

# Zur bipolaren Aufladung und definierten Synthese von nanoskaligen Aerosolen

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)  
an der Fakultät für Maschinenbau  
der Universität Paderborn

genehmigte  
Dissertation

von  
**Dipl.-Wirt.-Ing. Lena Tigges (geb. Knobel)**  
aus Bad Arolsen

Tag des Kolloquiums: 22.03.2024  
Referent: Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Schmid  
Koreferent: Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber



## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei innovative Themenbereiche der Aerosol- Nanotechnologie erarbeitet. Zum einen aus dem Bereich der Partikelsynthese und zum anderen der Partikelmesstechnik. Die Forschung an Nanoverbundwerkstoffen ist eine innovative Schlüsseltechnologie. Hierfür ist es notwendig, Nanopartikeln in Abhängigkeit ihrer Größe und Form in ausreichender Menge definiert herstellen zu können. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung einer Syntheseanlage, die mittels Hochtemperaturofen definierte Partikeln mit Produktionsraten im Bereich bis zu 1 g/h herstellt. Hierfür wurde ein Scale-Up aus einer bereits bekannten Anlagen durchgeführt. Es ist gelungen, Partikeln herzustellen, deren Größe, mithilfe der Anlagenparameter beeinflusst werden kann. Außerdem wurden Potentiale identifiziert, deren Bearbeitung zu einer homogenen Partikelgrößenverteilung führt. Zur Anlagenoptimierung ist die Überwachung und somit die Partikelmesstechnik elementar. Die wichtigste Methode im Bereich nanoskaliger Aerosole ist die Mobilitätsanalyse, die Messabweichungen von ca. 10% aufweisen kann. Ziel war es, den Umgang mit dem Messprinzip zu optimieren, indem man die Ursachen für diese Abweichungen spezifiziert und den Abweichungsbereich weiter quantifiziert. Es wurde gezeigt, dass die Ioneneigenschaften des Trägergases die wesentlichen Ursachen sind. Die Auswirkungen auf das Messergebnis in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen wurden detailliert dargestellt. Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass der sogenannte *Downstream-Effekt* keine signifikanten Auswirkungen auf das Messergebnis hat. Die letzte Untersuchung zeigt, wie die Vergleichbarkeit von Messergebnissen mit verschiedenen Auflademethoden erhöht werden kann.

## Abstract

In this work, two innovative topics of aerosol nanotechnology were elaborated. One is from the field of particle synthesis and the other is particle measurement technology. Research on nanocomposites is an innovative key technology. For this purpose it is necessary to be able to produce nanoparticles in a defined way depending on their size and shape in sufficient quantities. This work is concerned with the development of a synthesis system that uses a high-temperature furnace to produce defined particles with production rates in the range of up to 1 g/h. For this purpose, a scale-up from an already known plant was carried out. It was possible to produce particles whose size can be influenced by the plant parameters. In addition, potentials were identified whose processing leads to a more homogeneous particle size distribution. For plant optimization, monitoring and thus particle measurement technology is elementary. The most important method in the field of nanoscale aerosols is mobility analysis, which has a deviation of about 10%. The aim was to optimize the handling of the measurement principle by specifying the causes for this deviation range and to further quantify the deviation range. It was shown that the ion properties of the carrier gas are the main causes. The effects on the measurement result as a function of the ambient conditions were illustrated in detail. It was also demonstrated that the so-called *downstream effect* has no significant effect on the measurement result. The last investigation shows how the comparability of measurement results with different charging methods can be increased.





## Vorträge und Publikationen

### Zeitschriften

Tigges, L.; Jain, A.; Schmid, H.-J.: **On the bipolar charge distribution used for mobility particle sizing: Theoretical considerations.** Journal of Aerosol Science, 88 (2015) 119-134, **2015**

Tigges, L.; Wiedensohler, A.; Weinhold, K.; Gandhi, J., Schmid, H.-J.: **Bipolar charge distribution of a Soft X-Ray diffusion charger.** Journal of Aerosol Science, 90 (2015) 77-86, **2015**

Rasche, D.; Tigges, L.; Schmid, H.-J.: **An apparatus to synthesize ceramic nanoparticles with a precisely adjusted temperature history and a significant mass output** Review of Scientific Instruments, 91, 055104, **2020**

### Vorträge und Posterpräsentationen

Knobel, L.; Schmid, H.-J.: **Comparison of nanoparticle neutralization methods.** International Aerosol Conference (IAC), Helsinki, **2010**

Knobel, L.; Schmid, H.-J.: **Bipolar Stationary Charge Distribution - A Closer Look to Relevant and Irrelevant Influences.** European Congress of Chemical Engineering, Berlin, **2011**

Knobel, L.; Schmid, H.-J.: **Ein Methodenvergleich zur Erzeugung einer reproduzierbaren Ladungsverteilung in einem Nanopartikel-Aerosol.** Jahrestreffen des Fachausschusses "Partikelmesstechnik und Grenzflächenbestimmte Systeme", Clausthal-Zellerfeld, **2011**

Knobel, L.; Schmid, H.-J.: **Influence on the bipolar stationary charge distribution.** European Aerosol Conference (EAC), Granada, **2012**



Knobel, L.; Schmid, H.-J.: **Structured chain-like aggregates by coagulation of bipolar charged particles.** European Aerosol Conference (EAC), Granada, **2012**

Knobel, L.; Schmid, H.-J.: **Structured chain-like aggregates by coagulation of charged particles.** International Congress on Particle Technology (PARTEC), Nürnberg, **2013**

Knobel, L.; Weinhold, K.; Gandhi, J.; Wiedensohler, A.; Schmid, H.-J.: **Application of a X-ray charger for SMPS measurements.** European Aerosol Conference (EAC), Prag, **2013**

Wei, Z.; Gandhi, J.; Knobel, L.; Schmid, H.-J.: **Methods and limits of unipolar charged aerosol inversion.** European Aerosol Conference (EAC): Prag, **2013**

Knobel, L.; Weinhold, K.; Gandhi, J.; Wiedensohler, A.; Schmid, H.-J.: **Einflüsse der Ladungsverteilung auf die Genauigkeit von SMPS Messungen,** Jahrestreffen des Fachausschusses "Partikelmesstechnik", Würzburg, **2014**

Knobel, L.; Weinhold, K.; Gandhi, J.; Wiedensohler, A.; Schmid, H.-J.: **Influence on the charge distribution and hence to the accuracy of SMPS Measurements,** Aerosol Technology, Karlsruhe, **2014**

Rasche, D.; Knobel, L.; Schmid, H.-J.: **Controlled particle synthesis in a hot-wall reactor for high mass production.** Aerosol Technology: Karlsruhe, **2014**



„There's Plenty of Room at the Bottom", „Da unten - im Bereich des Allerkleinsten -  
liegen viele Möglichkeiten“ Richard Feynman, 1959



# Inhaltsverzeichnis

<b>Nomenklatur</b>	<b>III</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand des Wissens</b>	<b>5</b>
2.1 Gasphasenpartikelsynthese . . . . .	5
2.1.1 Keimbildung . . . . .	6
2.1.2 Agglomeration . . . . .	7
2.1.3 Sinterkinetik . . . . .	9
2.1.4 Heißwandreaktor . . . . .	9
2.2 Elektrische Aufladung von Aerosolpartikeln . . . . .	10
2.2.1 Berechnungsmodelle . . . . .	11
2.2.2 Die Fuchs Theorie . . . . .	12
2.2.3 Wiedensohler Approximation . . . . .	13
2.2.4 Aufladertypen . . . . .	14
2.3 Mobilitätsanalyse . . . . .	15
2.4 Populationsbilanz . . . . .	17
<b>3 Zielsetzung und Konzept</b>	<b>19</b>
<b>4 Synthese von definierten Nanopartikeln</b>	<b>23</b>
4.1 Mögliche Anwendungen . . . . .	23
4.2 Anforderungen an das Produkt . . . . .	25
4.3 Die Syntheseanlage . . . . .	25
4.3.1 Die Partikelsynthese . . . . .	28
4.3.2 Scale-Up . . . . .	33
4.3.3 Partikelverlust . . . . .	33
4.4 Komponenten . . . . .	34
4.4.1 Heißwandreaktor . . . . .	34
4.4.2 Präkursor Verdampfung . . . . .	36
4.4.3 Kühlsystem . . . . .	38
4.4.4 Produktgewinnung und Druckregelung . . . . .	38
4.5 Charakterisierung der Syntheseanlage . . . . .	39
4.5.1 Temperaturüberwachung . . . . .	39
4.5.2 Dichtigkeit . . . . .	43
4.5.3 Fremdpartikeln . . . . .	46

4.5.4	Partikelcharakterisierung . . . . .	46
4.5.4.1	Probennahme . . . . .	47
4.5.4.2	Ergebnisse . . . . .	48
4.6	Fazit und Ausblick . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Mobilitätsanalyse</b>	<b>53</b>
5.1	Sensitivitätsanalyse . . . . .	53
5.1.1	Hintergründe der Ioneneigenschaften . . . . .	54
5.1.1.1	Ermittlung der Ionenmassen . . . . .	56
5.1.1.2	Typische Werte der Ionenmobilität . . . . .	56
5.1.2	Methode . . . . .	59
5.1.3	Ergebnisse . . . . .	61
5.1.3.1	Gastemperatur . . . . .	61
5.1.3.2	Ionenmobilität . . . . .	65
5.2	Instationäre Entwicklung der Partikelladungsverteilung . . . . .	68
5.2.1	Modell . . . . .	69
5.2.2	Numerische Methode . . . . .	71
5.2.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	74
5.3	Bipolare Ladungsverteilung eines Weichröntgen- Diffusionsaufladers . . .	80
5.3.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	82
5.3.2	Ergebnisse . . . . .	87
5.3.2.1	Kalibrierung . . . . .	87
5.3.2.2	Validierung . . . . .	91
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>95</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>99</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>103</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>105</b>
	<b>Anhang</b>	<b>111</b>
A	Anlaufplan Syntheseanlage . . . . .	111
B	LPDS . . . . .	114
C	Validierung der neuen SXR-Ladungsverteilung . . . . .	117



# Nomenklatur

## Häufig gebrauchte, allgemeine Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AGPA	angepasst an gemessene Partikelanteile
BET-Messung	Brunauer, Emmitt und Teller Messung
CPC	Partikelzähler (Condensation Partikel Counter)
DMA	Differentieller Mobilitätsanalysator
HMDS	Hexamethyldisiloxan
HV	Hochspannung (High Voltage)
MFC	Durchflussregler (Mass Flow Controller)
PDG	Partielle Differentialgleichung
PGV	Partikelgrößenverteilung
PMP	Polymere Materialien und Prozesse
PM <sub>x</sub>	Partikelmassenkonzentration unterhalb der Partikelgröße x in $\mu\text{m}$
PSD	Partikelgrößenverteilung (Particle Size Distribution)
RMSD	Standardabweichung (root mean square deviation)
SMPS	Mobilitätsspektrometer (Scanning Mobility Particle Sizer)
SXR	Weichröntgenstrahlung (Soft X-Ray)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop

## Lateinischen Symbole

Symbol	Einheit	Erläuterung und erste Verwendung
$a_f$	m	Radius der vollständig koalezierten Kugel, Gl. 2.7
$a_i$		Approximationskoeffizienten, Gl. 2.17
$B$		Quellterm (birth), Gl. 2.18
$C$	$/\text{cm}^3$	partikelgrößenabhängige Konzentration, Abb. 5.14
$c$	$\text{m}/\text{s}$	Thermische Geschwindigkeit, Gl. 2.11
$C_u$	-	Cunningham Korrektur, Gl. 2.4
$D$	$\text{m}^2/\text{s}$	Diffusionskoeffizient, Gl. 2.11
$D_t$	m	Durchmesser der Leitung, Tabelle 5.2
$De$		Senkterm (death), Gl. 2.18

Symbol	Einheit	Erläuterung und erste Verwendung
$e$	$C$	Elementarladung Gl. 2.12
$e$	-	Eulerische Zahl Gl. 2.6
$exp$	-	Exponentialfunktion Gl. 2.7
$E$	$V/m$	Elektrisches Feld, Gl. 5.7
$E_A$	J	Aktivierungsenergie, Gl. 2.7
$f$	-	Ladungsanteil, Gl. 2.17
$I$	-	Ionen-Partikeln Kollisionsrate, Gl. 2.10
$J$	-	Ionenfluss, Gl. 5.3
$K$	-	Kalibrierungsreihe, Abb. 5.13
$K_0$	$m^3/s$	Agglomerationskoeffizient, Gl. 2.3
$k_B$	$J/K$	Boltzmann Konstante, Gl. 2.1
$k_s$	$m^2/s$	Sinterkonstante, Gl. 2.7
$m$	g oder amu	Masse oder Ionenmasse, Gl. 2.13
$M$	amu	Masse der Moleküle, Gl. 2.13
$\dot{m}$	$kg/s$	Massenstrom, Abb. 4.5
$n$	$m^{-3}$	Teilchendichte bzw. -anzahlkonzentration, Gl. 2.3
$n_{eq}$	$m^{-3}$	Ionenpaar-Anzahlkonzentration
$n_G$	$m^{-3}$	netto Gesamtladungskonzentration, Gl. 5.5
$N$	-	Ladungsanzahl 2.17
$p$	bar	Druck Gl. 2.2
$p_e$	bar	Dampfdruck im Gleichgewicht auf einer flachen Oberfläche 2.2
$q$	$C$	Ladung 5.3
$r$	m	Radius
$S$	$m^2$	Kollisionsquerschnitt, Gl. 2.13
$S_a$	-	Sättigung Gl. 2.1
$t$	s	Zeit 2.3
$t_s$	s	charakteristische Sinterzeit, Gl. 2.7
$T$	K	Temperatur Gl. 2.1
$v$	$m/s$	Strömungsgeschwindigkeit, Gl. 2.18
$V$	$m^3$	Volumen, Gl. 2.1
$\dot{V}$	$m^3/s$	Volumenstrom
$V$	-	Validierungsreihe, Tabelle 5.3
$x$	m	Partikeldurchmesser, Gl. 2.1
$Z$	$m^2V^{-1}s^{-1}$	Mobilität, Gl. 2.12
$z$	m	Axiale Richtung

---

## Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Erläuterung und erste Verwendung
$\alpha$	-	Kollisionswahrscheinlichkeit, Gl. 2.11
$\gamma$	$J/m^2$	Oberflächenenergie, Gl. 2.1
$\delta$	$m$	Radius der limitierenden Kugel, Gl. 2.11
$\epsilon$		Dielektrizitätskonstante von Luft, Gl. 5.5
$\eta$	$m^3/s$	Kombinationskoeffizient, Gl. 2.10
$\lambda$	$m$	mittlere freie Weglänge, Gl. 2.16
$\mu$	$Pa \cdot s$	Viskosität, Gl. 2.4
$\Phi$	$J$	elektrische potentielle Energie, Gl. 2.11
$\rho$	$kg/m^3$	Dichte
$\sigma$	$m$	Standardabweichung
$\sigma_G$	-	geometrische Standardabweichung Gl. 2.6
$\tau$	$s$	charakteristische Zeit, Gl. 4.3

**Indices**

<b>Indice</b>	<b>Bedeutung</b>
0	Anfangszustand
1	positive Ionen
2	negative Ionen
c	Agglomerat
case	gewählter Versuchsfall
crit	kritische Keimgröße
f	Sintern
G	Netto- Gesamtladung
i	Anzahl der Elementarladung auf Partikeln, Vorzeichen abhängig vom Vorzeichen des Partikels und des Ions
i,j	Diskretisierungszähler
I	Ionen
k	Größenklasse
L	Ladungsträger
M	Mobilität
m	Molekül
p	Partikeln
PP	Primärpartikeln
PL	Prozessluft
QL	Quenchluft
r	Radius
ref	Referenzfall
s	Sintern
T	Teilchen

# 1 Einleitung

Das Thema dieser Arbeit ist mit der Gründung des Institutes für Polymere Materialien und Prozesse (PMP) an der Universität Paderborn entstanden. Ziel ist es, ein Polymer mit neuartigen Eigenschaften zu entwickeln, indem Nanopartikeln zugesetzt werden. Diese Materialien werden auch Polymer-Nanokomposite genannt. Aber auch keramische oder andere Werkstoffe können mit der Zuführung von Nanopartikeln veredelt werden. Die Forschung im Bereich neuer Werkstoffe und Materialien ist eine relevante und innovative Schlüsseltechnologie. Über zwei Drittel aller technischen Neuerungen gehen direkt oder indirekt auf neue Materialien zurück (Rickel, 2015). Entscheidend ist, dass Materialien im nanoskaligen Bereich neue Eigenschaften aufweisen, ohne dass die chemische Zusammensetzung geändert wird. Auch die Form und Struktur ist für die Eigenschaften äußerst entscheidend. Polymer-Nanokomposite werden bereits bei vielen kommerziellen Produkten angewendet. Diese Produkte können z.B. die folgenden Optimierungen aufweisen: Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ohne die Lichtdurchlässigkeit zu beeinflussen, antibakterielle Oberflächen, Produkte mit geringerer Entzündbarkeit, verbesserte Membraneigenschaften, Verbesserung von Gas-, Lösemittel-, oder Kraftstoffbarrieren. Anandhan (2011)

"Das Spektrum weiterer Anwendungen ist nur durch die menschliche Phantasie beschränkt." Rickel (2015)

Um innovative Polymer Nanoverbundwerkstoffe zu entwickeln, ist es notwendig, Nanopartikeln in Abhängigkeit ihrer Größe, Form und Struktur definiert herstellen zu können. Zur weiteren Entwicklung des Verbundwerkstoffes wird dann eine ausreichende Menge des Partikelproduktes benötigt. Der erste Schritt für dieses interdisziplinäre Projekt ist somit die definierte Synthese von Nanopartikeln in ausreichender Menge. Es sollte möglich sein, in Abhängigkeit der Parametereinstellung der Syntheseanlage, die Größe und Form der Partikeln gezielt einzustellen.

Eine innovative Idee des neuen PMP-Projektes ist es beispielsweise, kettenförmige Nanopartikelagglomerate mit alternierenden Materialien mit einem gelösten Monomere zu vermischen, um die Polymerisation entscheidend zu beeinflussen. Durch gezielte Beeinflussung der Polymermatrix in Kombination mit geschichteten Nanopartikel-Ketten sind verbesserte Eigenschaften denkbar wie z.B. Verbesserung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften. Die Agglomeration soll über elektrostatische Aufladung gezielt

beeinflusst werden, daher soll die Anlage so flexibel gestaltet werden, dass eine zweite, parallel laufende Synthese und eine elektrische Aufladung der Partikeln integriert werden kann. Da zu Beginn des Projektes am Standort Paderborn noch keinerlei Vorarbeiten oder Ausstattung im Bereich Aerosolforschung vorhanden waren, musste eine solche Syntheseanlage zeitintensiv geplant, entwickelt, finanziert und realisiert werden. Im Laufe des Entwicklungsprozesses sind weitere Fragestellungen aufgetreten, die in einem zweiten Themenbereich bearbeitet wurden. Die Charakterisierung des Aerosols ist bereits während des Entwicklungsprozesses der Anlage ein entscheidender Schritt zur Überwachung der implementierten Anlagenbestandteile. Daher ist der zweite Themenabschnitt in der Partikelmesstechnik einzuordnen.

Das Messen von Partikelgrößenverteilungen im nanoskaligen Bereich hat auch in vielen anderen Anwendungsgebieten in den letzten Jahrzehnten an Bedeutung gewonnen. In den Medien war besonders die Feinstaubemission durch Verkehr, Industrie und häusliche Kleinf Feuerungsanlagen aufgrund der gesundheitlichen Gefährdung präsent. Dies kann sich in Form von Atemwegs-, Herz- und Kreislauferkrankungen äußern. In Deutschland und Europa werden Umweltaerosole auf Grundlage der EU-Richtlinie 1999/30/EG überwacht. Die Überwachungsgröße hier ist  $PM_{10}$ , das bedeutet die Partikelfraktion der Partikeln  $< 10\mu m$ . Birmili (2006)

Diese Größe ist gravimetrisch leicht zu messen. Allerdings haben die ultrafeinen Partikeln ( $< 0,1\mu m$ ), die besonders gesundheitsgefährdend sind, kaum Relevanz in der Massenkonzentration. Informativer sind hier die Anzahlkonzentration bzw. die Partikelgrößenverteilung der Feinstäube. Partikelgrößenverteilungen von Stäuben  $> 200nm$  können mithilfe von optischen Messmethoden erfasst werden. Für kleinere Partikeln hat sich die Mobilitätsanalyse etabliert. Die Präzision dieses aufwendigeren und komplexeren Messverfahrens ist allerdings von einigen Faktoren abhängig. Wiedensohler et al. (2012) gibt an, dass Mobilitätsmessungen Messabweichungen von bis zu 10% aufweisen können. Diese Abweichungen sind in erster Linie auf den eingestellten Ladungszustand zurückzuführen. In dieser Arbeit wurden drei Untersuchungen zum bipolaren Ladungszustand von Partikeln in der Mobilitätsanalyse durchgeführt, um ein vertieftes Verständnis für die Messabweichungen zu entwickeln. In der Abbildung 1.1 werden die behandelten Themenbereiche zur besseren Übersicht dargestellt. Im Kapitel 4 wird die Partikelsynthese mit dem Heißwandreaktor thematisiert. Im Kapitel 5 werden drei Untersuchungen im Themenbereich Mobilitätsanalyse präsentiert: Sensitivitätsanalyse zum Berechnungsmodell, Downstream- Effekt und der Vergleich der Aufladertypen.

<b>Titel</b>	Zur bipolaren Aufladung und definierten Synthese von nanoskalischen Aerosolen	
<b>Übergeordneter Themenbereich</b>	Manipulation von Agglomeratstrukturen durch Aufladung	Mobilitätsanalyse
<b>Schritte</b>	<pre> graph LR     Synthese --&gt; Unipolare_Aufladung[Unipolare Aufladung]     Unipolare_Aufladung --&gt; Mischen[Mischen beider Polaritäten]     Mischen --&gt; Messen[Messen]     Synthese --&gt; Heißwandreaktor[Heißwandreaktor] </pre>	<pre> graph LR     Bipolare_Aufladung[Bipolare Aufladung] --&gt; Berechnung[Berechnung]     Bipolare_Aufladung --&gt; Schwachstelle[Schwachstelle 'Downstream']     Bipolare_Aufladung --&gt; Auflader_Modell[Auflader Modell]     Bipolare_Aufladung --&gt; Klassieren[Klassieren]     Klassieren --&gt; Zählen[Zählen] </pre>
<b>Behandelte Themen</b>	Heißwandreaktor	Berechnung    Schwachstelle „Downstream“    Auflader Modell
<b>Kapitel</b>	4	5.1    5.2    5.3

Abbildung 1.1: Themeneinordnung





## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Gasphasenpartikelsynthese

Gasphasenpartikelsynthese bezeichnet die Erzeugung von Feststoffpartikeln in der Gasphase. Durch die Partikelsynthese können Pulver im nanoskaligen Bereich mit hohen Qualitätsanforderungen (z.B. Homogenität der Form und Größe) hergestellt werden. Zu den wichtigsten industriellen Verfahren der Gasphasensynthese gehören:

- Heißwandreaktor (siehe 2.1.4)
- Flammenreaktor
- Sprühpolyolyse
- Plasmareaktor

Die Verfahren unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Art der Energiezuführung.

Ziel der Partikelsynthese ist es, neben den chemischen Eigenschaften, die oft entscheidenden dispersen Eigenschaften wie Größe, Morphologie und Oberfläche der Partikeln gezielt zu beeinflussen. Dies wird meist mit der Kontrolle der Einzelprozesse des Partikelentstehungsprozesses erreicht: Keimbildung, Wachstum, Agglomeration und Sintern (siehe Abb. 2.1).

Hierbei ist besonders die Kinetik dieser teilweise simultan ablaufenden Einzelprozesse entscheidend. Diese sind zum einen abhängig von den Umgebungsbedingungen im Reaktor und somit von der Temperatur-Verweilzeit-Historie, d.h. von der Temperaturverteilung, der Gasgeschwindigkeitsverteilung und der Druckverteilung. Zum anderen sind die Einzelprozesse abhängig von der Konzentration des Präkursors und den Materialeigenschaften. Kirchhof (2008)

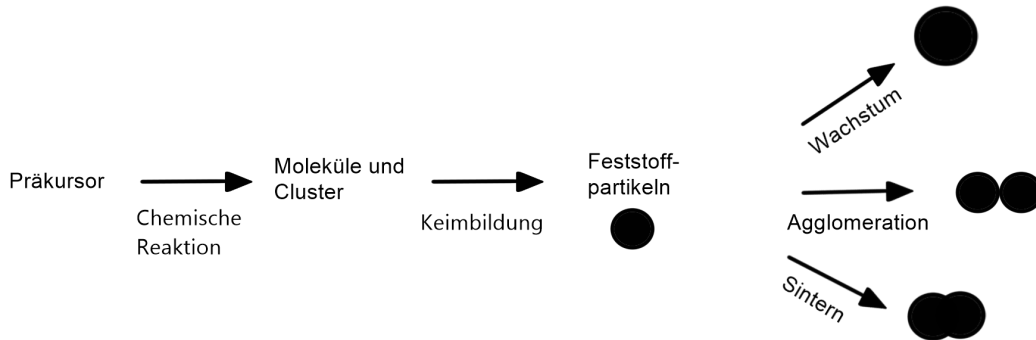


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Einzelprozesse der Partikelentstehung in der Gasphasensynthese

### 2.1.1 Keimbildung

Der Aufbau von Partikeln entsteht durch die Keimbildung aus vorliegenden Atomen oder Molekülen. Dafür wird ein übersättigter Produktdampf mithilfe einer chemischen Reaktion eines Präkursors oder durch die Änderung der Umgebungsbedingungen erzeugt. Sobald eine stoff- und parameterabhängige kritische Keimgröße ( $x_{crit}$ , siehe 2.1) erreicht ist, ist die thermodynamische Barriere überwunden und die Keime können als stabile Feststoffpartikeln betrachtet werden, die weiter wachsen können. Kodas (1999)

$$x_{crit} = \frac{4 \cdot \gamma \cdot V_m}{k_B \cdot T \cdot \ln S_a} \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $\gamma$  die Oberflächenenergie der Partikeln,  $V_m$  ist das Volumen eines Moleküls,  $k_B$  ist die Boltzmann Konstante und  $S_a$  ist die Sättigung:

$$S_a = \frac{p}{p_e} \quad (2.2)$$

$p$  ist der tatsächliche Partialdruck und  $p_e$  ist der Dampfdruck im Gleichgewicht auf einer flachen Oberfläche. Ist die Sättigung  $S_a > 1$  wird dies Übersättigung genannt. Die Bedingungen in der Partikelsynthese werden meist so eingestellt, dass eine hohe Übersättigung erreicht wird. Somit kann die kritische Keimgröße aus einem oder wenigen Monomeren erreicht werden. Dies führt zu signifikanten Keimbildungsraten. In Abhängigkeit von der Menge des verbleibenden Produktdampfes und der Verweilzeit wachsen die Partikeln entweder durch Oberflächenreaktionen (bei der Verwendung eines Präkursors wird dies als heterogenes Wachstum bezeichnet) oder durch Agglomeration weiter an. Bei entsprechend hohen Temperaturen können sich die Partikelagglomerate zu kompakten Strukturen bis hin zu sphärischen Partikeln formen. Kodas (1999) und Hinds (1999)

Die homogene Keimbildung tritt ein bei einem übersättigten Dampf. Die Triebkraft ist die freie Bildungsenthalpie. Sind Fremdoberflächen vorhanden, kann auch die heterogene Keimbildung an diesen Fremdoberflächen stattfinden. Wenn ein Cluster aus Molekülen eine kritische Größe überschritten hat (auch Kelvin Durchmesser genannt, siehe Gleichung 2.1), ist der Keim gebildet. Es ist nun energetisch günstiger, wenn dieser Keim weiter wächst. Diese kritische Clustergröße ist abhängig von Stoff- und Umgebungsbedingungen.

### 2.1.2 Agglomeration

Agglomeration in der Partikeltechnologie bezeichnet das Zusammenlagern von mehreren Partikeln durch ein Zusammentreffen. Daraus ergibt sich je nach Umgebungsbedingungen ein Aggregat oder ein Agglomerat. Da diese Begriffe in der deutschen Literatur nicht immer eindeutig verwendet werden, soll in dieser Arbeit die folgende Definition angewendet werden:

Das **Aggregat** ist somit ein im Ansatz versintertes Partikelkollektiv. Die Partikeln haben Kontakt und sind über Feststoffbrücken verbunden.

Ein **Agglomerat** ist dagegen ein Partikelkollektiv, das Kontakt hat und durch Kräfte (wie z.B. *van der Waals Kräfte*) zusammengehalten wird, nicht jedoch materiell miteinander verbunden ist. Es verfügt somit über keine Feststoffbrücken.

Wenn ein Agglomerat oder Aggregat entsteht, ändert sich die Partikelkonzentration, da dieses Zusammenlagern nun als ein einziges Partikeln angesehen wird. Für den Fall eines monodispers vorliegenden Aerosols ist die Änderung der Konzentration, abhängig vom kinetischen Agglomerationskoeffizienten  $K_0$  und der Anzahlkonzentration des Aerosols  $n_P$ , nach Hinds (1999) wie folgt zu bestimmen:

$$\frac{dn_P}{dt} = -K_0 n_P^2 \quad (2.3)$$

Der Agglomerationskoeffizient (siehe Gleichung 2.4) beschreibt die Agglomeration aufgrund von Diffusion für Partikeln mit einem Durchmesser  $x_p > 0,1\mu m$ . Weitere Kräfte (z.B. Gravitation oder elektrische Kräfte) werden hier nicht betrachtet.

$$K_0 = \frac{4k_B T C u(x)}{3\mu} \quad (2.4)$$

Hierbei ist  $\mu$  die Viskosität,  $k_B$  ist die Boltzmann Konstante,  $Cu(x)$  ist die Cunningham Korrektur.

es folgt:

$$n_P(t) = \frac{n_{P,0}}{1 + n_{P,0} K_0 t} \quad (2.5)$$

Die Agglomeration für ein polydispers verteiltes Aerosol ist immer schneller. Die kleineren Partikeln haben im Vergleich zu den größeren eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit und somit erhöht sich die Relativgeschwindigkeit. Außerdem erhöht sich die Kollisionswahrscheinlichkeit, da die größeren Partikeln einen höheren Querschnitt haben. Der Agglomerationskoeffizient kann bei der Betrachtung eines polydispersen Aerosols im Kontinuumsbereich, mit einer logarithmischen Normalverteilung der Partikelgröße, mit dem folgenden Faktor korrigiert werden:

$$K_0 = \frac{4k_B T}{3\mu} C u(x) \cdot (1 + e^{(\ln \sigma_G)^2}) \quad (2.6)$$

Hierbei ist  $\sigma$  die Breite der Partikelgrößenverteilung. Lee and Chen (1984)

### 2.1.3 Sinterkinetik

Eine häufige Anforderung an die Morphologie der Partikeln ist die sphärische Form. Sie wird erreicht, indem die Agglomerations- und Sinterkinetik aufeinander abgestimmt werden. Die Agglomeration wird bestimmt durch zwei Mechanismen: Die Kollision durch die Relativbewegung von zwei Partikeln und die Haftung. Somit entsteht aus zwei kleineren Partikeln ein Größeres und die Konzentration der Partikeln verringert sich. Dieser Effekt wird genutzt, um eine gewünschte Partikelgröße einzustellen. Die Verweilzeit für den Agglomerationsprozess kann so bestimmt werden bis die gewünschte Partikelgröße erreicht ist.

Als folgender Prozessschritt kann die Agglomeration durch Verdünnung (künstliche Verringerung der Konzentration durch die Zugabe von partikelfreier Luft) gehemmt werden. Ist eine sphärische Form gewünscht, kann ein anschließender Sinterprozess durchgeführt werden. Die Triebkraft des Sinterns (Oberflächenreduzierung) ist die Grenzflächenspannung. Kirchhof (2008) hat eine Sintergleichung für nanoskaliges viskoses Fließen aufgestellt. Hierbei ist die charakteristische Sinterzeit  $t_s$ :

$$t_s = \frac{(1 - 1/e)a_f^2}{2^{2/3}k_s} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

Hierbei ist  $a_f$  der Radius der vollständig koalezierten Kugel und  $k_s$  die Sinterkonstante. Im Speziellen wurden die folgenden Parameter für  $SiO_2$  Partikeln experimentell ermittelt:

$$E_A = 3.8 \text{ eV} = 6.1 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (2.8)$$

$$k_S = 3.5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (2.9)$$

### 2.1.4 Heißwandreaktor

Ein Heißwandreaktor besteht aus einem axial durchströmten Keramikrohr, das von außen mit Heizelementen elektrisch beheizt wird. Dabei können Temperaturen bis zu 1700 °C entstehen. Das Trägergas wird z.B. mit einem verdampften metallorganischen Präkursor gemischt. Durch eine chemische Reaktion im beheizten Rohr entstehen z.B. metalloxidische Nanopartikeln. Die Übersättigung des Produktdampfes im Reaktorraum

stellt das treibende Potential für die Prozesse dar. Ein großer Vorteil des Heißwandreaktors ist, dass die benötigte Temperatur im Reaktorraum relativ homogen eingestellt werden kann. Auch das Strömungsprofil lässt sich gut vorgeben. Im Vergleich z.B. mit einem Flammenreaktor (eine Flamme weist große Temperaturdifferenzen auf) ist es somit möglich, die Breite der entstehenden Partikelgrößenverteilung möglichst eng zu gestalten. Das Wachstum der Partikeln ist allein durch den Stofftransport limitiert. Bislang werden Heißwandreaktoren aufgrund des sehr hohen Energiebedarfs überwiegend im Laborbetrieb eingesetzt.

## 2.2 Elektrische Aufladung von Aerosolpartikeln

Durch die elektrische Aufladung von Aerosolpartikeln kann die Flugrichtung entscheidend beeinflusst werden. Die elektrostatische Kraft kann tausendmal größer sein als die Gravitationskraft. Dieser Effekt wird in Luftreinigungssystemen, zur Probenahme von Aerosolen, in Messsystemen und zur gezielten Beeinflussung des Agglomerationsverhaltens eingesetzt. (Hinds, 1999)

Die Partikelaufladung besteht meist aus zwei Einzelprozessen: Die Erzeugung von Ladungsträgern und die Kollision von Ladungsträgern und Partikeln. In einer Partikel-Ladungsträgerumgebung gibt es zwei Mechanismen, die die Kollision von Partikeln und Ladungsträger und somit die Aufladung steuern können: Die Diffusions- und die Feldaufladung. Die Feldaufladung benötigt ein externes elektrisches Feld und eine Mobilitätsdifferenz zwischen Partikeln und Ion. Die Diffusionsaufladung basiert auf einem zufälligen Zusammentreffen aufgrund der Brownschen Molekularbewegung. Ein großer Nachteil der Feldaufladung ist der Partikelverlust. Die Richtung der Bewegung der geladenen Partikeln wird im anliegenden elektrischen Feld beeinflusst und kann zur vermehrten Abscheidung an den Elektroden führen. Die Effektivität der Feldaufladung ist außerdem stark von der Partikelgröße abhängig. Für kleinere Partikeln ( $< 200\text{nm}$ ) ist die Diffusionsaufladung dominant. Hinds (1999)

Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal ist die Art der Aufladung: Bipolare oder unipolare Aufladung.

Die Partikelaufladung ist ein notwendiger Teil der Mobilitätsanalyse. Ein großer Vorteil der bipolaren Aufladung, im Gegensatz zur unipolaren Aufladung, ist der stationäre und somit der präziser bestimmbare Ladungszustand, da die bipolare Aufladung ein Ladungsgleichgewicht liefert. Um dies zu erreichen, wird eine hohe Konzentration von positiven und negativen Ionen in der Partikelumgebung benötigt. In einem bipolaren Diffusionsauflader werden Ionen traditionell mit einer radioaktiven Quelle erzeugt. Die-

se ionisieren das vorliegende Trägergas. Gewöhnlich wird hierfür eines der folgenden radioaktiven Nuklide verwendet:  $^{85}Kr$ ,  $^{241}Am$ ,  $^{210}Po$  oder  $^{63}Ni$ . Es wird angenommen, dass diese Nuklide Ionen mit ähnlichen Eigenschaften produzieren, welche eine Art 'universelles bipolares Ladungsgleichgewicht' liefern. Das universelle Ladungsgleichgewicht kann z.B. mithilfe des Fuchs Modells berechnet werden (Fuchs, 1963). Die hierfür benötigten Eingangsparameter Ionenmasse und elektrische Mobilität der Ionen können z.B. berechnet werden, indem die Ladungswahrscheinlichkeit von einfach und mehrfach, negative und positive geladenen Partikeln im Vorfeld experimentell bestimmt wird. Da das Fuchs Modell keine analytische Lösung liefert, präsentierte Wiedensohler (1988a) eine polynomische analytische Gleichung, die die numerische Lösung von Fuchs approximiert. Hier legte Wiedensohler die Eingangsgrößen fest.

Das bipolare Ladungsgleichgewicht zeigt eine eindeutige Asymmetrie zwischen negativ und positiv geladenen Partikeln. Der Anteil der negativ geladenen Partikeln ist höher.

### 2.2.1 Berechnungsmodelle

D. Keefe (1959) präsentierte eine Berechnung der Ladungsverteilung basierend auf der Boltzmann-Verteilung. Diese zeigt jedoch nur eine gute Übereinstimmung für Aerosolpartikeln, deren Größe weit oberhalb der mittleren freien Weglänge von Luftmolekülen liegt. Gunn and Woessner (1956) zeigten, dass Ionendiffusion den Ladungsprozess bestimmt. Hier wurde eine analytische Lösung der Ladungsverteilung präsentiert, die für Partikeln mit einem Durchmesser größer als 50 nm anwendbar ist. Bricard (1962), Gentry and Brock (1967) und Fuchs (1963) veröffentlichten theoretische Lösungen für den Übergangsbereich ( $Kn < 20$ ) unter einigen Bedingungen. Die Berechnung von Gentry and Brock (1967) basiert auf der Boltzmann Gleichung, aber ohne Beachtung der Bildladungskraft. Die Berechnung von Bricard (1962) und Fuchs (1963), welche auf einem kinetischen Modell basiert, verwendete die Methode der *limitierenden Kugel* um das Partikel. Die Ladungsträger bewegen sich außerhalb der limitierten Kugel gemäß der Kontinuum Diffusions-Mobilitäts Gleichung, innerhalb der limitierten Kugel dagegen wird ein ballistisches Verhalten angenommen, das heißt sie bewegen sich ohne Kollision zu Gas-molekülen wie im Vakuum. Nur die Berechnung von Fuchs berücksichtigt außerdem den Effekt der elektrostatischen Kraft in der Bewegungsbahn der Ionen in der Umgebung der Partikeln. Daher gilt die Fuchs Theorie gegenwärtig als der beste Stand der Wissenschaft (e.g. Adachi et al., 1985). Die Berechnung kann allerdings nur numerisch gelöst werden. Hoppel (1986) kritisierte im Fuchs Modell die Kollisionswahrscheinlichkeit  $\alpha$  zwischen dem Ion und dem Partikel. Für entgegengesetzte Polaritäten nahm Fuchs an, dass  $\alpha = 1$ . Hoppel und Frick korrigierten dies, indem sie das sogenannte *three body trapping* berücksichtigten. Dieser Effekt zeigte Auswirkungen auf Partikeln, die kleiner

als 30 nm sind.

### 2.2.2 Die Fuchs Theorie

Die Berechnung der stationären bipolaren Partikelladungsverteilung beschreibt Fuchs ausführlich in (Fuchs, 1963). In diesem Kapitel werden die wichtigsten Elemente daraus aufgeführt.

Der Kombinationskoeffizient  $\eta$ , der die Kombinationsrate zwischen Partikeln und Ionen beschreibt, wird wie folgt dargestellt:

$$\eta = \frac{I}{n_I} \quad (2.10)$$

Hierbei ist  $I$  die Ionen-Partikel Kollisionsrate oder der Fluss von Ionen, die das Partikel erreichen.  $n_I$  ist die makroskopische Anzahlkonzentration von Ionen. Vom vollständigen Ionenfluss erhält man den folgenden Ausdruck für den Kombinationskoeffizienten:

$$\eta_i^\pm = \frac{\pi(\delta^\pm)^2 \bar{c}^\pm \alpha_i^\pm \exp[-\phi_i(\delta^\pm)/k_B T]}{1 + \exp[-\phi_i(\delta^\pm)/k_B T] [(\delta^\pm)^2 \bar{c}^\pm \alpha_i^\pm / 4D^\pm] \int_0^1 \exp[\phi_i(\delta/x)/k_B T] dx} \quad (2.11)$$

Hierbei ist  $\eta_i^\pm$  der Kombinationskoeffizient von positiven bzw. negativen Ionen mit einem Partikel, das  $i$  Elementarladungen trägt ( $i$  ist positiv, wenn die Ladung des Ions und des Partikels dieselbe Polarität aufweisen und negativ, wenn sie gegensätzliche Polarität aufweisen),  $\Phi$  ist die potentielle Energie des Ions im elektrischen Feld und  $\delta$  ist der Radius der limitierten Kugel. Um die Ladungswahrscheinlichkeit mithilfe des Kombinationskoeffizienten zu berechnen, werden die folgenden Ioneneigenschaften benötigt: Ionenmasse  $m$ , elektrische Mobilität  $Z$ , Diffusionskoeffizient  $D$ , mittlere thermische Geschwindigkeit  $\bar{c}$  und die mittlere freie Weglänge des Gasmoleküls  $\lambda$ .

Der Diffusionskoeffizient der Ionen kann nach der Einstein (1905) Relation wie folgt berechnet werden:

$$D^\pm = \frac{k_B T Z^\pm}{e} \quad (2.12)$$

Hierbei ist  $Z$  die elektrische Mobilität der Ionen nach (Kennard, 1938):

$$Z_I^\pm = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{e}{nS} \left( \frac{m^\pm + M}{m^\pm M} \frac{1}{k_B T} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$



Hierbei ist  $S$  der Kollisionsquerschnitt,  $e$  die Elementarladung und  $M$  ist die Masse der neutralen Gasmoleküle.

Die mittlere thermische Geschwindigkeit der Ionen kann wie folgt berechnet werden (Kennard, 1938):

$$\bar{c}^{\pm} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m^{\pm}}} \quad (2.14)$$

Die mittlere freie Weglänge der Ionen wird berechnet nach:

$$\lambda_I^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2} n S} \quad (2.15)$$

Oder nach (Reischl et al., 1996):

$$\lambda_I^{\pm} = \frac{16\sqrt{2}}{3\pi} \frac{D^{\pm}}{\bar{c}^{\pm}} \left( \frac{M}{M + m^{\pm}} \right)^{1/2}. \quad (2.16)$$

Die Temperatur, die Masse der Gasmoleküle, die Ionenkonzentration, die Ionenmobilität und die Ionenmasse sind die benötigten, unabhängigen Eingangsparameter.

### 2.2.3 Wiedensohler Approximation

Wiedensohler beschreibt eine Approximation zur Berechnung der stationären unipolaren Partikelladungsverteilung Wiedensohler (1988a). In diesem Kapitel werden die wichtigsten Elemente daraus dargestellt.

