

Zur maßgeschneiderten Synthese und mehrdimensionalen Charakterisierung gasgetragener Nanopartikeln

zur Erlangung des akademischen Grades
DOKTOR DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte
DISSERTATION

von
M.Sc. David Benedikt Rasche
aus Marsberg

Tag des Kolloquiums: 08.05.2025
Referent: Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Schmid
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Einar Kruis

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein bestehender Aufbau zur Aerosolsynthese so erweitert, dass die Aerosolpartikeln, ausgehend von einer komplett sphärischen Morphologie, in relevanter Größe auch in fraktalen Strukturen gezielt erzeugt werden können, wobei zusätzlich eine hohe Massenausbeute verzeichnet werden kann. Es wird festgestellt, dass über das Einbringen einer Quenchsonde in den Reaktor rapide Temperatursprünge erzielt werden können und so ein partielles Sintern (auch Necking genannt) der Partikeln weitgehend verhindert wird. Durch ein definiertes Aufladen der Partikeln mit unterschiedlichen Polaritäten, lässt sich zudem zeigen, dass das Agglomerationsverhalten mit dieser Methode gestreut werden kann. Im weiteren Verlauf der Arbeit ein neuartiges Konzept zur mehrdimensionalen Charakterisierung von gasgetragenen Nanopartikeln entwickelt. Die Überlagerung eines elektrischen Feldes und eines Zentrifugalfeldes erlaubt es, eine vollständige zweidimensionale Eigenschaftsverteilung aus aerodynamischem Durchmesser und Mobilitätsäquivalentdurchmesser in einem kompakten Gerät aufzunehmen. Neben der Entwicklung des eigentlichen Messprinzips wird zudem auch eine auf einem POCS-Algorithmus basierende Inversionsmethode vorgestellt, welche es vermag, auch schlecht gestellte mathematische Systeme effektiv zu lösen. Die Methode wird im Detail erklärt und exemplarische Inversionsergebnisse gezeigt. Es zeigt sich, dass das Inversionsverfahren eine valide Alternative zu streng Numerischen Verfahren ist und weiterverfolgt sowie optimiert werden sollte.

Summary

In this work, an existing setup for aerosol synthesis is expanded so that the aerosol particles, starting from a completely spherical morphology, can also be produced in fractal structures in a targeted manner, whereby a high mass yield can also be recorded. It was found that rapid temperature jumps can be achieved by introducing a quench probe into the reactor, thus largely preventing partial sintering (also known as necking) of the particles. By charging the particles with different polarities in a defined manner, it can also be shown that the agglomeration behavior can be scattered using this method. In the further course of the work, a novel concept for the multidimensional characterization of gas-supported nanoparticles was developed. The superposition of an electric field and a centrifugal field makes it possible to record a complete two-dimensional property distribution of aerodynamic diameter and mobility equivalent diameter in a compact device. In addition to the development of the actual measuring principle, an inversion method based on a POCS algorithm is also presented, which is capable of effectively solving even poorly posed mathematical systems. The method is explained in detail and exemplary inversion results are shown. It is shown that the inversion method is a valid alternative to strictly numerical algorithms.

Vorträge und Publikationen

Rüther, T.N.; Rasche, D.B.; Schmid, H.J.: **The POCS-Algorithm—An effective tool for calculating 2D particle property distributions via Data Inversion of exemplary CDMA measurement data.** Journal of Aerosol Science: 106606. (2025)

Rüther T.N.; Rasche, D.B.; Schmid, H.-J.: **The Centrifugal Differential Mobility Analyser – A new device for determination of two-dimensional property distributions.** Aerosol Research., 3, 65–79, (2025)

Rasche, D.B.; 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)

Rasche, D.B.; Schmid, H.-J.: **Radial Centrifugal-DMA - Methode zur multidimensionalen Aerosolcharakterisierung.** Jahrestreffen Fachausschuss Partikelmesstechnik, Frankfurt, Deutschland (2019)

Rasche, D.B.; Schmid, H.-J.: **The Radial Centrifugal DMA – A Novel Method for Multidimensional Aerosol Characterization.** PARTEC Conference, Nürnberg, Deutschland (2019)

Rasche, D.B.; Schmid, H.-J.: **Neuartige Messmethode zur mehrdimensionalen Aerosolcharakterisierung.** Jahrestreffen Fachgruppe Partikelmesstechnik, Bremen, Deutschland (2018)

