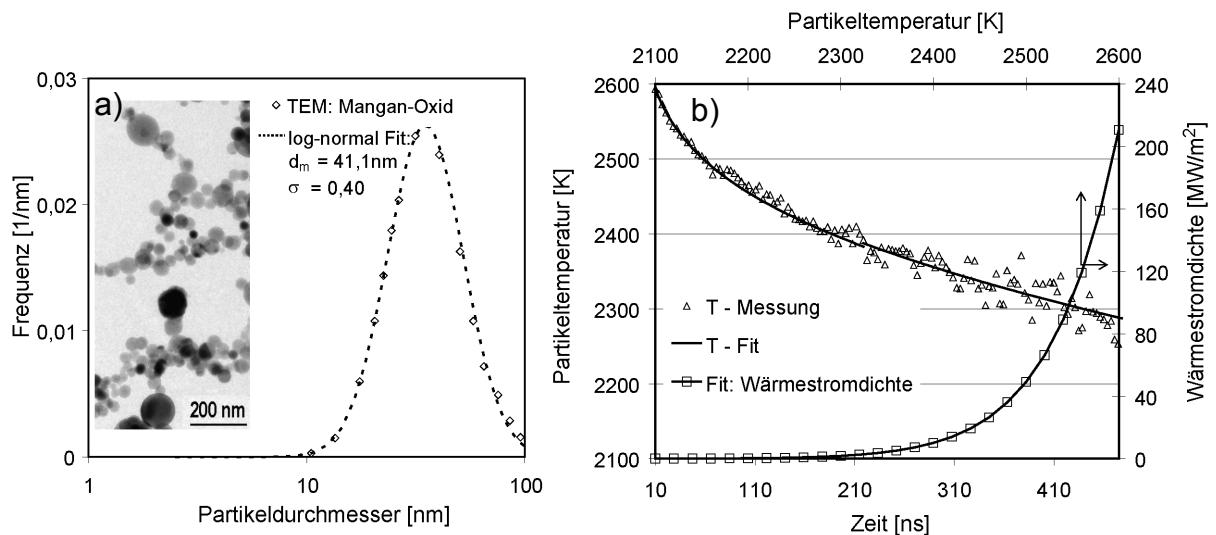


Abbildung 3: a) TEM Aufnahmen und Größenverteilungen von nanoskaligen Manganoxidteilchen; Laserleistung 1560 W; Trägergasgeschwindigkeit 3,2m/s. b) Gemessener und gefitteter Verlauf der Strahlungstemperatur für Manganoxidteilchen; gefittete Wärmestromdichten (sekundäre Achse), $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$

teilweise der Literatur zu entnehmen sind. Aufgrund dieser Tatsache wird die Kinetik des Wärmeübergangs an die Gasphase in der Simulation mit einem aus Rußmessungen bestimmten Akkomodations-Koeffizienten α beschrieben. Zur Bestimmung des Beitrags der Evaporation wurden die stoffspezifischen kalorischen Größen anhand der durch TEM-Messungen bestimmten Größenverteilungen angepasst. Die aus der Anpassung erhaltenen gefitteten Wärmestromdichten als Funktion der Teilchentemperatur wurden dazu benutzt, Zwei-Farben-LII-Messungen für die Materialien Eisenoxid und Manganoxid im Laserverdampfungsreaktor quantitativ bezüglich der Parameter r_m und σ einer lognormalen Größenverteilung auszuwerten. In den Abbildungen 2a und 3a sind die auf Grundlage von TEM-Aufnahmen (Symbole) ermittelten Größenverteilungen von Eisenoxidteilchen bzw. Manganoxidteilchen mit dem aus den LII-Messungen bestimmten Größenverteilungen (Linie) dargestellt. Die Abbildungen 2b und 3b zeigen neben dem gemessenen Verlauf den gefitteten Verlauf der Strahlungstemperatur. Die aus der Anpassung resultierenden Wärmestromdichten der Evaporation sind auf den sekundären Achsen aufgetragen.