Wiedensohler berechnete die Ladungsverteilung nach dem Fuchs Model. Für diese numerische Berechnung verwendete er die folgenden Eingangsgrößen:

- Ionenmobilität von Wiedensohler et al. (1986) ermittelt mithilfe von  $^{210}\text{Po}$   $\alpha$ -Quelle
  - positive Ionenmobilität =  $1.35 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$
  - negative Ionenmobilität =  $1.60 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$

- Ionenmasse ermittelt durch Hussin et al. (1983)
  - positive Ionenmasse = 140 amu
  - negative Ionenmasse = 101 amu

In seiner Berechnung berücksichtigte er auch die Korrektur der  $\alpha$ -Parameter und somit der Kollisionswahrscheinlichkeit der Ionen mit dem Partikel nach Hoppel (1986).

Für die positiven und negativen, einfach und zweifach geladenen Partikeln und für die neutralen Partikeln hat Wiedensohler für den 10ner Logarithmus der partikelgrößenabhängigen Ladungsverteilung einen polynomialen Fit 5ter Ordnung berechnet.

$$f(N) = 10^{\sum_{i=0}^5 a_i(N) \cdot (\log \frac{x}{nm})^i} \quad (2.17)$$

Hierbei ist  $x$  die Partikelgröße und  $N$  der Ladungsanteil. Mithilfe der präsentierten Approximationskoeffizienten können die Ladungsanteile analytisch berechnet werden. Die Berechnung der Ladungsverteilung nach Wiedensohler ist eine weit verbreitete Methode, die grundsätzlich in kommerziellen Geräten der Mobilitätsanalyse verwendet wird.

## 2.2.4 Aufladertypen

Die Verwendung einer radioaktiven Quellen zur Partikelaufladung ist in den meisten Ländern reguliert von nationalen Sicherheitsstandards. Daher gibt es in den letzten Jahren ein ansteigendes Interesse für alternative Lösungen. Sogar unipolare Auflader wurden in der Literatur als Alternativen präsentiert (e.g. Qi et al., 2009). Mit einem unipolaren Auflader, z.B. einem Korona Auflader, ist die Anzahl der Ladungen auf dem Partikel wesentlich höher. Das hat den Vorteil einer höheren Zähleffizienz. Nachteilig ist, dass die Mehrfachladungskorrektur stärkere Auswirkungen hat. Es sind breitere Größenintervalle notwendig und dies führt ungünstigerweise zu einer geglätteten Partikelgrößenverteilung und somit zu einer reduzierten Auflösung in der Partikelgröße. Kaminski et al. (2013) diskutierte, dass die Cunningham Korrektur (Cunningham, 1910) dominanter in der Größenbestimmung von unipolar geladenen Partikeln wird. Für größere Partikeln jedoch wird dieser Korrekturfaktor weniger abhängig vom Partikeldurchmesser.

Es gibt eine Reihe von kommerziellen Geräten auf dem Markt, welche einen unipolaren Auflader nutzen: TSI FMPS (Modell 3091), TSI UFP monitor (Modell 3031), TSI na-

noScan, Grimm miniWRAS, Kanomax PAMS and ELPI. Jedoch erfüllen diese Geräte nicht dieselben Voraussetzungen in der Auflösung im Vergleich zu herkömmlichen SMPS Instrumenten.

Es werden auch eine Reihe an alternativen bipolaren Aufladern in der Literatur vorgestellt. Stommel (2004), Stommel (2005) und Alguacil (2006) analysierten Korona Auflader. Kwon et al. (2006) präsentierten einen Aerosol Auflader basierend auf der dielektrischen Barriereentladung (DBD). Jedoch weisen diese bipolaren Aufladertypen Ozonproduktion während des Betriebes auf.

Desweiteren findet man eine Anzahl von Veröffentlichungen über Weichröntgenstrahler (SXR): Shimada et al. (2002), Han et al. (2003), Lee et al. (2005), Yun et al. (2009), Modesto-Lopez et al. (2011), Gälli et al. (31.08.2010) und Kallinger et al. (2012). Yun et al. (2009) zeigte, dass diese Aufladertypen bei Konstruktionsfehlern Partikeln produzieren können. Jedoch die kommerziellen Geräte AAN-TSI (Advanced aerosol neutralizer, 9.5 keV, Mod. 3087, TSI inc., USA) und SXR-HCT (soft X-ray bipolar charger, 9.5 keV, Mod. 4530, HCT, Korea) zeigten experimentell keine Partikelproduktion. Somit stellen diese Geräte grundsätzlich eine passende Alternative im Vergleich zur radioaktiven Quelle dar.

Einige Veröffentlichungen weisen jedoch darauf hin, dass die Ladungsverteilung auch von der Auflademethode abhängig ist und somit der SXR-Auflader eine veränderte Ladungsverteilung aufweist (Lee et al., 2005; Han et al., 2003; Yun et al., 2009; Kallinger et al., 2012).

Die physikalische Begründung für die verschiedenen Ladungsverteilungen in Abhängigkeit der Aufladertypen ist immer noch umstritten. Lee et al. (2005) zeigte, dass eine Variation in der radioaktiven Intensität von  $\alpha$ -Strahlung einen signifikanten Unterschied liefert. Nach Lee ist die Ionisationsenergie der relevante Faktor. Flagan (2005) begründete die Unterschiede mit der Ionisierungsrate (dem nt-Produkt).

## 2.3 Mobilitätsanalyse

Partikelgrößenverteilungen von Aerosolen werden üblicherweise mit optischen Verfahren gemessen, indem das Streulicht der Partikel gemessen wird. Für Partikelgrößen unterhalb 200 nm ist es allerdings schwierig, das Streulicht zu detektieren, da die Intensität des Streulichtes mit der Partikelgröße stark abnimmt. Für diesen Größenbereich hat sich die Mobilitätsanalyse am Markt etabliert. Dieses Verfahren ist aufwendiger und mit höheren Kosten verbunden. Abbildung 2.2 zeigt, dass es ein sequentielles Messprinzip ist. Das

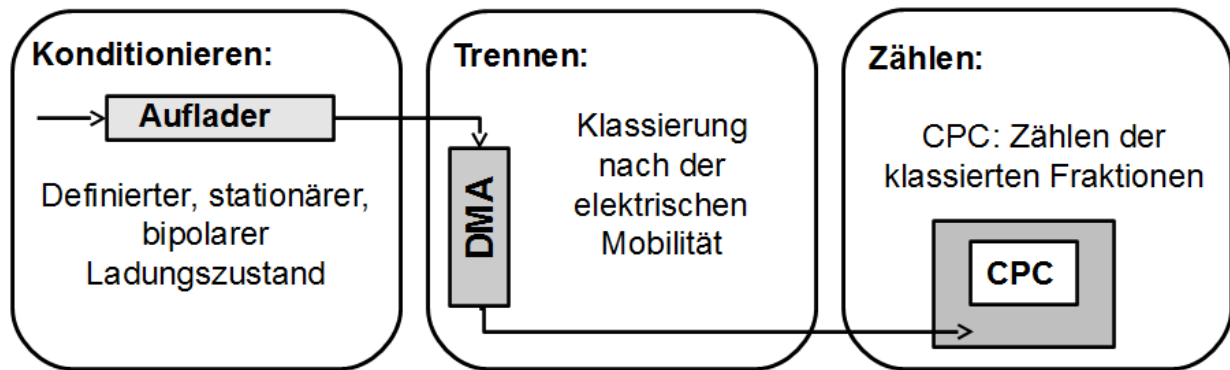


Abbildung 2.2: Mobilitätsanalyse

Aerosol wird von einer nachgeschalteten Pumpe mit einem definierten Volumenstrom angesaugt. Im Auflader wird es dann in ein stationäres Ladungsgleichgewicht versetzt, indem es einer bipolaren Ionenatmosphäre ausgesetzt wird. Im nächsten Schritt werden die Partikel nach ihrer elektrostatischen Mobilität selektiert, indem sie in einem elektrischen Feld quer zur Strömungsrichtung abgelenkt werden. In Abhängigkeit von der angelegten Spannung werden die jeweiligen Partikel in einem definierten Ausgang an der Innenelektrode abgesaugt. Die Spannung wird so variiert, dass der gewünschte Partikelgrößenbereich abgedeckt wird. Alle weiteren Partikel werden in einer Kreislaufströmung gefiltert. Im nächsten Schritt wird der Partikelanteil, mit nun bekannter Mobilität, optisch gezählt. Da die Partikel, wie schon erwähnt, für eine optische Messung zu klein sind, werden die Partikel als Kondensationskeim in eine (in der Regel) mit Butanol gesättigte Luftumgebung geströmt und anschließend gekühlt. Die daraus entstandenen Tröpfchen werden dann optisch gezählt. Im letzten Schritt müssen die gewonnenen Daten zu einer Partikelgrößenverteilung umgerechnet werden. Für diese Dateninversion wird vorausgesetzt, dass der zu Anfang konditionierte Ladungszustand bekannt ist.

Die Partikelgrößenverteilung wird in einer Inversionsroutine aus den Messergebnis berechnet. Für diese Berechnung wird die größenabhängige Ladungsverteilung verwendet. Vergleiche zwischen der direkten Messung der Gesamtpartikelanzahlkonzentration (Konzentrationsmessung ohne eine vorherige Klassifizierung) und dem Integral der gemessenen und berechneten Partikelgrößenverteilung zeigten in den meisten Fällen eine Übereinstimmung. Abweichungen von bis zu 10% unter Laborbedingungen für Umgebungsluft (Wiedensohler et al., 2012) können vorkommen. Trotz alledem ist diese Methode anerkannt. Alternative Methoden sind bisher weder praktikabel noch angemessen. Derzeit wird die bipolare Ladungsverteilung von Wiedensohler (1988a) in allen kommerziell erhältlichen Instrumenten verwendet. Die Methode wird in ISO 15900 beschrieben. Die Dateninversion wird in Kapitel 5.1 beschrieben.

## 2.4 Populationsbilanz

Populationsbilanzen werden zur Beschreibung dynamischer disperser Systeme verwendet. Im Englischen werden sie auch als *General Dynamic Equation* bezeichnet. Sie ermöglichen die Bilanzierung der Partikelanzahl hinsichtlich verschiedener Partikeleigenschaften (z.B. Größe, Volumen, Oberfläche oder Ladung). Bei den hier angestellten Untersuchungen wird davon ausgegangen, dass die disperse Phase die gleiche Geschwindigkeit hat wie die kontinuierliche Phase. Somit kann sie als pseudo-einphasiges Modell bezeichnet werden. Die Grundüberlegungen der Gleichungen ähneln der Bilanzgleichung für Transportprozesse. Allerdings werden nicht nur die Flüsse über die räumlichen Grenzen betrachtet, sondern auch die Flüsse über die Intervallgrenzen der inneren Koordinaten basierend auf den kontinuierlichen Veränderungen der Partikeleigenschaften, aufgrund von z.B. Partikelwachstum und Keimbildung. Zusätzlich sind Quellen (B für *birth*) und Senken (De für *death*) möglich, die z.B. aus Bruch- oder Agglomerationsprozessen oder aus Auf- und Entladungsprozessen resultieren. Paschedag (2004); Kodas (1999); Artelt (2005); Friedlander (2000)

Die allgemeine Form der Populationsbilanz ist nach Paschedag (2004) damit:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \underbrace{-\nabla(vn)}_{\text{Konvektion}} - \underbrace{\sum_i \frac{\partial}{\partial \delta_i} \left( \frac{\partial \delta_i}{\partial t} n \right)}_{\text{kontinuierlich veränderliche Eigenschaften}} \underbrace{+ B + De}_{\text{diskontinuierlich veränderliche Eigenschaften}} \quad (2.18)$$

Diese partielle Differentialgleichung (PDG) lässt sich ohne starke Vereinfachungen nicht analytisch lösen. Daher werden algebraische Näherungsgleichungen hergeleitet, die für diskrete Punkte Näherungslösungen der PDG liefern. Dieser Vorgang wird als Diskretisierung bezeichnet. Paschedag (2004)



### 3 Zielsetzung und Konzept

Wie schon in Kapitel 1 beschrieben ist der erste Meilenstein im interdisziplinären PMP-Projekt die Synthese definierter Partikeln. D.h., dass Material, Größe, Beschaffenheit der Größenverteilung, Form, Konzentration und Produktionsrate die vorliegenden Anforderungen erfüllen müssen. Eine große Herausforderung dabei ist auch, dass die Syntheseanlage für alle diese Anforderungen in gewissem Maße flexibel zu ändern ist, um den Einsatzbereich der Anlage möglichst breit zu gestalten und auf spätere Änderungen möglichst wirtschaftlich zu reagieren. Außerdem muss bei der Planung der nächste Meilenstein im Projekt beachtet werden: Die Manipulation der Agglomeratstruktur durch elektrostatische Aufladung. Dies muss im Anschluss in die Anlage implementiert werden, bevor die Aerosolpartikeln zur weiteren Verwendung abgeschieden werden. Es lassen sich die folgenden Teilziele formulieren:

- Anforderungen an die Aerosolpartikeln definieren
- Sinnvolle Betriebsparameter bestimmen, um die gewünschte disperse Struktur herstellen zu können
- Auslegung einer Syntheseanlage mittels Heißwandreaktor mit den folgenden Komponenten
  - Trägergas (Zuströmung und Regelung)
  - Dosiersystem für den flüssigen Präkursor (LPDS)
  - Hochtemperaturofen
  - Komponente um den Quenchprozess zu realisieren
  - Abkühlstrecke
  - Probenahme und Messtechnik
  - Anschlüsse für Aufladung und Agglomerationsstrecke
  - Abscheidung zur weiteren Verwendung
  - Temperaturüberwachung
  - Drucküberwachung und -regelung

- Beschaffung und Konstruktion der einzelnen Komponenten
- Realisierung der Gesamtanlage
- Charakterisierung der Gesamtanlage

Kirchhof (2008) beschreibt eine Syntheseanlage mit ähnlichen Anforderungen bezüglich der Größe und Größenverteilung der Partikeln. Dieses Know-how soll im Bezug auf die Anlage genutzt werden. Ziel hier ist es jedoch eine höhere Pulvermenge (im Bereich von Gramm pro Stunde) zu produzieren, um in einer Charge eine ausreichende Pulvermenge für weitere Untersuchungen und die weitere Verarbeitung zur Verfügung zu haben. Daher besteht eine besondere Herausforderung darin, ein Scale-up zu bereits bekannter Syntheseanlagen (z.B. Kirchhof (2008)) zu realisieren.

Diese Ziele stellen nur den Anfang des interdisziplinären PMP-Projektes dar. Die folgenden Meilensteine werden in weiteren Arbeiten bearbeitet.

In dem zweiten Themenabschnitt dieser Arbeit wird die bipolare Ladungsverteilung, die für die Mobilitätsanalyse von nanoskaligen Aerosolpartikeln erzeugt wird, untersucht. Dieser Abschnitt der Mobilitätsanalyse ist für gewisse Messabweichungen verantwortlich und stellt somit eine 'Schwachstelle' dar. Ziel ist es, ein vertieftes Verständnis für die Hintergründe dieser Abweichungen zu entwickeln, um den Umgang so weit wie möglich zu optimieren.

Zunächst wird eine Sensitivitätsanalyse am Berechnungsmodell des bipolaren Ladungsgleichgewichtes durchgeführt. Damit lässt sich zeigen, welche Eingangsgrößen welche quantitativen Abweichungen verursachen können. Dadurch lässt sich bestimmen, unter welchen Bedingungen Schwankungen auftreten können.

Die zweite Untersuchung betrachtet die Entwicklung der Ladungsverteilung stromabwärts der Ladungsquelle. Die Verbindung zwischen Ladungsquelle und DMA mit einem kurzem Schlauch lässt sich nicht vermeiden. Fraglich ist, ob die Ladungsverteilung der Partikeln sich in diesem Bereich signifikant verändert. Hoppel (1990) berechnete die Änderung der Ionenkonzentration entlang eines 2 cm Kanals mit einer anfänglich gleichen Ionenkonzentration für positive und negative Ionen. Er betonte den Nicht-Gleichgewichtszustand der resultierenden Ladungsverteilung stromabwärts einer Ladungsquelle. Diese Methode wurde hier um die resultierende Partikelladungsverteilung erweitert. Die geometrischen Randbedingungen wurden nach einer typischen Geometrie in der Mobilitätsanalyse gewählt. Somit wurde der Einfluss des sogenannten 'Downstream-Effekts' für die Mobilitätsanalyse bestimmt.



In der letzten Untersuchung zur bipolaren Aufladung in der Mobilitätsanalyse geht es um den Aufladertyp. Wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, ist der Weichröntgenstrahler (SXR Auflader) eine mögliche Alternative zur radioaktiven Quelle. Messungen zeigen jedoch einen signifikanten und systematischen Unterschied in der erzeugten Ladungsverteilung zwischen den beiden Aufladertypen (siehe Kapitel 5.3). Bisher werden die SXR Auflader jedoch ohne Ladungskorrektur in SMPS Geräten betrieben. Es ist noch keine praktikable Lösung verfügbar, die diesen systematischen Unterschied korrigiert. Daher wird bisher in kommerziellen Instrumenten eine Dateninversion verwendet, die auf einem Set von Input Parametern (gewählt von Wiedensohler (1988a)) basiert, unabhängig vom Aufladertyp. Somit sind Ergebnisse von Mobilitätsmessgeräten, die verschiedene Arten von Aufladertypen verwenden, weniger vergleichbar. Daher ist das Ziel dieser Untersuchung, angepasste Werte für die Ioneneigenschaften zu bestimmen, die eine genauere Ladungsverteilung liefern, um quantitativ vergleichbare Ergebnisse ohne systematische Unterschiede zwischen SXR und radioaktiver Quelle zu erhalten. Zusätzlich wird ein neuer polynomialer Fit für diese neue Ladungsverteilung berechnet, um eine praktikable Umsetzung in kommerziellen Geräten zu gewährleisten.



## 4 Synthese von definierten Nanopartikeln

Um die Versuchsanlage zu realisieren, wurden zunächst mithilfe der Projektziele und möglicher Anwendungen die Anforderungen an das Produkt definiert, um daraus die Anforderungen an die Syntheseanlage abzuleiten. Dann wurden die Anlagenkomponenten definiert und dimensioniert.

### 4.1 Mögliche Anwendungen

Um die Anforderungen an die Versuchsanlage zu definieren, sind einige Details der möglichen Anwendungen relevant. Wie schon in Kapitel 1 beschrieben, ist es das Ziel, definierte Nanopartikel (bezüglich der Form, Größe und Verteilung) in ausreichender Menge für eine Verwendung in neuen Materialien herzustellen. Eine mögliche Verwendung ist die Herstellung von neuartigen polymeren Verbundwerkstoffen mit Hilfe von kettenförmigen Nanopartikel-Aggregaten mit alternierenden Materialien. Die Agglomeratstruktur könnte mit Hilfe von elektrostatischer Aufladung manipuliert werden. In Grafik 4.1 ist diese Idee idealisiert dargestellt.

Gutsch (1995) führte eine Untersuchung zur Agglomeratstruktur von Aerosolen unter dem Einfluss elektrischer Kräfte durch. Hierzu wurden Natriumchlorid-Partikeln bipolar aufgeladen. Die Ergebnisse zeigen, dass um so höher die Aufladung pro Partikel ist, um so kleiner ist die Fraktale Dimension. Das bedeutet, dass die Struktur weniger kompakt ist und die Form 'kettenförmiger' wird. Grafik 4.2 zeigt Agglomerate von solchen hoch geladenen Aerosolen.

Eine mögliche Vorgehensweise ist es, die Partikeln getrennt von einander unipolar aufzuladen, um die alternierenden Materialkomponenten im Agglomerat zu realisieren. An dieser Stelle ist jedoch festzuhalten, dass die Partikeln nicht beliebig klein sein können, um dieses Ziel zu erreichen. Da die Agglomeration mittels Partikelaufladung beeinflusst werden soll, muss eine gewisse Menge an Ladungsträgern auf den Partikeln vorhanden sein. Die Aufladung ist jedoch mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser immer

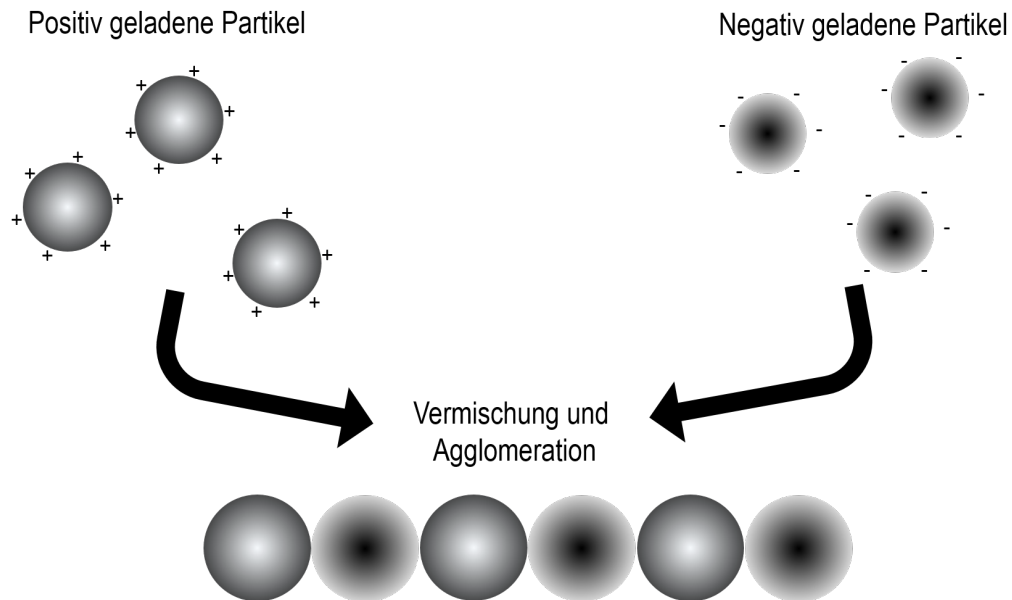
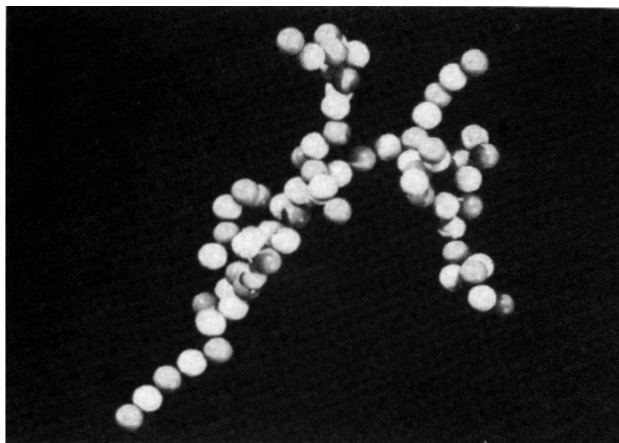
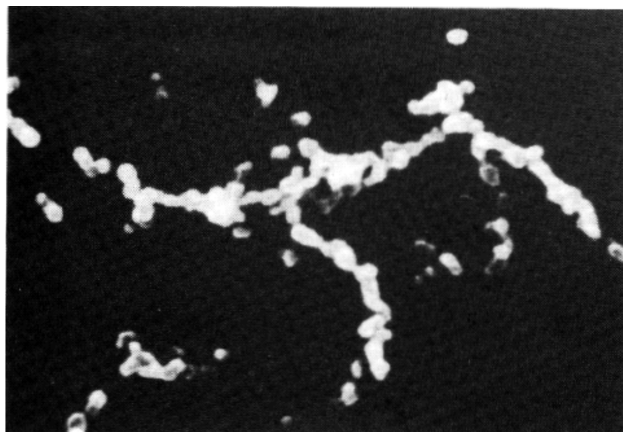


Abbildung 4.1: Idealisierte Bildung eines kettenförmigen Agglomerates



(a) Simulation



(b) Experiment, TEM Bild

Abbildung 4.2: Kettenförmige Agglomerate mit einer Primärpartikelgröße von 50nm  
Gutsch (1995)

stärker limitiert. Für die Aufladung mithilfe eines elektrischen Feldes gilt:

$$n_L \propto x_p^2 \quad (4.1)$$

mit  $n_L$  als Anzahl der möglichen Ladungsträger pro Partikel, Hinds (1999)). Somit müssen die Partikeln eine gewisse Größe aufweisen, um die benötigte Anzahl an Ladungsträgern pro Partikel zu erreichen.

## 4.2 Anforderungen an das Produkt

Da der Fokus dieser Untersuchung auf dem Scale-up der Anlage liegt, werden Materialien gewählt, bei denen schon Erfahrungen bei der Synthese im Heißwandreaktor in der Literatur zu finden sind. Es soll möglich sein, mit der Anlage verschiedene Oxide und Metalle herzustellen: z.B.  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $SnO$ , Eisenoxide,  $Ag$ ,  $Cu$ ,  $Ni$ .

Die Partikeln sollen eine möglichst sphärische Form aufweisen und möglichst eng verteilt sein. Homogen definierte Eigenschaften sind eine wichtige Voraussetzung für die folgenden Untersuchungen. Die Partikelgröße soll von 20 bis 200 nm einstellbar sein, und der Massenstrom soll in der Größenordnung von Gramm pro Stunde liegen.

## 4.3 Die Synthesanlage

Die Planung und Entwicklung der Gesamtanlage basiert auf einer bestehenden Anlage, die von Kirchhof (2008) zur Untersuchung der Sinterkinetik von Nanopartikeln entwickelt wurde. Wesentliche Unterschiede sind das Scale-up hin zur höheren Massenproduktion und der Verwendungszweck der Primärpartikeln nach der Synthese. Die Erfahrungswerte zur Anlage und des verwendeten Stoffsystems ( $SiO_2$ ), wie z.B. Verweilzeit im Reaktor, stellen die Basis für die Dimensionierung der Anlage (siehe Kapitel 4.3.1) dar. Ein R+I Fließbild der hier entwickelten Anlage ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Ein Foto der realisierten Anlage wird in Abbildung 4.4 gezeigt.

Die Anlage ist ein geschlossenes System, das kontinuierlich mit einem Luftstrom betrieben wird. Es wird eingangs mit Druckluft (aus dem Netzbetrieb) gespeist und ausgangs wird die Prozessluft abgesaugt. Um die Anlage bei verschiedenen Druckbedingungen (Normal- bis Unterdruck) zu betreiben und diese für den jeweiligen Versuch auch konstant zu halten, wird zusätzlich ein Drosselventilregler vor der Pumpe eingesetzt. Ein-

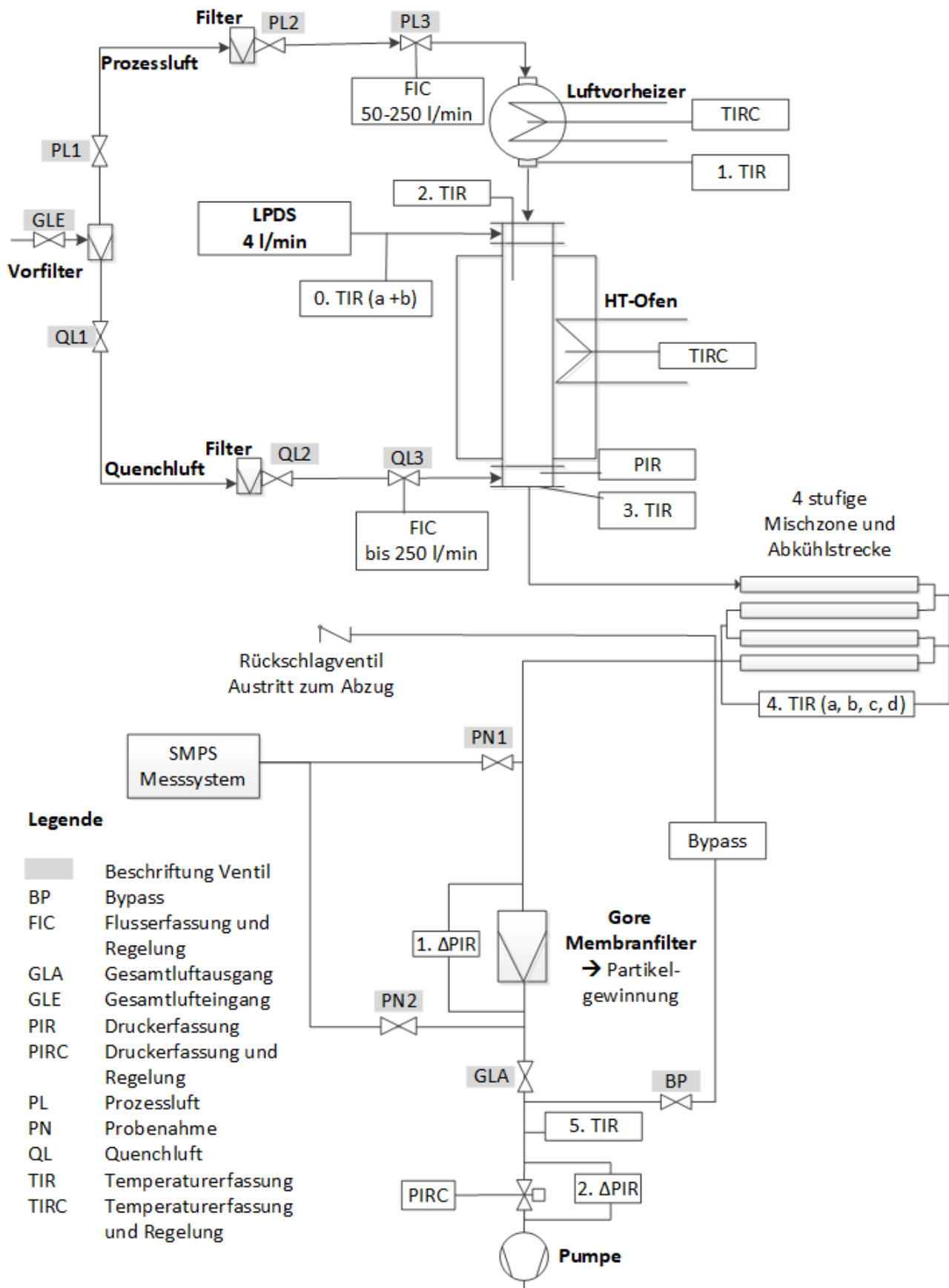


Abbildung 4.3: R + I-Fließbild der Gesamtanlage



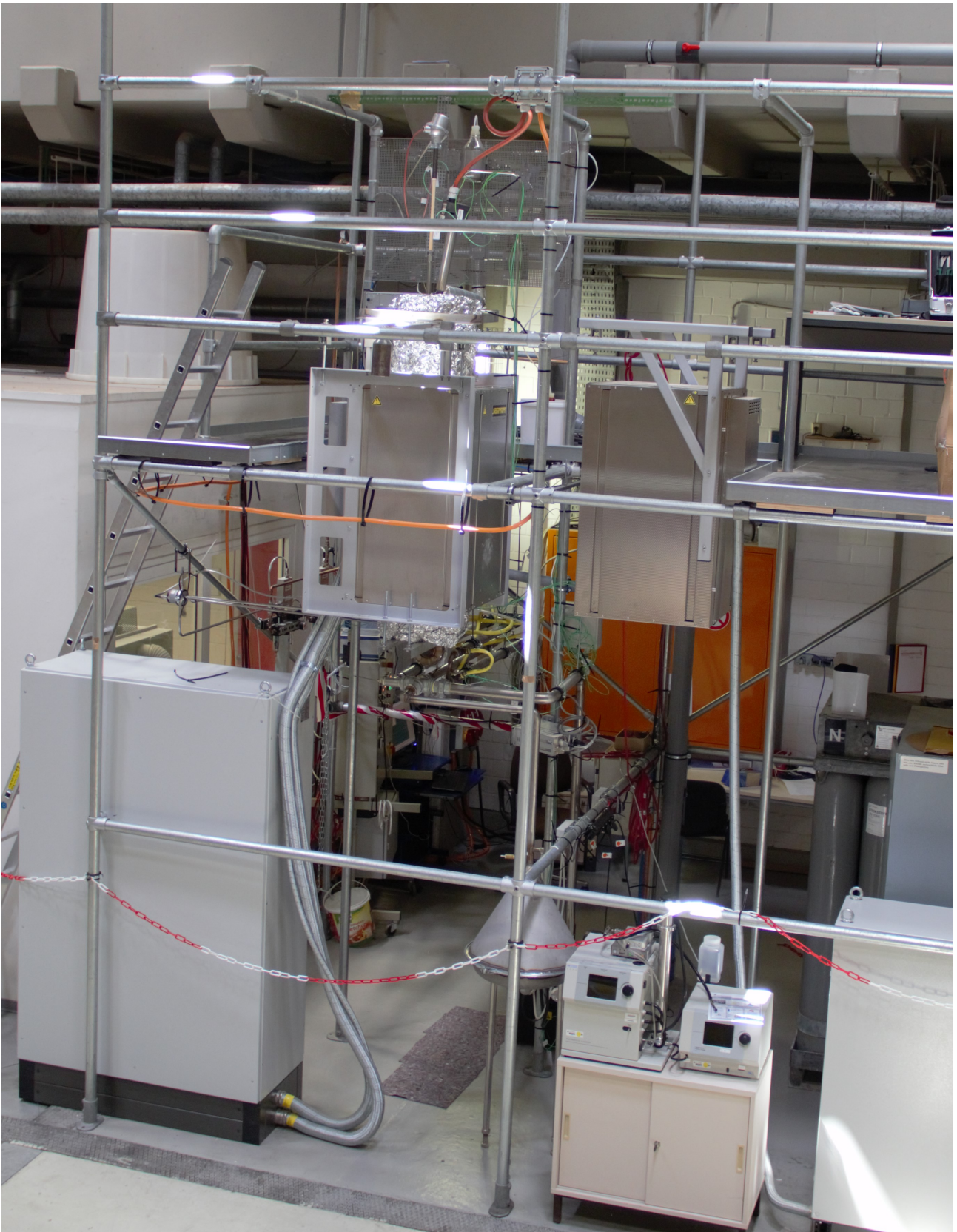


Abbildung 4.4: Foto der realisierten Gesamtanlage

gangs wird die Druckluft mit einem Filtersystem (Feinfilter, Aktivkohlefilter, Wasser- und Ölabscheider) der Firma Beko gefiltert. Per Mass Flow Controller (MFC) der Firma MKS werden die Prozessluft und die Quenchluft (Abkühlvorgang nach der Synthese) reguliert. Der Druck innerhalb der Anlage ist im Bereich von ca. 0,7-1 bar absolut einstellbar. Die Anlage ist durch ein Rückschlagventil mit einem Öffnungsdruck von 0,03 bar gegen Überdruck gesichert. Im Falle von Überdruck strömt die Prozessluft, die möglicherweise heiße Luft, Pecursordampf und/ oder Nanopartikeln enthält, über einen Abzug ins Freie. Die Druckregelung ist im Kapitel 4.4.4 detaillierter beschrieben. Hauptbestandteil der Anlage ist ein dreizoniger Hochtemperaturofen mit einem vertikal gelagerten Keramikrohr. Dieser Ofen ist zwischen den beiden Etagen am Anlagengerüst positioniert. Das Keramikrohr dehnt sich im Betrieb aus und ist daher flexibel gelagert. Grundlage für die Partikelsynthese ist die Zugabe des verdampften Präkursors. Dies wird mit dem sogenannten *Liquid Precursor Delivery System* (LPDS) reguliert, das den flüssigen Präkursor erst mittels Liquid Flow dosiert und dann verdampft. Dieser Dampf wird am oberen Flansch des Ofenrohres zur Prozessluft zugegeben. Stromabwärts des Ofens werden für den nächsten Projektschritt zwei Koronaauflader geplant. Das Aerosol soll geteilt werden und dann im ersten Auflader positiv und im zweiten Auflader negativ aufgeladen werden. Die aufgeladenen Aerosolströme sollen dann wieder gemischt werden und es kommt zur Agglomeration. Dieser Prozess soll in der weiterführenden Verrohrung stattfinden.

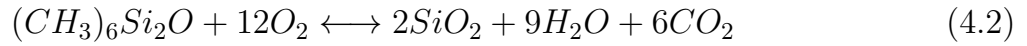
Abschließend wird das Aerosol in einem eigens konstruierten Filter zur weiteren Verwendung und Untersuchung abgeschieden. Die Aufladereinheit sowie der Filter können mit einem Bypass überbrückt werden. Der Bypass wird zum Anlauf der Anlage sowie für unvorhersehbare Ausfälle benötigt. Es wird deutlich, dass die Prozessluft, die Quenchluft, die Präkursorart und -menge, die Temperaturen und der Druck in der Anlage in weiten Bereichen einstellbar sind. Daher wird die Anlage in den ersten Versuchen charakterisiert. Das heißt, die Parameter werden variiert und die Möglichkeiten der entstehenden Partikelgrößen und -formen werden untersucht. Dann werden die optimalen Parameter, um die gewünschten Partikeln zu erhalten, definiert.

### 4.3.1 Die Partikelsynthese

Die Partikelbildung findet in der beheizten Zone des Reaktors statt. Der verdampfte Präkursor oxidiert zu den Produktmolekülen. Die Produktmoleküle sind übersättigt und Keimbildung findet statt (siehe 2.1). Die Übersättigung stellt dann das treibende Potential für die Prozesse homogene und heterogene Keimbildung, Agglomeration, Versinterung, meist jedoch auch noch Wachstum durch Dampfkondensation oder heterogene Reaktionen dar.



Die ersten Untersuchungen werden mit  $SiO_2$  Partikeln durchgeführt, da hierfür entsprechende Erfahrungen und detaillierte kinetische Daten aus der Arbeit von Kirchhof (2008) vorhanden sind. Als Präkursor wurde Hexamethyldisiloxan (HMDS) verwendet, der mit Sauerstoff aus der Prozessluft reagiert. Die Umsetzung von HMDS zu  $SiO_2$  erfolgt dabei prinzipiell gemäß folgender Nettoreaktionsgleichung:



Daraus ergibt sich bei vollständigem Umsatz (der bei den gewählten Bedingungen sicher gewährleistet ist), dass die 1,35-fache Menge an Präkursor gegenüber dem gewünschten Produktmassenstrom benötigt wird. Dies kann mithilfe der Molmassen, der Komponenten in der Gleichung 4.2 berechnet werden. Eine Molmasse von insgesamt  $162g/mol$  des Präkursors ( $(CH_3)_6Si_2O$ ) ergibt nach der Reaktion  $120g/mol$  Siliziumoxid ( $2SiO_2$ ).

Wird bei der Partikelentstehung die heterogene Keimbildung, also die Keimbildung an Fremdoberflächen, und das Wachstum vernachlässigt, kann die entstehende Partikelgrößenverteilung über Berechnungsmodelle gut beschrieben werden. S.K. Friedlander and C.S. Wang (1966) zeigten, dass die Größenverteilung logarithmisch normal verteilt ist, wenn es sich um eine *Self-preserving size distribution* handelt. Die geometrische Standardabweichung ist im freien molekularen Bereich konstant bei  $\sigma_g = 1,36$ , im Kontinuumsbereich bei  $\sigma_g = 1,32$  und im Übergangsbereich, das heißt  $0,01 < Kn < 100$ , ist sie abhängig von der Knudsen-Zahl. Hierbei liegt die Standardabweichung im Bereich  $1,3 < \sigma_g < 1,36$ . Wird das Wachstum der Partikeln mit berücksichtigt, wird die Standardabweichung größer. Der Agglomerationskoeffizient ist von der Standardabweichung abhängig. Zur Berechnung wurde in erster Näherung ein Wert von  $\sigma_g = 1,4$  angenommen.

Um die erforderlichen sphärischen unversinterten Primärpartikel zu erhalten, müssen die Prozessparameter so gewählt werden, dass die charakteristische Sinterzeit ( $\tau_f$ ) am Ende des Syntheseprozesses sehr viel kürzer ist als die charakteristische Agglomerationszeit ( $\tau_c$ ). Die Sinterzeit ist die Zeit, die zwei Primärpartikeln im Kontakt brauchen bis sie vollständig zu einem sphärischen Partikel versintert sind. Die Reduzierung der Oberfläche nach der Zeit hat jedoch einen asymptotischen Verlauf. In guter Näherung lassen sich charakteristische Sinterzeiten mit einem linearen Modell ermitteln. Hierfür kann die lineare Oberflächenabnahme mit  $1/e \approx 0,37$  extrapoliert werden Kirchhof (2008). Die charakteristische Agglomerationszeit ist die Zeit, in der sich die Partikelkonzentration um die Hälfte verringert. Als Erfahrungswert aus Kirchhof (2008) wurde

bei einer Kennzahl von  $\frac{\tau_c}{\tau_f} \approx 40$  sphärische Partikeln erreicht.

$$\tau_f \ll \tau_c \rightarrow \tau_f = \frac{\tau_c}{40} \quad (4.3)$$

Mit einem Ansatz zur Sinterkinetik nach Kirchhof (2008) ergibt sich daraus:

$$\frac{(1 - 1/e)a_f^2}{2^{2/3}k_s} \exp \frac{E_A}{k_B T} = \frac{2}{K_0 n_{P,max} 40} \quad (4.4)$$

Somit kann die maximale Partikelkonzentration  $n_{P,max}$  bestimmt werden, die am Reaktorausgang noch vorliegen darf, um die gewünschte Partikelform zu erhalten:

$$n_{P,max} = \frac{k_s}{\frac{1-1/e}{2^{2/3}} K_0 40 x_f^2 \exp \frac{E_A}{k_B T}} \quad (4.5)$$

Nach Kirchhof (2008) hat sich für das gegebene Stoffsystem eine Verweilzeit in der beheizten Zone von ca. 850 ms als ausreichend erwiesen. Aus dem beheizten Reaktorvolumen von 5,2l ergibt sich daraus bei einer maximalen Ofentemperatur von 1973°C ein Volumenstrom von  $V = 54,5 l_N/min$ . Wird der Volumenstrom verringert, können mit einer höheren Verweilzeit z.B. größere Partikeln produziert werden. In der Abbildung 4.5 ist die so resultierende maximale Partikelkonzentration am Reaktoraustritt sowie die daraus resultierende Partikelproduktionsrate bei den gegebenen Bedingungen als Funktion des Primärpartikeldurchmessers aufgetragen. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die mögliche Partikelproduktionsrate stark von der Primärpartikelgröße abhängt. Insgesamt lassen sich je nach gewünschter Partikelgröße Produktionsraten im Bereich einiger g/h erreichen, was im gewünschten Bereich liegt.

In welchem Umfang die gewünschten Partikelgrößen mit den Anlageparametern erreicht werden können, wird in einer Berechnung geprüft. Zur Berechnung der maximalen Partikelkonzentration (siehe Diagramm 4.5) wurden ausschließlich die Parameter am Ende des Reaktors unter den beschriebenen Voraussetzungen herangezogen. Die Partikelgröße war in diesem Fall nur ein Parameter.

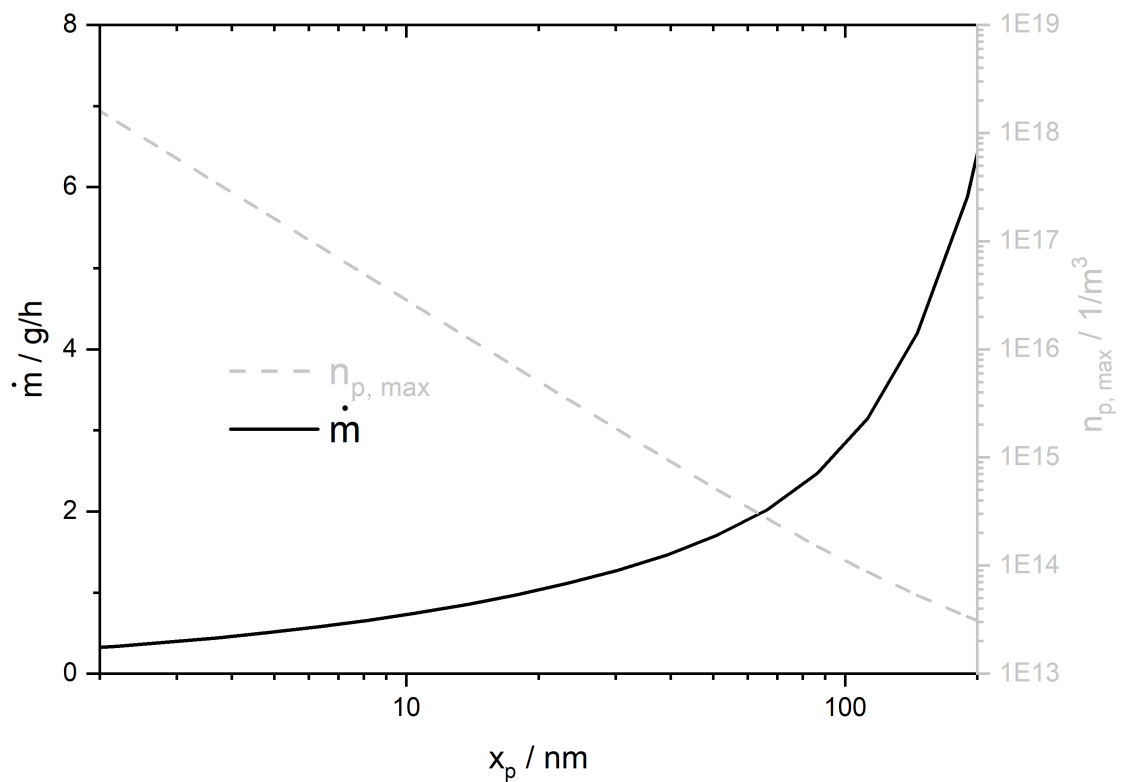


Abbildung 4.5: Maximale Partikelkonzentration und zugehörige Produktionsraten am Beispiel  $\text{SiO}_2$  in Abhängigkeit der Primärpartikelgröße bei sphärischen Partikeln (Verweilzeit 850 ms,  $T = 1700^\circ\text{C}$ )

Die tatsächliche Partikelgröße ist jedoch abhängig vom Präkursormassenstrom, dem Trägergasvolumenstrom, der materialabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit, der thermodynamischen Barriere bei der Keimbildung, der Verweilzeit im Reaktor und von der Agglomerations-, Sinter- und Wachstumskinetik im Reaktor. Um eine maximal erreichbare Partikelgröße abzuschätzen, wurden für eine Berechnung die folgenden Annahmen getroffen:

- Die Reaktions- und Sinterzeit sind im Vergleich zur Agglomerationszeit sehr klein und können somit vernachlässigt werden.
- Die kritische Keimgröße besteht aus zwei Molekülen, d.h. keine thermodynamische Barriere der Keimbildung
- Wachstum kann vernachlässigt werden.

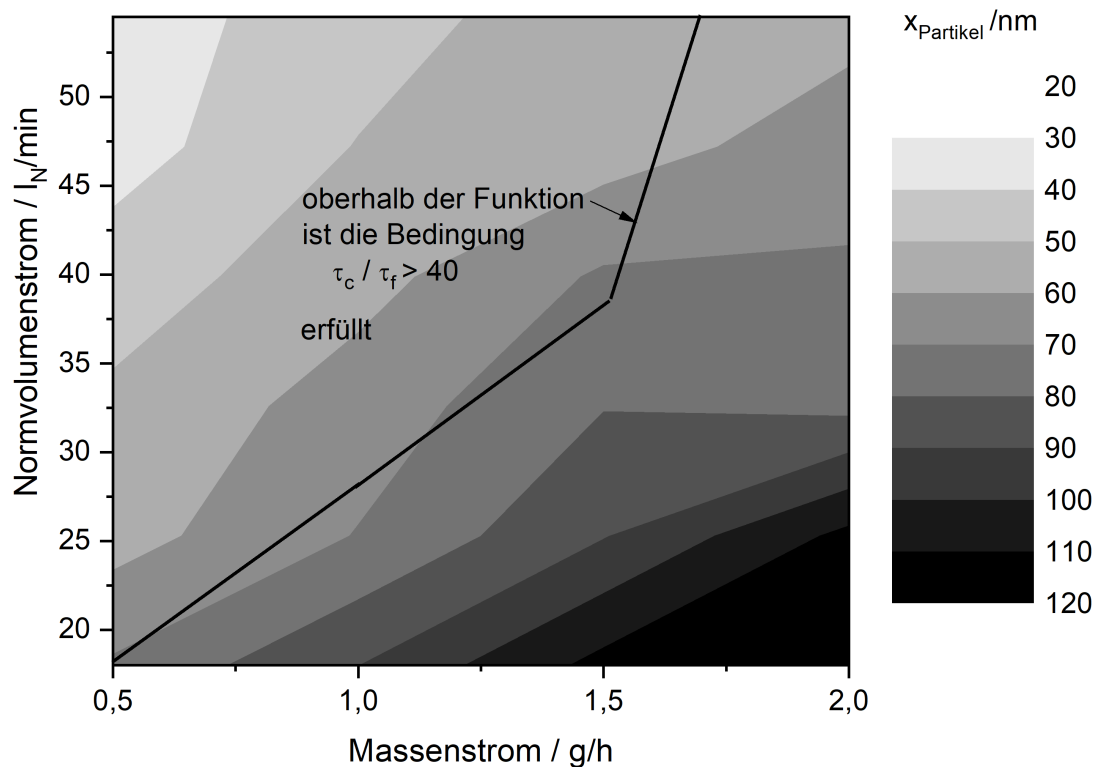


Abbildung 4.6: Erreichbare Partikelgrößen im Reaktor

Somit wurde das Partikelwachstum in Abhängigkeit von der Agglomerationskinetik, beginnend bei einem Molekül, bis zum Ende des Reaktors berechnet (siehe Abbildung 4.6).

Die Bedingung  $\frac{\tau_c}{\tau_f} \approx 40$  ist zwar im Bereich der größeren Partikeln nicht mehr gegeben, sie stellt aber auch nur eine grobe Abschätzung dar. Wo die tatsächliche Grenze liegt, werden die Experimente zeigen.

Nach Verlassen der heißen Reaktorzone müssen die Bedingungen drastisch geändert werden, um die sphärische Partikelform zu erhalten. Aus diesem Grund befindet sich am unteren Flansch eine Quenchluftzufuhr. Hierdurch wird die Partikelkonzentration sowie die Temperatur gesenkt. Die charakteristische Agglomerationszeit steigt linear mit der abnehmenden Partikelkonzentration. Die charakteristische Sinterzeit steigt jedoch sehr viel schneller mit sinkender Temperatur ab (siehe Gleichung 2.7). Die drastische Temperatursenkung, die durch die Vermischung der Prozessluft mit der 'kalten' Quenchluft entsteht, ist für die Auslegung der weiteren Anlagenteile vorteilhaft.

Andererseits ist eine möglichst hohe Partikelkonzentration wünschenswert, da nach dem Aufladeprozess die Agglomeration wiederum gewünscht ist. Daher muss hier die Quenchlufthmenge sorgfältig optimiert werden.

#### 4.3.2 Scale-Up

Wie schon erwähnt, wurde die Syntheseanlage nach dem Vorbild der in Kirchhof (2008) beschriebenen Anlage konstruiert. Jedoch sollen höhere Partikelmassenströme erreicht werden. Um dieses Scale-Up zu realisieren, ist es entscheidend, den Reaktorraum zu vergrößern, höhere Volumenströme des Trägergases zu realisieren und einen höheren Präkursormassenstrom zuzuführen. Das Volumen der beheizten Zone des Ofens, der den Reaktorraum darstellt, wurde um einen Faktor von 41 vergrößert. Der Volumenstrom des Trägergases ist flexibel einstellbar. Somit kann die Verweilzeit des Aerosols im Reaktor auf die gleiche, geringere und sogar bis zu einem Faktor von ca. 3 höhere Verweilzeit eingestellt werden.

#### 4.3.3 Partikelverlust

Die Ursachen von Partikelverlusten beim Transport sind stark von der Partikelgröße abhängig. Im verwendeten Größenbereich von 20-200 nm sind Verluste aufgrund von Trägheit und Schwerkraft unter den gegebenen Bedingungen zu vernachlässigen. Verluste durch Elektrophorese wird, durch die zum Großteil verwendeten metallischen Leitungen minimiert. Signifikante Verluste aufgrund von Thermophorese und Diffusion sind in vielen Abschnitten dieser Anlage grundsätzlich nicht zu verhindern. Verluste durch Thermophorese sind direkt abhängig vom Temperaturgradienten (Hinds (1999)). Somit sind die Abkühlvorgänge nach der Synthese hierfür entscheidend. Das Quenschen mit kalter Luft kühlt die Prozessluft zunächst stark ab, bei gleichzeitiger Vermischung. Somit ist dieser Prozess unbedenklich in Hinsicht auf die Partikelverluste und sogar förderlich, da der Temperaturgradient für die weiteren Abkühlvorgänge stark reduziert wird. Der im Anschluss angebaute Gegenstromwärmeübertrager (siehe Kapitel 4.4.3) stellt die größte Herausforderung im Hinblick auf die Vermeidung von Partikelverlusten dar. Insgesamt wird erwartet, dass die Verluste deutlich weniger als 50% betragen.

## 4.4 Komponenten

### 4.4.1 Heißwandreaktor

Das Kernstück der Anlage ist ein dreizoniger Hochtemperaturofen der Firma Nabetherm (RHTV 120-600-17) mit einer beheizten Länge von  $600\text{mm}$  und einer maximalen Temperatur von  $1700^\circ\text{C}$ . Hier wurde ein Aluminiumoxid-Keramikrohr der Firma Friatec vertikal eingebaut. Die Heißelemente befinden sich unmittelbar außerhalb der Rohres. Die Drei-Zonen-Heizung ermöglicht es, individuell Heizleistung in den Reaktor einzubringen, was eine homogene Temperaturverteilung innerhalb des Ofens begünstigt. Das leistungsstarke oberste Heizelement heizt die Prozessluft möglichst schnell auf und die beiden weiteren mit geringerer Heizleistung kompensieren den Wärmeverlust. An beiden Enden des Keramikrohres befindet sich ein Flansch, welcher das Rohr von der Umgebung abschließt. Abgedichtet wurde die Verbindung zwischen Flansch und Rohr mit einer Stopfbuchsenkonstruktion, die auf dem geschliffenen Abschnitt des Rohres angebracht wurde. Das Dichtmaterial ist eine Calcium-Magnesium-Silikat-Biopackung der Firma Ruhrland. Im oberen Flanschabschnitt sind Zugänge für die Edukte (Präkursor und Prozessluft) sowie für die Befestigung eines Thermoelements vorgesehen. Im unteren Flansch ist ein Thermoelement, ein Druckaufnehmer, die Zuleitung für die Quenchluft sowie der Austritt für das Aerosol angebracht. Der Prozess- und der Quenchluftvolumenstrom lassen sich mit Hilfe von massflow-Controllern der Firma MKS von  $0 - 250\text{l/min}$  einstellen. Beide Flansche sind aus nichtrostendem, hitzebeständigem austenitischem Chrom-Nickel-Stahl (1.4841 und 1.4828) gefertigt worden. Dieser Stahl zeichnet sich durch seine besondere Festigkeit und chemische Beständigkeit bei hohen Temperaturen bis  $1100^\circ\text{C}$  aus. Durch die direkte Verbindung mit dem im Betrieb aufgeheizten Keramikrohr ist dieser besondere Stahl notwendig. Das Gewicht der Flansche ist daher nicht unerheblich. Der untere Flansch ist am Gerüst befestigt, so dass das Gewicht des Flansches und des Rohres vom Gerüst getragen wird. Die Befestigung des oberen Flansches stellt eine besondere Herausforderung dar. Aufgrund der hohen Temperaturen im Betrieb dehnt sich das Keramikrohr aus und muss gegen Druck- und Zugbelastungen geschützt werden. Daher muss die Aufhängung des oberen Flansches in der Höhe flexibel gelagert sein. Deswegen wurde der obere Flansch an zwei Seiten mit Hebeln befestigt, die mit Gewichten fast das komplette Gewicht des oberen Flansches und der verbundenen Bestandteile ausgleichen.

Die aus dem Ofen ragenden Enden des Keramikrohres wurden mit Keramikwolle isoliert, um Wärmeverluste zu minimieren und einen gleichmäßigen Temperaturverlauf zu gewährleisten. Die Empfindlichkeit des Keramikrohres auf Temperaturgradienten, sowohl die örtliche als auch die zeitliche Abhängigkeit, stellt eine weitere Herausforderung dar. Vom Hersteller wird empfohlen die Werte  $40\text{K/cm}$  und  $300\text{K/h}$  nicht zu überschreiten.

Somit sind die Aufheiz- und Abkühlraten des Ofens begrenzt. Dies hat bei einer Versuchsdurchführung eine Vor- und Nachbereitungszeit von ca. 5 Stunden zur Folge. Um den Temperaturgradienten in axialer Richtung des Rohres nicht zu überschreiten, ist es notwendig, die Prozessluft, die üblicherweise Raumtemperatur hat, vorzuheizen. Hierfür wurde ein Lufterhitzer (SureHeat JET 8kW) der Firma Sylvania direkt mit dem oberen Flansch verbunden. Dieser ermöglicht, die Prozessluft bis auf ca.  $550^{\circ}\text{C}$  aufzuheizen. Da der Luftvorheizer vereinfacht als eine Glühwendel betrachtet werden kann, ist zu beachten, dass bei ausreichend starker Erwärmung die Glühwendel glüht und abdampft, was zur Folge hat, dass unerwünschte Fremdpartikeln ins System gelangen. Es wird jedoch vermutet, dass die Konzentration der Fremdpartikeln um ein Vielfaches kleiner ist als das produzierte Aerosol. Die Anzahlkonzentration der Fremdpartikeln wurde in Kap. 4.5.3 experimentell untersucht. Der Lufterhitzer muss grundsätzlich vor Überhitzung geschützt werden. Der Hersteller empfiehlt daher einen minimalen Prozessluftvolumenstrom von  $60\text{ l/min}$ , um das Gerät vor einer Überhitzung zu schützen. Die Temperatur wird am Ausgang des Vorheizers gemessen. Zwischen dem Lufteinlass und der Heizwendel befindet sich aus Sicherheitsgründen ein weiteres Thermoelement, um die Elektronik vor Überhitzung zu sichern. Der Heizer schaltet daher beim Erreichen einer Grenztemperatur von  $T = 115^{\circ}\text{C}$  am Sicherheitsthermoelement automatisch ab. Abbildung 4.7 zeigt die maximal erreichten Temperaturen des aufgeheizten Luftstroms in Abhängigkeit der Volumenströme, wenn die Temperatur am Sicherheitsthermoelement  $110^{\circ}\text{C}$  beträgt. Die Ofentemperatur war konstant auf  $1600^{\circ}\text{C}$ .

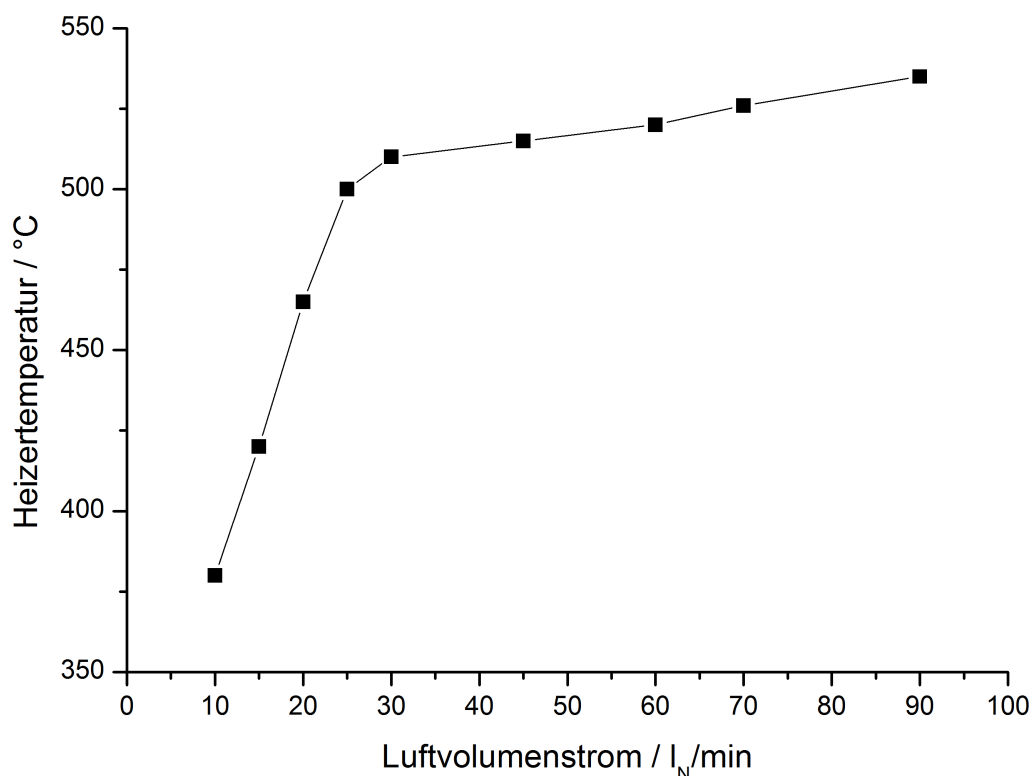


Abbildung 4.7: Maximale Temperatur des Vorheizers in Abhängigkeit des verwendeten Luftvolumenstrom

#### 4.4.2 Präkursor Verdampfung

Wie bereits beschrieben, ergibt sich aus physikalischen Gründen für den eingestellten Präkursormassestrom eine maximale Konzentration und somit auch minimale Partikelgröße, wenn man möglichst sphärische Primärpartikeln erhalten möchte. Somit ist es erforderlich, für definierte Partikelgrößen auch den Massenstrom präzise und stationär einzustellen. Hierfür wurde ein Dosierungssystem ('Liquid Precursor Delivery System', LPDS) verwendet. Abbildung 4.8 zeigt den schematischen Aufbau des LPDS. Das Kernstück des Systems ist das CEM ('Controlled Evaporator Mixer') der Firma Bronkhorst (Typ W-102A). Das komplette LPDS muss neben dem flüssigen Präkursor mit Inertgas betrieben werden, um den restlichen Raum innerhalb des LPDS zu inertisieren, einen Überdruck einzustellen und den Präkursor darin zu verdampfen. Damit der Präkursor nicht vorzeitig mit Sauerstoff oder Wasser reagiert, wird hierfür Stickstoff verwendet. Eine vorzeitige Reaktion könnte zu Reststoffablagerungen führen und die Leitungen verstopfen. Der Überdruck wird an verschiedenen Stellen gezielt eingesetzt, um den Präkursor in die gewünschten Leitungen zu fördern. Nach dem Befüllen lagert der Präkursor zunächst im Vorratsbehälter. Unter Überdruck wird er dann mit einem Flüssigkeits-Mass-Flow-Controller (LFM) in das Verdampfersystem dosiert. Gleichzeitig



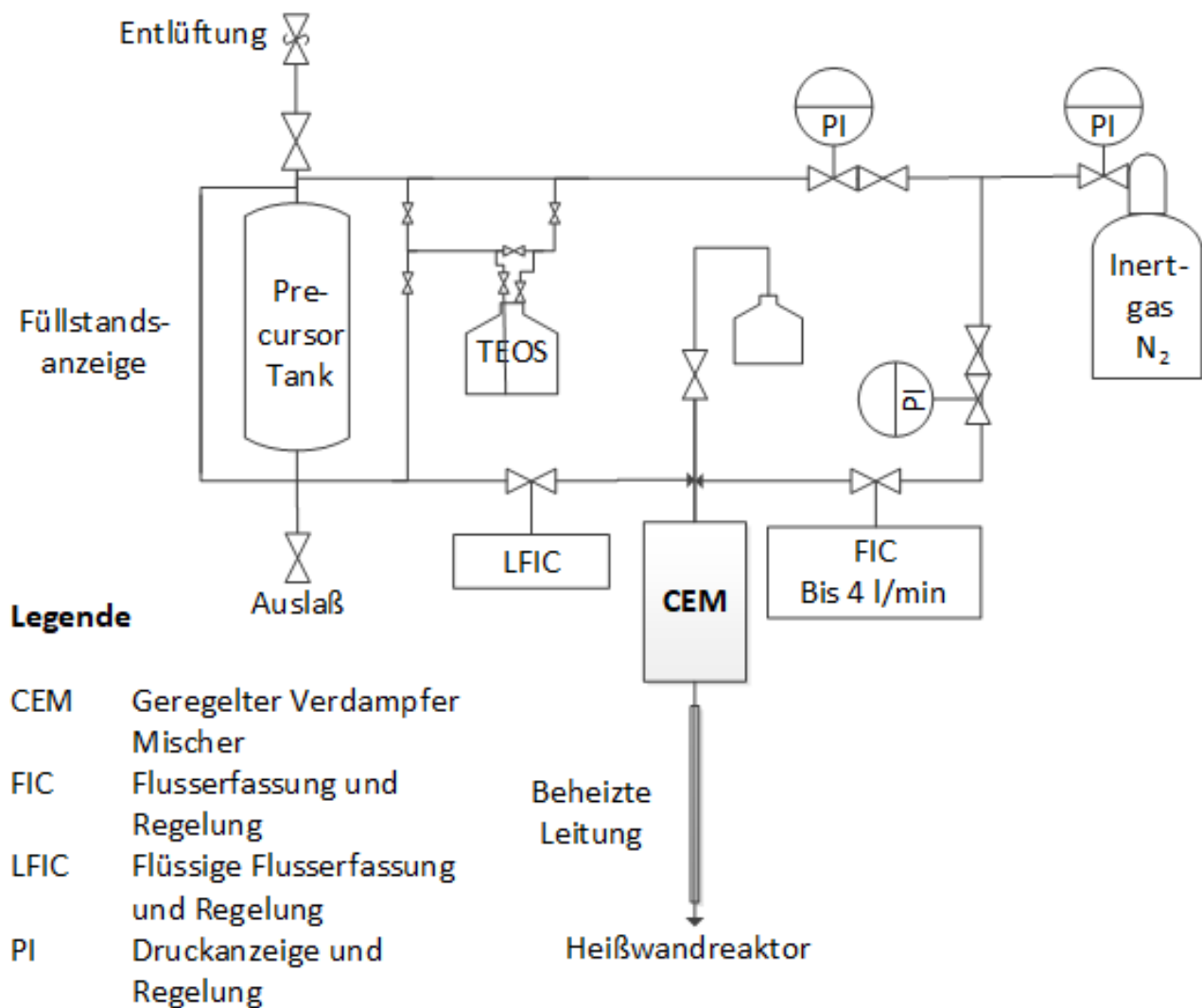


Abbildung 4.8: Liquid Präkursor Verdampfungs System (LPDS)

wird Stickstoff dazu dosiert. Der Präkursormassenstrom kann von  $1\text{g/h}$  bis  $30\text{g/h}$  und der Inertgasstrom von  $0,08\text{l/min}$  bis  $4\text{l/min}$  variiert werden. Der Präkursor wird über eine Düse zerstäubt und über einer Heizfläche verdampft. Die benötigte Temperatur hierfür ergibt sich aus der Dampfdruckkurve des Präkursors und dem gewünschten Partialdruckes des Gemisches. Je höher das Verhältnis von Gas zu Flüssigkeit, desto kleiner ist die benötigte Temperatur. Der Dampf strömt aus dem CEM durch eine beheizte Leitung, um die Rekondensation zu vermeiden, weiter über den oberen Flansch in den Reaktorraum. Es ist jedoch auch darauf zu achten, dass eine zu hohe Temperatur in der Zuleitung, die zu einer Zersetzung des Präkursors führen könnte, vermieden wird.

Eine detaillierte Anleitung zur Tankbefüllung, dem Betrieb, der Entleerung und den Spülvorgängen befindet sich im Anhang B.

### 4.4.3 Kühlsystem

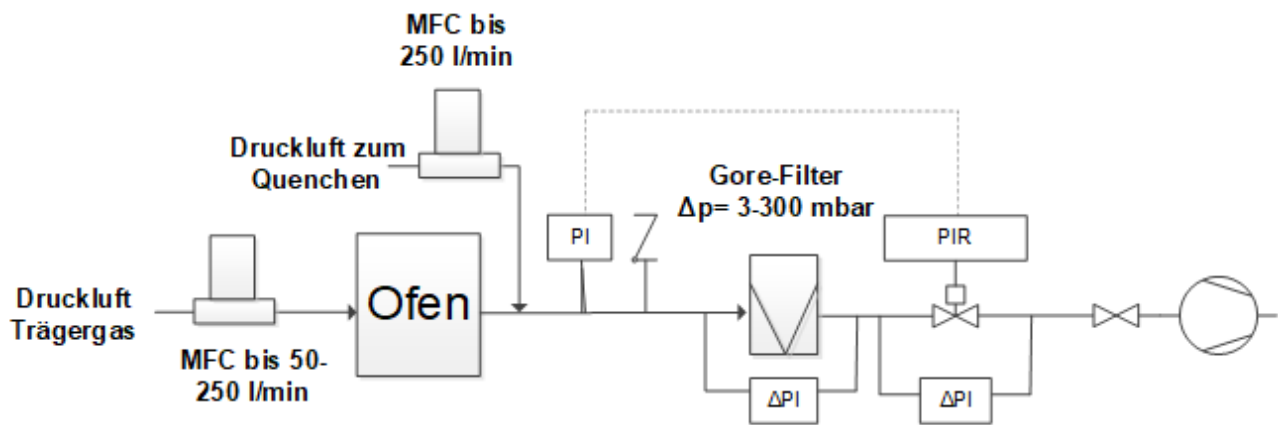
Um das Aerosol nach dem Quenchen weiter abzukühlen, wird ein Gegenstromwärmeübertrager verwendet. Es steht insgesamt eine Wärmeübertragungsfläche von  $0,21\text{m}^2$  zur Verfügung. Als Kühlmedium dient Wasser, welches mit einer konstanten Temperatur von  $14^\circ\text{C}$  über eine Kühlanlage zur Verfügung steht. Die ersten Versuche haben durch Ablagerungen an den Rohrwänden gezeigt, dass Partikelverluste über Thermophorese nicht zu vermeiden sind (Partikelverluste werden im Kapitel 4.3.3 behandelt). Zudem erhöht sich die abgeführte Wärmemenge je nach den verwendeten Volumenströmen des Kühlmediums und von der Prozessluft stark. Daher wurde der Wärmeübertrager leicht überdimensioniert und so konstruiert, dass nach kleineren Umbauten 25, 50, 75 oder 100 % der Wärmeübertragungsfläche genutzt werden können.

### 4.4.4 Produktgewinnung und Druckregelung

Um das erzeugte Produkt weiter zu verwenden, wird es auf einem Oberflächenfilter abgeschieden und offline vom Anlagenprozess händisch von der Filtermatte in Behälter gefüllt. Die Filtermatte ist eine Membrane der Firma Gore (High Durability PTFE-Membrane auf Trägermaterial Aramid Nadelfilz,  $475\text{g}/\text{m}^2$ , Filterklasse M). Um den Druckverlust gering zu halten, wird der Rohrdurchmesser von 24 mm auf 484 mm aufgeweitet. Der Konus wird zur Produktentnahme und zu Reinigungszwecken zum Öffnen gestaltet. Stromabwärts der Filtermatte, die durch ein Gitter gestützt wird, ist ein Klöpperboden angebracht, um dem Unterdruck Stand zu halten.

Der Druck im Reaktor ist auch ein Einflussfaktor auf die Synthese. Daher ist es entscheidend, dass die Druckbedingungen einstellbar und während des Prozesses konstant bleiben. Einige Schwachstellen der Anlage, vor allem die Abdichtung mittels Stopfbuchsenpackung, sind für extreme Über- oder Unterdruckbedingungen nicht ausgelegt. Daher wird die Anlage im Bereich des Normaldruckes betrieben. Um zu verhindern, dass die erzeugten Nanopartikeln in die Laborluft gelangen, wird die Anlage ausschließlich im leichten Unterdruck betrieben. Wie bereits in Kapitel 4.3 beschrieben, wird der Luftstrom eingangs mit Druckluft gespeist und ausgangs mit einer Klauen-Vakuumpumpe (Typ MM1144 BV) der Firma Busch abgesaugt. Die Grafik 4.9 zeigt übersichtlich die Strömung und Druckregelung der Gesamtanlage.

Der sich mit der Zeit durch die Abscheidung der Produktpartikel auf der Oberfläche der Filtermatte aufbauende Differenzdruck am Filter wird mit einem Differenzdruckaufnehmer der Firma Kalinsky beobachtet. Der Druck soll im Prozessraum während des laufenden Betriebes konstant gehalten werden, daher ist zwischen Filter und der



#### Legende

MFC	Mass Flow Controller
PI	Druckerfassung
PIR	Druckerfassung und -regelung

Abbildung 4.9: Strömung und Druckregelung der Gesamtanlage

Klauen-Vakuumpumpe ein Drosselventil mit Regler der Firma MKS (Typen 253B-1-40-1 / 651C-D2S1N) angebracht. Dieser regelt auf den eingestellten Druck, der am Ende des Reaktorraums mittels Absolutdruckaufnehmer (MKS Baratron Typ 626B13MCE9) gemessen wird.

## 4.5 Charakterisierung der Syntheseanlage

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind in Zusammenarbeit mit Rasche (2014)) und Rasche et al. (2020) entstanden.

Um einen funktionierenden Anlagenbetrieb zu gewährleisten wurden bereits ohne Präkursor einige Untersuchungen geplant. Es wurden Messungen zum Temperaturverlauf, zur Dichtigkeit und zur Fremdpartikelproduktion durchgeführt. Im Anschluss wurde das Partikelprodukt der Anlage charakterisiert.

### 4.5.1 Temperaturüberwachung

Wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist, wurden an verschiedenen Stellen Thermoelemente zur Überwachung des Temperaturverlaufes angebracht. Eine besondere Herausforderung

ist die Messung im Reaktor (siehe Abbildung 4.3, 2 TIR), durch die begrenzte Erreichbarkeit im Ofenrohr und die hohe Temperatur. Das Thermoelement ist mit Keramik ummantelt, wird über den oberen Flansch eingeführt und hat einen Messbereich von  $600 - 1600^{\circ}\text{C}$ . Die Eintauchtiefe ist variabel montierbar. Es ist jedoch zu beachten, dass die Thermoelemente die Wandtemperatur des Reaktorrohres anzeigen. Von Bedeutung ist jedoch meist die Temperatur des durchströmenden Aerosols. Wenn diese Temperatur davon abweicht, kann dies nicht erfasst werden. Einige Komponenten der Anlage dürfen nicht über eine gewisse Temperatur belastet werden. Diese sind in der Tabelle 4.1 dargestellt.

Komponenten	Maximaltemperatur $/^{\circ}\text{C}$
Rohrleitung LPDS	300
Vorheizerelektronik	110
Vorgesehener Auflader	200
Filtermembran	204
SMPS/CPC	50
Aerosolverdünner	200
Pumpe	40

Tabelle 4.1: Übersicht der kritischen Temperaturen der Anlagenbestandteile

Die Diagramme 4.10, 4.11 zeigen den Temperaturverlauf eines Versuches inklusive Auf- und Abkühlprozess für folgende Parameter:

- $\dot{V}_{\text{Prozessluft}} = 30\text{l/min}$
- $\dot{V}_{\text{Quenchluft}} = 20\text{l/min}$
- $T_{\text{Ofen,max}} = 1600^{\circ}\text{C}$
- $\dot{m}_{\text{HDMS}} = 1\text{g/h}$
- $\dot{V}_{\text{Inertgas}} = 4\text{l/min}$
- $p = 985\text{mbar}$

Während des Versuches wurden einige Parameter zu bestimmten Zeitpunkten (siehe Tabelle 4.2) geändert.

Das Diagramm 4.10 zeigt den Temperaturverlauf unmittelbar vor, im und nach dem Reaktor. Das Thermoelement im Reaktor spricht erst ab einer Temperatur von  $600^{\circ}\text{C}$  an. In diesem Versuch befand sich das Thermoelement ca. 2 cm stromabwärts der beheizten Zone. Zu beobachten ist hier die Aufheiz- und Abkühlphase an dem stetig steigenden

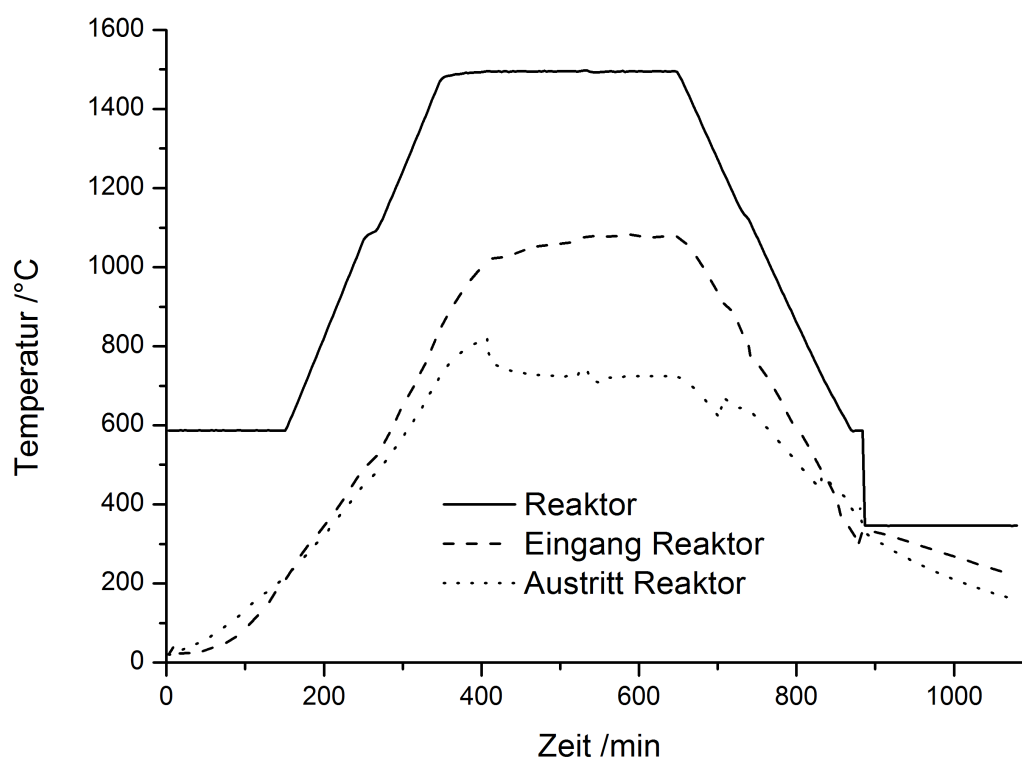
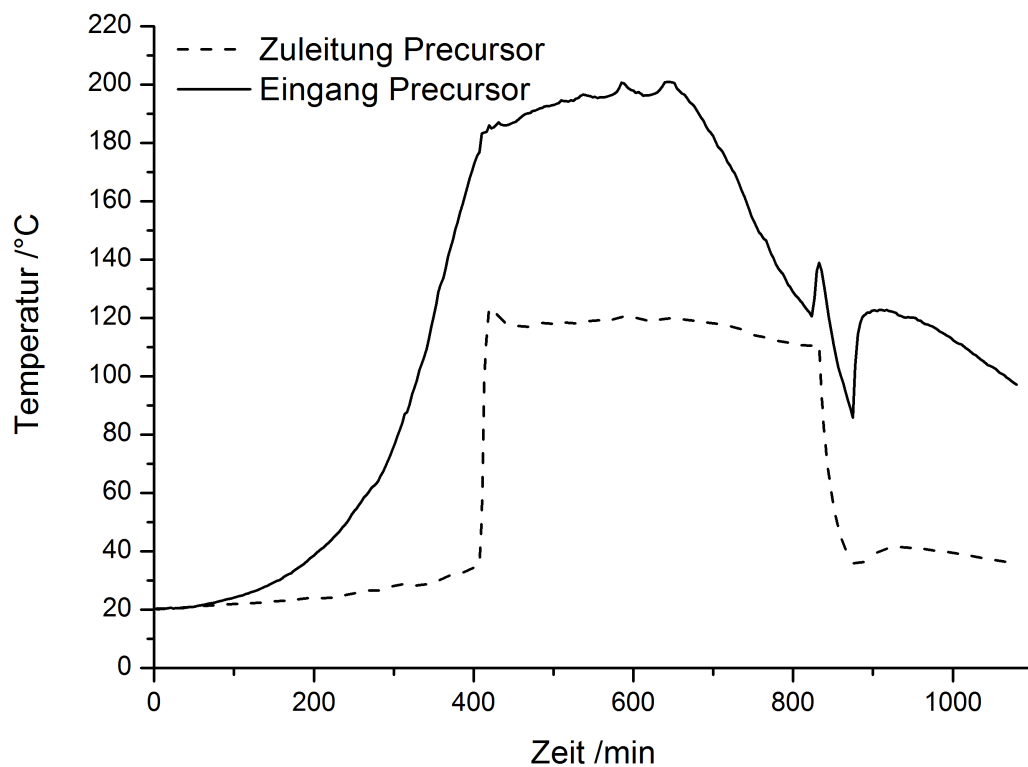


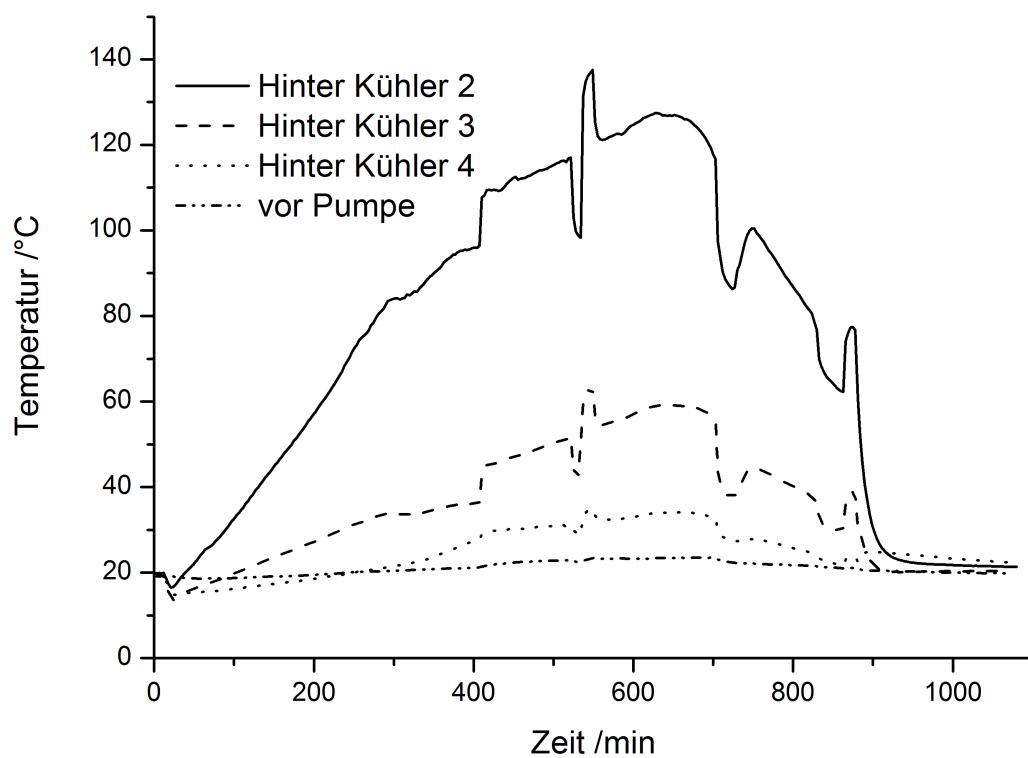
Abbildung 4.10: Temperaturverlauf des Reaktors während eines Versuches, wie in Tabelle 4.2 beschrieben

und abnehmenden Teil des Verlaufs. Dazwischen bleibt die Temperatur konstant. Dieser Abschnitt stellt die Versuchszeit dar. Die Temperatur am Eintritt des Reaktorraums ist sogar höher als am Austritt und zeigt einen nahezu parallelen Temperaturverlauf mit einem leichten Temperaturanstieg. Dieser ist wahrscheinlich auf die langsame Aufheizung der angeschlossenen Komponenten (z.B. Flansch und Vorheizer) zurückzuführen. Die Synthesebedingungen werden jedoch hierdurch nicht signifikant beeinflusst. Der Temperaturverlauf am Austritt des Reaktors wird auch von der Quenschluftezufuhr beeinflusst, da beide Anschlüsse am unteren Flansch montiert sind. Somit ist zum einen eine starke Abkühlung im Vergleich zur Reaktortemperatur zu beobachten und zum anderen führt die Veränderung der Quenchluft (siehe Tabelle 4.2) zu plötzlichen Temperaturänderungen. Jedoch kann an dieser Stelle noch nicht von einer optimalen Vermischung ausgegangen werden.

Der Temperaturverlauf am Eintritt des Präkursors in den Reaktor (siehe Diagramm 4.11) ist durch den direkten Anschluss am oberen Flansch auch stark geprägt von der Reaktortemperatur. Um die Anschlussteile vor Überhitzung zu schützen, muss während des gesamten Prozesses zumindest ein Teil des Präkursortränergases (in diesem Fall Stickstoff) zur Kühlung strömen. In diesem Versuch wurde die Stickstoffzufuhr ohne Präkursorzugabe auf  $2\text{ l/min}$  eingestellt, während der Präkursorzugabe wurde die Stickstoffzuführung auf  $4\text{ l/min}$  erhöht. Der Temperaturverlauf der Zuleitung des Präkursors



(a) Präkursor Zuleitung



(b) Stromabwärts des Reaktors

Abbildung 4.11: Temperaturverlauf während eines Versuches

Event	Minute	$\dot{V}_Q/l/min$	$\dot{V}_P/l/min$	Sonstiges
0	0	20	30	
1	404	70		
2	427			Präkursorzufuhr gestartet
3	521	50	20	
4	532	90	40	
5	547	70	30	
6	639			Präkursorzufuhr gestoppt
7	701	20		Abkühlung des Reaktor um $5K/min$
8	820	0		weitere Komponenten ausgeschaltet

Tabelle 4.2: geänderte Parameter

wird nur gering von der Reaktortemperatur beeinflusst. Hier wird nur das Ein- und Ausschalten der Rohrbegleitheizung deutlich. Diese soll eine Rekondensation des Präkursors verhindern und ist somit nur während der Zuführung des Präkursors notwendig.

Im Diagramm 4.11 b werden die Temperaturverläufe stromabwärts des Reaktors gezeigt. Diese Verläufe sind stark geprägt von den Veränderungen der Quenchluft (siehe Tabelle 4.2). Durch die schnelle Variation der Volumenströme sollte festgestellt werden, welche Einflussfaktoren die stetige Temperaturrampe (besonders ausgeprägt hinter Kühler 2) hat. Da sich eine kurzzeitige Variation der Volumenströme weder auf die Steigung der Temperaturrampe noch auf die absolute Lage auswirkt, wird davon ausgegangen, dass es zu einer Verschlechterung des Wärmeübergangs aufgrund von Ablagerungen im Rohr kommt. Das Thermoelement vor der Pumpe ist nur aus Sicherheitsgründen angebracht, um ein Überhitzen der Pumpe zu verhindern. Die Prozessluft steigt an dieser Stelle nicht über  $23,6^\circ C$  und ist somit unbedenklich. Auch die Temperatur am Ausgang des Kühlers ist unbedenklich für die weiteren Anlagenbestandteile, sie steigt nicht über  $34^\circ C$ .