Es ist in den Abbildungen 2b und 3b sehr deutlich zu erkennen, dass über den gesamten betrachteten Zeitraum ($10 < t < 450\text{ ns}$) ein gleichbleibend guter Fit zu erreichen ist, wenn bei bekannter Teilchengrößenverteilung eine Anpassung der Evaporationsparameter vorgenommen wird. In Folge dessen ist die Zwei-Farben-LII-Messtechnik bei nanoskaligen Aerosolen aus Eisenoxid (Fe_2O_3) und Manganoxid (MnO_2) anwendbar, auch wenn nur wenige Informationen über stoffspezifische Größen vorhanden sind.

In Laserverdampfungsanlagen lassen sich die Größenverteilungen der synthetisierten Nanoteilchen durch die Prozessparameter Laserleistung und Geschwindigkeit des Trägergases beeinflussen. In Kooperation mit der Friedrich-Schiller-Universität Jena wurden hinsichtlich dieser auf die Bildungskinetik Einfluss nehmenden Faktoren Zwei-Farben-LII-Messkampagnen zur Bestimmung der Größenverteilungen der untersuchten Aerosole durchgeführt. Gleichzeitig konnte so die mobile Einsetzbarkeit der entwickelten Messtechnik und deren Adaptionfähigkeit an andere Reaktoren demonstriert werden. Die untersuchten experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Als Trägergas wird Umgebungsluft bei $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ unter atmosphärischem Druck verwendet.

In Abbildung 4 sind die mittels Zwei-Farben-LII-Messungen bestimmten Größenverteilungen von Eisenoxid- und Manganoxidteilchen bei Variation der Trägergasgeschwindigkeit dargestellt.

	Trägergas-Geschwindigkeit	Laser-Leistung		Trägergas-Geschwindigkeit	Laser-Leistung
	[m/s]	[W]		[m/s]	[W]
E1	3,2	1592	M1	3,2	1560
E2	1,0	1680	M2	2,1	1620
E3	1,0	1592	M3	1,0	1670
E4	1,0	1320	M4	1,0	1310
E5	1,0	1200	M5	1,0	1080

Tabelle 1: Experimentelle Bedingungen in einem Laserverdampfungsreaktor; Stoffsysteme: E: Eisenoxid, M: Manganoxid

Daran anschließend sind in der Abbildung 5 Größenverteilungen der untersuchten Partikel dargestellt, welche sich bei Variation der Laserleistung des Verdampfungsreaktors aus Zwei-Farben-LII-Messungen ergeben. Als zusätzliche Information beinhalten diejenigen Abbildungen, welche sich auf das Stoffsystem Manganoxid beziehen, durch TEM-Aufnahmen ermittelte Größenverteilungen.