#### 4.5.2 Dichtigkeit

Wie bereits in Kapitel 4.4.4 erwähnt, wird die Gesamtanlage im leichten Unterdruck betrieben. Da die Anlage bezüglich der Dichtigkeit einige Schwachstellen und somit Unsicherheiten aufweist, soll hier eine Untersuchung zum Leckagestrom und somit zur möglichen Verschmutzung des Prozessaerosols mit Umweltpartikeln aus der Laborluft durchgeführt werden.

In der gesamten Anlage sind zahlreiche Verbindungen realisiert worden. Die Rohrverbindungen sind entweder mit konischen Dichtungen oder mit Schraubverbindungen ausgestattet. Bei den Schraubdichtungen kommen je nach Temperatur Kupfer, Teflon oder

Gummidichtungen zum Einsatz. Erfahrungswerte zeigen, dass all diese Arten von Dichtungen im vorgesehenen Druckbereich eine sehr hohe Dichtigkeit aufweisen. Die Mess- und Probenentnahmestellen sind mit Teflon-Quetschdichtungen versehen. Bei korrekter Verwendung der Dichtungen sind auch diese kein Unsicherheitsfaktor. Die Abdichtung des Filters erfolgt durch eine Silikondichtlippe in Kombination mit einem teilelastischen Teflonband. Aufgrund der Unebenheit des Klöpperbodens ist hier eine potentielle Leckagestelle. Eine weitere kritische Stelle ist die Verbindung vom Keramikrohr zum oberen und unteren Flansch. Aufgrund der hohen Temperaturen ist es schwierig, ein geeignetes Dichtmaterial zu finden. Die Verbindung ist über eine Stopfbuchsenkonstruktion abgedichtet. Nach den ersten Versuchsdurchführungen der Anlage wurde die Glasfaser-Mineralpackung ( $T_{max} = 850^\circ C$ ) gegen eine Calcium-Magnesium-Silikat-Biopackung ( $T_{max} = 1050^\circ C$ ) ersetzt, da die Glasfaser-Mineralpackung von der Temperaturbelastung stark beeinträchtigt war. Aufgrund der Unsicherheit dieser zwei Schwachstellen (Filter- und Keramikrohrverbindung) wurde ein Unterdruckbelastungstest durchgeführt. Dazu wurde die Anlage mithilfe der Pumpe einem maximalen Unterdruck von  $200\text{mbar}$  ausgesetzt, ohne die Zuführung eines Gasvolumenstroms. Dann wurde nach Abschalten der Pumpe der Druck als Funktion der Zeit gemessen (siehe Diagramm 4.12).

Über die Geschwindigkeit der Druckveränderung innerhalb der Anlage lässt sich der Leckagestrom berechnen. Abgeleitet aus der idealen Gasgleichung ergibt sich die folgende Massenänderung innerhalb der Anlage in Abhängigkeit der Druckänderung:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{m_T}{k_B \cdot T} \cdot V_{Anlage} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (4.6)$$

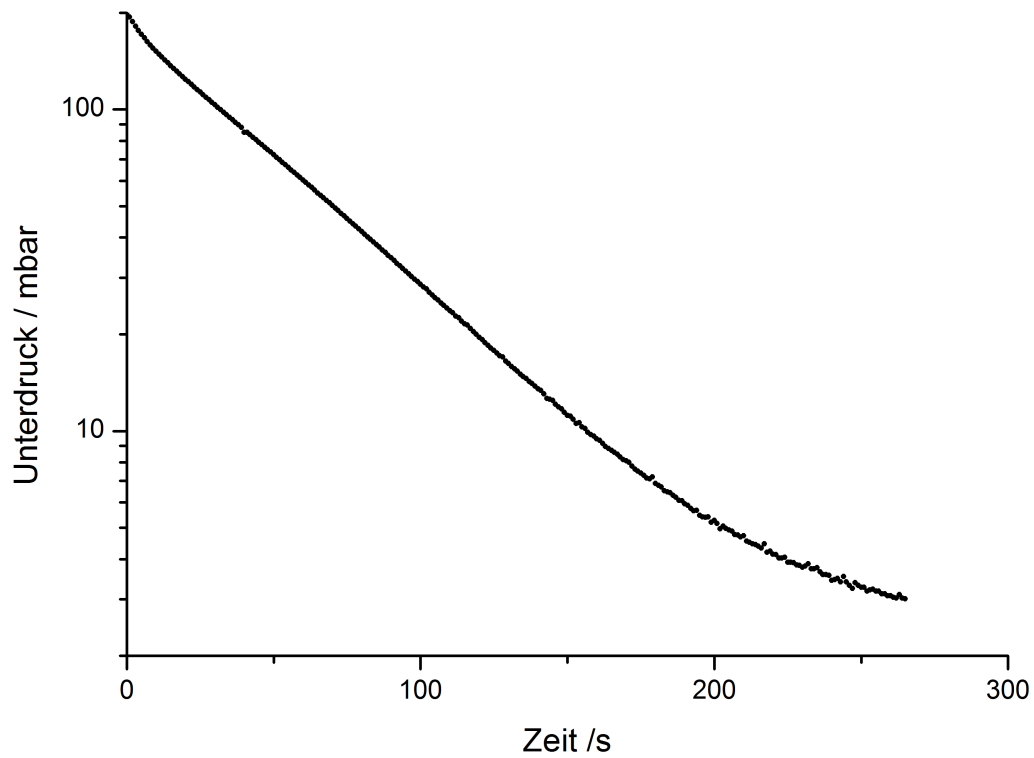
Hierbei ist  $m_T$  die Masse eines Gasteilchens. Aus der gemessenen zeitlichen Druckänderung kann nun der Leckagevolumenstrom berechnet werden:

$$\frac{dV_{Leck}}{dt} = \frac{m_T}{k_B \cdot T \cdot \rho_{Luft}} \cdot V_{Anlage} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (4.7)$$

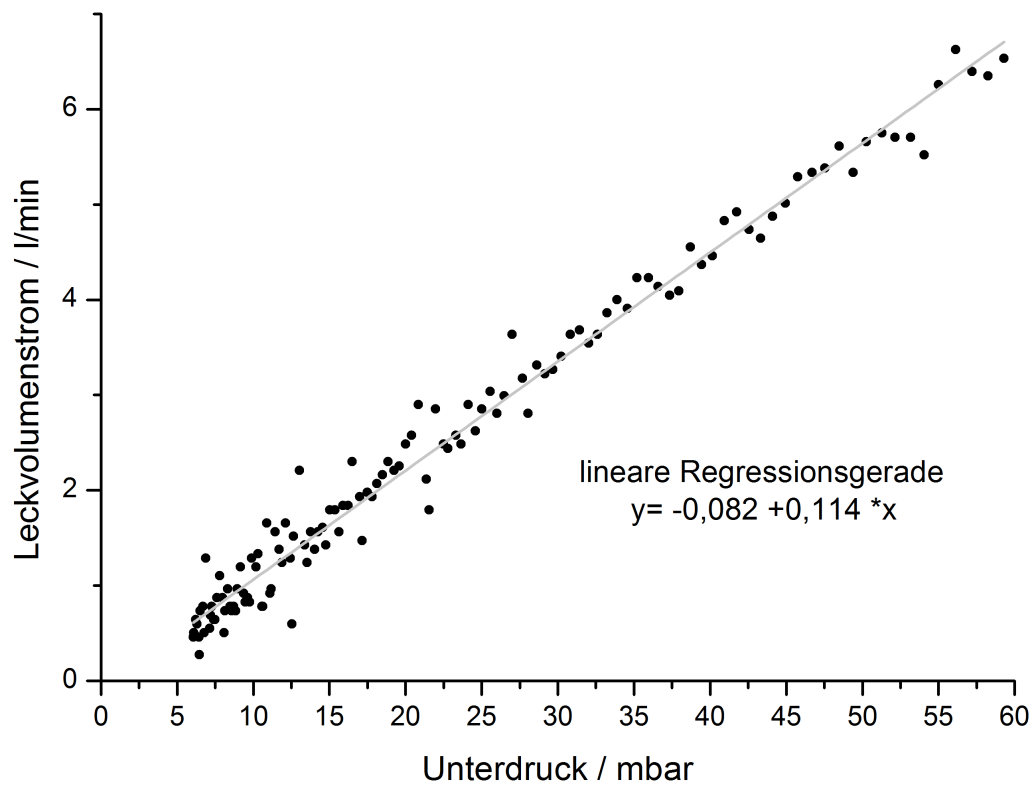
Die Ergebnisse der Messungen und die daraus resultierende Berechnung sind im Diagramm 4.12 dargestellt.

Der Betriebsdruck der Anlage sollte nicht zu klein gewählt werden, da der Leckvolumenstrom wie erwartet nahezu linear zu dem Unterdruck ansteigt. Ein Betriebsdruck von z.B.  $985\text{ mbar}$  verursacht einen Leckvolumenstrom von  $1,6\text{ l/min}$ . Bei einer Partikelkonzentration von ca.  $n_{Partikel} = 10^{11}\text{ m}^{-3}$  in der Laborluft und einem Prozessvolumenstrom





(a) Druckänderung in der geschlossenen stillgelegten Anlage



(b) Leckvolumenstrom in Abhängigkeit des Unterdruckes

Abbildung 4.12: Dichtigkeitsprüfung der Gesamtanlage

von  $100\text{ l/min}$ , sowie einer Konzentration von ca.  $n_{\text{Partikel}} = 10^{13}\text{ m}^{-3}$  ergibt das eine Verunreinigung des Produktes von  $0,16\text{ ‰}$ . Die tatsächliche Verunreinigung ist vermutlich jedoch kleiner, da die Umweltpartikel aus der Laborluft teilweise über die Dichtungen mittels Diffusion abgeschieden werden. Somit ist die Verunreinigung vernachlässigbar klein. Die Dichtigkeit der Anlage sollte jedoch regelmäßig nach einigen Betriebsstunden und nach Umbauarbeiten geprüft werden.

### 4.5.3 Fremdpartikeln

Um zu prüfen in welcher Größenordnung Fremdpartikeln von der Anlage produziert werden, wurde ein Versuch ohne die Zufuhr von Präkursor durchgeführt. Hierzu wurden zum einen die Fremdpartikeln auf einem TEM-Grid gesammelt und zum anderen SMPS Messungen durchgeführt. Bei EDX-Messungen an mehreren unterschiedlichen Stellen auf dem gleichen TEM-Grid wurden Spuren von Eisen, Aluminium und Titan gefunden. Da beim Eisensfund auch der Sauerstoffgehalt erhöht war, handelt es sich wahrscheinlich um ein Korrosionsprodukt. Dieses könnte möglicherweise von einem nicht hochtemperaturbeständigen Stahl am Kopf des Reaktors stammen. Vorstellbar ist, dass es sich hier um die Präkursorreinleitung handelt, die in den Kopfflansch geschraubt ist. Die Aluminium- und Titanpartikeln kommen wahrscheinlich von der Heizwendel des Vorheizers. Die SMPS Messungen zeigen, dass die Anzahlkonzentration der Fremdpartikeln bis zu  $n_{\text{Fremdpartikel}} = 1 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{cm}^3}$  beträgt, wobei der mittlere Äquivalentpartikeldurchmesser bei  $21,9\text{ nm}$  liegt. In der Produktion der  $\text{SiO}_2$  wurde dagegen eine Partikelkonzentration von  $n_{\text{SiO}_2} = 5 \cdot 10^7 \frac{1}{\text{cm}^3}$  gemessen. Der Modalwert der Partikelgrößenverteilung liegt allerdings bei ca.  $130\text{ nm}$ . Die Konzentration der Fremdpartikeln ist somit wesentlich geringer als die Konzentration der produzierten Partikel. Außerdem lassen sich die Fremdpartikeln aufgrund des anderen Größenbereiches von den produzierten Partikeln unterscheiden.

### 4.5.4 Partikelcharakterisierung

Zur Beurteilung der Anlagenfunktionalität, der Zwischenprodukte und des fertigen Produktes sollen Form, Primärpartikelgröße ( $x_{PP}$ ), Agglomeratgröße ( $x_c$ ) und Größenverteilung der Partikeln untersucht werden. Hierfür stehen die folgenden Methoden zur Verfügung:

Die Beurteilung der Partikelform erfolgte ausschließlich über die Auswertung der TEM-Bilder. Nur hierbei ist es teilweise möglich, Agglomerate von Aggregaten (im Ansatz versinterte Partikeln) zu unterscheiden. Bei der BET-Analyse wird mittels Gasadsorption

Methode	Untersuchungsmerkmal
TEM (Transmissionselektronenmikroskop)	Form, $x_{PP}$ , $x_c$
SMPS (Mobilitätsanalyse)	Partikelgrößenverteilung von $x_M$
CPC	Partikelanzahlkonzentration
BET	spezifische Oberfläche pro Masse

Tabelle 4.3: Charakterisierungsmethoden

das Verhältnis von Oberfläche zur Masse bestimmt. Ist die Dichte des Materials bekannt und handelt es sich dabei um Agglomerate, die aus völlig unversinterten, sphärischen Primärpartikeln bestehen, lässt sich ein mittlerer Primärpartikeldurchmesser errechnen. Die Form muss allerdings erst über die TEM-Analyse bestätigt werden. Für andere Formen spricht man von einem Äquivalentpartikeldurchmesser. Die SMPS-Messung liefert eine Partikelgrößenverteilung des Mobilitätsdurchmessers  $x_M$ .

#### 4.5.4.1 Probennahme

Probennahmen sind aufgrund der zum Teil hohen Aerosoltemperatur innerhalb der Anlage und der Erreichbarkeit nicht beliebig möglich. Die TEM-Analyse ist ein bildgebendes Verfahren. Hierfür werden Aerosolpartikeln auf einem geeigneten Probeneträger mithilfe von Thermophorese bzw. Diffusion abgeschieden. Der Probeneträger (auch TEM-Grid genannt; Plano S160) besteht aus einer Kupfer-Gitterstruktur, die mit einer dünnen Kohlenstoffschicht bedampft wurde. Das TEM-Grid muss sich einige Sekunden im Aerosolstrom innerhalb der Anlage befinden, um die Probe zu sammeln. Hierfür wurde eine Grid-Halterung angefertigt, die wie die Thermoelemente über Hy-Lok-Verschraubungen ins Innere der Anlage eingeführt werden. Die Halterung ähnelt einem dünnen Stab, dessen Kopf das runde Grid mit einem Durchmesser von 3 mm angeklemt ist. Somit kann das TEM-Grid an allen Stellen der Anlage stromabwärts des unteren Flansches Proben sammeln, an denen auch Thermoelemente vorgesehen sind. Die optimale Zeit, um ausreichend aber nicht zu viele Partikeln auf dem Grid zu sammeln, ist abhängig von der Partikelanzahlkonzentration und der Temperaturdifferenz. Es empfehlen sich Zeiten zwischen 10 und 40 Sekunden. Erfahrungen zeigen, dass auch bei unwesentlichen Temperaturgradienten zwischen TEM-Grid und Aerosol ausreichend viele Partikeln auf dem Grid abgeschieden haben. Die Grids können bis zu einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  eingesetzt werden. Bei kurzzeitiger Verwendung könnte es sogar bis  $400^\circ\text{C}$  angewendet werden. Die Haltbarkeit wird aber vom Hersteller dann nicht garantiert und muss daher geprüft werden. Daher können sie erst ab dem Kühler verwendet werden. Die nachfolgenden TEM-Proben wurden nach der ersten Kühlerstrecke entnommen.

Das SMPS und der CPC vermessen das Aerosol aus einem Probevolumenstrom, der vor

und nach dem Filter (siehe Grafik 4.3) entnommen werden kann. Die Geräte verfügen über eine eigene Pumpe, die den Probevolumenstrom ( $0,3 - 1,5 \text{ l/min}$ ) aus der Prozessluft ansaugt. Die Geräte sind ausgelegt für normale Druck- und Temperaturbedingungen und können somit nur in diesem Bereich der Anlage eingesetzt werden.

Für die BET-Analyse ist eine gewisse Menge von einigen 100 mg an Pulver notwendig, um eine entsprechende Genauigkeit zu erreichen. Das Pulver wird aus dem Filterkuchen nach dem Anlagenbetrieb gewonnen. Die entnommene Probe wird gravimetrisch vermessen. Dann folgt die Oberflächenbestimmung mittels Gasadsorption.

#### 4.5.4.2 Ergebnisse

Zur Untersuchung der Partikelform wurde eine Vielzahl von Versuchen durchgeführt, wobei die Parameter Präkursormassenstrom, Quenchluft und Prozessluft variiert wurden. Wie bereits erwähnt, begünstigen eine hohe Temperatur, lange Verweilzeiten und eine kleine Anzahlkonzentration die Entstehung von sphärischen Primärpartikeln. Alle Ergebnisse zeigen jedoch, dass das Produkt der Synthesanlage bisher nicht den gewünschten Anforderungen entspricht. Die Partikeln liegen nicht einzeln in sphärischer Form mit einer Partikelgrößenverteilung, die eine kleine geometrische Standardabweichung ( $\sigma \leq 1,5$ ) aufweist, vor. Die folgenden Ergebnisse einer Charge zeigen exemplarisch die Problematik. Die Versuchsbedingungen dieser Charge waren wie folgt:  $T_{Reaktor} = 1600^\circ\text{C}$ ;  $\dot{m}_{HMDS} = 1 \text{ g/h}$ ;  $\dot{V}_{PL} = 14 \text{ l/min}$ ;  $\dot{V}_{QL} = 14 \text{ l/min}$ ;  $\dot{V}_{N_2} = 4 \text{ l/min}$ . Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.13 zeigen beispielhaft, dass zwar auch Einzelpartikel vorliegen, jedoch auch verschiedene Agglomerat- und Aggregatstrukturen. Die dargestellten Primärpartikeln sind hier im Größenbereich von ca. 80 nm. Somit kann ausgeschlossen werden, dass es sich um Fremdpartikeln handelt. Jedoch ist dieses Ergebnis der Partikelgröße nicht statistisch nachgewiesen, da hierfür zu wenig TEM-Bilder vorhanden sind. Die Aggregate zeigen, dass die Agglomeration in einem Bereich mit hoher Temperatur stattgefunden hat, da die Kontaktflächen im Anschluss versintert sind. Die Abbildung 4.14 zeigt beispielhaft die Inhomogenität des Produktes. Es liegt eine sehr breite Verteilung von verschiedenen Sinterstadien vor.

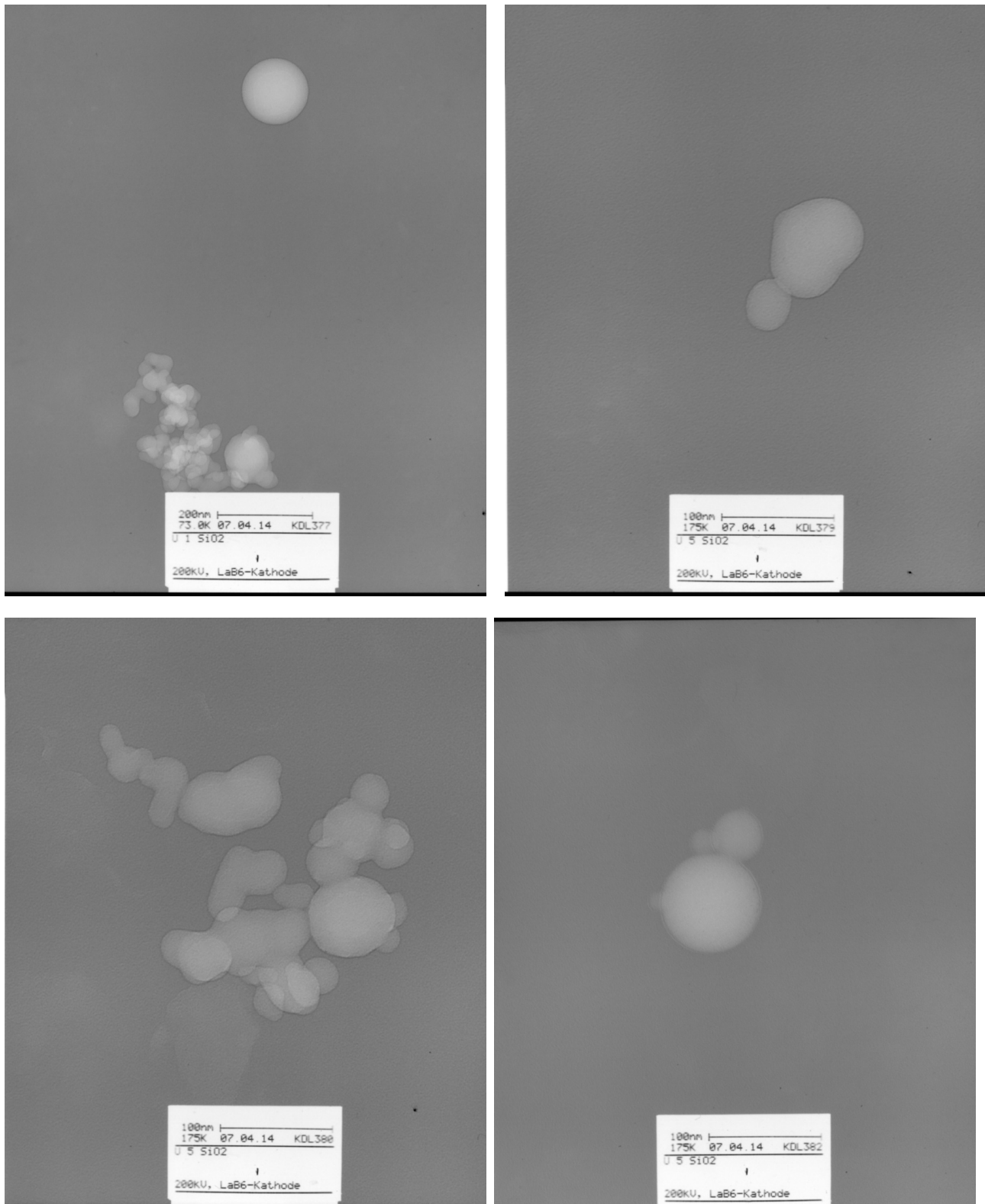


Abbildung 4.13: Stichprobenartige TEM-Aufnahmen

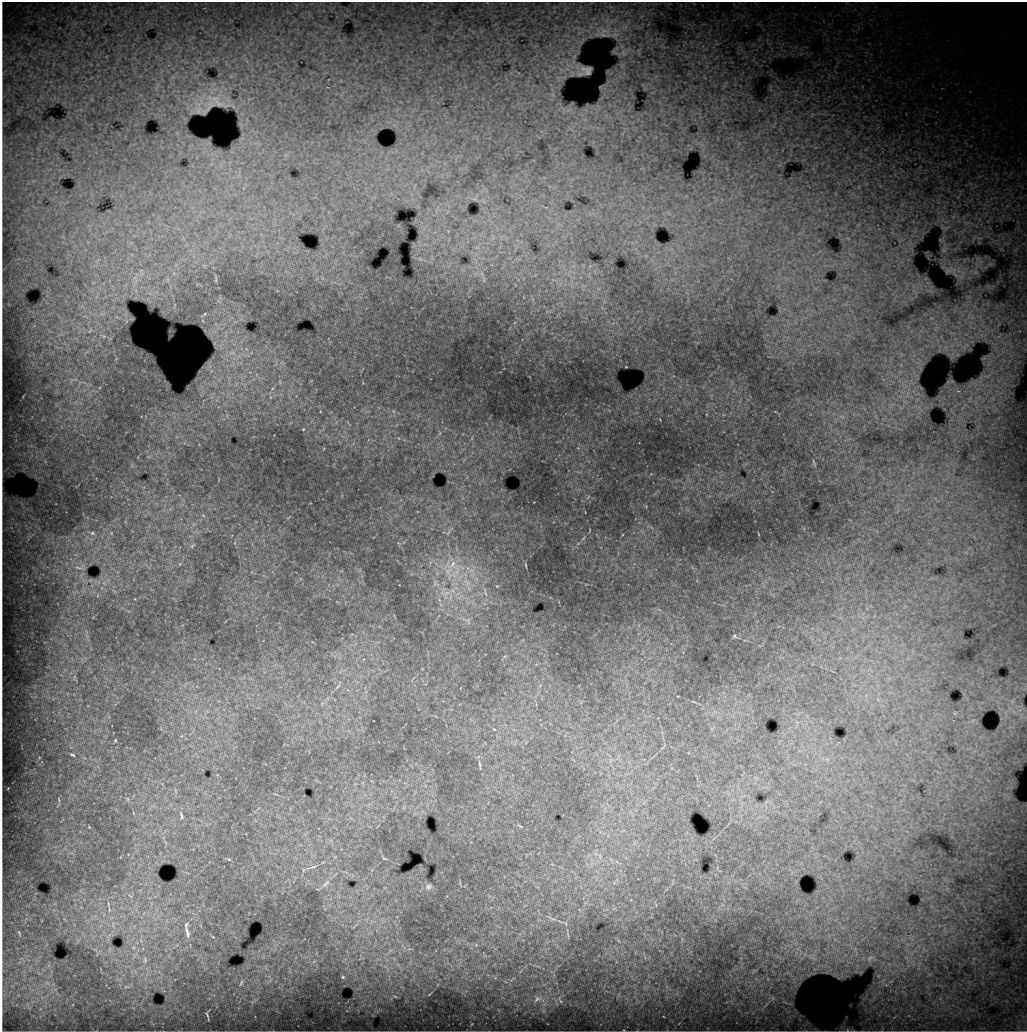


Abbildung 4.14: TEM-Aufnahmen: Produziertes Partikelkollektiv

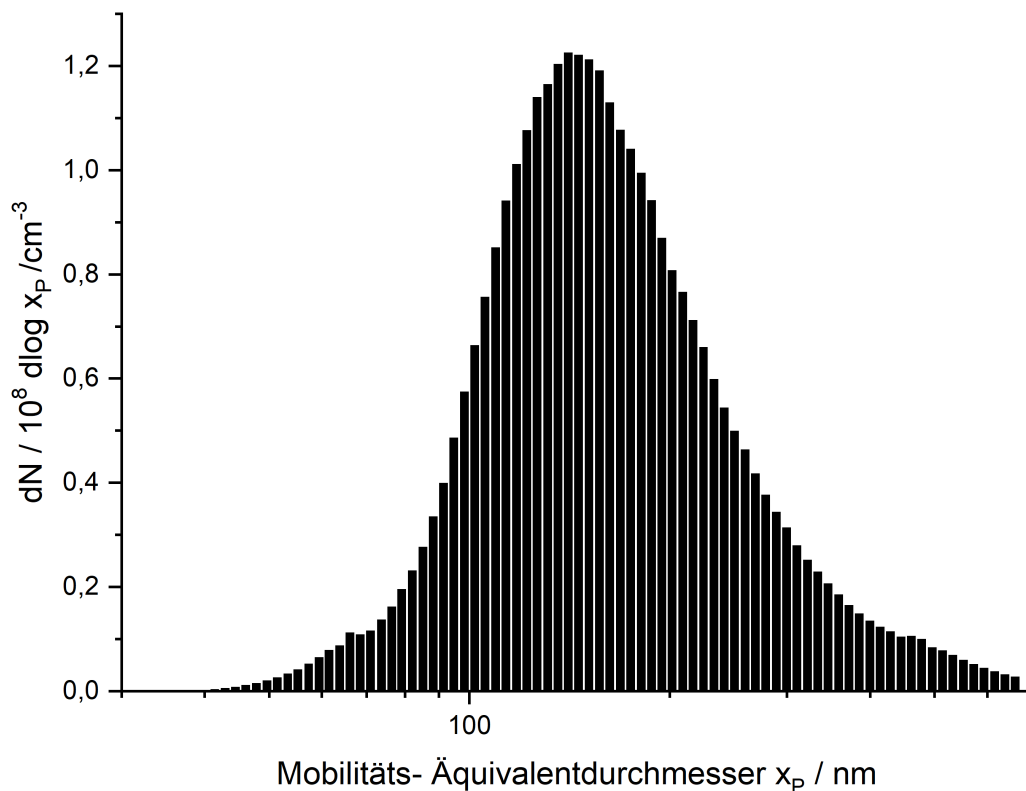


Abbildung 4.15: SMPS Messung: Partikelgrößenverteilung des Produktes

Das Ergebnis der SMPS Messung dieser Charge wird in der Abbildung 4.15 dargestellt. Der dargestellte Partikeldurchmesser ist der Mobilitätsdurchmesser, das bedeutet, dass hier keine Primärpartikeln dargestellt werden können. Es werden Einzelpartikel, Agglomerate und Aggregate gemeinsam dargestellt. Eine Unterscheidung ist mit dieser Messtechnik nicht möglich. Der Modalwert der Verteilung liegt bei ca. 130 nm, was vermuten lässt, dass es sich hier um Aggregate und Agglomerate handelt.

Die gesamte Partikelkonzentration wurde mit dem CPC gemessen auf  $5,07 \cdot 10^7 \frac{\text{Partikeln}}{\text{cm}^3}$ .

Auch wenn das gewünschte sphärische Produkt nicht vorliegt, wurde eine BET Analyse durchgeführt. Die BET Analyse ergab einen Äquivalentdurchmesser von  $78 \text{ nm}$  unter der Annahme eines monodispersen, sphärischen Aerosols. Dies bestätigt den Eindruck der TEM Bilder. Da auch im Ansatz versinterte Partikeln vorliegen, ist der reale Primärpartikeldurchmesser entsprechend kleiner.

Da mithilfe von wenigen Messungen bereits deutlich wurde, dass das primäre Ziel der sphärischen Primärpartikeln nicht erreicht wurde, ist es notwendig, zunächst bauliche Veränderungen zu entwickeln.

## 4.6 Fazit und Ausblick

Diese ersten TEM Bilder zeigen, dass das Produkt bisher nicht den gewünschten Anforderungen entspricht. Diese Ergebnisse waren aufgrund des bisherigen Anlagenaufbaus nicht überraschend, konnte aber in dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht selbst optimiert werden. Es notwendig, den Anlagenaufbau zu analysieren und entsprechende Optimierungsmaßnahmen umzusetzen. Wie bereits beschrieben, ist die Voraussetzung um sphärische Partikeln zu erhalten, dass die charakteristische Sinterzeit sehr viel kürzer ist als die charakteristische Agglomerationszeit (siehe Kapitel 4.3.1). Innerhalb des Synthesereaktors sind diese Bedingungen gegeben. Stromabwärts der beheizten Zone findet eine Abkühlung statt, die bislang nicht genauer betrachtet wurde. Die unvermeidbare Abkühlung geht leider mit einigen Nachteilen einher. Damit die Prozesse Sintern und Agglomeration möglichst schnell gestoppt werden, ist eine möglichst schnelle Abkühlung und eine Verdünnung des Aerosols anzustreben. Bislang wird die Prozessluft am unteren Rohrflansch des Reaktors mit gefilterter Druckluft gequenchet. Somit wird das Aerosol verdünnt und abgekühlt. Die ausgewertete Charge wurde bereits mit einem Verhältnis von Prozessluft zu Quenchluft von 1 verdünnt. Jedoch ist der Abstand zwischen beheizter Zone und Quenchluftzufuhr ca. 30 cm. Ein Quenchluftanschluss lässt sich aufgrund des keramischen Ofenrohrs nicht näher an der beheizten Zone realisieren. Um den Abstand zu verkürzen und somit die Bedingungen zu optimieren, ist es notwendig, eine Quenchsonde (Kirchhof (2008)) zu implementieren, die von unten in das keramische Reaktorrohr hereinragt, um somit die Abkühlung direkt unterhalb des Reaktors zu positionieren.



## 5 Mobilitätsanalyse

Dieses Kapitel beinhaltet wie in Abbildung 1.1 dargestellt, drei Themenbereiche:

- Die Sensitivitätsanalyse.
- Die instationäre Entwicklung der Partikelladungsverteilung.
- Die bipolare Ladungsverteilung eines Weichröntgen- Diffusionsaufladers.

Alle Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, die Mobilitätsanalyse von Nanopartikelaerosolen näher zu beschreiben.

### 5.1 Sensitivitätsanalyse

Im Kapitel 2.3 wurde das sequentielle Messprinzip der Mobilitätsanalyse beschrieben. In dem Kapitel 2.2 wurden verschiedene Berechnungsmodelle für die bipolare Aufladung von Nanopartikelaerosolen beschrieben.

Die Hintergründe der Dateninversion sind für viele Anwender der Mobilitätsanalyse unbekannt. Um die möglichen Abweichungen in der Mobilitätsanalyse zu verstehen, ist die Dateninversion allerdings ausschlaggebend. Ein bipolares Ladungsgleichgewicht ist bei der Mobilitätsanalyse von Vorteil. Eine bipolare Ionenumgebung, die von einer radioaktiven Quelle erzeugt wird, stellt typischerweise unter den richtigen Bedingungen einen wohldefinierten stationären Ladungszustand her. Die Ladungsverteilung ist abhängig von der Ionen-Partikeln Kollisionswahrscheinlichkeit. Diese wiederum ist unter anderem abhängig von den Eigenschaften der positiven und negativen Ionen. Die Ioneneigenschaften sind wiederum abhängig von der Zusammensetzung und den Bedingungen der Umgebungsluft sowie von den Bedingungen des Messaufbaus. Die natürliche Veränderung der Umgebungsluft ist jedoch nicht zu beeinflussen. Da die Ioneneigenschaften unter atmosphärischen Luftbedingungen nur in einem gewissen Bereich Unterschiede aufweisen, hat sich in der Praxis die folgende Methode bewährt: Es werden feste, gemittelte Werte für die Ionenmobilität und -masse verwendet, um die Ladungsverteilung für

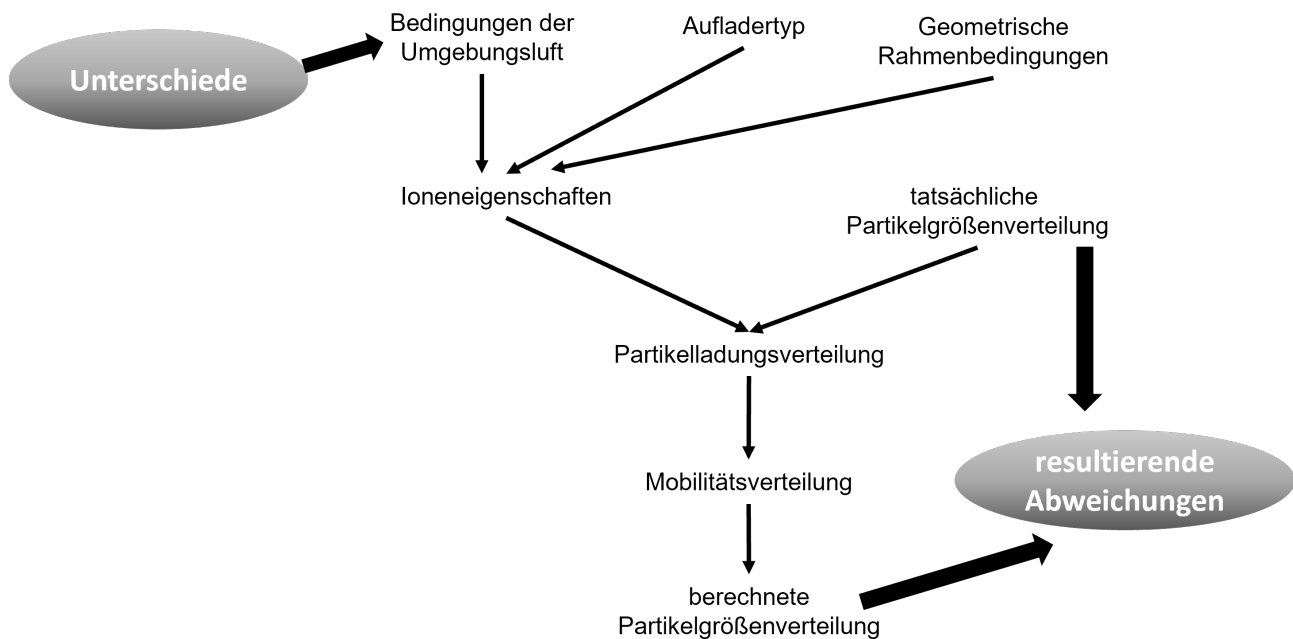


Abbildung 5.1: Ursprung des Abweichungsbereichs der Mobilitätsanalyse

die Dateninversion zu berechnen. Die Abweichung zwischen den jeweiligen realen Messbedingungen und der zur Vereinfachung verwendeten Werte für die Ioneneigenschaften, die zur Berechnung des Mobilitätsspektrums verwendet wurden, bestimmt maßgeblich den Bereich für die Abweichungen für die resultierende Partikelgrößenverteilung (siehe Abbildung 5.1).

Trotz alledem ist diese Vorgehensweise, um eine Partikelgrößenverteilung im nanoskalierten Bereich zu berechnen, anerkannt. Alternative Methoden sind bisher weder praktikabel noch angemessen. Da die verwendeten Ioneneigenschaften aber in der Umgebungsluft nicht konstant sind, kann die berechnete Partikelgrößenverteilung von der realen abweichen. In dieser Untersuchung soll quantitativ berechnet werden, wie stark diese Abweichungen sein können und welche Einflussgrößen maßgeblich sind.

### 5.1.1 Hintergründe der Ioneneigenschaften

Die bipolare Ionenumgebung für die Mobilitätsanalyse wird typischerweise mithilfe einer radioaktiven Quelle und neuerdings auch mithilfe von Röntgenstrahlung im Trägergas erreicht. Die Art der entstandenen Ionentypen ist natürlich in erster Linie abhängig von den vorhandenen Molekülen im Trägergas. In Feldmessungen ist es daher nicht möglich, diese definiert zu wählen.

Die erste Spezies, die beim Ionisationsprozess gebildet wird, ist ein positives Ion und ein freies Elektron. Gasmoleküle mit Elektronenaffinität 'fangen' diese freien Elektronen ein und erreichen eine negative Ladung (Wiedensohler, 1988b). Sobald das Molekül geladen ist, bildet es komplexere Formen mit anderen Molekülen, z.B. aufgrund der Anziehung von Ionen zu Wassermolekülen. In diesem Fall entsteht ein Gleichgewicht zwischen der Luftfeuchtigkeit und dem Wasser im Wassercluster, der sich um die Ionen bildet.

Aufgrund der unterschiedlichen Neigung der verschiedenen Ionentypen, Wassermoleküle anzuziehen, ist die Mobilität der positiven und negativen Ionen stark unterschiedlich. (e.g. Baron, 2001; Huertas, 1970) Auch freie Elektronen können die mittlere Mobilität der negativen Ladungsträger verändern.

Cabane (1980) untersuchte Massenspektren von Ionen, die sich in einer luftähnlichen Gaszusammensetzung in  $\alpha$ -Strahlung bilden. Hierbei waren die positiven Ionen im wesentlichen vom Typ:  $H^+(H_2O)_n$ . Die Anzahl der Wassermoleküle  $n$  steigt mit der Luftfeuchtigkeit an. Die negativen Ionen zeigten ein komplexeres Spektrum. Der Anstieg der Luftfeuchtigkeit beeinflusst die Hydratation und führt zu einem komplexeren Ionenkern. Letzteres ist zusätzlich abhängig von der Anwesenheit von Spurengasen.

Ungethüm (1974) erklärte, dass der Ionisationsprozess einem Verfall ähnelt. Er beschreibt, dass die zu Anfang sehr mobilen Ionen zu langsameren Ionen aggregieren, indem sie mit anderen kollidieren und sich Cluster bilden. Luts et al. (2011) bewies die Zeitabhängigkeit von negativen Ionenmassen und bezeichnete diesen Prozess als Ionenalterung.

Somit ist die finale Spezies von Ionen, die die Ionenmobilität und deren Masse bestimmt, von den folgenden Faktoren abhängig: Eigenschaften der Gasmoleküle, Spurengase (Cabane, 1980; Huertas, 1970; Mohnen, 1974), Luftfeuchtigkeit (Cabane, 1980; Wiedensohler et al., 1986; Huertas, 1970), Ionenkonzentration (aufgrund der Rekombinationswahrscheinlichkeit), Ionenalterung (Luts et al., 2011; Cabane, 1980; Huertas, 1970) und Ionisierungsenergie (Lee et al., 2005). Der letzte Punkt ist umstritten, aber experimentelle Ergebnisse von Partikelgrößenmessungen zeigen einen signifikanten Einfluss verschiedener Auflader (Lee et al., 2005). Die experimentellen Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass eine höhere Ionenkonzentration eine weniger asymmetrische Ladungsverteilung für positive und negative Partikel resultiert. Da die Ionenalterung zeitabhängig ist, haben auch die folgenden Faktoren einen Einfluss: Volumenstrom und Aufladergeometrie (und somit wiederum Volumen und Turbulenzen). Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die beachtliche Anzahl von verschiedenen Einflussfaktoren, welche zum Teil auch wechselseitig voneinander abhängen (z.B. Cabane, 1980), den Ionisierungsprozess komplex und undurchsichtig machen.

Trotz alledem kann, basierend auf zahlreichen Experimenten innerhalb des 'World Calibration Center for Aerosol Physics' (Leipzig, Germany), gezeigt werden, dass  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{241}\text{Am}$ , und  $^{63}\text{Ni}$  Auflader, vergleichbare Partikelgrößenverteilungen unter identischen Bedingungen liefern Wiedensohler (2012). Folglich liefern die Auflader auch vergleichbare bipolare Ladungsverteilungen für Außenluft. Dies gilt jedoch nur, wenn die Radioaktivität hoch genug ist.

#### 5.1.1.1 Ermittlung der Ionenmassen

Die Werte der Ionenmasse und -mobilität sind verbunden durch den Kollisionsquerschnitt  $S$  des Ions (siehe Gleichung 2.13). Um den Kombinationskoeffizienten nach Gleichung 2.11 zu bestimmen, werden die Werte für die Ionenmobilität und die -masse benötigt, um den Diffusionskoeffizient der Ionen ( $D^\pm$ ), die mittlere thermische Geschwindigkeit ( $\bar{c}^\pm$ ) und die mittlere freie Weglänge ( $\lambda^\pm$ ) zu berechnen.

Es ist bis heute nicht gelungen den Kollisionsquerschnitt der Ionen direkt zu messen, aber in der Literatur gibt es eine Reihe von Masse-Mobilitäts-Beziehungen (Mohnen, 1974; Vohra et al., 1969; Wellisch, 1909; Kilpatrick, 1971).

#### 5.1.1.2 Typische Werte der Ionenmobilität

Werte für die Ionenmobilität in Luft wurden von zahlreichen Autoren bestimmt und veröffentlicht. Die Tabelle 5.1 zeigt eine Auswahl dieser Werte. Die Autoren verwendeten verschiedene Methoden zur Ermittlung dieser Werte. Die direkteste Methode ist die Messung der Ionenmobilitätsverteilung mit einem hoch auflösenden DMA ('Differential Mobility Analyzer') (z.B. Steiner et al., 2010; Juan, 1998). In der Luft befinden sich viele verschiedene Ionen, die ein Ionenmobilitätsspektrum (IMS) aufweisen. Trotz alledem stellen die Autoren typischerweise das gesamte Mobilitätsspektrum in einem einzigen repräsentativen Wert dar. Dieser Wert kann der Modal, d.h. der Maximalwert (Huertas et al., 1971; Lee et al., 2005; Reischl et al., 1996), oder der Mittelwert (Kallinger et al., 2012; Steiner, 2012; Ungethüm, 1974) der Verteilung sein.

Eine andere Methode ist die Messung von Partikelanteilen von einfach und mehrfach geladenen Partikeln von einer definierten Partikelgrößenverteilung oder vielmehr ein Satz von monodispersen Fraktionen mithilfe eines Tandem-DMA Aufbaus. Der gemessene und der berechnete Partikelanteil können nun angefitet werden, indem man die Schlüsseigenschaften der Ionen (Ionenmobilität und -masse) entsprechend anpasst. (Reischl

et al., 1996; Wiedensohler et al., 1986; Wiedensohler, 1991; Hussin et al., 1983) In der Tabelle 5.1 wird diese Methode mit AGPA (angepasst an gemessene Partikelanteile) bezeichnet.

Zusätzlich zu den verschiedenen Methoden, um die Werte zu ermitteln, sind auch die experimentellen Aufbauten und die Umgebungsbedingungen verschieden. Wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, kann dies einen signifikanten Einfluss auf die Ioneneigenschaften haben. Somit reflektieren die Werte in der Tabelle 5.1 eine entsprechende Streubreite.

Ein anderer in der Literatur zu findender Ansatz ist es ungewichtete Mittelwerte von verschiedenen Referenzen zu wählen (Adachi et al., 1985; Ungethüm, 1974; Reischl et al., 1996; Mohnen, 1974). Nicht alle Werte wurden in der Tabelle 5.1 und in der weiteren Untersuchung verwendet, da manche Werte auf denselben ursprünglichen Referenzen beruhen.

Hoppel (1986) und Wen et al. (1984) verwendeten Werte, die auf sogenannter *Experten-erfahrung* beruhen. Diese Werte wurden in vielfachen Querverweisen und daher auch in dieser Untersuchung verwendet.

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass die Werte von Wiedensohler et al. (1986) recht ähnlich zu dem hier berechneten Mittelwert sind (siehe Tabelle 5.1). Dies ist möglicherweise ein weiterer Grund, warum diese Korrelation so erfolgreich verwendet wird. Die Streuung der Mobilitätswerte aus der Literatur werden im Diagramm 5.2 sichtbar. Hier wird deutlich, dass die negative Ionenmobilität immer größer als die positiven Ionenmobilität ist.

Tabelle 5.1: Literaturwerte der Ioneneigenschaften

Autor	Mobilität ( $cm^2/Vs$ )		Auflader	Methode
	$Z_{I+}$	$Z_{I-}$		
Adachi et al. (1985)	1.40	1.90	-	Mittelwert aus 4 Referenzen
Hoppel (1986)	1.20	1.35	-	Expertenbefragung
Huertas et al. (1971)	1.20	1.35		Modalwert IMS
Hussin et al. (1983)	1.15	1.39	$^{241}\text{Am}$ Quelle,	AGPA
Kallinger et al. (2012)	1.5	2.09	$^{241}\text{Am}$ Quelle	Mittelwert von IMS
	1.55	1.69	X-ray	
	1.57	1.85	MSP	
	1.6	1.68	TSI X-ray	
Lee et al. (2005)	1.10	1.15	soft X-ray	Modalwert IMS
	1.10	1.30	2 $^{241}\text{Am}$ Quelle	
	1.10	1.80	1 $^{241}\text{Am}$ Quelle	
Reischl et al. (1996)	1.15	1.425	-	AGPA
Reischl et al. (1996)	1.15	1.90	$^{241}\text{Am}$ Quelle	Modalwert IMS
Steiner (2012)	1.65	2.09	$^{241}\text{Am}$ Quelle	Mittelwert von IMS
	1.61	1.90		
	1.27	1.61	(Variation Rohrmaterial)	
	1.41	1.53		
Ungethüm (1974)	1.44	1.94	$\alpha$ radiation	Mittelwert von IMS
Ungethüm (1974)	1.37	1.89	-	Mittelwert von 13 Referenzen
Wen et al. (1984)	1.40	1.90	-	Expertenbefragung
Wiedensohler et al. (1986)	1.35	1.60	$^{210}\text{Po}$ Quelle	AGPA
Wiedensohler (1991)	1.40	1.60	$^{210}\text{Po}$ source	AGPA
Mittelwert	1.35	1.68		

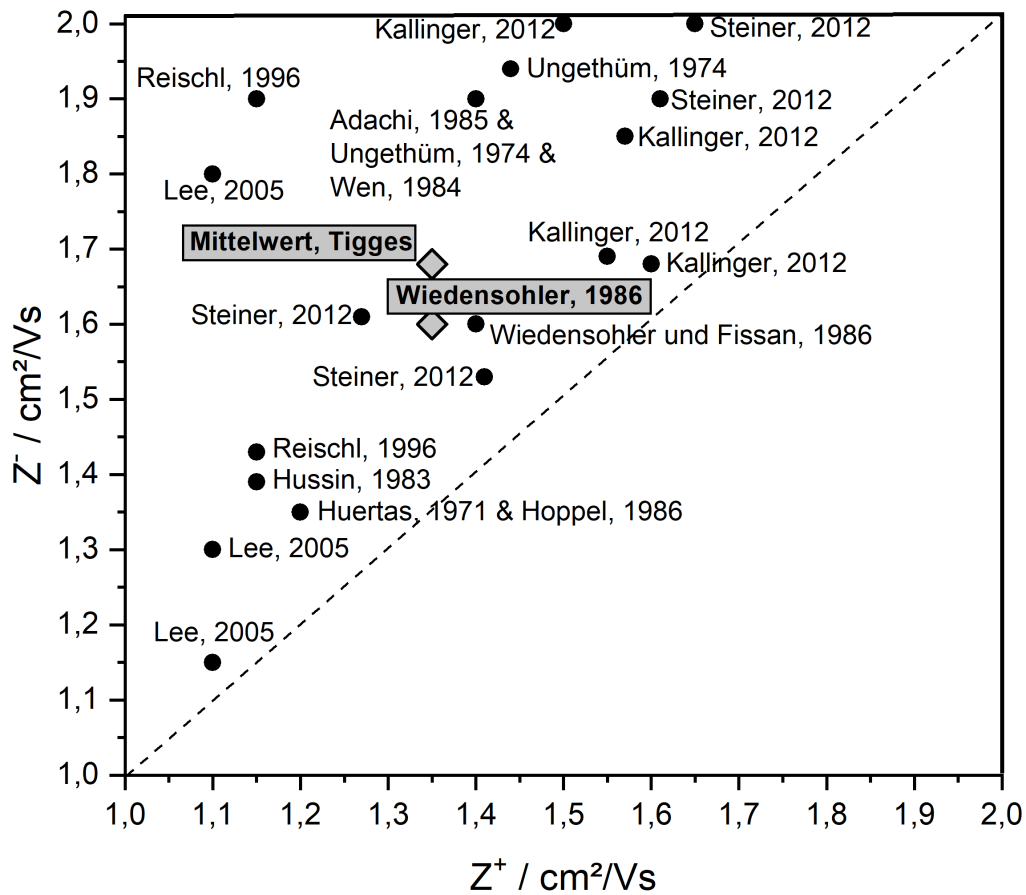


Abbildung 5.2: Streuung der Ionenmobilitäts-Daten aus der Literatur, aufgelistet in Tabelle 5.1.

### 5.1.2 Methode

Die Berechnung der Ladungsverteilung wurde nach Fuchs (1963) (siehe Kapitel 2.2.2) numerisch mithilfe von Matlab gelöst. Allerdings wurden die  $\alpha$ -Parameter, d.h. die Kollisionswahrscheinlichkeit von Ionen mit Partikeln, nach Hoppel (1986) korrigiert. Für die Sensitivitätsanalyse wurden die unabhängigen Eingangsparameter für die Fuchs Berechnungen variiert. Hierfür wurde ein Partikelgrößenbereich von 1 bis 2000 nm und ein Bereich von -10 bis 10 Ladungen pro Partikel berücksichtigt.

Wie in Kapitel 5.1.1.1 beschrieben ist eine Beziehung zwischen Ionenmasse und -mobilität unbekannt, weil die Ionenarten nicht für jede einzelne Messung bestimmt werden können. Trotz alledem, um die Anzahl der Variablen für diese Studie zu begrenzen, wurden die Ionenmassen nach Kilpatrick (1971) angepasst. Diese empirische Massen-Mobilitäts-Beziehung, gemessen bei atmosphärischem Druck, wird vielfach verwendet und zeigte eine gute Übereinstimmung zu Messungen von anderen Autoren (Steiner et al., 2014).

In dieser Untersuchung wurden die Gastemperatur und die Ionenmobilitäten variiert und die daraus folgenden Partikelladungsverteilungen berechnet. Die Spanne der Ionenmobilitäten wurde gewählt auf Grundlage der Streubreite der Literaturwerte in Tabelle 5.1.

Da die Ladungsverteilung nach Wiedensohler (1988a) im Allgemeinen in der Mobilitätsanalyse als ein *quasi Standard* verwendet wird, wurden die Werte die Wiedensohler als Eingangsgrößen für seine Berechnung verwendet, auch in dieser Berechnung als Referenzfall verwendet.

Um die quantitative Variation der Ladungsverteilung zu zeigen, wurden die folgende Berechnung durchgeführt: Die relative Abweichung des Ladungsanteils der einfach positiv bzw. negativ geladenen Partikeln vom Referenzfall (siehe Gleichung 5.2). Diese Messgröße zeigt direkt, abgesehen von der Mehrfachladungskorrektur, die mögliche Abweichung in einer gemessenen Partikelgrößenverteilung nach der Dateninversion: Die ursprüngliche Partikelanzahlkonzentration ( $n_{P,DMA,k}$ ) pro Größenklasse  $k$  in einem SMPS Aufbau wird ermittelt, indem die gemessene Partikelanzahlkonzentration ( $n_{P,CPC,k}$ ) pro Größenklasse  $k$  durch die partikelgrößenabhängige Fraktion von einfach geladenen Partikeln  $f^{+1}(x_p)$  (bei negativ angelegter Hochspannung im DMA) geteilt wird (siehe Gleichung 5.1). Somit sind die Abweichungen zwischen den angenommenen Ladungsanteilen und den realen Werten direkt relevant für den Mengenfehler bei der PGV-Bestimmung. Eine positive Abweichung bedeutet, dass der reale Ladungsanteil kleiner ist als der Ladungsanteil des Referenzfalles und umgekehrt.

$$n_{P,DMA,k} \propto \frac{n_{P,CPC,k}}{f^{+1}(x_p)} \quad (5.1)$$

$$\text{relative Abweichung des Ladungsanteils} = \frac{f_{ref} - f_{case}}{f_{ref}} \quad (5.2)$$

Des weiteren wird die Fraktion der mehrfach geladenen Partikeln berücksichtigt. Diese haben eine Auswirkung in der Dateninversion mit der sogenannten Mehrfachladungskorrektur, aber diese ist nicht alleine abhängig von der Fraktion der mehrfach geladenen Partikeln. Sie ist zusätzlich abhängig vom Konzentrationsverhältnis von Partikeln in der betrachteten Größenklasse zu mehrfach geladenen größeren Partikeln mit gleicher Mobilität.

Somit ist die Mehrfachladungskorrektur abhängig von der Ladungsverteilung und der tatsächlich gemessenen Partikelgrößenverteilung. Daher kann der direkte Einfluss für höhere Ladungen nicht gezeigt werden.



Trotz alledem sind in vielen Anwendungen die Partikelgrößen klein genug, so dass der Einfluss der Fraktion von einfach geladenen Partikeln größer ist als der Einfluss von mehrfach geladenen Partikeln. Für Partikelgrößenverteilungen größer als 300 nm, in denen mehrfach geladene Partikeln einen wesentlich höheren Einfluss haben, können auch andere Messmethoden, wie z.B. Streulichtmethoden, verwendet werden.

### 5.1.3 Ergebnisse

#### 5.1.3.1 Gastemperatur

Das Diagramm 5.3 zeigt die relative Abweichung des Anteils von einfach positiv und negativ geladenen Partikeln in einem Temperaturbereich von  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $+50^{\circ}\text{C}$  abhängig von der Partikelgröße im Vergleich zum Ladungsanteil bei 293 K. Im Bereich von  $\pm 10\text{K}$  (siehe gestrichelte horizontale Linien) ist der Anteil der einfach geladenen Partikeln fast unempfindlich zur Temperatur, d.h. sie zeigen eine relative Abweichung des Ladungsanteils von weniger als 10% für alle Partikelgrößen. Sogar für die höchste Temperaturvariation von bis zu  $\pm 35\text{K}$  ist der Partikelanteil nur sensibel für Partikeln, die kleiner als 20 nm sind (siehe gestrichelte vertikale Linien). Hierbei ist die Empfindlichkeit für negativ geladene Partikeln etwas größer.

Trotz alledem wird in den meisten Anwendungsfällen die Mobilitätsanalyse in moderaten atmosphärischen Temperaturbereichen verwendet. Somit kann die Mobilitätsanalyse für diese Anwendungsfälle als unempfindlich zur Temperatur betrachtet werden. Folglich muss der Einfluss nur für spezielle Anwendungen, mit Temperaturbedingungen die stark von der Raumtemperatur abweichen, beachtet werden.

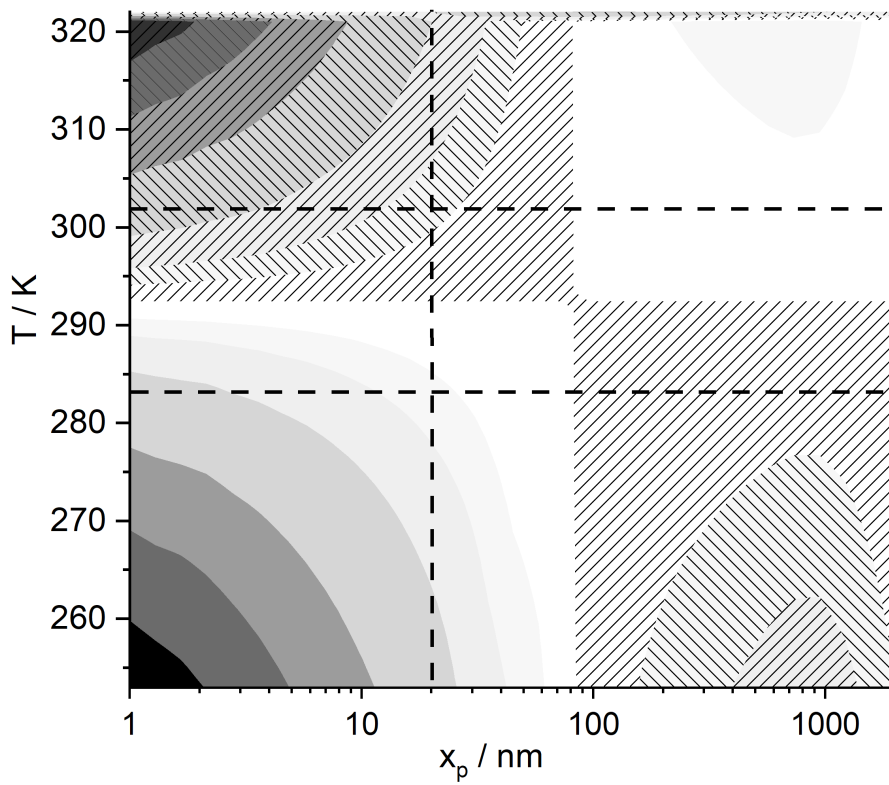
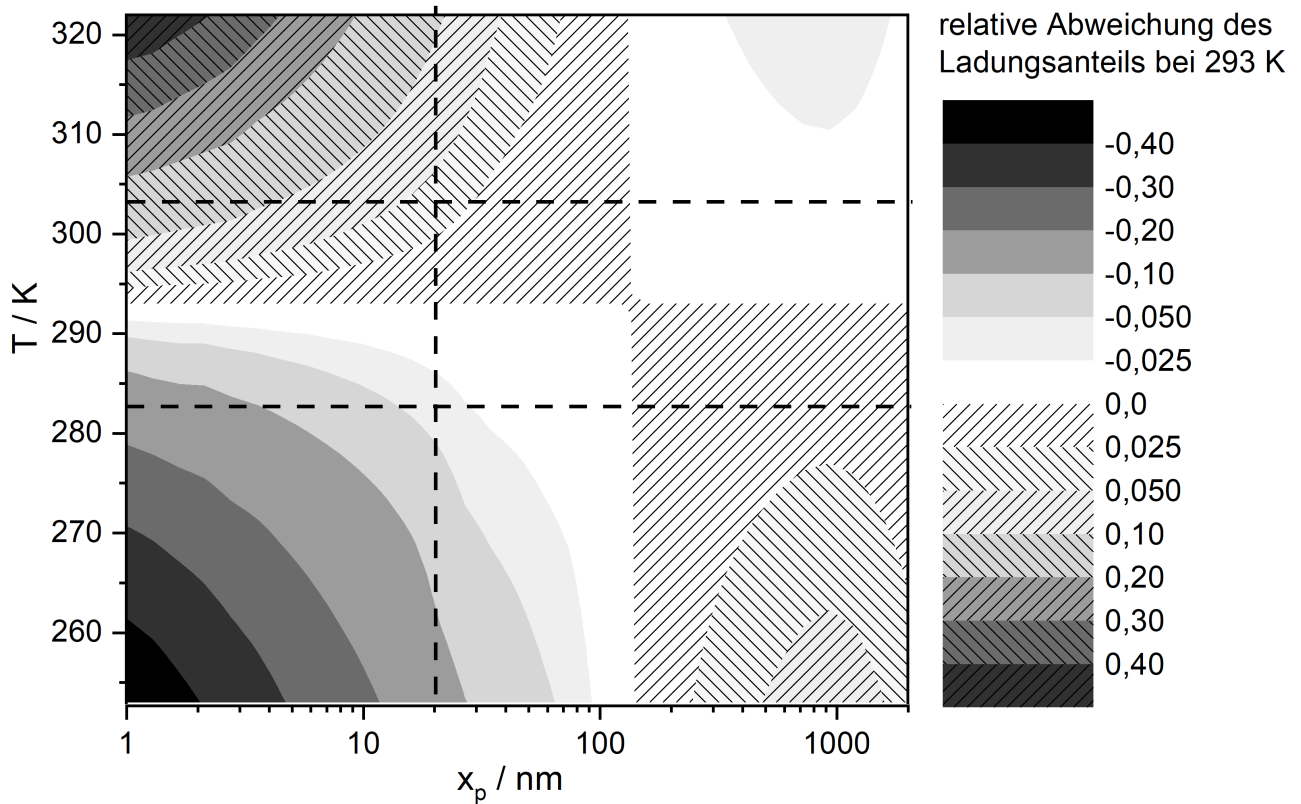
(a)  $N = +1$ (b)  $N = -1$ 

Abbildung 5.3: Relative Abweichung der Partikelfraktion von einfach positiven (a) bzw. negativen (b) geladenen Partikeln für Partikelgrößen in Abhängigkeit der Temperatur

Abbildung 5.4 zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößen  $100\text{nm}$  und  $500\text{nm}$ . Dargestellt wird die relative Abweichung des Partikelanteils für verschiedene Ladungszustände mit einem Ladungsanteil von  $> 1\%$ . Für kleinere Partikeln wird die Abweichung vom Ladungsanteil für mehrfach geladenen Partikeln vernachlässigbar. Für Partikeln, die kleiner als  $100\text{ nm}$  sind, ist der Anteil der mehrfach geladenen Partikeln generell so klein, dass diese hier keine Rolle spielen.

Der Einfluss der Temperatur auf den Ladungsanteil der mehrfach geladenen Partikeln ist deutlicher. Wie bereits erwähnt ist die Mehrfachladungskorrektur auch abhängig von der jeweilig gemessenen Partikelgrößenverteilung. Daher gibt dieses Ergebnis nur einen Hinweis auf einen möglichen Einfluss. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass der Partikelanteil der höher geladenen Partikeln empfindlicher auf Temperaturschwankungen reagiert. Allerdings, je höher die Anzahl der Ladungen ist, umso geringer ist der Ladungsanteil der Partikeln und somit ist der Einfluss der Mehrfachladungskorrektur um so kleiner. Daher kann man auch für größere Partikeln zusammenfassend festhalten, dass zumindest für moderate Temperaturschwankungen von  $\pm 25\text{K}$  der Temperatureinfluss vernachlässigt werden kann.

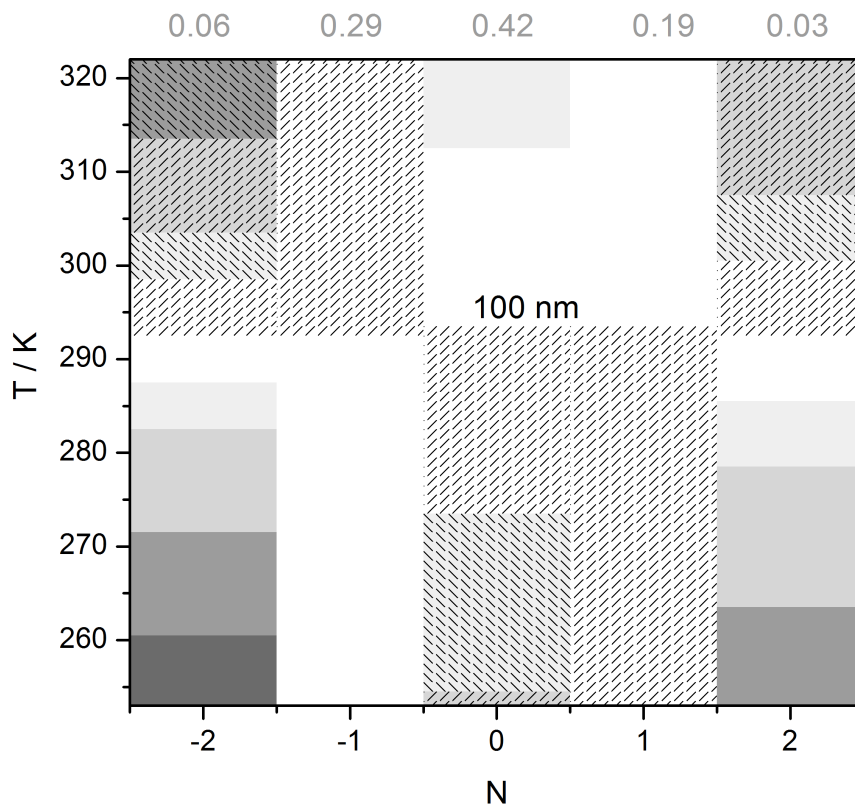
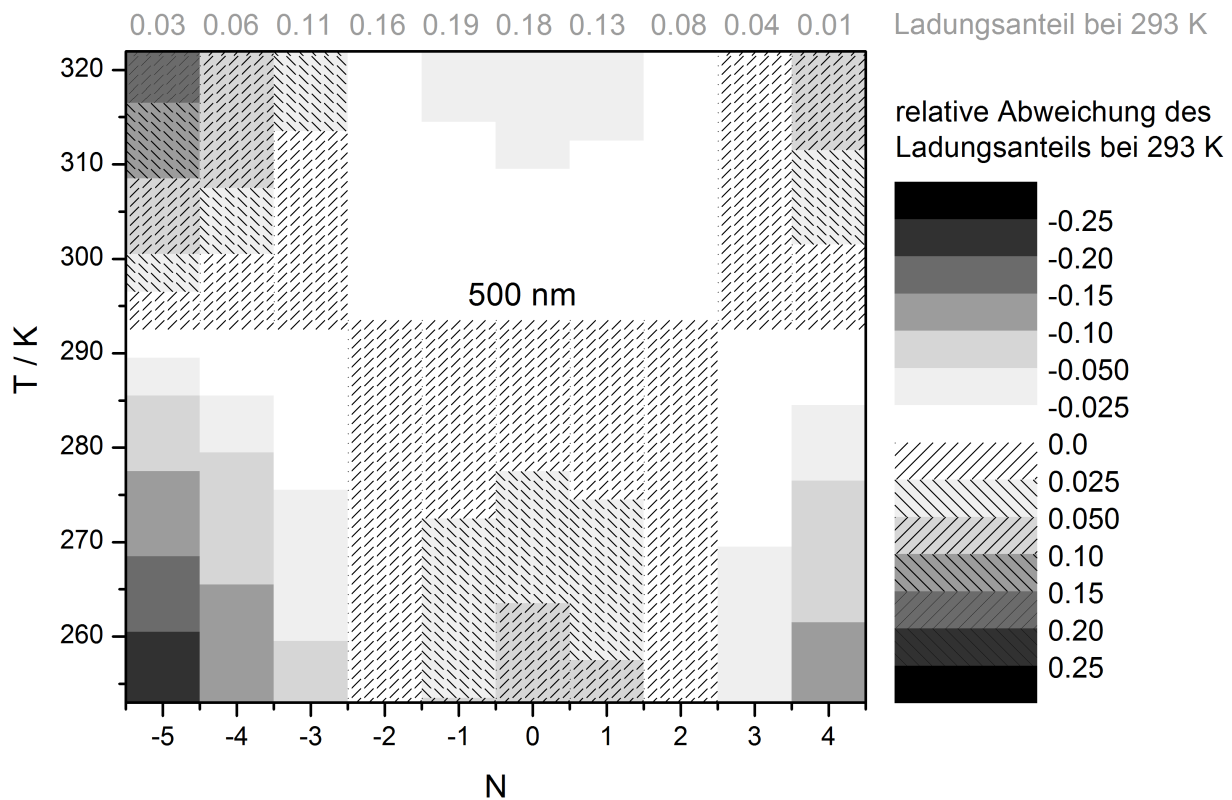
(a)  $x_p = 100nm$ (b)  $x_p = 500nm$ 

Abbildung 5.4: Relative Abweichung der Partikelfraktion bei einer bestimmten Temperatur im Vergleich zur Partikelfraktion bei 293 K: verschiedene Ladungszustände für 100 nm und 500 nm

### 5.1.3.2 Ionenmobilität

In Abbildung 5.5 ist die relative Abweichung des Partikelanteils, die durch Variation der Ionenmobilität entsteht, im Vergleich zum jeweiligen Anteil bei Referenzbedingungen (d.h. Verwendung der Werte von Wiedensohler) für die Partikelgrößen von 5 bis 100 nm dargestellt. Analog stellt die Abbildung 5.6 diesen Zusammenhang für eine Partikelgröße von 500 nm für einfach, zweifach und dreifach geladene Partikeln dar. In allen Diagrammen sind die Ionenmobilitäten aus der Literatur, wie sie in Tabelle 5.1 beschrieben sind, und der Wert des Referenzfalles dargestellt. Hierbei zeigt der Referenzfall per Definition eine Abweichung von 0%. Die anderen Literaturwerte führen zu einer relativen Abweichung des Ladungsanteils von bis zu  $\pm 25\%$  in den meisten Fällen und in Ausnahmefällen sogar bis zu 50%. Dies zeigt die enorme Wichtigkeit, die Ionenmobilitäten und -massen so exakt wie möglich zu kennen. Im Allgemeinen kann eine durchaus realistische Variation der Ionenmobilität schnell zu einer Variation im Ladungsanteil von bis zu 20% führen.

Für die kleinen 5 nm Partikeln ist die Sensitivität signifikant höher im Vergleich zu größeren Partikeln. Für diese ultrafeinen Partikeln ist die Mobilität der Ionen, die das Partikel laden, der kritische Faktor. Die Mobilität der Ionen, die die Partikeln rekombinieren, scheint weniger wichtig. Das heißt, die Mobilität der positiven Ionen dominiert die Menge der positiv geladenen Partikeln und umgekehrt. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen könnte sein, dass das Laden von neutralen Partikeln gesteuert ist von der Ionendiffusion der jeweiligen Spezies. Die Entladung von kleinen Partikeln dagegen wird vermutlich dominiert durch die Coulomb-Kraft. Folglich wird der Anteil der geladenen Partikeln dominiert von den Eigenschaften der ladenden Ionenspezies und ist weniger abhängig von der entladenden Ionenspezies.

Für Partikeln mit der Größe von 40 nm und größer sind die Isolinien fast parallel zum Bisektor. Das bedeutet, dass die Unterschiede zwischen positiver und negativer Ionenmobilität, im Gegensatz zu den absoluten Werten, der dominierende Faktor sind. Daher ist es möglich, dass der resultierende Ladungsanteil sich nicht bei jeder möglichen Änderung der Ioneneigenschaften ändert. Bewegen sich die positive und die negative Ionenmobilität auf der Isolinie, bleibt in diesen Fällen der Ladungsanteil gleich.

Desweiteren ist für Partikeln mit einem Durchmesser von 100 nm und größer der Ladungsanteil sensibler für die positiv geladenen Partikeln. Für Partikeln der Größe 100 nm (vergleiche Abbildung 5.5) zeigt der Anteil von einfach geladenen Partikeln eine relative Abweichung für den betrachteten Mobilitätswert von  $-17\%/+40\%$  für die positiv geladenen Partikeln, und im Vergleich dazu von  $-25\%/+14\%$  für negativ geladene Partikeln. Für Partikeln der Größe 500 nm (vergleiche Abbildung 5.6) ist der Effekt

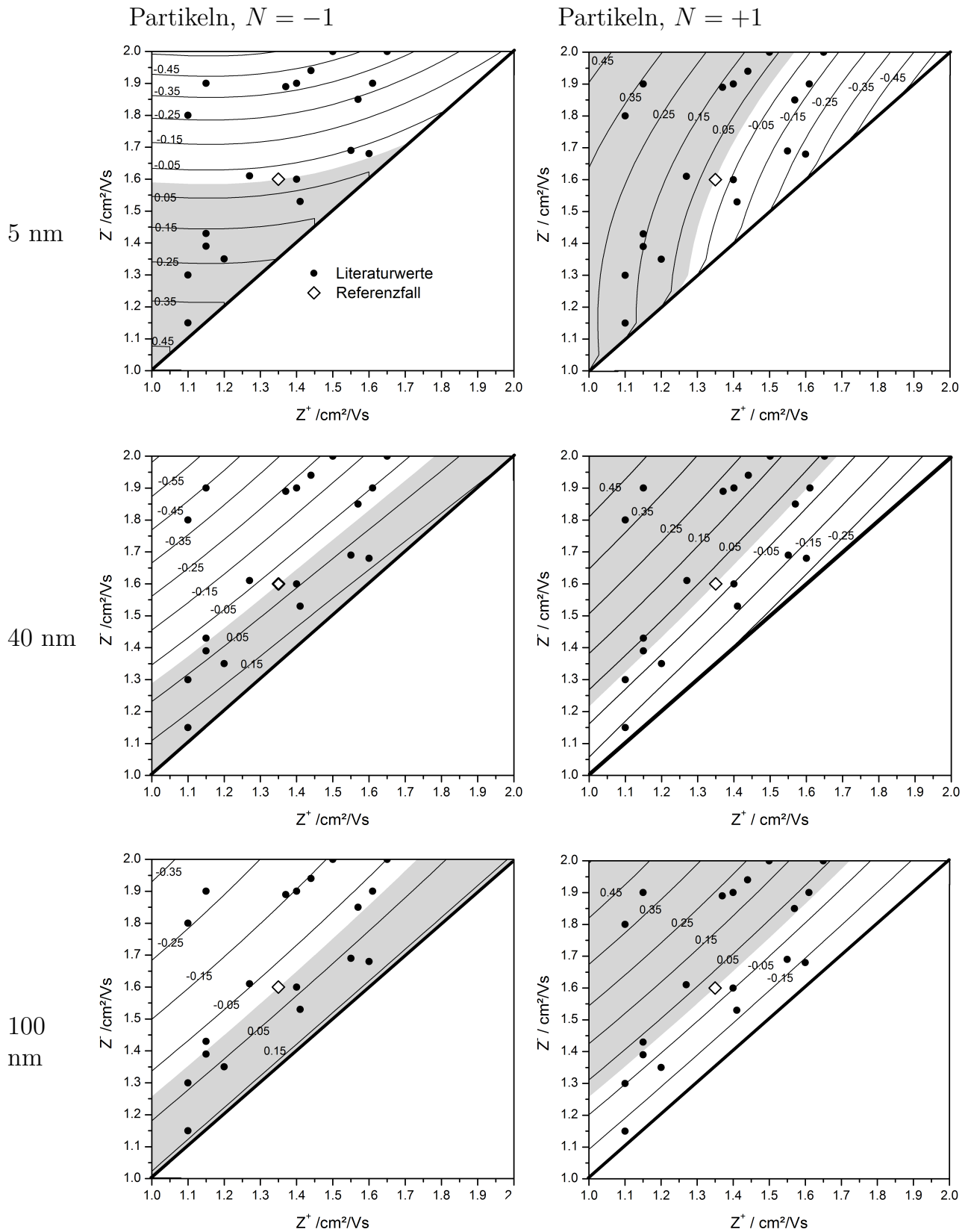


Abbildung 5.5: Variation der Ionenmobilität: Isolinien für die relative Abweichung vom Anteil der einfach geladenen Partikeln vom Referenzfall. Ausgefüllte Punkte: Literaturwerte. Ungefüllter Punkt: Referenzfall

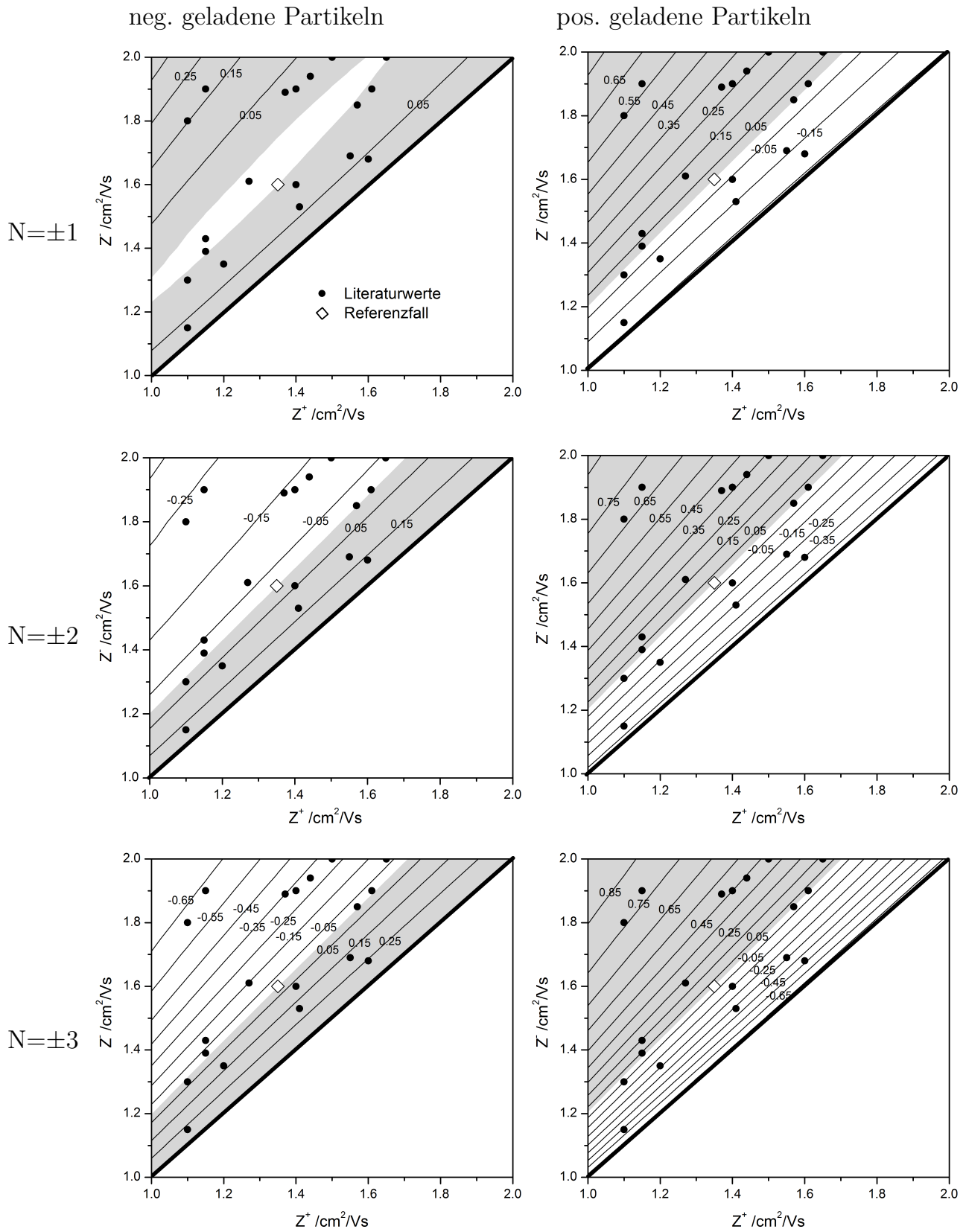


Abbildung 5.6: Partikelgröße 500nm, Variation der Ionenmobilität: Isolinien der relativen Abweichung des Anteils der einfach, zweifach und dreifach geladenen Partikeln vom Referenzfall. Gefüllte Punkte: Literaturwerte. Ungefüllte Punkte: Referenzfall

bezüglich der relativen Abweichung in Höhe von  $-17\%/+56\%$  für positiv geladene Partikeln und  $-5\%/+17\%$  für negativ geladene Partikeln noch ausgeprägter. Insofern ist es vorteilhaft, die negativ geladenen Partikeln für Mobilitätsmessungen zu verwenden, wenn ein signifikanter Anteil von Partikeln in der Größenklasse von  $100nm$  und größer vorhanden ist.

Wenn man nun den Anteil der mehrfach geladenen Partikeln der Größe  $500nm$  betrachtet, zeigen diese ein ähnliches Verhalten wie die einfach geladenen Anteile. Auch hier zeigt sich eine deutlich geringere Sensitivität der negativ geladenen Partikeln. In der Mobilitätsmessung ist die Verwendung einer positiven Hochspannung im DMA ein Standard. Somit werden die negativ geladenen Partikeln zur Messung verwendet, da sie einen höheren Anteil als die positiven Partikeln einnehmen. Die geringere Empfindlichkeit der negativ geladenen Partikeln stellt einen weiteren Vorteil dar.

## 5.2 Instationäre Entwicklung der Partikelladungsverteilung

In einem typischen Setup zur Mobilitätsanalyse findet der Ladungsprozess der Partikeln in einem separaten Gehäuse statt, welches durch einen elektrisch leitfähige Transportleitung mit dem nächsten Prozessschritt verbunden ist (siehe Abb. 2.2). Das ist in diesem Fall der DMA Klassierer. Während des Transports durch die Leitung wird der Auf- und Endladeprozess weiter ausgeführt, jedoch ohne eine Ionenquelle. Daher ist die Ladungsverteilung nicht mehr in einem stationären Zustand. Da keine Ionenquelle mehr vorhanden ist, sinkt die Ionenkonzentration stromabwärts des Aufladers. Dieser Prozess ist abhängig von den Ioneneigenschaften. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften zwischen positiven und negativen Ionen, sinken auch die Ionenkonzentrationen für positive und negative Ionen unterschiedlich. Zwei entgegengerichtete Effekte finden gleichzeitig statt. Die negativen Ionen gehen aufgrund ihres höheren Diffusionskoeffizienten schneller an den Wänden der Transportleitung verloren im Vergleich zu den positiven Ionen. Dies führt zu einer positiven Raumladung. Auf der einen Seite wird dies die positive Aufladung der Partikeln begünstigen. Auf der anderen Seite wird die positive Raumladung elektrostatische Dispersion von positiven Ionen und positiv geladenen Partikeln auslösen. In jedem Fall wird die im Auflader entstandene stationäre Ladungsverteilung stromabwärts des Aufladers modifiziert werden. Dieser Effekt wird in der Literatur auch als "Downwind Effekt" bezeichnet (Hoppel, 1990) .

Hoppel (1990) berechnete die Veränderung der Ionenkonzentration in einem  $2cm$  breiten Kanal für ein parabolisches Strömungsprofil und einer mittleren Geschwindigkeit von  $6cm/s$ . In dieser Studie wurde die Berechnung erweitert, indem zusätzlich die Partikeln in dem Prozess betrachtet wurden. Dieses Modell wurde dann verwendet, um die re-



sultierende Partikelladungsverteilung in dem instationären Prozess zu berechnen. Somit wurde die Änderung in der Ladungsverteilung und die Konsequenz für die Mobilitätsanalyse ermittelt.

### 5.2.1 Modell

Grundlage für die Berechnung der Partikelkonzentration in Abhängigkeit der Ladung ist eine Populationsbilanz (siehe Kapitel 2.4). In diesem Anwendungsfall werden zwei disperse Phasen betrachtet: Ionen und Partikeln. Es treten zwei Arten von Ionen (positiv und negativ geladene) und monodisperse Partikeln mit  $i$  Ladungszuständen auf. Hierbei ist  $i$  die Anzahl der auftretenden Ladungszustände. Aus den in Gleichung 2.18 beschriebenen Vorgängen treten in diesem Anwendungsfall die Konvektion, die Zusammenstöße zwischen Ionen unterschiedlicher Polaritäten (Rekombination) und außerdem zwischen Ionen und Partikeln (Ladung bzw. Entladung von Partikeln) und der Verlust bzw. der Aufprall der Ionen auf den Modellgrenzen (begrenzende Wände) auf. Diese Verluste an den Rohrwänden verändern die Raumladung, und die Zusammenstöße innerhalb der dispersen Phase verändern den Ladungszustand der jeweiligen Ionen oder Partikeln.

Die folgenden Annahmen wurden für die Lösung der Gleichungen getroffen:

- Partikelkoagulation ist vernachlässigbar.
- Partikeldiffusion ist vernachlässigbar, da sie relativ betrachtet zu der Ionendiffusion klein ist.
- Es wurde ein monodisperses Aerosol mit der Partikelgröße von 40 nm betrachtet.
- Es wurde angenommen, dass elektrostatische Dispersion in axialer Richtung vernachlässigbar ist.
- Die Strömungsgeschwindigkeit hat eine laminare, ausgebildete Strömung in einer geraden Leitung mit einem parabolisches Geschwindigkeitsprofil.

Die Geometrie und die Trägergasgeschwindigkeit wurden nach dem Vorbild eines kommerziellen herkömmlichen SMPS (TSI SMPS) Gerätes gewählt. Der Verbindungsleitung zwischen Auflader und DMA war ein 25cm langes, gerades Rohr mit einem inneren Durchmesser von 5mm. Der Volumenstrom betrug 0.3l/min. Die Transportvorgänge der Ionen sind elektrostatische Dispersion, Konvektion und Diffusion. Die Ionen- und Partikelströme werden in axialer und radialer Richtung des geraden Rohrs betrachtet.