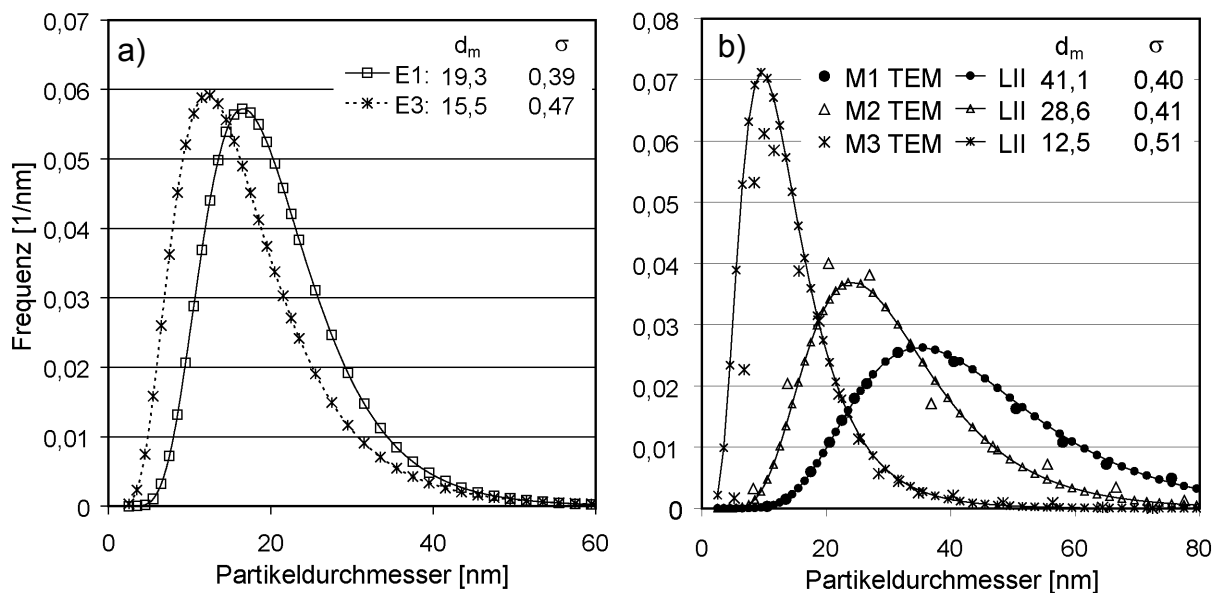


Abbildung 4: Einfluss der Trägergasgeschwindigkeit auf die Größenverteilungen von a) Eisenoxidteilchen und b) Manganoxidteilchen

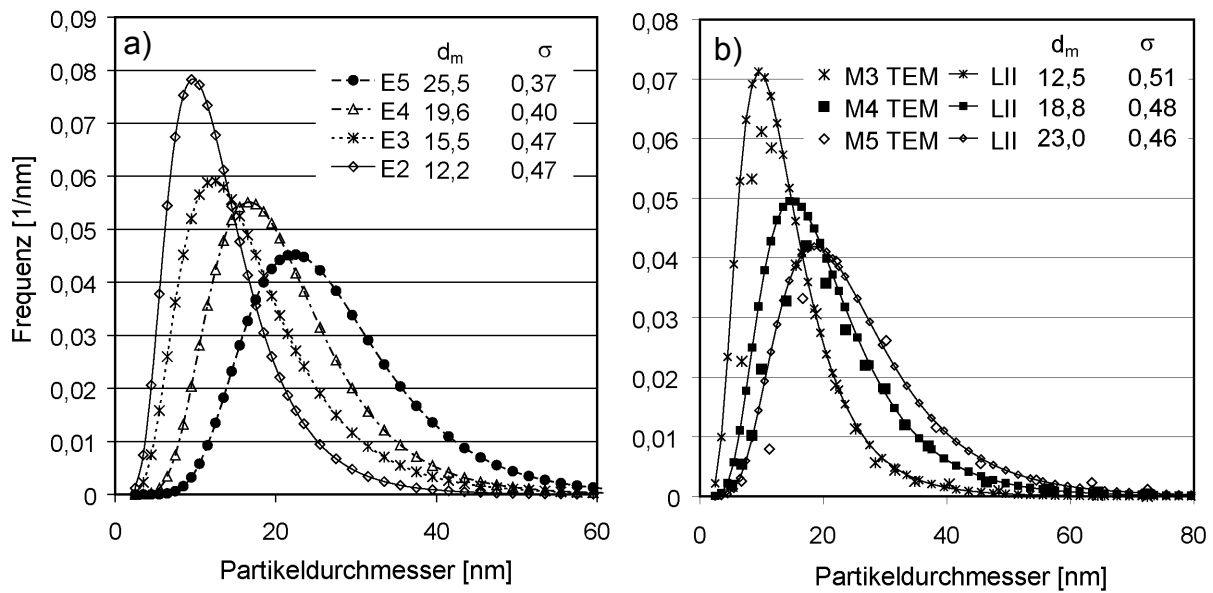


Abbildung 5: Einfluss der Leistung des VerdampfungsLasers auf die Größenverteilungen von a) Eisenoxidteilchen und b) Manganoxidteilchen