Somit sind die maßgeblichen Gleichungen für die Ionenkonzentrationen  $n_1, n_2$  innerhalb der Leitung die Folgenden:

Populationsbilanz:

$$\nabla \cdot \vec{J}_1 = \underbrace{q}_{\text{Ionenbildung durch Raumionisation}} - \underbrace{\eta_I n_1 n_2}_{\text{Rekombination}} - \underbrace{\sum_{q_{min}}^{q_{max}} \eta_{1(q)} n_p(q) n_1}_{\text{Ladung von Partikeln}} \quad (5.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{J}_2 = q - \eta_I n_1 n_2 - \sum_{q_{min}}^{q_{max}} \eta_{2(q)} n_p(q) n_2 \quad (5.4)$$

Poisson-Gleichung:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{e}{\epsilon} n_G \quad (5.5)$$

mit der Netto-Gesamtladungskonzentration:

$$n_G = n_1 - n_2 + \sum_{q_{min}}^{q_{max}} q n_p(q) \quad (5.6)$$

Transportgleichung für Ionen:

$$\vec{J}_{1,2} = \underbrace{\pm Z_{1,2} \vec{E} n_{1,2}}_{\text{Elektrostatische Dispersion}} + \underbrace{\vec{v} n_{1,2}}_{\text{Konvektion}} - \underbrace{D_{1,2} \nabla n_{1,2}}_{\text{Diffusion}} = 0 \quad (5.7)$$

Hierbei bezeichnet die Indizierung 1 bzw. 2 jeweils die positiven und negativen Ionen,  $J_{1,2}$  sind die Ionenflüsse,  $D_{1,2}$  sind die Diffusionskoeffizienten,  $E$  ist das elektrische Feld der Ionenraumladung,  $\epsilon$  ist die Dielektrizitätskonstante von Luft,  $e$  ist die Elementarladung und  $v$  ist die Strömungsgeschwindigkeit,  $n_{1,2}$  sind die Konzentrationen von Ionen,  $n_G$  ist die netto Gesamtladungskonzentration,  $Z_{1,2}$  sind die Ionenmobilitäten,  $q$  ist die Partikelladung,  $\eta_I$  ist der Rekombinationskoeffizient der Ionen,  $\eta_{1(q)}$  und  $\eta_{2(q)}$  sind die Rekombinationskoeffizienten der positiven und negativen Ionen mit Partikeln, die  $q$  Elementarladungen tragen, und  $n_p(q)$  ist die Konzentration der Partikeln, die  $q$  Elementarladungen tragen,  $q_{min}$  und  $q_{max}$  sind die maximal und minimal betrachteten Ladung auf den Partikeln.

Partikeln mit der Ladung  $q$  entstehen und verschwinden in dieser Betrachtung ausschließlich durch die Zusammenstöße mit positiven und negativen Ionen. Kollisionen zwischen geladenen Partikeln werden vernachlässigt. Die Gleichungen zur Beschreibung der Partikelanzahlkonzentration mit  $q$  Elementarladungen innerhalb der Transportleitung ergeben sich aus den Populationsbilanz- Gleichungen für die Partikel- Ladungsklassen:

$$\nabla \cdot \vec{J}_p(q) = \eta_{1(q-1)} n_1 n_p(q-1) - \eta_{1(q)} n_1 n_p(q) + \eta_{2(q+1)} n_2 n_p(q+1) - \eta_{2(q)} n_2 n_p(q) \quad (5.8)$$

$$\vec{J}_p(q) = \underbrace{Z_p(q) \vec{E} n_p(q)}_{\text{Elektrostatische Dispersion}} + \underbrace{\vec{v} n_p(q)}_{\text{Konvektion}} \quad (5.9)$$

hierbei ist  $\vec{J}_p(q)$  der Fluss und  $Z_p$  ist die Mobilität der Partikeln.

### 5.2.2 Numerische Methode

Die maßgeblichen Gleichungen für die Ionenkonzentration wurden numerisch mit der Software MATLAB gelöst. Die Ionen- sowie die Partikelkonzentration wurden für verschiedene Distanzen stromabwärts der Ionenquelle bestimmt. Die numerische Methode ist angelegt, um die Differential Gleichung nach der Finite-Differenz-Methode unter Verwendung von Zylindrischen Koordinaten zu lösen.

Die Integralgleichung 5.10 betrachtet nur das radiale Feld, somit wird die axiale Dispersion und der axiale Gradient vernachlässigt, da in axialer Richtung die Konvektion deutlich dominanter ist. Dies führt zu:

$$E_r = \frac{e}{\epsilon r} \int_0^r n r dr \quad (5.10)$$

Die elektrische Mobilität von Aerosolpartikeln lässt sich aus der Einstein (1905) Relation (siehe Gleichung 2.12) ableiten und kann demnach wie folgt berechnet werden:

$$Z = \frac{N \cdot e \cdot C u}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot x_p} \quad (5.11)$$

Hierbei ist  $Cu$  die Cunningham Korrektur,  $\mu$  ist die dynamische Gasviskosität und  $x_p$  ist der Durchmesser der Partikeln. Die Cunningham Korrektur kann nach der folgenden Gleichung berechnet werden. Hierbei ist  $A = 1.165$ ,  $B = 0.483$  und  $C = 0.997$  (Kim et al., 2005):

$$Cu = 1 + \frac{2 \cdot \lambda}{x_p} \left[ A + B \cdot \exp \left( -\frac{C \cdot x_p}{2 \cdot \lambda} \right) \right] \quad (5.12)$$

Auf Basis der Gleichungen 5.3 und 5.7 erhält man für die Ionenkonzentration die folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{J}_1 &= Z_1 [n_1 \nabla \cdot \vec{E} + \vec{E} \cdot \nabla n_1] + [\vec{v} \cdot \nabla n_1 + n_1 \nabla \cdot \vec{v}] - D_1 \nabla \cdot (\nabla n_1) \\ &= q - \eta_I n_1 n_2 - \sum_{q_{min}}^{q_{max}} \eta_{1(q)} n_p(q) n_1 \end{aligned} \quad (5.13)$$

Unter Vernachlässigung der Diffusion in z-Richtung und der Betrachtung der elektrostatischen Dispersion ausschließlich in radialer Richtung unter Verwendung des Nabla-Operators in zylindrischen Koordinaten, führt nach einigen Umformungen zu der folgenden konstitutiven Differentialgleichung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_1}{\partial r} \left[ \frac{Z_1 e}{\epsilon r} \int_0^r (n_1 - n_2 + \sum_{q_{min}}^{q_{max}} q n_p(q)) r dr - \frac{D_1}{r} \right] - D_1 \frac{\partial^2 n_1}{\partial r^2} + v_z \frac{\partial n_1}{\partial z} \\ = q - \eta_I n_1 n_2 - \sum_{q_{min}}^{q_{max}} \eta_{1(q)} n_p(q) n_1 - \frac{Z_1 n_1 e}{\epsilon} \left( n_1 - n_2 + \sum_{q_{min}}^{q_{max}} q n_p(q) \right) \end{aligned} \quad (5.14)$$

Analog folgt für jede Spezies von geladenen Partikeln die folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial n_p(q)}{\partial r} \right) \frac{eZ}{\epsilon r} \int_0^r (n_1 - n_2 + \sum_{q_{min}}^{q_{max}} q n_p(q)) r dr + v_z \frac{\partial n_p(q)}{\partial z} \\ = \eta_{1(q-1)} n_1 n_p(q-1) - \eta_{1(q)} n_1 n_p(q) + \eta_{2(q+1)} n_2 n_p(q+1) - \\ \eta_{2(q)} n_2 n_p(q) - \frac{Z_p(q) n_p(q) e}{\epsilon} \left( n_1 - n_2 + \sum_{q_{min}}^{q_{max}} q n_p(q) \right) \end{aligned} \quad (5.15)$$

Weil der Durchmesser der Partikeln  $x_p = 40nm$  gewählt wurde, ist es angemessen, die Anzahl der Elementarladungen auf den Partikeln nur im Bereich  $q = -2, -1, 0, 1, 2$  zu betrachten, da dieser Bereich 99.994% aller Partikeln im Ladungsgleichgewicht abdeckt. Die folgenden Randbedingungen wurden zur Berechnung der Ionen- und Partikelkonzentrationsprofile im Rohr an verschiedenen Abständen zur Ionenquelle gewählt:

Randbedingungen:

- Bei  $z = 0, \forall r$ :
  - Für Ionen:  $n_1 = n_2 = n_{eq}$
  - Für Partikeln:  $n_p(q)$  Ladungsverteilung im Gleichgewicht nach Fuchs (1963)
- Im Mittelpunkt  $r = 0 \forall (q, Z) : \frac{\partial n_1}{\partial r} = \frac{\partial n_2}{\partial r} = 0$  und  $\frac{\partial n_p(q)}{\partial r} = 0$
- Im Randbereich der Wand  $r = \frac{D_t}{2} \forall (q, Z) : n_1 = n_2 = 0$  und  $n_p(q) = 0$

In Summe resultieren sieben lineare Differenzialgleichungen (zwei Ionensorten und fünf verschiedene Ladungszustände für die Partikeln). Um diesen Satz an Differentialgleichungen unter Verwendung der Finiten-Differenz-Methode zu lösen, werden die Ableitungen durch die entsprechenden Finiten Differenzenquotienten ersetzt. Daraus folgt:

$$\frac{\partial n_i}{\partial r} = \frac{n_i(z_i, r_{j+1}) - n_i(z_i, r_j)}{\Delta r} \quad (5.16)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial z} = \frac{n_i(z_i, r_j) - n_i(z_{i-1}, r_j)}{\Delta z} \quad (5.17)$$

$$\frac{\partial^2 n_i}{\partial r^2} = \frac{n_i(z_i, r_{j+1}) - 2n_i(z_i, r_j) + n_i(z_i, r_{j-1}))}{(\Delta r)^2} \quad (5.18)$$

Jede Differentialgleichung ergibt dann ein Satz von linearen Gleichungen in  $i$  und  $j$ . Dieser Satz von gekoppelten Gleichungen wurde dann für jeden Ladungszustand in  $r$  und in  $z$  gelöst.

Die Tabelle 5.2 listet alle relevanten Parameter, die zur numerischen Lösung der Gleichungen notwendig sind. Die Ioneneigenschaften im Fall 1 sind mit einem signifikant großen Unterschied zwischen positiver und negativer Ionenmobilität gewählt, um die möglichen Auswirkungen auf die Ladungsverteilung möglichst deutlich sichtbar zu machen. Im Fall 2 werden dann auch die Ioneneigenschaften, die Wiedensohler für die weit

verbreitete Approximation Wiedensohler (1988a) verwendet hat, in der Simulation verwendet. Bei einer Partikelgröße von  $40\text{nm}$  können Ladungszustände auf den Partikeln  $< -2$  und  $> +2$  vernachlässigt werden.

Parameter	Fall 1	Fall 2
Mobilität der positiven Ionen $Z_1$	$1,3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$1,35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Mobilität der negativen Ionen $Z_2$	$1,8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$1,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Temperatur $T$	298 K	
Durchmesser der Leitung $D_t$	5 mm	
Strömungsgeschwindigkeit $v$	0,3 l/min	
Kombinationskoeffizient der Ionen $\eta_I$	$1.6 \times 10^{-12} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$	
Durchmesser der Aerosolpartikeln $x_p$	40 nm	
Min. Ladung auf den Partikeln $q_{min}$	-2	
Max. Ladung auf den Partikeln $q_{max}$	+2	
Dynamische Viskosität der Luft $\mu$	$1.8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$	
Mittlere freie Weglänge $\lambda$	$6.73 \cdot 10^{-8} \text{ m}$	

Tabelle 5.2: Parameter für die numerische Berechnung

### 5.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Die zwei verbleibenden offenen Parameter für das Model, und somit die kritischen Parameter, sind die anfängliche Ionenpaarkonzentration  $n_{eq}$  und die anfängliche Partikelanzahlkonzentration  $n_{P,0}$ . 'Anfänglich' bedeutet die Konzentration am Anfang des Rohres und somit am Ausgang des Partikelaufladers. Anfänglich wird angenommen, dass die Partikeln im Ladungsgleichgewicht sind und die Konzentrationen der positiven und negativen Ionen ausgeglichen ist.

Wiedensohler et al. (2012) berichtet, dass für radioaktive Quellen, die in typischen SMPS Aufbauten verwendet werden, die Ionenpaarkonzentration im Bereich von  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  angenommen werden kann.

Trotz alledem ist im Allgemeinen die Ionenpaarkonzentration abhängig vom Aufladertyp und der Strahlungsintensität (e.g. Lee et al., 2005). Die Partikelkonzentration ist abhängig vom Anwendungsfall. Daher wurden diese beiden Parameter im Model variiert. Eine wichtige Voraussetzung ist, dass das Partikelladungsgleichgewicht im Auflader erreicht wurde. Dafür muss die Partikelanzahlkonzentration signifikant kleiner als die

Ionenpaarkonzentration sein (Wiedensohler et al., 2012). Daher ist es sinnvoll, dass das Verhältniss  $\frac{n_{eq}}{n_{p,0}}$  nicht kleiner als 10 sein sollte.

Das Diagramm 5.7 zeigt die Abnahme der Ionenkonzentration entlang der Mittelachse des Rohres, das typischerweise stromabwärts des Aufladers in einem SMPS Messgerät installiert ist. In diesem Beispiel ist die Partikelkonzentration relativ klein gewählt. Bereits 10cm stromabwärts sinkt  $n_{1,2}$  auf ungefähr  $\frac{n_{eq}}{10}$ . Wie erwartet sinkt die Ionenkonzentration der negativen Ionen schneller aufgrund deren höherer Mobilität. In diesem Fall steigt der relative Unterschied zwischen der negativen und positiven Ionenkonzentration auf fast 3 % am Ende des Rohres (25 cm stromabwärts).

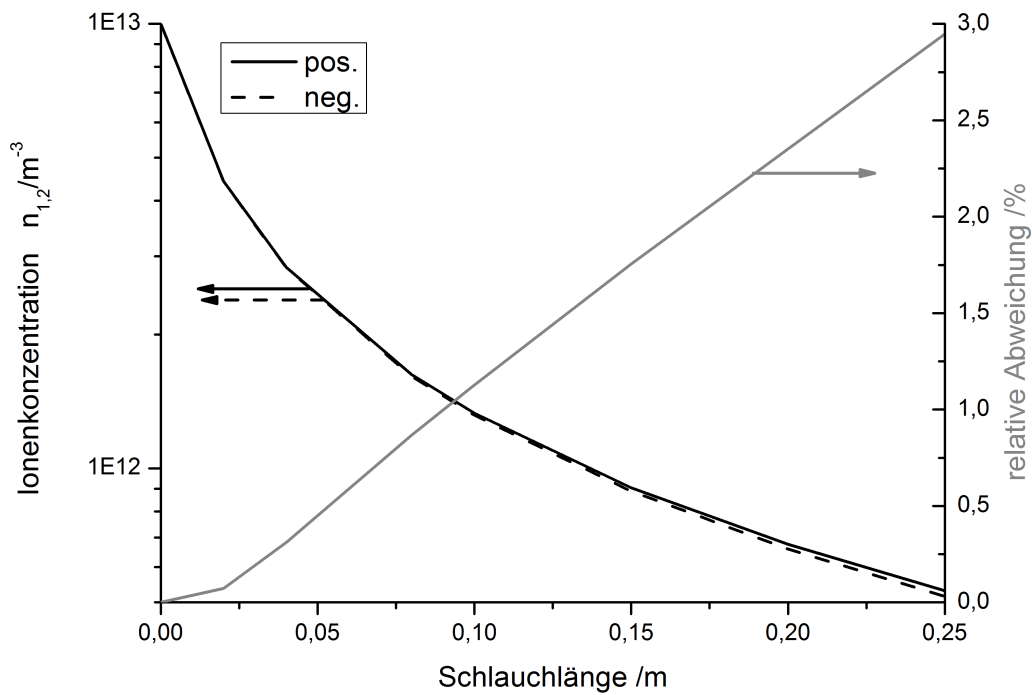


Abbildung 5.7: Ionenkonzentration entlang des Transportrohrs stromabwärts des Aufladers für  $n_{eq} = 10^{13}m^{-3}$  und  $n_{p,0} = 10^{10}m^{-3}$

Das Diagramm 5.8 zeigt das Profil der Ionenkonzentration an verschiedenen Distanzen stromabwärts der Ionenquelle. Hier wurde eine relativ hohe Partikelkonzentration gewählt. Im Vergleich zum Diagramm 5.7 fällt  $n_{1,2}$  schneller aufgrund der höheren Partikelkonzentration. Dies kann mit dem höheren Kollisionsquerschnitt der Partikel im Vergleich zu den Ionen erklärt werden. Dies führt zu einer drastischen Erhöhung des Rekombinationsprozesses, das heißt, dass Ionen hauptsächlich mit gegenpoligen geladenen Partikeln rekombinieren. Aufgrund des Unterschiedes der Ionenmobilität zwischen positiven und negativen Ionen ist offensichtlich, dass positive Ionen immer eine höhere Konzentration als negative Ionen aufweisen. Der absolute Unterschied zwischen positiver und negativer Ionenkonzentration steigt zunächst stark und verbleibt dann ungefähr bei einem Wert.

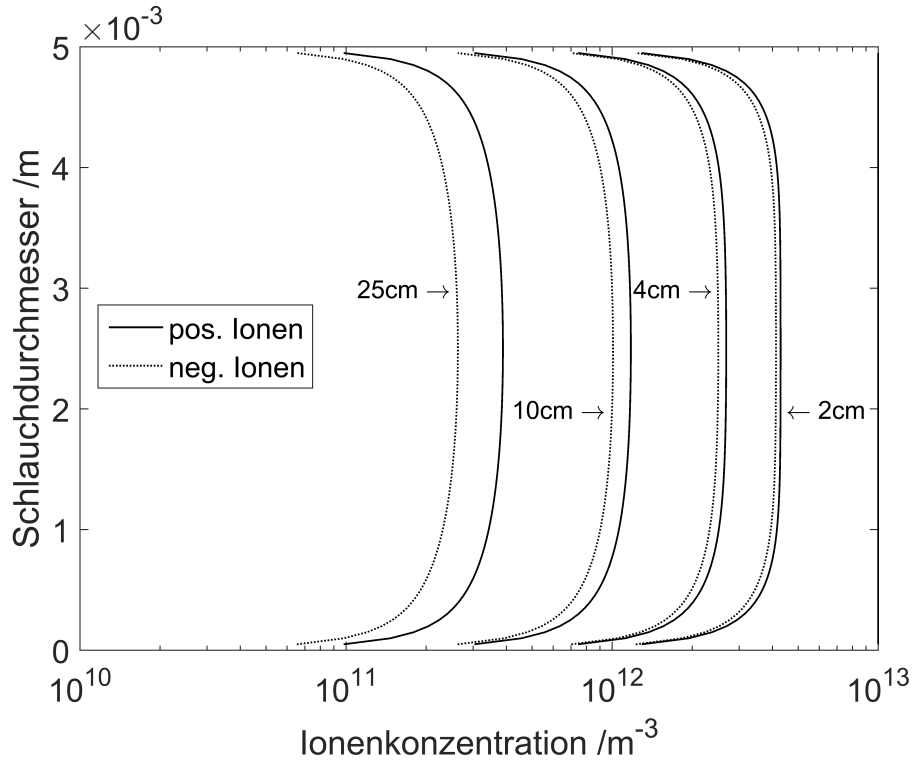


Abbildung 5.8: Ionenkonzentrationsprofile bei unterschiedlichen Abständen vom Ausgang des Aufladers für  $n_{eq} = 10^{13} \text{ m}^{-3}$  und  $n_{P,0} = 10^{12} \text{ m}^{-3}$

Um den Einfluss der anfänglichen Ionenkonzentration auf den Unterschied zwischen negativer und positiver Ionenkonzentration stromabwärts zu untersuchen, wurde die endgültige Ionenkonzentration bei 25 cm Distanz zur Ionenquelle in Abhängigkeit der anfänglichen Ionenkonzentration berechnet.

Das Diagramm 5.9 zeigt die absolute Ionenkonzentration und den relativen Konzentrationsunterschied an der Mittelachse bei 25 cm stromabwärts. Es kann deutlich gezeigt werden, dass der relative Unterschied zwischen positiver und negativer Ionenkonzentration mit abnehmender anfänglicher Ionenkonzentration ansteigt. Trotz alledem sollte beachtet werden, dass das Verhältnis der anfänglichen Ionenkonzentration zur Partikelkonzentration mindestens 10 : 1 (Empfehlungswert der Hersteller 100 : 1) sein sollte, um die Voraussetzung des Ladungsgleichgewichtes am Aufladerausgang sicher zu stellen. Wenn daher die Geräte in dem empfohlenen Bereich angewendet werden, sollte der relative Unterschied nicht über 6 – 7% hinaus gehen.

Desweiteren kann man beobachten, dass sich die tatsächliche Ionenkonzentration stromabwärts nur um maximal einen Faktor 6 von der Partikelkonzentration unterscheidet, obwohl die anfängliche Ionenkonzentration bis zu einem Faktor von 100 variiert wurde. Das zeigt, dass die Anfangskonzentration schnell unbedeutend wird. Eine hohe Partikel-



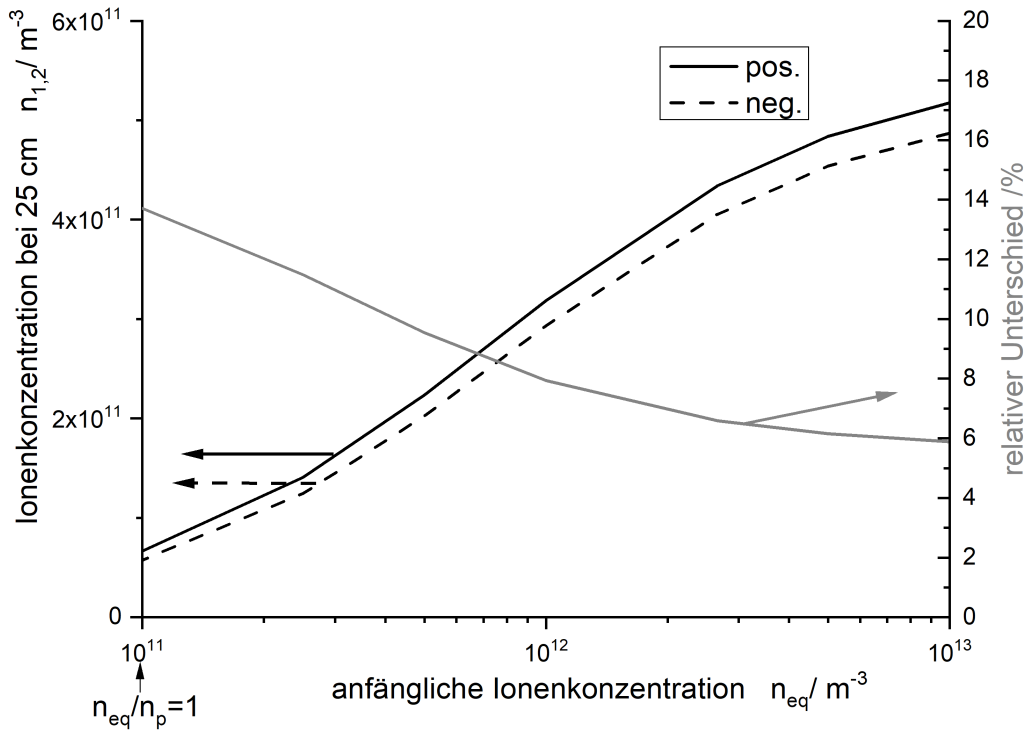


Abbildung 5.9: Ionenkonzentration bei 25 cm stromabwärts für verschiedene anfängliche Ionenkonzentrationen mit  $n_P = 10^{11} m^{-3}$

konzentration wirkt wie ein Katalysator für die Rekombination der Ionen.

Um den Einfluss der anfänglichen Partikelkonzentration auf den Unterschied zwischen positiver und negativer Ionenkonzentration zu untersuchen, wurden Simulationen mit einer fixen anfänglichen Ionenkonzentration von  $n_{eq} = 10^{13} m^{-3}$  durchgeführt. Abbildung 5.10 zeigt die Ionenkonzentration bei einer Distanz von 25 cm stromabwärts der Ionenquelle. Es zeigt sich, dass die absolute Ionenkonzentration stromabwärts für Partikelkonzentrationen von  $n_P \leq 10^{11} m^{-3}$ , nahezu konstant bleibt. Mit steigender Partikelkonzentration fällt die Ionenkonzentration immer stärker ab. Der relative Unterschied zwischen der positiven und negativen Ionenkonzentration bleibt bei kleinen Partikelkonzentrationen von  $n_P < 10^{11} m^{-3}$  unter einem Wert von 6%. Dieser Wert steigt jedoch mit ansteigender Partikelkonzentration rapide an. Bei einem Wert von  $n_P = 10^{12} m^{-3}$  ist der relative Unterschied nahe 30%, und er steigt auf 98% bei  $n_P = 10^{13} m^{-3}$ . Es sollte hierbei beachtet werden, dass der empfohlene Bereich, in dem der Auflader eingesetzt werden sollte, bei  $\frac{n_{eq}}{n_P} > 100$  liegt und der Auflader niemals im Bereich von  $\frac{n_{eq}}{n_P} < 10$  eingesetzt werden sollte, um das Ladungsgleichgewicht im Auflader zu erhalten.

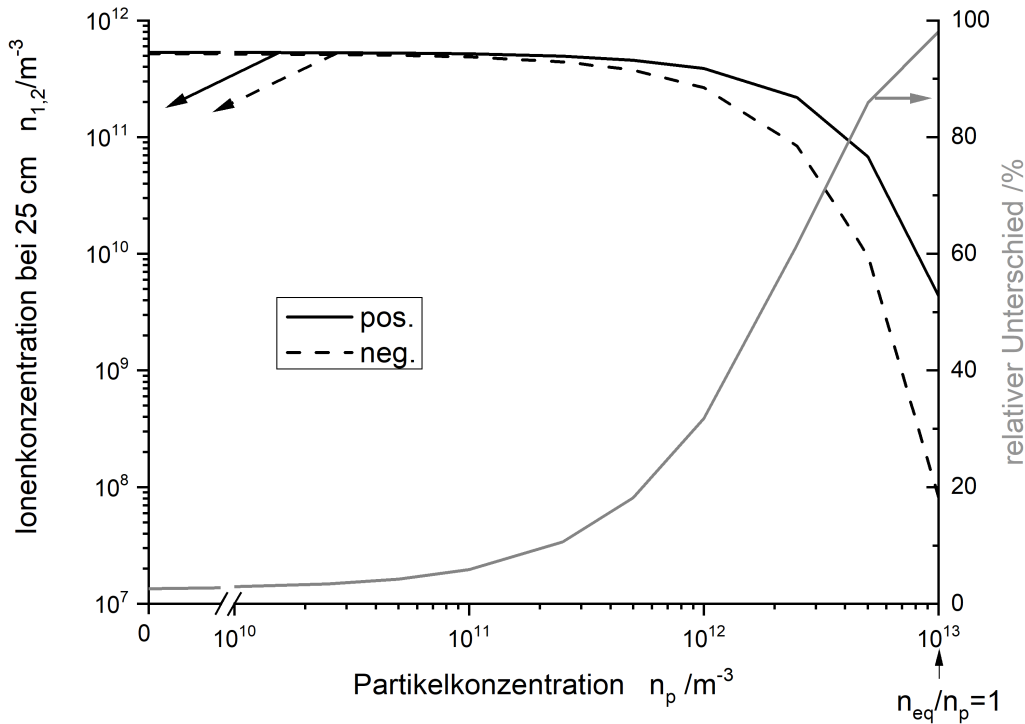
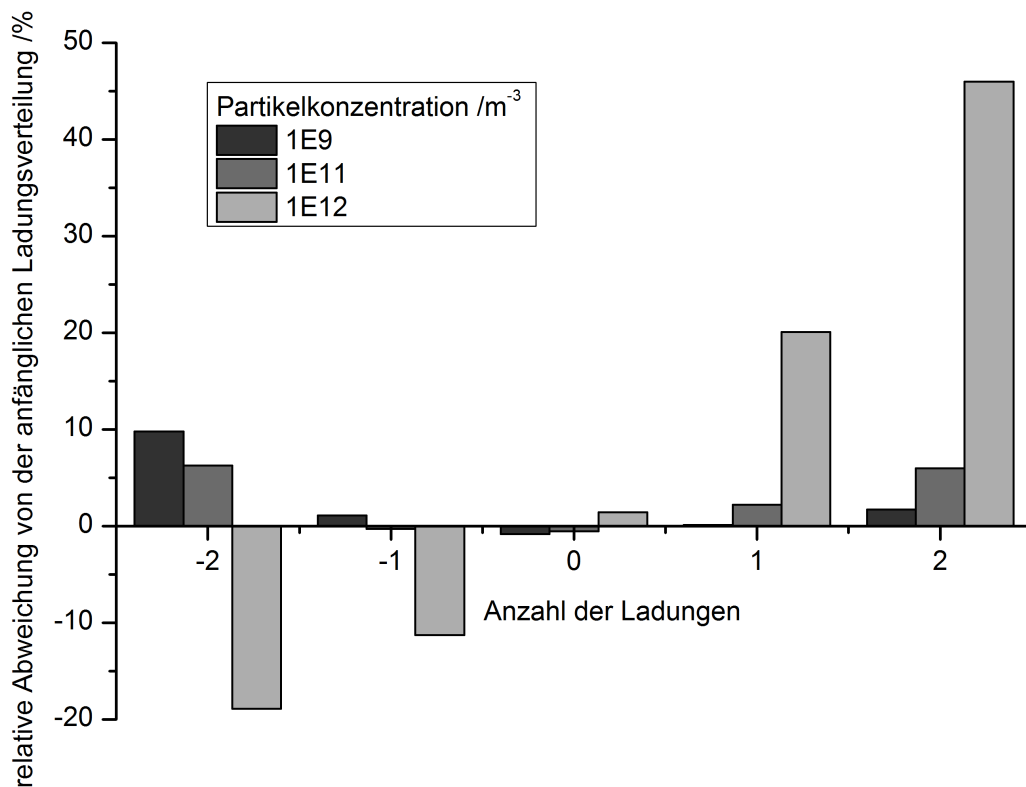


Abbildung 5.10: Unterschied zwischen Ionenkonzentration vs. anfängliche Partikelkonzentration  $n_P$  mit  $n_{eq} = 10^{13} m^{-3}$

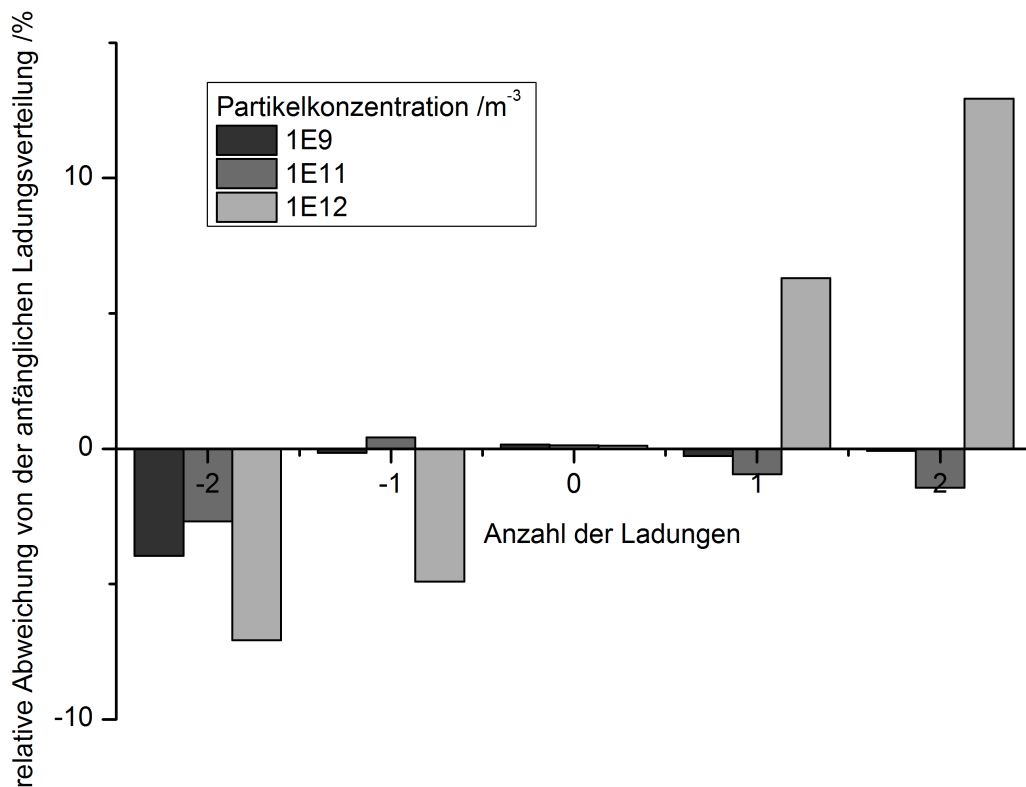
Abschließend kann gefolgert werden, dass sich das Ladungsgleichgewicht, das sich innerhalb der Ionenquelle entwickelt hat, in jedem Fall, aufgrund der unterschiedlichen Ionenkonzentration von positiven und negativen Ionen, stromabwärts des Aufladers modifiziert.

Um den Einfluss der modifizierten Ionenkonzentration quantitativ zu bewerten, wurden Simulationen der resultierenden Partikelladungsverteilung durchgeführt. Während die anfängliche Ionenkonzentration  $n_{eq} = 10^{13} m^{-3}$  konstant gehalten wurde, wurde die Partikelkonzentration  $n_P$  variiert. Hierfür wurden drei Werte gewählt:  $10^9 m^{-3}$  als ein relativ geringer Wert,  $10^{11} m^{-3}$  als ein Wert, der noch im empfohlenen Arbeitsbereich liegt, und  $10^{12} m^{-3}$  als ein sehr hoher Wert. Die Partikelladungsverteilung wurde bei einer Distanz von 25 cm zum Ausgang der Ionenquelle und somit am Eingang des DMA's (bei typischen SMPS Messaufbauten) berechnet.

Abbildung 5.11 zeigt die relative Abweichung des Partikelladungsanteils für jeden Ladungszustand unter Verwendung der Ioneneigenschaften nach Tabelle 5.2. Die Ioneneigenschaften für Fall 1 wurden gewählt, um einen relativ hohen Einfluss zu zeigen, da die Mobilitätsdifferenz zwischen positiven und negativen Ionen relativ hoch gewählt wurde. Trotzdem sind diese Ioneneigenschaften sinnvoll gewählt, da sie sich innerhalb von der Literatur gedeckter Grenzen befindet. Im Vergleich dazu zeigt die Abbildung 5.11 b dieses Ergebnis für einen anderen Satz von Ioneneigenschaften (Fall 2). Hier wurden die



(a) Ioneneigenschaften Fall 1:  $Z_1 = 1,3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $Z_2 = 1,8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (siehe Tabelle 5.2)



(b) Ioneneigenschaften Fall 2 nach Wiedensohler (1988a):  $Z_1 = 1,35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $Z_2 = 1,6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (siehe Kapitel 2.2.3); Bitte beachten Sie die verschiedenen Skalierungen der vertikalen Achsen

Abbildung 5.11: Ladungsverteilung der Partikeln nach 25 cm stromabwärts mit  $n_{eq} = 10^{13} \text{ m}^{-3}$

Werte von Ionenmobilität und -masse nach Wiedensohler (1988a) gewählt, da diese Werte oft verwendet werden und somit einen Standard in Partikelmessverfahren darstellen. In Tabelle 5.1 wurde außerdem gezeigt, dass diese Werte nahe des Mittelwertes aus einer Vielzahl von Literaturwerten liegen. Für die Partikelmessstechnik in dem betrachteten Partikelgrößenbereich ist der Anteil der einfach geladenen Partikeln am relevantesten. Der Anteil der doppelt geladenen Partikeln ist vernachlässigbar klein und somit haben Abweichungen dort einen geringeren Einfluss. Daher wird im Folgenden der Einfluss der einfach geladenen Partikeln diskutiert.

In Abbildung 5.11 a zeigen die Anteile der einfach und zweifach geladenen Partikeln eine signifikante Abweichung von bis zu 20% im Falle von relativ hoher Partikelkonzentration, hier  $\frac{n_{eq}}{n_P} = 10$ . Wenn die Partikelkonzentration aber im empfohlenen Bereich, hier  $\frac{n_{eq}}{n_P} \geq 100$ , bleibt, sind die Abweichungen unterhalb von 5% für einfach geladene Partikeln. Im Fall 2 (nach Wiedensohler (1988a) gewählten Ioneneigenschaften, siehe Abbildung 5.11 b) ist die Abweichung sogar für sehr hohe Partikelkonzentrationen ( $\frac{n_{eq}}{n_P} = 10$ ) unter 6%. Für Partikelkonzentrationen im empfohlenen Bereich ( $\frac{n_{eq}}{n_P} \geq 100$ ) ist die Abweichung für einfach geladene Partikeln kleiner als 2%. Für beide Fallbeispiele ist die Abweichung unter 1%, wenn die Partikelkonzentration kleiner als  $10^9 m^{-3}$  ist (das heißt  $\frac{n_{eq}}{n_P} = 10^4$ ). Daraus kann gefolgert werden, dass für die Anwendung in einer Mobilitätsanalyse die Modifikation der Partikelladungsverteilung stromabwärts des Aufladers als vernachlässigbar betrachtet werden kann, wenn die Partikelkonzentration in einem angemessenen Bereich liegt. Somit ist der sogenannte Downstream-Effekt nicht geeignet, um Unterschiede in Messungen zu begründen. Einen größeren Einfluss könnte bei der Verwendung von größeren Partikeln eintreten, da hier die Mehrfachladungen eine größere Rolle spielen.

### 5.3 Bipolare Ladungsverteilung eines Weichröntgen-Diffusionsaufladers

Eine Reihe von Vergleichsuntersuchungen zwischen einem Weichröntgen- (SXR-) Auflader und einer Aufladung durch eine radioaktive Quelle zeigten einen systematischen und signifikanten Unterschied der Partikelladungsverteilung. Der SXR Auflader weist dabei eine 'ausgeglichene' Ladungsverteilung auf. Das heißt, dass der Unterschied der Ladungswahrscheinlichkeit von positiv und negativ geladenen Partikeln kleiner ist im Vergleich zu Partikeln, die mit einer radioaktiven Quelle geladen wurden. Dieser qualitative Trend konnte von verschiedenen Autoren bestätigt werden: (Lee et al., 2005; Han et al., 2003; Yun et al., 2009; Kallinger et al., 2012). Auch eigene Messungen zeigten diesen Trend (siehe Abbildung 5.14). Der systematische Unterschied ist signifikant und konnte bei verschiedensten Umgebungsbedingungen bestätigt werden.

Das Ziel dieser Untersuchung war es, die Vergleichbarkeit von Partikelgrößenverteilungen, gemessen mithilfe eines radioaktiven Aufladers bzw. eines SXR-Aufladers, zu verbessern.

Zur Berechnung der bipolaren Ladungsverteilung mithilfe des Fuchs (1963) Modells bräuchte man für eine korrekte Berechnung eine zweidimensionale Ionenmobilitäts und -massen Verteilung. Allerdings sind diese Daten für gewöhnlich nicht verfügbar, da sie mit angemessenem Aufwand kaum messbar sind. Somit ist eine vereinfachte Verwendung von fixen Mittelwerten der Ioneneigenschaften notwendig für die praktische Anwendung. Dieses Vorgehen ist vielfach verbreitet und auch akzeptiert.

Die Absicht dieser Studie ist es demzufolge für den SXR Auflader, einen neuen Satz von Eingangsparametern zu finden (mittlere Ionenmobilität und -masse), die benötigt werden, um die elektrische Mobilitätsverteilung in eine Partikelgrößenverteilung zu invertieren. Analog zur Wiedensohler Approximation wird im Anschluss ein polynomialer Fit 5ter Ordnung generiert, so dass eine einfache analytische Berechnung des Ladungsgleichgewichts ermöglicht wird.

Die im Folgenden dargestellte Vorgehensweise beinhaltet die folgenden Bedingungen:

- Die bipolare Partikelladungsverteilung wurde berechnet nach der Fuchs Theorie (Fuchs, 1963) unter Verwendung der Korrektur der  $\alpha$ -Parameter von Hoppel (1986)
- Approximation des 10ner Logarithmus der Anteile der einfach und zweifach geladenen Partikeln mit einem polynomialen Fit der 5ten Ordnung

$$f(N) = 10^{\sum_{i=0}^5 a_i(N) \cdot (\log \frac{x}{nm})^i} \quad (5.19)$$

- Der Ladungsanteil der höher geladenen Partikeln wurde berechnet nach Gunn and Woessner (1956)

Mit diesen Approximations-Koeffizienten ist eine Implementierung in eine existierende Inversionsroutine einfach möglich.

Es sollte aber betont werden, dass der Unterschied der zwei Auflader nicht für alle Messbedingungen konstant ist, da der Aufladertyp nur eine von vielen, und teilweise wechselseitig abhängigen, Einflussgrößen ist (siehe Kapitel 5.1.1). Besonders für technische oder im Labor generierte Aerosole ist der Unterschied zwischen den Aufladern wahrscheinlich anders. Diese sind oft hoch vorgeladene Aerosole oder die Trägergaskomponenten unterscheiden sich stark von der Umgebungsluft.

Ein hoch vorgeladenes Aerosol erreicht unter Umständen nicht das bipolare Ladungsgleichgewicht in der gewöhnlichen Verweilzeit im Auflader. Somit ist diese Art von Aerosolen auch nicht geeignet für diese Untersuchung. Daher wurde Umgebungsluft als Testaerosol für die weitere Untersuchung gewählt, da die Ladungsverteilung der Partikeln in Umgebungsluft bereits durch Umgebungsluftionen nahe am Gleichgewicht ist. Außerdem ist Umgebungsluft vielfach mithilfe der Mobilitätsanalyse charakterisiert. Somit ist diese Kalibrierung insbesondere gültig für Messungen der Partikelgrößenverteilung von atmosphärischen Aerosolen im betrachteten Größenspektrum (vergleiche Abbildung 5.13). Es sollte beachtet werden, dass die Fuchs Theorie grundsätzlich nur für sphärische Partikeln gültig ist. Allerdings ist die Anwendung auch bei realen Aerosolen üblich. Natürlich könnte dies auch ein Grund für die verbleibenden Ungenauigkeiten sein (vergleiche Kapitel 5.3.2.2).

### 5.3.1 Experimenteller Aufbau

Im experimentellen Aufbau wurde ein SMPS mit zwei bipolaren Diffusionsaufladern verwendet. Die beiden Auflader wurden parallel platziert und alternierend angesteuert. Dieser Aufbau wurde im Vergleich zu zwei vollständig parallel laufenden Messgeräten bevorzugt, um Ungenauigkeiten zwischen verschiedenen Messgeräten zu vermeiden (siehe Kaminski et al., 2013). Somit wurde für eine Messserie auch nur ein Messsystem verwendet. Zur Verifizierung wurden dann mehrere Messserien durchgeführt und hierfür auch verschiedene Messsysteme konsekutiv verwendet. Zuerst wurde ein TSI System mit den folgenden Komponenten und Einstellungen verwendet: Klassierer 3080, Langer DMA 3081, CPC 3775 mit einem Volumenstrom von 0.3 l/min, Scannzeit von 240 sek., Impaktordurchmesser 0.0508 cm. Zweitens wurde ein Tropos System mit einem TSI CPC 3772 und einem Volumenstrom von 1 l/min und einer Scannzeit von 285 sek. verwendet. Das Aerosol wurde mit einem Diffusionstrockner auf eine relative Luftfeuchtigkeit von kleiner als 40 % getrocknet.

Die Partikelladungsverteilungen wurden in einer Sequenz von 5 Minuten gemessen. Die Ventile stromaufwärts der Auflader wurden alle 10 Minuten geschaltet, somit nach jeder zweiten Messung. Der DMA wurde entweder mit einem Aerosolstrom aus dem SXR Auflader versorgt (Advanced aerosol neutralizer, Mod. 3087, TSI inc., USA) oder von einem  $^{85}\text{Kr}$  (TROPOS, 370 MBq) Auflader (siehe Abbildung 5.12). Es wurden Daten für jede Versuchsreihe über mehrere Stunden (vergleiche Tabelle 5.3) erhoben. Somit wurde während verschiedenster Zeiten (Tag und Nacht, Arbeitstag und Wochenende) und unter verschiedenen meteorologischen Bedingungen gemessen. Alle gemessenen Mobilitätsverteilungen wurden dann nach jeweils verwendeten Aufladertypen sortiert. Im Anschluss wurde für jeden Aufladertyp eine mittlere Mobilitätsverteilung der Partikeln berechnet

und daraus die mittlere Partikelgrößenverteilung (zunächst nach den Annahmen vom Wiedensohler-Ladungsgleichgewicht) ermittelt. Da eine Versuchsreihe mehrere Stunden Messzeit in Anspruch nimmt, repräsentiert die zeitgemittelte Partikelgrößenverteilung einen Durchschnitt über diverse Umgebungsbedingungen über den Tag verteilt.