Es ist ersichtlich, dass sich für beide Stoffsysteme übereinstimmende Tendenzen hinsichtlich der Größenverteilung bei Variation der Prozessparameter Trägergasgeschwindigkeit und Laserleistung ergeben. Eine Verringerung der Trägergasgeschwindigkeit bzw. eine Erhöhung der Laserleistung resultiert in Größenverteilungen mit kleinerem Medianwert und größerer Breite. Weiterhin ist eine sehr gute Übereinstimmung der Messergebnisse mit den TEM-Analysen zu beobachten. Die Ergebnisse dieser Messkampagnen erlauben nun Rückschlüsse auf die Mechanismen der Partikelbildung und ihres Wachstums. Sowohl eine Verringerung der Trägergasgeschwindigkeit als auch eine Erhöhung der Laserleistung führt zu einer Erhöhung des Temperaturniveaus und der Dampfkonzentration im Bereich der Verdampfungszone. Aufgrund konvektiver Transportmechanismen verlässt der entstehende Dampf die Verdampfungszone und wird durch das Trägergas sehr schnell gequenchet. Ungeklärt ist, ob die Nanoteilchen nach dem Quench hauptsächlich durch homogene Nukleation von übersättigtem Dampf, Koagulation kleiner Primärteilchen oder durch heterogene Nukleation an festen Keimen gebildet werden. Jedoch deuten die Messergebnisse darauf hin, dass bei erhöhtem Temperaturniveau und höherer Dampfkonzentration die homogene Nukleation und damit die Teilchenneubildung überwiegt, da mehr kleinere Teilchen gebildet werden (vgl. Abnahme des mittleren Durchmessers).

Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes konnte der Aufbau einer Messtechnik zur in-situ Bestimmung von Größenverteilungen nanoskaliger Teilchen realisiert werden. Das Messprinzip beruht dabei auf der simultanen Detektion des zeitlich aufgelösten LII-Signals bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen, wobei sich die Temperatur des Teilchenensembles aus deren Verhältnis bestimmen lässt. Mit Hilfe eines detaillierten mathematischen Modells, welches den Verlauf der Strahlungstemperatur als Funktion der Größenverteilung beschreibt, ist es möglich Parameter der Größenverteilungen aus dem Abkühlverhalten der untersuchten Teilchen im Rahmen einer numerischen Optimierung zu berechnen. Die Messtechnik wurde dabei in rußenden Flammen erprobt. Die erhaltenen Resultate stimmen gut mit denen unabhängiger Messmethoden überein. Weiterhin wurde die Messtechnik auch bei metalloxidischen Teilchen eingesetzt. In Kooperation mit der Friedrich-Schiller-Universität Jena wurden Messkampagnen hinsichtlich der Bestimmung von Größenverteilungen von Eisenoxid- und Manganoxidteilchen durchgeführt. Anhand der erzielten Ergebnisse konnten Rückschlüsse auf

die Mechanismen der Teilchenbildung und ihres Wachstums gezogen werden. Gleichzeitig zeigt sich hierdurch auch, dass die gesetzten Ziele einer mobil einsetzbaren Messtechnik für metalloxidische Stoffsysteme erfüllt wurden.

Literatur

- [1] LEHRE, T.; JUNGFLIECH, B.; SUNTZ, R.; BOCKHORN, H.: Size distributions of nanoscaled particles and gas temperatures from time-resolved laser-induced-incandescence measurements. In: *Appl. Opt.* 42 (2003), Nr. 12, S. 2021
- [2] LEHRE, T.: *Entwicklung einer berührungslosen in-situ Messmethode zur Bestimmung von Größenverteilungen nanoskaliger Teilchen*, Universität Karlsruhe, Dissertation, 2005
- [3] MICHEL, G.; STAUPENDAHL, G.; EBERHARDT, G.; VOGELSBERGER, W.: Ultrafine Ceramic Powder by Laser Evaporation and Nanosized Ceramic Particles by Laser Evaporation and Recondensation. In: *Fine Solid Particles* (1997), 127
- [4] MÜLLER, E.; OESTREICH, CH.; LOOGK, M.; STAUPENDAHL, G.; SCHINDLER, K.; KURLAND, H.-D.: Mechanisms of the formation of ceramic nanoparticles by laser ablation. In: *Proceedings PARTEC 2001* (2001), Contribution 9/17, 1
- [5] LEHRE, T.; BOCKHORN, H.; SUNTZ, R.; *Proc. Combust. Inst.* 30:2585-2593 (2005).
- [6] a) MELTON, L. A.: Soot diagnostics based on laser heating. In: *Appl. Opt.* 23 (1984), S. 2201, b) MICHELSEN, H. A.: Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), Nr. 15, S. 7012c
- [7] LEHRE, T.; BOCKHORN, H.; SUNTZ, R.; Zwischenbericht zum Forschungsvorhaben 2442, Max-Buchner-Stiftung (2004)