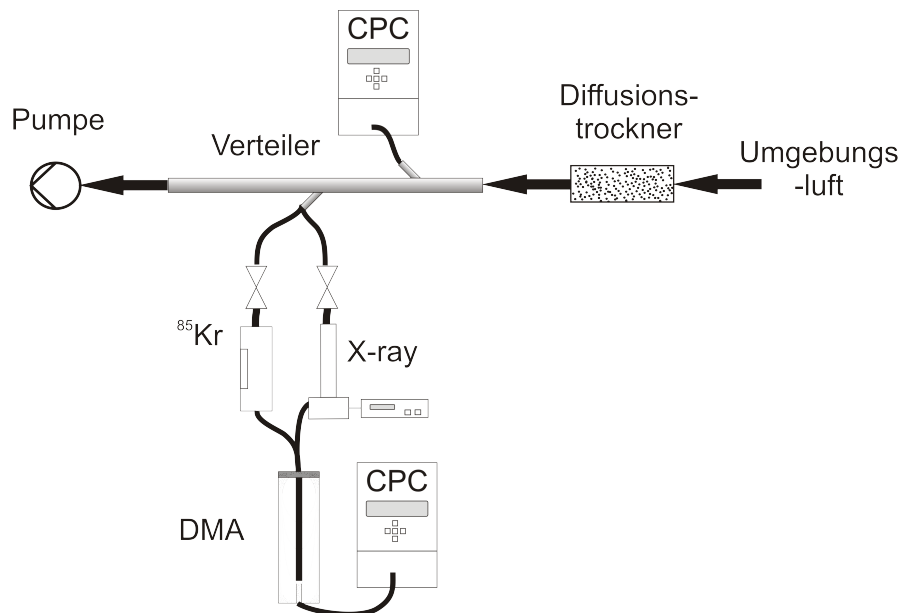


Abbildung 5.12: Experimenteller Aufbau

Für die Kalibrierung wurden vier Versuchsreihen durchgeführt und mithilfe dieser Daten wurde ein neuer Satz von Ioneneigenschaften ermittelt. Die Versuchsreihen sind teilweise über mehrere Tage gelaufen, so dass unterschiedliche Wetterbedingungen und Tageszeiten abgedeckt wurden. Für die Validierungen dieses Datensatzes wurden weitere zehn Versuchsreihen durchgeführt (siehe Tabelle 5.3).

Abbildung 5.13 zeigt die mittlere Partikelgrößenverteilung für jede Versuchsreihe gemessen mit dem  $^{85}\text{Kr}$  Auflader. Diese Daten wurden invertiert nach der herkömmlichen Methode, unter Annahme der Ladungsverteilung nach Wiedensohler (1988a). Im Diagramm 5.13 wird deutlich, dass die Partikelgrößenverteilungen trotz der Zeitmittelung immer noch große Unterschiede aufweisen. Dies ist wünschenswert, da die ermittelten Ioneneigenschaften allgemein repräsentativ sein sollen.

	Nummer	SMPS Typ	DMA Polarität	Versuchszeit	Anzahl der Scans
Kalibrierung	1	TROPOS	neg.	7 h 20 min	88
	2	TROPOS	pos.	65 h 30 min	786
	3	TSI model 3080	pos.	21 h 50 min	262
Validierung	4	TSI model 3080	neg.	47 h	564
	V 1-10	TROPOS oder TSI model 3080	pos. oder neg.	Ø 26 h	Ø 312

Tabelle 5.3: Versuchsreihen



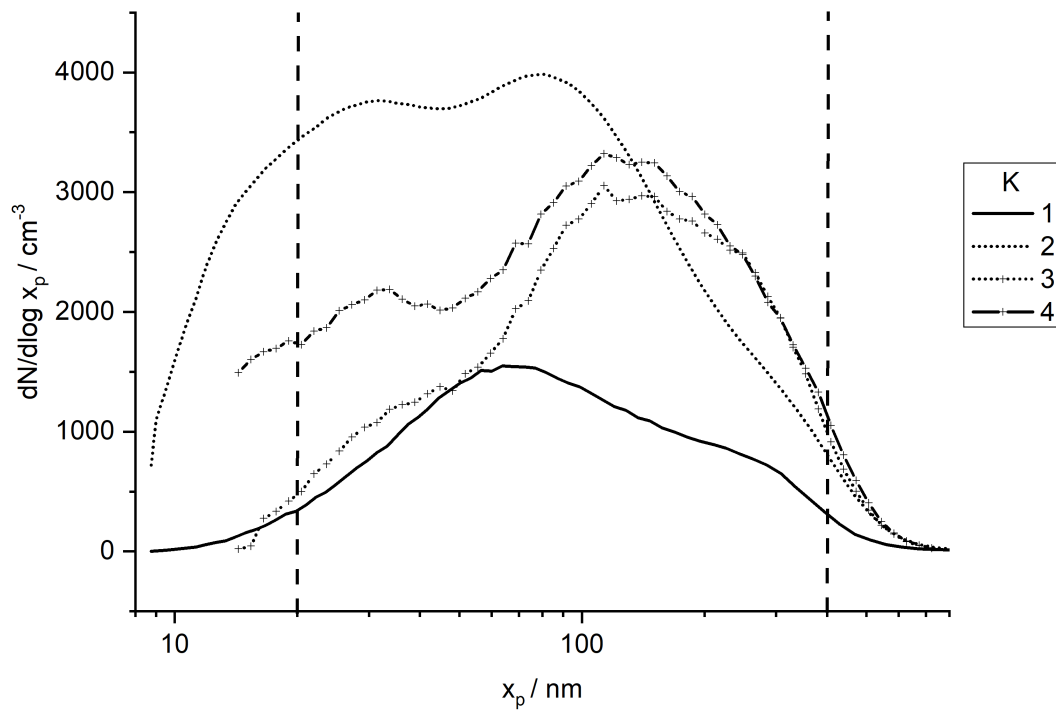


Abbildung 5.13: Gemessene mittlere Partikelgrößenverteilung von vier Versuchsreihen

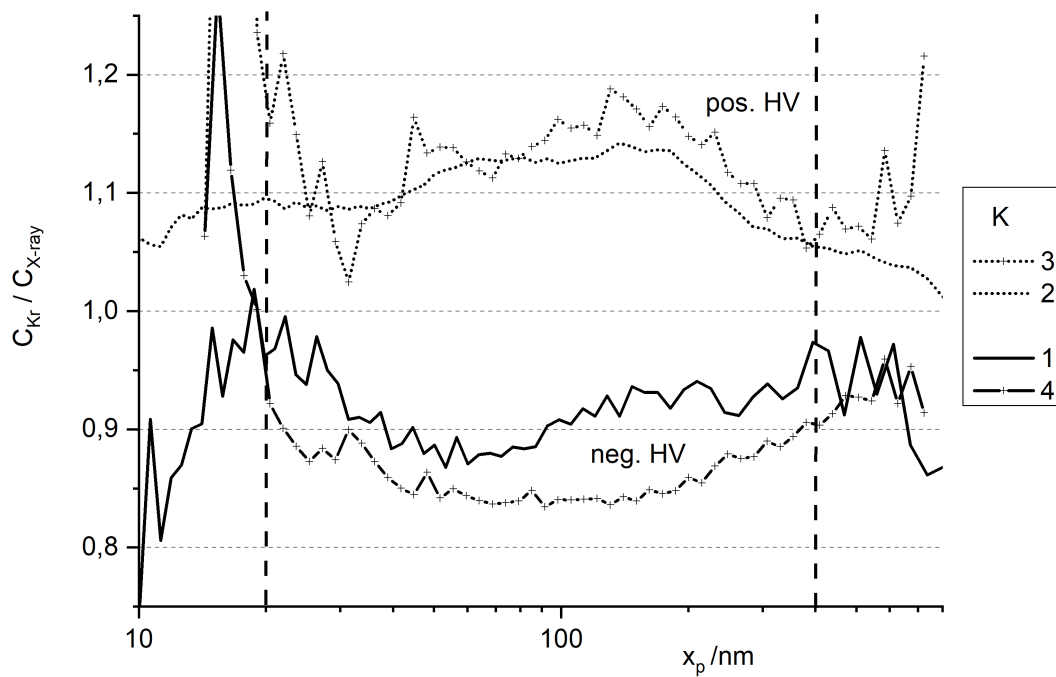


Abbildung 5.14: Partikelgrößenabhängiges Konzentrationsverhältnis zweier mittlerer Partikelgrößenverteilungen, erhalten durch die zwei verschiedenen Auflader, unter Verwendung der herkömmlich verwendeten Ladungsverteilung für die Inversion

Zunächst (siehe Diagramm 5.14) wurden alle gemessenen Mobilitätsdaten unabhängig vom Aufladertyp mit der herkömmlichen Ladungsverteilung von (Wiedensohler, 1988a) invertiert. Hierbei wird die systematische Abweichung zwischen den Aufladertypen deutlich. Abbildung 5.14 zeigt das partikelgrößenabhängige Verhältnis zwischen den Anzahlkonzentrationen, gemessen mit einem  $^{85}\text{Kr}$  Auflader bzw. einem SXR Auflader. Für die negative DMA Polarität, somit die gemessenen positiven Partikeln, ist die Konzentration gemessen mit dem SXR Auflader immer höher als die mit dem  $^{85}\text{Kr}$  Auflader. Für die positive DMA- Polarität wurde der gegenteilige Trend beobachtet. Das heißt, wir erhalten weniger negativ geladene Partikeln und mehr positiv geladene Partikeln im Vergleich zur radioaktiven Quelle. Trotz alledem, wie weiter unten gezeigt wird (vgl. Kapitel 5.3.2.1), ist die hier entwickelte Ladungsverteilung immer noch nicht symmetrisch und verschoben zu einem höheren Anteil an negativ geladenen Partikeln (siehe Abbildung 5.17 und 5.18).

Im nächsten Schritt folgte die Kalibrierung (siehe Abbildung 5.15). Die Mobilitätsdaten gemessen vom SXR Auflader wurden hierfür unter Verwendung von einer Vielzahl (5050) möglicher denkbarer Ladungsverteilungen, die mithilfe des Fuchs Models berechnet wurden, invertiert.

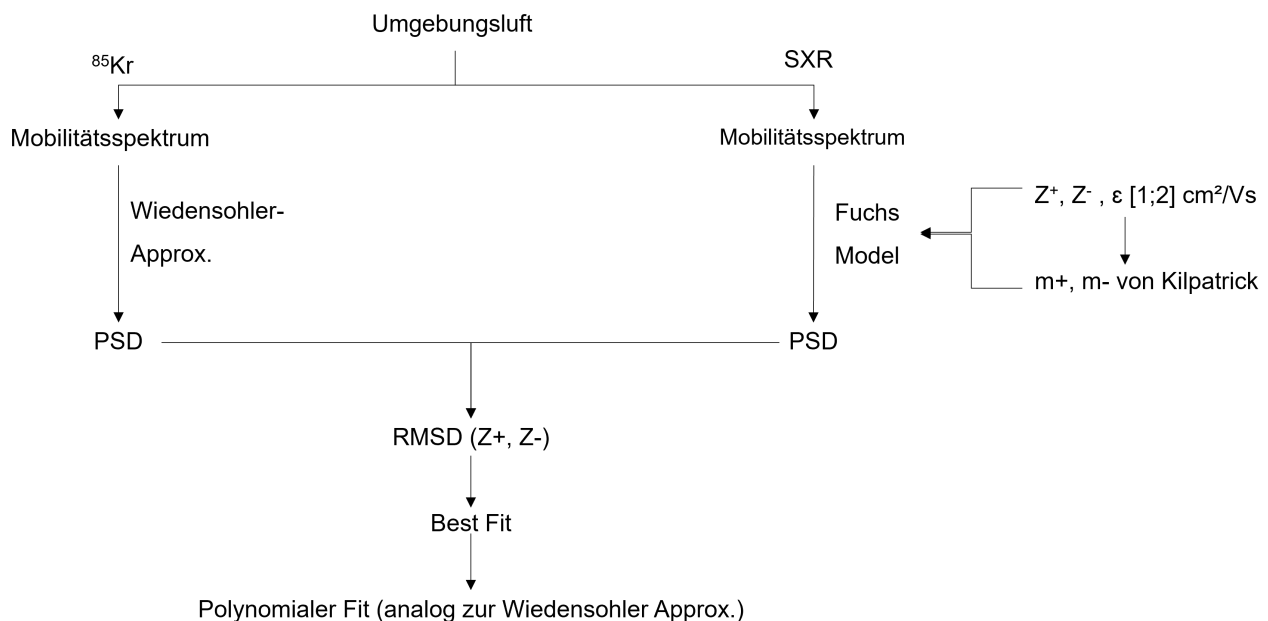


Abbildung 5.15: Überblick der Kalibrierungsmethode

Um die bestmöglich angepassten Inputparameter für den SXR Auflader zu ermitteln, wurden die Ionenmobilitäten in einem sinnvollen Bereich von  $1 - 2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  in Schritten von  $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  variiert. Hierbei wurde angenommen, dass die mittlere elektrische Mobilität der positiven Ionen immer niedriger ist als die mittlere elektrische Mobilität der negativen Ionen. Diese Annahme wird durch die vielfach ermittelten Ionen-Mobilitätswerte

(siehe Tabelle 5.1) bestätigt. Die jeweils zugehörigen Ionenmassen wurden berechnet mithilfe der Kilpatrick (1971) Beziehung. Diese ist eine bewährte Mobilitäts-Massen Beziehung für Umgebungsluft (siehe Kapitel 5.1.1.1). Für jeden Parameter Satz wurde die Ladungsverteilung berechnet und mit dieser dann die zeitgemittelte Mobilitätsverteilung, die mit dem SXR- Auflader gemessen wurde, invertiert. Dieser Schritt wurde für jede Versuchsreihe durchgeführt. Die jeweils resultierende, größen aufgelöste Partikelanzahlkonzentration wurde geteilt durch die jeweilige Konzentration gemessen mit dem  $^{85}\text{Kr}$  Auflader, welche mit den herkömmlichen Inputparametern invertiert wurde. Für die Kalibrierung wurde nur der Größenbereich von 20-400 nm berücksichtigt, da außerhalb dieses Bereichs die Partikelanzahlkonzentration relativ klein ist (siehe Abbildung 5.13). Aufgrund von einer schlechten Statistik in diesen Randbereichen wurde eine signifikante Fluktuation im Konzentrationsverhältnis festgestellt. Somit konnte die Genauigkeit der Kalibrierung außerhalb dieses Bereichs nicht verifiziert werden. Für jeden Parameter Satz wurde die Standardabweichung (RMSD) des größenabhängigen Abstandes des Konzentrationsverhältnisses zu 1, dem Idealfall einer vollständigen Übereinstimmung, berechnet:

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{k_{max}} (1 - n_{P,Kr,k}/n_{P,X-ray,k})^2}{k_{max}}} \quad (5.20)$$

Hierbei ist  $k$  der Index für die Größenklassen zwischen 20 und 400 nm. Dies wurde für jede Versuchsreihe wiederholt und anschließend das arithmetische Mittel aus den vier Versuchsreihen  $\overline{RMSD}$  berechnet. Wird diese Berechnung schließlich für alle betrachteten kombinationen von mittleren Ionenmobilitäten durchgeführt, erhält man  $\overline{RMSD}$  als zweidimensionale Funktion  $\overline{RMSD}(Z^+, Z^-)$ . Das globale Minimum der Funktion liefert dann die am besten geeigneten Fitparameter ( $Z^+$  und  $Z^-$ ).

### 5.3.2 Ergebnisse

#### 5.3.2.1 Kalibrierung

Die oben beschriebene Matrix der  $\overline{RMSD}$ -Werte wird in Abbildung 5.16 in Form eines Konturdiagramms dargestellt. Der minimale  $\overline{RMSD}$ -Wert für alle vier Versuchsreihen beträgt 0.04, das heißt 4%. Im Vergleich dazu beträgt dieser Wert 0.112 (d.h. 11.2%) unter Verwendung der herkömmlichen Parameter für beide Auflader für alle vier Versuchsreihen.

Abbildung 5.16 zeigt, dass die Iso- $\overline{RMSD}$ -Linien in einem weiten Bereich nahezu par-

allel zur 1. Winkelhalbierenden verlaufen. Dies bedeutet, dass die Vergleichbarkeit der Inversionsergebnisse viel mehr von der Differenz zwischen  $Z^+$  und  $Z^-$  bestimmt werden als von deren Absolutwerten. Desweiteren wird deutlich, dass die  $\overline{RMSD}$ -Werte stark ansteigen für eine ansteigende Differenz zwischen positiver und negativer Ionenmobilität. Da das Minimum der  $\overline{RMSD}$ -Werte sich mittig in dem gewählten Ionenmobilitätsbereich befindet und die Werte in den Randzonen etwas ansteigen, ist sichergestellt, dass der gewählte Mobilitätsbereich angemessen ist.

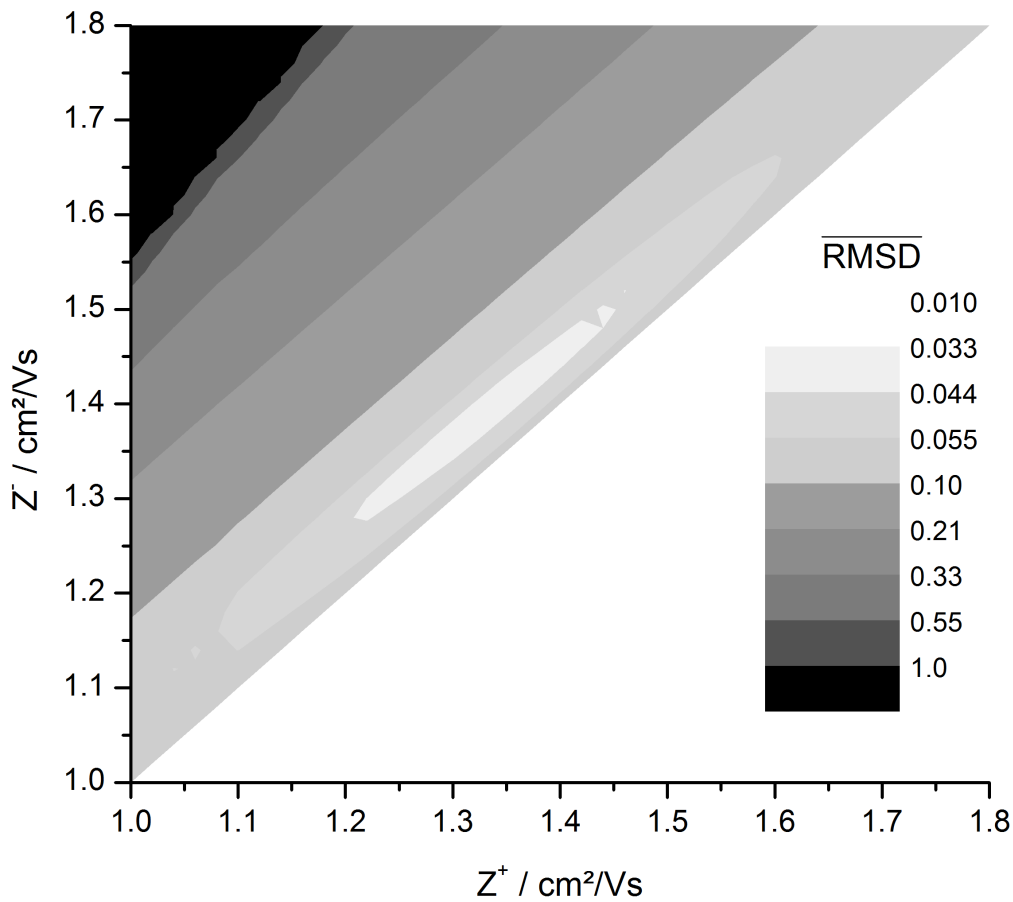


Abbildung 5.16: Mittlere Standardabweichung der vier Versuchsreihen in Abhängigkeit der angenommenen Ionenmobilitäten für die Inversion der Messung mit dem SXR Auflader

Die zugehörigen SXR-Parameter sind in der Tabelle 5.4 dargestellt.

Das Verhältnis der Ionenmobilität  $Z^+/Z^-$ , die für die Methode basierend auf der Theorie nach Gunn and Woessner (1956) benötigt wird, ist folglich 0.957. Die Werte der negativen und positiven Ionenmobilität sind ähnlicher im Vergleich zu den Werten, die Wiedensohler (1988a) gewählt hat. Wie erwartet, ist die bipolare Ladungsverteilung (siehe Abbildung 5.17) symmetrischer für den SXR Auflader. Das heißt die Differenz zwischen dem Anteil der positiv und negativ geladenen Partikeln ist signifikant kleiner geworden.

Polarität	Ionenmobilität $cm^2/Vs$	Ionenmasse amu
neg.	1.4	177
pos.	1.34	204

Tabelle 5.4: Optimale SXR-Parameter der Ioneneigenschaften

Mithilfe von Matlab wurde dann aus der mit den SXR-Parametern berechneten Ladungsverteilung nach Fuchs ein polynominaler Fit 5ter Ordnung generiert. Die zugehörigen Approximations-Koeffizienten für die Gleichung 5.19 sind in der Tabelle 5.5 dargestellt. Abbildung 5.17 zeigt, dass die Approximation eine gute Anpassung zur Fuchs Berechnung darstellt.

$a_i(N)$	N				
	-2	-1	0	+1	+2
$a_0$	-30.61558	-2.33509	0.00163	-2.35889	-27.25320
$a_1$	46.33885	0.43635	-0.11384	0.45169	38.47963
$a_2$	-31.18191	1.08654	0.33393	0.99798	-24.27128
$a_3$	11.39070	-0.55679	-0.35714	-0.48173	8.44162
$a_4$	-2.22028	0.04981	0.10770	0.02631	-1.60589
$a_5$	0.17935	0.00551	-0.01082	0.00804	0.12917

Tabelle 5.5: Approximationskoeffizienten für den polynomialen Fit der Ladungsanteile

In Abbildung 5.18 ist das größenabhängige Konzentrationsverhältnis für alle vier Versuchsreihen dargestellt, unter Verwendung der SXR-Approximationskoeffizienten und der SXR-Parameter für die Inversion. Die Abbildung zeigt deutlich, dass es keine systematische Abweichung mehr gibt. Weiterhin sind immer noch erhebliche Fluktuationen zu sehen, die aber zum größten Teil unterhalb von 10% liegen. Somit liegen die verbleibenden Fluktuationen innerhalb der akzeptierten Toleranz für Umweltaerosol-Messungen, da diese auch mit dem bisherigen System als unvermeidlich gelten (Wiedensohler et al., 2012).

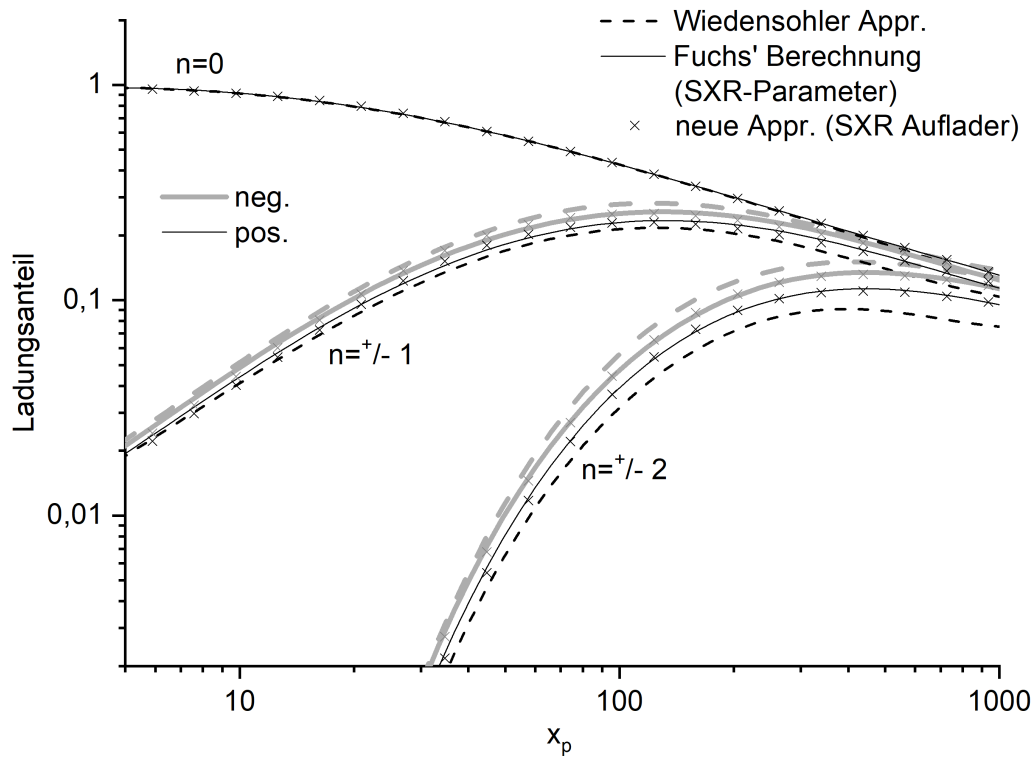


Abbildung 5.17: Vergleich der Ladungsverteilungen nach Fuchs und der berechneten Approximation

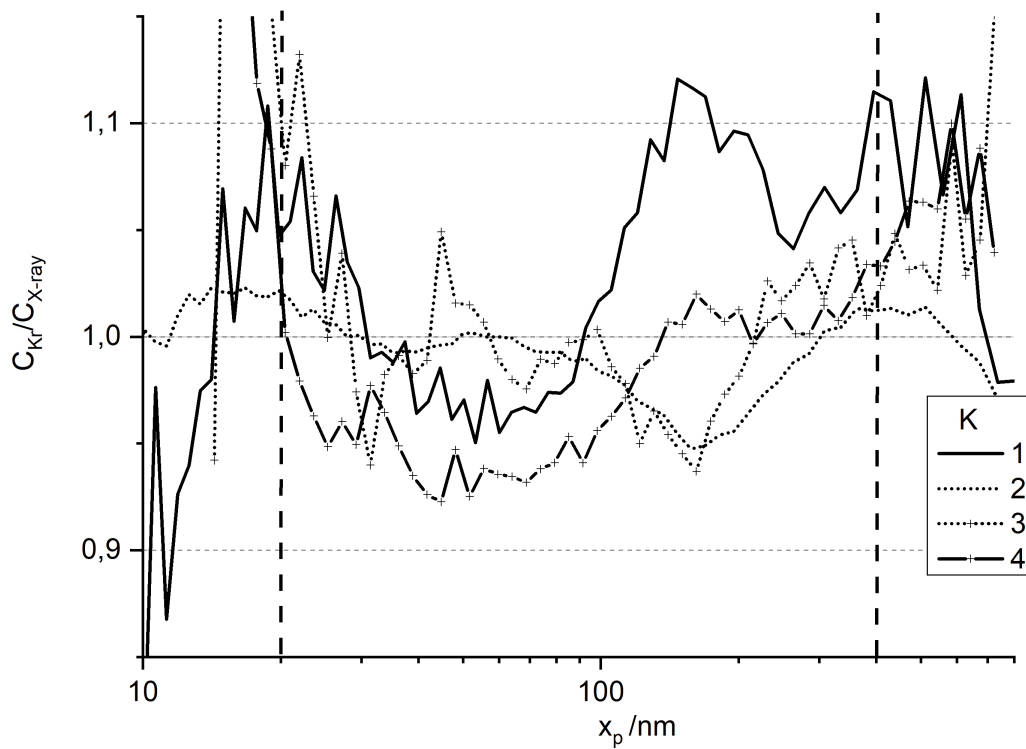


Abbildung 5.18: Verhältnis der Partikelkonzentration unter Verwendung der SXR-Parameter für die SXR Messungen

Abbildung 5.19 zeigt die zeitgemittelte Partikelgrößenverteilung für alle vier Versuchsreihen. In allen vier Versuchsreihen zeigt die durchgezogene Linie (gemessen mit dem SXR Auflader und invertiert mit der neu ermittelten Ladungsverteilung) eine gute Übereinstimmung mit der gestrichelten Linie (gemessen mit dem  $^{85}\text{Kr}$  Auflader und invertiert mit der herkömmlichen Ladungsverteilung). Die gepunktete Linie (gemessen mit dem SXR Auflader und invertiert mit der herkömmlichen Ladungsverteilung) zeigt die systematische Abweichung. Somit zeigt die Kalibrierung eine signifikante Verbesserung der Vergleichbarkeit der Messungen mit den zwei verschiedenen Aufladern.

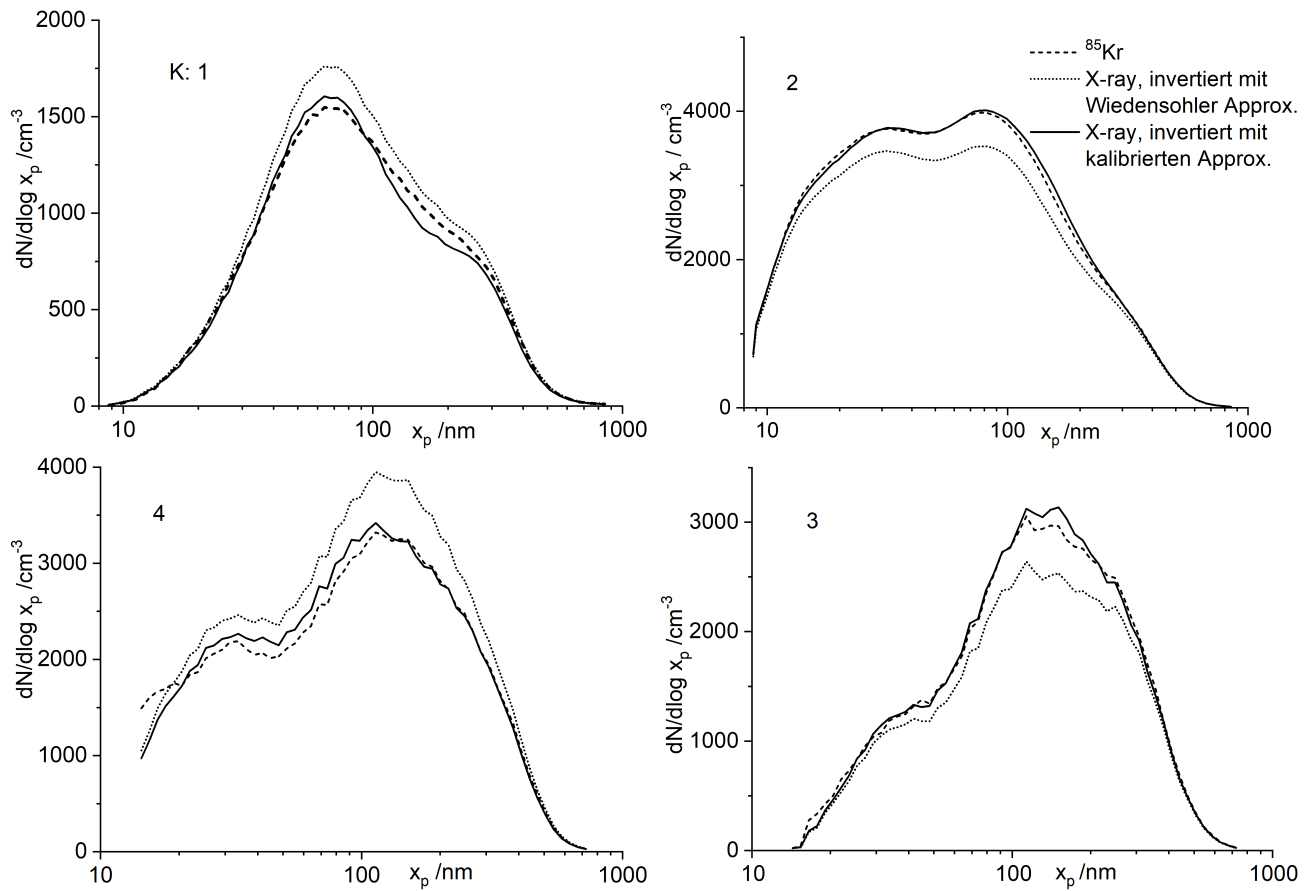


Abbildung 5.19: Partikelgrößenverteilung für alle vier Versuchsreihen unter Verwendung von Standard- und SXR-Parameter

### 5.3.2.2 Validierung

Für die Validierung wurden weitere 10 Versuchsreihen mit demselben Versuchsaufbau und -durchführung zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt. Diese werden in der Tabelle 5.6 dargestellt. Die Daten, die mit dem  $^{85}\text{Kr}$  Auflader gemessen wurden, wurden wie auch zuvor mit der Wiedensohler Approximation invertiert. Die Daten, die mit dem SXR Auflader gemessen wurden, wurden zum einen auch mit der Wiedensohler Appro-

ximation invertiert und im nächsten Schritt mit der hier ermittelten Ladungsverteilung für SXR Auflader. Das Ziel war es, die Vergleichbarkeit der Daten zwischen den beiden Auflagern zu prüfen.

Unter Verwendung der Wiedensohler Approximation für beide Auflader zeigen 9 von 10 Versuchsreihen die systematische Verschiebung in Abhängigkeit der Polarität zwischen den beiden Auflagern (wie in Abbildung 5.14).

Ein Überblick über die Versuchsreihen zur Validierung ist in der Tabelle 5.6 aufgelistet. Aufgrund der Fluktuationen in den Randbereichen, wird die Berechnung des RMSD Werte auch hier auf den Größenbereich von 20 bis 400 nm eingegrenzt (siehe Kapitel 5.3.2.1). In 9 von 10 Versuchsreihen zeigt die Verwendung der SXR-Ladungsverteilung für den SXR Auflader eine wesentliche Verbesserung der Vergleichbarkeit mit einem signifikant reduzierten RMSD-Wert. Im Durchschnitt wurde der RMSD reduziert von 12.8% auf 7.0%. Auch wenn der systematische und signifikante Unterschied zwischen den beiden Auflagern mit der neuen SXR-Ladungsverteilung eliminiert werden konnte, ist der RMSD Wert nach der Kalibrierung immer noch hoch (9.4% im Maximum). Diese verbleibende Abweichung kann zurückgeführt werden auf die herkömmliche akzeptierte Toleranz und somit auf weiteren Einflussfaktoren, die im Kapitel 5.1.1 beschrieben sind.

Wenn die kalibrierte Partikelgrößenverteilung nicht exakt mit der Partikelgrößenverteilung, gemessen mit dem  $^{85}\text{Kr}$ -Auflader, überlappt, kann dies oft mit einer Über- oder Unterkorrektur beschrieben werden. Dies wird in der sechsten Spalte in der Tabelle 5.6 dargestellt. Insgesamt zeigte die Validierung genau so viele Über- wie Unterkorrekturen. Somit kann man nicht mehr von einer systematischen Abweichung sprechen.

In V1, V4, V5, V6 und V8 ist ein zusätzlicher Effekt aufgetreten, der auch zu einer Erhöhung der Standardabweichung führt. Wie in der Abbildung 5.14 zu sehen ist, führt eine niedrige Partikelkonzentration zu einer hohen Fluktuation in den Randbereichen. Daher wurden die Daten nur im Bereich 20-400 nm verwendet. Dies war ein passender Bereich für diese vier Versuchsreihen, die zur Kalibrierung verwendet wurden. Jedoch weisen die aufgelisteten Versuchsreihen eine hohe Fluktuation in den Randbereichen innerhalb dieses Bereichs auf. Dies führt auch zu einer erhöhten Standardabweichung. Dieser Effekt wird in der Spalte 7 aufgelistet.

Eine weitere Validierung wurde mit einem SXR- Auflader der Firma HCT (Typ 4530, Anodenspannung 9.5 kV DC) durchgeführt (siehe Abbildung 5.20). Diese Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit der hier ermittelten SXR-Ladungsverteilung. Somit kann die ermittelte SXR-Ladungsverteilung als gültig für SXR Auflader mit vergleichbarer Ausstattung betrachtet werden.



Nr.	Typ des SMPS	DMA Polarität	Versuchs- zeit	RMSD vor Kal.	RMSD nach Kal.	Über- oder Unterkorr.	Hohe Fluktuation in den Randzonen
V1	TSI model 3080	pos.	6h 20min	20.4%	8.7%	über	ja
V2	TSI model 3080	neg.	16h 10min	15.6%	5.5%	über	nein
V3	TROPOS	pos.	54h	2.1%	9.1%	unter	nein
V4	TSI model 3080	pos.	13h 55min	11.6%	9.4%	unter	ja
V5	TSI model 3080	neg.	10h 50min	12.4%	8.5%	-	ja
V6	TSI model 3080	neg.	21h 25min	8.9%	6.2%	-	ja
V7	TSI model 3080	pos.	69h	11.7%	6.6%	über	nein
V8	TROPOS	pos.	19h 40min	17.3%	9.1%	unter	ja
V9	TROPOS	pos.	38h 40min	9.7%	4.3%	-	nein
V10	TROPOS	pos.	23h 10min	18.6%	2.6%	-	nein
				Ø12.8%	Ø7.0%	ausgeglichen	

Tabelle 5.6: Ergebnisse der 10 Versuchsreihen für die Validierung der SXR Ladungsverteilung

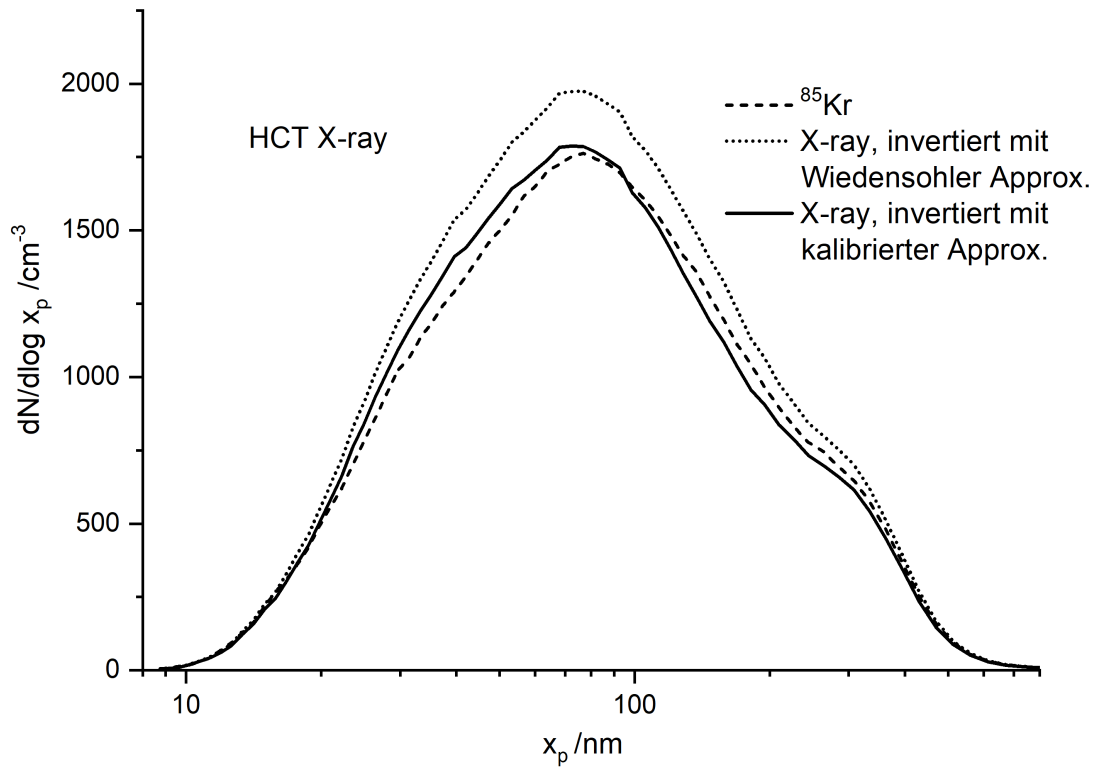


Abbildung 5.20: Versuchsreihe mit einem HCT SXR Auflader im Vergleich zum  $^{85}\text{Kr}$  Auflader

Die hier experimentell ermittelten Ergebnisse lassen vermuten, dass die verschiedenen Aufladertypen bei gleichem Trägergas unterschiedliche Ionen produzieren. Die Gründe dafür bleiben offen. Es ist denkbar, dass die Messung der Ionenmobilitätsverteilung detailliertere Informationen liefert. Dies wurde aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Im Kapitel 2.2.4 wurden mögliche Gründe beschrieben.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde ein Heißwandreaktor zur definierten Nano-Partikelsynthese realisiert und es wurden erste orientierende Versuche durchgeführt und die resultierenden Partikeln untersucht. Es ist gelungen, Nanopartikeln aus Siliziumdioxid mit einem Massenstrom in der Größenordnung von  $1\text{ g/h}$  in einem Heißwandreaktor herzustellen. Die Anlage ist für eine Vielzahl von Anwendungen mit veränderbaren Parametern (z.B. Volumenströme, Massenströme, Temperaturprofil im Reaktor) gestaltet. Leider konnten die gewünschten Anforderungen an die Partikelform noch nicht erreicht werden. Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass statt gewünschter sphärischer Einzelpartikeln und Agglomerate im Ansatz versinterte Aggregate vorliegen. Daher muss die Anlage stromabwärts vom Reaktorraum optimiert werden. Die Abkühlrate ( $\delta T/\delta t$ ) ist bislang zu klein, um den Sinterprozess stromabwärts der beheizten Zone ausreichend schnell zu stoppen. Daher wird die Implementierung einer Quenchsonde empfohlen. Für die weitere Entwicklung der Anlage ist es außerdem notwendig, die Messtechnik zu optimieren. Nur durch die schnelle und aussagekräftige Kontrolle des Produktes ist es möglich, Ursachen für mögliche Fehlerquellen zu finden. Da die Form und Größe der Partikeln für die meisten Anwendungen ausschlaggebend sind, ist es grundlegend, diese Eigenschaften genauestens und möglichst direkt zu analysieren. Die Prozesse, die während und nach der Synthese ablaufen, sind von vielen Parametern abhängig, die flexibel eingestellt werden können. Um die verschiedenen Parameterbereiche in vertretbarer Zeit zu analysieren, ist jedoch auch die entsprechende Messtechnik notwendig, die schnelle (online) und aussagekräftige Ergebnisse liefert. Die Analyse der Partikelform mithilfe von TEM Bildern ist sehr aufwendig und findet nach dem entsprechenden Prozess statt, sodass nicht während der Versuchsreihen darauf reagiert werden kann. Durch die sehr langen Aufheiz- und Abkühlphasen des Heißwandreaktors ist es sehr aufwendig, die Versuche durchzuführen. Hinzu kommt, dass die Nutzung des TEMs für die Untersuchung nur beschränkt zur Verfügung stand, sodass nur einige Aufnahmen möglich waren. Diese reichen allerdings nicht für eine quantitative Statistik.

Zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen mithilfe eines elektrischen Mobilitätsspektrums ist es unerlässlich über ein detailliertes Wissen über die Partikelladungsverteilung zu verfügen. Daher wurden in dieser Arbeit die Einflüsse der verschiedenen Parameter auf diese Ladungsverteilung theoretisch und praktisch im Detail untersucht. Es wurde klar gezeigt, dass Ioneneigenschaften wie Mobilität und Masse einen starken

Einfluss auf die Partikelladungsverteilung haben. Diese Eigenschaften sind wiederum abhängig von einer Vielzahl von experimentellen Bedingungen, z.B. Gaszusammensetzung, Spurengase, Luftfeuchtigkeit, Verweilzeit des Aerosols im Auflader, Ionisierungsprozess oder die geometrischen Bedingungen. Basierend auf einer Vielzahl von Literaturwerten für die Ioneneigenschaften, konnte gezeigt werden, dass die Abweichungen im Anteil der Partikelladung bis zu 40% sein können. Dennoch hat sich herausgestellt, dass für Partikeln, die größer als  $40\text{nm}$  sind, im Wesentlichen nur die Differenz zwischen positiver und negativer Ionenmobilität entscheidend ist. Für kleinere Partikeln ist diejenige Mobilität entscheidend, die zur Aufladung des Partikels beiträgt. Desweiteren ist es empfehlenswert, die negativ geladenen Partikeln zu messen und somit eine positive Hochspannung an der Mittelelektrode des DMA's zu verwenden, zumindest für Partikeln die größer als  $40\text{nm}$  sind. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Temperatur kein entscheidender Einflussfaktor für Partikeln größer als  $20\text{nm}$  in einem Variationsbereich von  $\pm 20\text{K}$  ist.

Eine weitere Untersuchung war die Simulation des Absinkens der Ionenkonzentration und die daraus resultierende instationäre Partikelladungsverteilung stromabwärts des bipolaren Aufladers mit Randbedingungen, die für ein kommerzielles SMPS Systems typisch sind. Es hat sich herausgestellt, dass sich die Ladungsverteilung signifikant ändert, wenn die Ionenkonzentration weniger als das 10 fache von der Partikelkonzentration beträgt ( $\frac{n_{eq}}{n_p} \leq 10$ ). Allerdings wird generell empfohlen, dass zur Erreichung des stationären Ladungsgleichgewichtes der Auflader nur im Bereich von  $\frac{n_{eq}}{n_p} \geq 100$  betrieben werden sollte. Im Falle eines solchen Überschusses an Ionen konnte klar gezeigt werden, dass die Ladungsverteilung sich nur marginal ändert und dass dieser sogenannte *Downstream-Effekt* daher vernachlässigbar für einen typischen Aufbau eines SMPS Systems ist.

Die dritte Untersuchung war eine experimentelle Kalibrierung eines neuartigen Aufladertyps für die Verwendung in einem SMPS System. Vielfache Messungen zeigten einen systematischen und signifikanten Unterschied zwischen der bipolaren Ladungsverteilung, die mithilfe eines  $^{85}\text{Kr}$  Aufladers und eines Weichröntgen- Aufladers (SXR) erzeugt wurde. Ein optimierter Fit von Kalibrierungs-Experimenten führte zu einer neuen, modifizierten bipolaren Ladungsverteilung für den SXR Auflader. Diese neu entwickelte Ladungsverteilung kann verwendet werden, um die Vergleichbarkeit zu Messungen mit einem  $^{85}\text{Kr}$  Auflader oder zu bipolaren Aufladern mit radioaktivem Material im Allgemeinen, zu verbessern. Es sollte trotz alledem beachtet werden, dass die präsentierten Ergebnisse nur eine relative Anpassung zu einer radioaktiven Quelle sind. Wie im vorherigen Kapitel diskutiert wurde, beeinflussen Änderungen in der Gaszusammensetzung generell die Ioneneigenschaften. Dieser Aspekt wird für gewöhnlich zur Ermittlung einer Partikelgrößenverteilung mittels SMPS System vernachlässigt und führt zu einer Unsicherheit von  $\pm 10\%$  im Messergebniss. Diese Unsicherheit gilt üblicherweise als unvermeidbar. Bisher beinhaltet die Inversionssoftware nur ein Set von Eingangsparametern unabhängig von den Messbedingungen. Dieser Unsicherheitsfaktor wird im

Allgemeinen aufgrund von mangelnden Alternativen akzeptiert. Es ist nicht klar, ob die verschiedenen Auflader gleich auf Änderungen in der Gaszusammensetzung reagieren. Wenn nicht, würde die Vergleichbarkeit beeinträchtigt werden, auch wenn die SXR-Ladungsverteilung für SXR Auflader verwendet wird. Somit ist die Gültigkeit nur für atmosphärische Aerosol Messungen, in denen das Aerosol auf unter 40 % relativer Luftfeuchtigkeit getrocknet wurde, sichergestellt.

Zusammengefasst ist die präsentierte SXR-Ladungsverteilung ein guter Mittelwert, gültig für atmosphärische Luft, zur Verbesserung der Vergleichbarkeit von Messungen, die mit radioaktiven Quellen durchgeführt wurden.



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Themeneinordnung . . . . .	3
2.1	Schematische Darstellung der Einzelprozesse der Partikelentstehung in der Gasphasensynthese . . . . .	6
2.2	Mobilitätsanalyse . . . . .	16
4.1	Idealisierte Bildung eines kettenförmigen Agglomerates . . . . .	24
4.2	Kettenförmige Agglomerate mit einer Primärpartikelgröße von 50nm Gutsch (1995) . . . . .	24
4.3	$R + I$ -Fließbild der Gesamtanlage . . . . .	26
4.4	Foto der realisierten Gesamtanlage . . . . .	27
4.5	Maximale Partikelkonzentration und zugehörige Produktionsraten am Beispiel $SiO_2$ in Abhängigkeit der Primärpartikelgröße bei sphärischen Partikeln (Verweilzeit 850 ms, $T = 1700^\circ C$ ) . . . . .	31
4.6	Erreichbare Partikelgrößen im Reaktor . . . . .	32
4.7	Maximale Temperatur des Vorheizers in Abhängigkeit des verwendeten Luftvolumenstrom . . . . .	36
4.8	Liquid Präkursor Verdampfungs System (LPDS) . . . . .	37
4.9	Strömung und Druckregelung der Gesamtanlage . . . . .	39
4.10	Temperaturverlauf des Reaktors während eines Versuches, wie in Tabelle 4.2 beschrieben . . . . .	41
4.11	Temperaturverlauf während eines Versuches . . . . .	42
4.12	Dichtigkeitsprüfung der Gesamtanlage . . . . .	45
4.13	Stichprobenartige TEM-Aufnahmen . . . . .	49
4.14	TEM-Aufnahmen: Produziertes Partikelkollektiv . . . . .	50
4.15	SMPS Messung: Partikelgrößenverteilung des Produktes . . . . .	51
5.1	Ursprung des Abweichungsbereichs der Mobilitätsanalyse . . . . .	54
5.2	Streuung der Ionenmobilitäts-Daten aus der Literatur, aufgelistet in Tabelle 5.1. . . . .	59
5.3	Relative Abweichung der Partikelfraktion von einfach positiven (a) bzw. negativen (b) geladenen Partikeln für Partikelgrößen in Abhängigkeit der Temperatur . . . . .	62

5.4	Relative Abweichung der Partikelfraktion bei einer bestimmten Temperatur im Vergleich zur Partikelfraktion bei 293 K: verschiedene Ladungszustände für 100 nm und 500 nm . . . . .	64
5.5	Variation der Ionenmobilität: Isolinien für die relative Abweichung vom Anteil der einfach geladenen Partikeln vom Referenzfall. Ausgefüllte Punkte: Literaturwerte. Ungefüllter Punkt: Referenzfall . . . . .	66
5.6	Partikelgröße 500nm, Variation der Ionenmobilität: Isolinien der relativen Abweichung des Anteils der einfach, zweifach und dreifach geladenen Partikeln vom Referenzfall. Gefüllte Punkte: Literaturwerte. Ungefüllte Punkte: Referenzfall . . . . .	67
5.7	Ionenkonzentration entlang des Transportrohrs stromabwärts des Aufladers für $n_{eq} = 10^{13}m^{-3}$ und $n_{p,0} = 10^{10}m^{-3}$ . . . . .	75
5.8	Ionenkonzentration Profile bei unterschiedlichen Abständen vom Ausgang des Aufladers für $n_{eq} = 10^{13}m^{-3}$ und $n_{P,0} = 10^{12}m^{-3}$ . . . . .	76
5.9	Ionenkonzentration bei 25 cm stromabwärts für verschiedene anfängliche Ionenkonzentrationen mit $n_P = 10^{11}m^{-3}$ . . . . .	77
5.10	Unterschied zwischen Ionenkonzentration vs. anfängliche Partikelkonzentration $n_P$ mit $n_{eq} = 10^{13}m^{-3}$ . . . . .	78
5.11	Ladungsverteilung der Partikeln nach 25 cm stromabwärts mit $n_{eq} = 10^{13}m^{-3}$ . . . . .	79
5.12	Experimenteller Aufbau . . . . .	83
5.13	Gemessene mittlere Partikelgrößenverteilung von vier Versuchsreihen . . . . .	85
5.14	Partikelgrößenabhängiges Konzentrationsverhältnis zweier mittlerer Partikelgrößenverteilungen, erhalten durch die zwei verschiedenen Auflader, unter Verwendung der herkömmlich verwendeten Ladungsverteilung für die Inversion . . . . .	85
5.15	Überblick der Kalibrierungsmethode . . . . .	86
5.16	Mittlere Standardabweichung der vier Versuchsreihen in Abhängigkeit der angenommenen Ionenmobilitäten für die Inversion der Messung mit dem SXR Auflader . . . . .	88
5.17	Vergleich der Ladungsverteilungen nach Fuchs und der berechneten Approximation . . . . .	90
5.18	Verhältnis der Partikelkonzentration unter Verwendung der SXR-Parameter für die SXR Messungen . . . . .	90
5.19	Partikelgrößenverteilung für alle vier Versuchsreihen unter Verwendung von Standard- und SXR-Parameter . . . . .	91
5.20	Versuchsreihe mit einem HCT SXR Auflader im Vergleich zum $^{85}Kr$ Auflader . . . . .	94
A1	LPDS mit nummerierten Ventilen . . . . .	114
A2	Validierung Woche 1 . . . . .	117



---

A3	Validierung Woche 2 . . . . .	118
----	-------------------------------	-----



## Tabellenverzeichnis

4.1	Übersicht der kritischen Temperaturen der Anlagenbestandteile . . . . .	40
4.2	geänderte Parameter . . . . .	43
4.3	Charakterisierungsmethoden . . . . .	47
5.1	Literaturwerte der Ioneneigenschaften . . . . .	58
5.2	Parameter für die numerische Berechnung . . . . .	74
5.3	Versuchsreihen . . . . .	84
5.4	Optimale SXR-Parameter der Ioneneigenschaften . . . . .	89
5.5	Approximationskoeffizienten für den polynomialen Fit der Ladungsanteile	89
5.6	Ergebnisse der 10 Versuchsreihen für die Validierung der SXR Ladungs- verteilung . . . . .	93



## Literaturverzeichnis

- Adachi, M., Kousaka, Y., Okuyama, K., 1985. Unipolar and bipolar diffusion charging of ultrafine aerosol particles. *Journal of Aerosol Science* 16, 109–123.
- Alguacil, Francisco José und Alonso, M., 2006. Multiple charging of ultrafine particles in a corona charger. *Journal of Aerosol Science* 37, 875–884.
- Anandhan, S. und Bandyopadhyay, S., 2011. *Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications*. INTECH Open Access Publisher.
- Artelt, C., 2005. Numerische und experimentelle Untersuchungen zur Partikelsynthese in gepulsten Plasmen. 1 ed., Cuvillier, Göttingen.
- Baron, Paul A. und Willeke, K., 2001. *Aerosol measurement: Principles, techniques, and applications*. 2nd ed., Wiley, New York.
- Birmili, W., 2006. Räumlich-zeitliche verteilung, eigenschaften und verhalten ultrafeiner aerosolpartikel (<100 nm) in der atmosphäre, sowie die entwicklung von empfehlungen zu ihrer systematischen überwachung in deutschland. Forschungsbericht vom Umweltbundesamt 2006.
- Bricard, J., 1962. La fixation des petits ions atmosphériques sur les aérosols ultra-fins. *Pure and Applied Geophysics* 51, 237–242.
- Cabane, M. und Playe, P., 1980. Mass spectra of negative ions in air-like gas mixtures at atmospheric pressure. *Journal of Aerosol Science* 11, 475–482.
- Cunningham, E., 1910. On the velocity of steady fall of spherical particles through fluid medium. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 83, 357–365.
- D. Keefe, P.N., 1959. Charge equilibrium in aerosols according to the boltzmann law. *Proceedings of the Royal Irish Academy* , 27–45.
- Einstein, A., 1905. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der Physik* , 549–560.

- Flagan, R.C., 2005. Aerosol Measurement: 18 Electrical Techniques. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Friedlander, S.K., 2000. Smoke, dust, and haze: Fundamentals of aerosol dynamics. 2nd ed., Oxford University Press, New York.
- Fuchs, N.A., 1963. On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere. *Pure and Applied Geophysics* 56, 185–193.
- Gälli, M., Kaufman, S., Poeschl, P., Caldow, R., 31.08.2010. Development and testing of a soft x-ray neutralizer for particle measurements: Proceedings, international aerosol conference.
- Gentry, J., Brock, J.R., 1967. Unipolar diffusion charging of small aerosol particles. *The Journal of Chemical Physics* 47, 64.
- Gunn, R., Woessner, R.H., 1956. Measurements of the systematic electrification of aerosols. *Journal of Colloid Science* 11, 254–259.
- Gutsch, A., 1995. Agglomeration feinsten gasgetragener Partikeln unter dem Einfluss elektrischer Kräfte. Karlsruhe.
- Han, B., Shimada, M., Okuyama, K., Choi, M., 2003. Classification of monodisperse aerosol particles using an adjustable soft x-ray charger: Electrostatic phenomena in particulate processes. *Powder Technology* 135-136, 336–344.
- Hinds, W.C., 1999. Aerosol technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles. 2nd ed., Wiley, New York.
- Hoppel, W. A. und Frick, G.M., 1990. The nonequilibrium character of the aerosol charge distributions produced by neutralizers. *Aerosol Science and Technology* 12, 471–496.
- Hoppel, William A. und Frick, G.M., 1986. Ion - aerosol attachment coefficients and the steady-state charge distribution on aerosols in a bipolar ion environment. *Aerosol Science and Technology* 5, 1–21.
- Huertas, M.L., 1970. A method of measuring the mobility of radioactive ions. *Review of Scientific Instruments* 41, 1567.
- Huertas, M.L., Marty, A.M., Fontan, J., Alet, I., Duffa, G., 1971. Measurement of mobility and mass of atmospheric ions. *Journal of Aerosol Science* 2, 145–150.
- Hussin, A., Scheibel, H.G., Becker, K.H., Porstendörfer, J., 1983. Bipolar diffusion charging of aerosol particles—i: experimental results within the diameter range 4-30 nm. *Journal of Aerosol Science* 14, 671–677.

- Juan, L.d.u.F., 1998. High resolution size analysis of nanoparticles and ions: running a vienna dma of near optimal length at reynolds numbers up to 5000. *Journal of Aerosol Science* 29, 617–626.
- Kallinger, P., Steiner, G., Szymanski, W.W., 2012. Characterization of four different bipolar charging devices for nanoparticle charge conditioning. *Journal of Nanoparticle Research* 14.
- Kaminski, H., Kuhlbusch, T.A.J., Rath, S., Götz, U., Sprenger, M., Wels, D., Polloczek, J., Bachmann, V., Dziurawitz, N., Kiesling, H.J., Schwiegelshohn, A., Monz, C., Dahmann, D., Asbach, C., 2013. Comparability of mobility particle sizers and diffusion chargers. *Journal of Aerosol Science* 57, 156–178.
- Kennard, E., 1938. Kinetic theory of gases: with an introduction to statistical mechanics. International series in pure and applied physics, McGraw-Hill.
- Kilpatrick, W., 1971. An experimental mass-mobility relation for ions in air at atmospheric pressure. *Nineteenth Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, 320–326.
- Kim, J.H., Mulholland, G.W., Kukuck, S.R., Pui, D. Y. H, 2005. Slip correction measurements of certified psl nanoparticles using a nanometer differential mobility analyzer (nano-dma) for knudsen number from 0.5 to 83. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 110, 31–54.
- Kirchhof, M., 2008. Sinterkinetik nanoskaliger Partikel. Verl. Dr. Hut.
- Kodas, Toivo T. und Hampden-Smith, M.J., 1999. Aerosol processing of materials. Wiley-VCH, New York.
- Kwon, S.B., Sakurai, H., Seto, T., Kim, Y.J., 2006. Charge neutralization of submicron aerosols using surface-discharge microplasma. *Journal of Aerosol Science* 37, 483–499.
- Lee, H.M., Soo Kim, C., Shimada, M., Okuyama, K., 2005. Bipolar diffusion charging for aerosol nanoparticle measurement using a soft x-ray charger. *Journal of Aerosol Science* 36, 813–829.
- Lee, K.W., Chen, H., 1984. Coagulation rate of polydisperse particles: Aerosol science and technology. *AEROSOL SCIENCE AND TECHNOLOGY* 3, 327–334.
- Luts, A., Parts, T.E., Hörrak, U., Junninen, H., Kulmala, M., 2011. Composition of negative air ions as a function of ion age and selected trace gases: Mass- and mobility distribution. *Journal of Aerosol Science* 42, 820–838.

- Modesto-Lopez, L.B., Kettleson, Eric M., Biswas, P., 2011. Soft x-ray charger (sxc) system for use with electrospray for mobility measurement of bioaerosols. *Journal of Electrostatics* 69, 357–364.
- Mohnen, V.A., 1974. Formation, nature and mobility of ions of atmospheric importance.
- Paschedag, A.R., 2004. CFD in der Verfahrenstechnik: Allgemeine Grundlagen und mehrphasige Anwendungen. 1. Aufl. ed., Wiley-VCH, Weinheim.
- Qi, C., Asbach, C., Shin, W.G., Fissan, H., Pui, D.Y.H., 2009. The effect of particle pre-existing charge on unipolar charging and its implication on electrical aerosol measurements. *Aerosol Science and Technology* 43, 232–240.
- Rasche, D.B., Tigges, L., Schmid, H.J., 2020. An apparatus to synthesize ceramic nanoparticles with a precisely adjusted temperature history and a significant mass output. *Review of Scientific Instruments* 91, 1–12.
- Rasche, D. (Betreuerin Tigges, L., 2014. Inbetriebnahme und Charakterisierung einer Partikelsynthese-Anlage. unveröffentlichte masterarbeit. Universität Paderborn, Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik.
- Reischl, G.P., Mäkelä, J.M., Karch, R., Nécid, J., 1996. Bipolar charging of ultrafine particles in the size range below 10 nm: Fuchs memorial issue. *Journal of Aerosol Science* 27, 931–949.
- Rickel, H.J., 2015. Neue werkstoffe und materialien: Materialforschung ist die grundlage unseres lebens. ohne sie ist fortschritt nicht möglich. das bundesforschungsministerium fördert sie darum intensiv. URL: <https://www.bmbf.de/de/neue-werkstoffe-und-materialien-536.html>.
- Shimada, M., Han, B., Okuyama, K., Otani, Y., 2002. Bipolar charging of aerosol nanoparticles by a soft x-ray photoionizer. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 35, 786–793.
- S.K. Friedlander, C.S. Wang, 1966. The self-preserving particle size distribution for coagulation by brownian motion. *Journal of Colloid and Interface Science* 22, 126–132.
- Steiner, G., Attoui, M., Wimmer, D., Reischl, G.P., 2010. A medium flow, high-resolution vienna dma running in recirculating mode. *AEROSOL SCIENCE AND TECHNOLOGY* 44, 308–315.
- Steiner, G., Jokinen, T., Junninen, H., Sipilä, M., Petäjä, T., Worsnop, D., Reischl, G.P., Kulmala, M., 2014. High-resolution mobility and mass spectrometry of negative ions produced in a 241 am aerosol charger. *Aerosol Science and Technology* 48, 261–270.



- Steiner, Gerhard und Reischl, G.P., 2012. The effect of carrier gas contaminants on the charging probability of aerosols under bipolar charging conditions. *Journal of Aerosol Science* 54, 21–31.
- Stommel, Y. G. und Riebel, U., 2004. Aerosolneutralisation auf basis von corona-entladung. *Chemie Ingenieur Technik* 76, 1512–1516.
- Stommel, Yves Gorat und Riebel, U., 2005. A corona-discharge-based aerosol neutralizer designed for use with the smps-system: 10th international conference on electrostatics. *Journal of Electrostatics* 63, 917–921.
- Ungethüm, E., 1974. The mobilities of small ions in the atmosphere and their relationship. *Journal of Aerosol Science* 5, 25–37.
- Vohra, K.G., Subbaramu, M.C., Vaseduvom, K., 1969. Nucleation of water cluster ions. Reports Bhabha Atomic Research Center, Bombay .
- Wellisch, E.M., 1909. The mobilities of the ions produced by rontgen rays in gases and vapours. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* 209, 249–279.
- Wen, H.Y., Reischl, G.P., Kasper, G., 1984. Bipolar diffusion charging of fibrous aerosol particles–ii. charge and electrical mobility measurements on linear chain aggregates. *Journal of Aerosol Science* 15, 103–122.
- Wiedensohler, A., 1988a. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science* 19, 387–389.
- Wiedensohler, A., 2012. Privates Interview.
- Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A., Sonntag, A., Weinhold, K., Merkel, M., Wehner, B., Tuch, T., Pfeifer, S., Fiebig, M., Fjåraa, A.M., Asmi, E., Sellegri, K., Depuy, R., Venzac, H., Villani, P., Laj, P., Aalto, P., Ogren, J.A., Swietlicki, E., Williams, P., Roldin, P., Quincey, P., Hüglin, C., Fierz-Schmidhauser, R., Gysel, M., Weingartner, E., Riccobono, F., Santos, S., Grüning, C., Faloon, K., Beddows, D., Harrison, R., Monahan, C., Jennings, S.G., O'Dowd, C.D., Marinoni, A., Horn, H.G., Keck, L., Jiang, J., Scheckman, J., McMurry, P.H., Deng, Z., Zhao, C.S., Moerman, M., Henzing, B., Leeuw, G.d., Löschau, G., Bastian, S., 2012. Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions. *Atmospheric Measurement Techniques* 5, 657–685.
- Wiedensohler, A., Lütkemeier, E., Feldpausch, M., Helsper, C., 1986. Investigation of the bipolar charge distribution at various gas conditions. *Journal of Aerosol Science* 17, 413–416.

- Wiedensohler, A. und Fissan, H.J., 1988b. Aerosol charging in high purity gases: Sixteenth annual conference of the gesellschaft fuer aerosolforschung. *Journal of Aerosol Science* 19, 867–870.
- Wiedensohler, A. und Fissan, H.J., 1991. Bipolar charge distributions of aerosol particles in high-purity argon and nitrogen. *Aerosol Science and Technology* 14, 358–364.
- Yun, K.M., Lee, S.Y., Iskandar, F., Okuyama, K., Tajima, N., 2009. Effect of x-ray energy and ionization time on the charging performance and nanoparticle formation of a soft x-ray photoionization charger. *Advanced Powder Technology* 20, 529–536.

# Anhang

## A Anlaufplan Syntheseanlage

1. Anlageeinstellungen prüfen
  - a) Alle Ventile geschlossen
  - b) Stromversorgung (Hauptschaltkasten) an
    - i. Steuerspg. ein
    - ii. Regel Stromversorgung ein
  - c) Anlagenprotokoll erstellen ,Excel jjmmtt\_Anlagenprotokoll‘
  - d) Labview zur Kontrolle der Temp- und Drucküberwachung starten
    - i. Im Blatt ,Konfiguration‘ die Datei benennen
    - ii. Max Werte prüfen (Dauerhaft ändern: Programm stoppen, rechte Maustaste, Datenoperationen, aktuellen Wert als Standard)
      - A. Rohr Precursor:  $100^{\circ}\text{C}$  (wird nicht mehr benötigt)
      - B. Precursor am Eintritt in das Keramikrohr:  $500 - 600^{\circ}\text{C}$  wg. ,normaler‘ Edelstahl
      - C. Temp Eintritt Keramikrohr:  $800^{\circ}\text{C}$
      - D. Temp im Keramikrohr (Messlanze):  $1600^{\circ}\text{C}$  (max. Temp Ofen)
      - E. Temp Austritt Keramikrohr:  $800^{\circ}\text{C}$  (wenn 1:1 gequenscht wird, ist das die max Temp.)
      - F. Nach Kühler 1
      - G. Nach Kühler 2
      - H. Differenzdruck Filter
      - I. Differenzdruck Ventil vor Vakuumpumpe
      - J. Temp vor Vakuumpumpe:  $40^{\circ}\text{C}$  (max. Temp für Pumpe, siehe Betriebsanleitung Pumpe)
    - iii. Weiße Pfeiltaste (oben links) zum Starten
2. Prozessluft an
  - a) Prüfen, ob Regler Pr4000 auf off ist
  - b) Ventil GLE öffnen, Kondensatablass vom Vorfilter testen
  - c) Sollwert für MFC (FL1) einstellen (Min. 60 l/min für Vorheizer)

- i. Die MFC muss 30 min vor dem Betrieb eingeschaltet sein (Aufwärmphase). Die grün leuchtende LED (auf dem MFC) zeigt den betriebsbereiten Zustand an (Handbuch MFC)
    - ii. ↓, Sollwert einstellen mit ↔, ENTER, ↑ zur Ist-Wert Prüfung
  - d) PL1 öffnen (Druck kontrollieren)
  - e) Am PR 4000 (Steuerung MFC) ‘On’ drücken (Rote Lampe Setpoint muss leuchten)
  - f) Prüfen, ob Sollwert erreicht wird
  - g) Prüfen, ob sich Überdruckventil öffnet (öffnet ab 30 mbar)
  - h) Druck am Ausgang vom Ofen prüfen (Anzeige am MKS 651)
3. Quenschluft an
- a) Sollwert für MFC (FL2) einstellen
    - i. ↓, Sollwert einstellen mit ↔, ENTER, ↑ zur Ist-Wert Prüfung
  - b) Ventil QL1 öffnen
  - c) Prüfen, ob Sollwert erreicht wird
4. Kühlung an (Wasserhahn aufdrehen)
5. Ofen Aufheizprogramm starten, Vorheizer an
- a) Die Aufheiz- und Abkühlrate sollte nicht höher als 5 K/min sein, um das Ofenrohr zu schonen (Angaben vom Hersteller, auf Anfrage per Mail bei Herrn Zils)
  - b) Der axiale Temperaturgradient sollte nicht höher als 40 K/cm sein. Das obere Thermoelement (1. TIR) hat einen Abstand von 30 cm von der beheizten Zone. Der Vorheizer sollte spätestens angestellt werden, wenn die Temperaturdifferenz max. 1200°C (besser 1000°C) beträgt.
  - c) Frontpanel Ofen:
    - i. Programmeingabe /-start
    - ii. Gewünschte Programmnummer betätigen, Eingabe
    - iii. Programm einstellen, speichern
    - iv. Start!
    - v. Wenn nötig, über Hold Manuell Programm während des Ablaufs ändern.
6. Vorheizer an
- a) Hauptschalter Luftvorheizer (rechts neben Rechner) ein
  - b) Hauptregelung an
  - c) Sollwert einstellen am Temp Luftvorwärmer (links)
    - i. ↓(-) gedrückt halten
    - ii. Sollwert einstellen (↑↓)
  - d) Auf Start drücken

- e) Rampe einstellen (ist bereits auf 5 K/min voreingestellt)
  - i. Erst ↓ dann P (beide gedrückt halten)
  - ii. Rampe einstellen (↑↓) dann P dann mit i raus
- 7. Temperatur überwachen!
- 8. PIC einstellen
  - a) Set Point A auf gewünschten Druck einstellen
    - i. Gleichzeitig für ca. 3 Sekunden beide Lauftasten (↑↓) betätigen
    - ii. Mit den Lauftasten bis SP A blättern, mit dem Einstellknopf ‚Position‘ oder ‚Pressure‘ wählen
    - iii. Mit Stop Setup-Menü verlassen
    - iv. ↑ bis SP A blättern und gewünschten Druck einstellen, dann wieder zurück auf Ist-Wert blättern
  - b) Ventilstellung auf ‚Close‘
  - c) Ventil GLA öffnen
  - d) Pumpe an (an beiden Steuerschränken)
  - e) Set Point A betätigen
  - f) Prozessdruck prüfen
  - g) Prüfen, ob Überdruckventil geschlossen ist
- 9. LPDS an
  - a) Rohrbegleitheizung an
  - b) Hauptschalter ein
  - c) Oben ist, unten soll
  - d) In kleinen Schritten hoch, da sonst übersteuert wird
  - e) Freigabe drücken (roter Schalter)
  - f) Heizwendel sollte nicht über 200°C geheizt werden
- 10. Probenahme an

## B LPDS

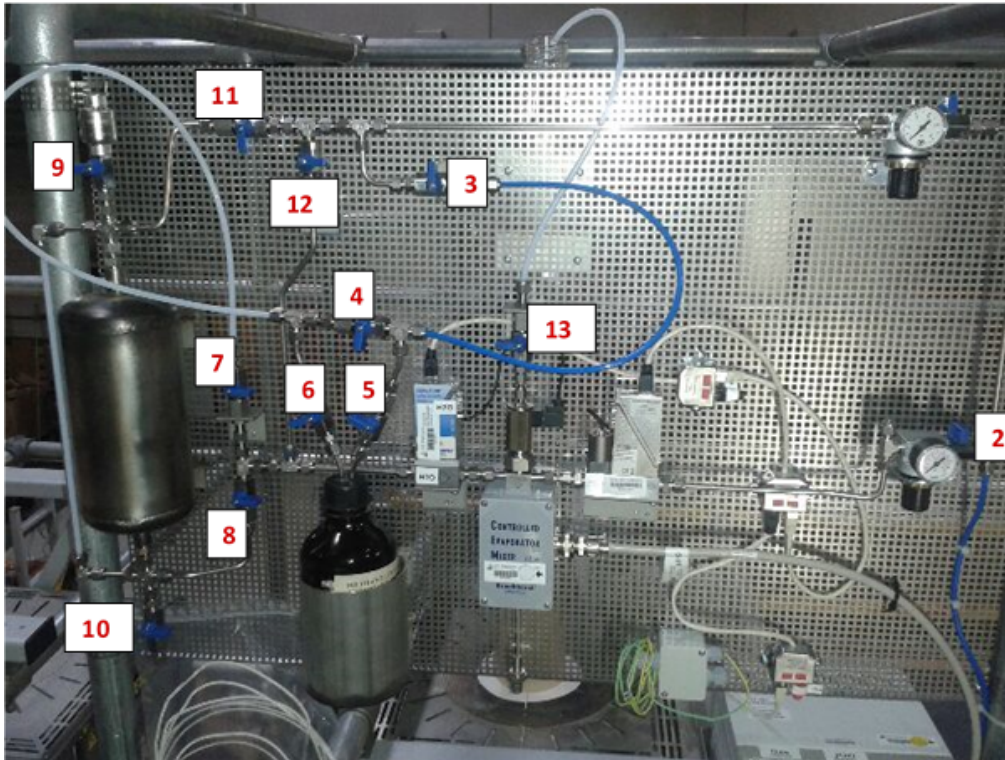


Abbildung A1: LPDS mit nummerierten Ventilen

### 1. Tank befüllen

#### a) Vorbereitungen

- i. CEM Regler einschalten (30 min Aufwärmphase)
- ii. Alle Ventile schließen (außer 4)
- iii. N<sub>2</sub> Flasche aufdrehen

#### b) Rohrleitung spülen

- i. Gasflussregler und Flüssigkeitsregler einen Sollwert geben (Pfeiltaste nach unten, Sollwert einstellen, Enter, mittige Taste)
- ii. 1, 2 öffnen, auf ca. 2 bar einstellen
- iii. 13 und 12 öffnen
- iv. 12 schließen
- v. 11 und 8 öffnen
- vi. Kurz 9 und 10 öffnen und wieder schließen
- vii. 11 und 8 wieder schließen
- viii. 3, 4 und 7 öffnen

#### c) Tank befüllen

- i. 2 schließen
- ii. Flüssigkeitsregler auf 0 stellen
- iii. Oberen Druckminderer (bei 1) auf einen sehr kleinen Vordruck regeln
- iv. 9 und 8 öffnen
- v. 5 und 6 öffnen
- vi. 4 schließen, Befüllung in der Füllstandsanzeige kontrollieren, dann 4 wieder öffnen
- vii. 5 und 6 schließen
- viii. 9 schließen
- ix. 3 und 7 schließen

## 2. Betrieb

- a) Vorbereitungen
  - i. Werte für MFC prüfen: [www.fluidat.com](http://www.fluidat.com)
- b) Befüllung des Systems
  - i. Flüssigkeits-, Gasregler und Temperatur einstellen, warten bis Temperatur erreicht ist
  - ii. 13, 2 und 1 öffnen, ca. 2 bar einstellen
  - iii. Warten bis Gasfluss stabil eingestellt ist
  - iv. 11 und 8 öffnen
- c) Betrieb starten
  - i. Warten bis keine Gasblasen mehr im System sind (Kontrolle über Ausfluss über Ventil 13), dann 13 schließen
- d) Betrieb beenden
  - i. Flüssigkeitsregler auf 0 stellen, warten bis 0 erreicht ist
  - ii. Gasregler auf 0 stellen
  - iii. Temperatur auf 0 stellen

## 3. Entleeren und Spülen

- a) Vorbereitungen
  - i. 8 und 11 schließen
  - ii. 5 und 6 müssen geschlossen sein
  - iii. 3, 4 und 7 öffnen
  - iv. 13 öffnen
  - v. Flüssigkeitsregler voll öffnen (Menü: → Operation Menü ↓↓ Flow-Bus → Valve Fully Open) für längere Zeit spülen
  - vi. Alle Ventile (außer 4) schließen
- b) Tank leeren
  - i. Flasche oder Gefäß unter 10 platzieren
  - ii. 9 vorsichtig öffnen (Achtung Überdruck im System!!!)

- iii. Oberen Druckminderer auf sehr kleinen Wert einstellen
- iv. 1 und 11 öffnen
- v. 10 öffnen
- vi. 9 schließen
- vii. Warten bis Tank leer gelaufen ist, dann 10 wieder schließen
- c) Gesamtsystem spülen
  - i. 8 und 13 öffnen
  - ii. Vordruck vom oberen Druckminderer auf 2 bar erhöhen
  - iii. Flüssigkeitsregler einen Sollwert vorgeben
  - iv. Für längere Zeit spülen
- 4. Hinweise zu Fehlern
  - a) Istwert des Flüssigkeitsreglers variiert stark: Es sind wahrscheinlich noch Gasblasen in der Rohrleitung
  - b) Flüssigkeitsregler erreicht trotz Vordruck den Sollwert nicht (wenn ausschließlich Flüssigkeit im Rohrsystem ist und 13 geöffnet ist): Mischventil könnte verstopft sein (die Düse ist ca.  $50\mu m$  groß), man kann versuchen es durch Gegendruck wieder frei zu spülen → Flüssigkeit ablassen, Umgebungsdruck am Eingang des Flüssigkeitsreglers einstellen, 13 zu, Flüssigkeitsregler voll öffnen (Menü: → Operation Menü ↓↓ Flow-Bus → Valve Fully Open), Gasregler öffnen, Öffnung unterhalb vom CEM zuhalten → jetzt müsste Luft aus dem Überdruckventil strömen. Jetzt könnte sich das Mischventil wieder geöffnet haben, das System kann jetzt wieder mit Flüssigkeit gespült werden. Wenn 13 geöffnet ist, sollte die Flüssigkeit fließen (bzw. tropfen)



## C Validierung der neuen SXR-Ladungsverteilung

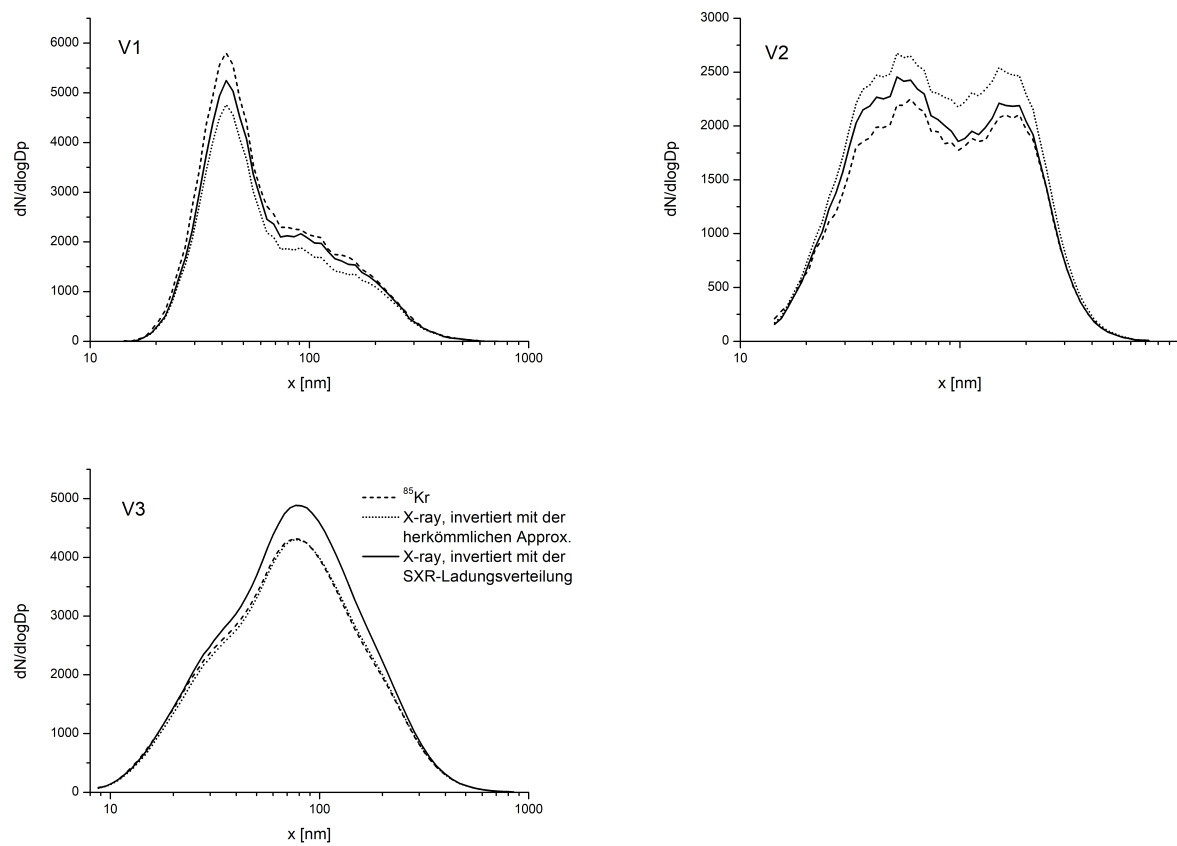


Abbildung A2: Validierung Woche 1

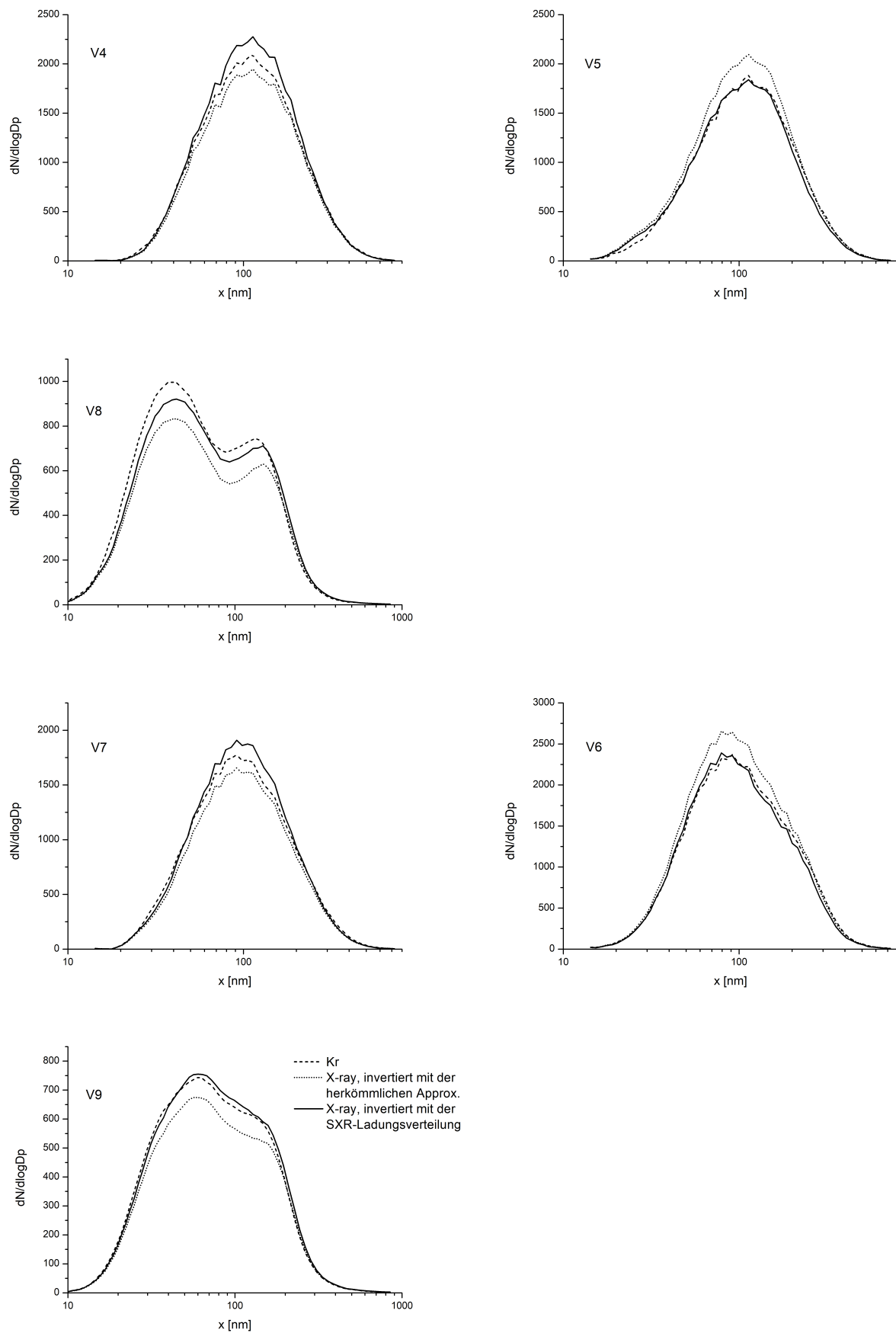


Abbildung A3: Validierung Woche 2

## **Erklärung zur Zitation von Inhalten aus studentischen Arbeiten**

In Ergänzung zu meinem Antrag auf Zulassung zur Promotion in der Fakultät für Maschinenbau der Universität Paderborn erkläre ich gemäß §11 der Promotionsordnung und unter Beachtung der Regelung zur Zitation studentischer Arbeiten:

Die von mir vorgelegte Dissertation habe ich selbstständig verfasst, und ich habe keine anderen als die dort angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Es sind Inhalte studentischen Ursprungs (studentische Arbeiten) in dieser Dissertation enthalten.

Ich habe die verwendeten Arbeiten entsprechend der Regelung „Zitation aus studentischen Arbeiten in Dissertationen“ zitiert