Rasche, D.B.; Schmid, H.-J.: **The principle of the RC-DMA - A novel method for multidimensional aerosol characterization.** Aerosol Technology, Bilbao, Spanien (2018)

Rasche, D.B.; Tigges, L.; Schmid, H.-J.: **Controlled Particle Synthesis in a Hot-Wall Reactor and Manipulation of the Aggregation Process.** Partec 2016, Nürnberg, Deutschland (2016)

Rasche, D.B.; Tigges, L.; Schmid, H.-J.: **Controlled Particle Synthesis in a Hot-Wall Reactor and Manipulation of the Aggregation Process.** AT Tampere 2015, Tampere, Finnland (2015)

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

Dubberke, F.H.; Rasche, D.B.; Baumhögger, E.; Vrabec, J.: **Apparatus for the measurement of the speed of sound of ammonia up to high temperature and pressures.** Review of Scientific Instruments 85: 084901 (2014)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Stand des Wissens	3
2.1	Aerosole.....	3
2.2	Aerosolsynthese in Heißwandreaktoren	4
2.3	Aerosolmesstechnik.....	7
2.3.1	Ausgewählte Aerosolanalysemethoden für eindimensionale Eigenschaftsverteilungen	8
2.3.2	Ausgewählte Aerosolanalysemethoden für mehrdimensionale Eigenschaftsverteilungen	17
2.4	Dateninversion	20
3	Zusammenfassung des Entwicklungsbedarfs und Zielsetzung.....	25
4	Heißwandreaktorsetup: Methoden und Geräte	27
4.1	Grundlegendes zur Auslegung von Heißwandreaktoren.....	27
4.2	Bereitstellung der Präkursoren.....	32
4.2.1	Bubbler.....	33
4.2.2	CEM-System.....	35
4.3	Luftvorbehandlung	35
4.4	Quenchen	36
4.5	Betriebsdruckregelung	38
4.6	Temperaturüberwachung.....	39
4.7	Wärmeübertrager.....	41
4.8	Probenahme	41
4.9	Sicherheitseinrichtungen.....	42
5	Charakterisierung und Manipulation der synthetisierten Partikeln	43
5.1	Manipulation der Partikelstruktur durch Agglomeration.....	45
6	Neuartige multidimensionale Aerosolmesstechnik.....	52
6.1	Das Konzept des Centrifugal DMA (CDMA).....	52
6.1.1	Mathematische Beschreibung des Klassierprinzips	53
6.1.2	Herleitung der Transferfunktion des CDMA	58
6.1.3	Numerische Untersuchungen zum CDMA	71

6.2	Das Konzept des Radial Centrifugal DMA (RCDMA)	74
6.2.1	Beschreibung des Messprinzips	74
6.2.2	Mathematische Beschreibung des Klassierprinzips	75
6.2.3	Herleitung der Transferfunktion des RCDMA.....	77
6.2.4	Konstruktive Umsetzung des Konzeptes des RCDMA.....	86
6.3	Vorgehen zur experimentellen Validierung der Messprinzipien	92
6.3.1	Versuchsaufbau zur Bestimmung des Transferverhaltens.....	93
6.3.2	Flüssigphasensynthese der Testaerosole.....	95
6.3.3	Experimentelle Validierung des Messprinzips RCDMA.....	104
6.3.4	Diskussion des Konzeptes des RCDMA	109
7	Dateninversionskonzept	111
7.1	Projections onto convex sets (POCS).....	113
7.1.1	Implementierte Randbedingungen	114
7.2	Dem POCS-Algorithmus vorlagerte Inversionsschritte	118
7.2.1	Diskretisierung der Größenklassen und Bestimmung der Randverteilungen.....	118
7.2.2	Korrektur der Mehrfachladungsanteile	122
7.2.3	Überführung in eine mehrdimensionale Dichteverteilung und Erzeugung der Inversionsmatrix	125
7.3	Glättung der Verteilungen	127
7.4	Überführung des Inversionsergebnisses in weitere Eigenschaftsdomänen	128
7.5	Inversionsschema und Abbruchkriterium	129
7.5.1	Definition des Abbruchkriteriums	131
7.6	Ergebnisse der Methode	132
7.6.1	Vorgehen zum künstlichen Aufprägen eines Rauschens	134
7.6.2	Doppelt bimodale Verteilung.....	135
7.6.3	Breite monomodale Verteilung.....	145
7.6.4	Stabilität gegenüber Rauschen	151
7.7	Diskussion der Methode.....	157
8	Zusammenfassung und Ausblick	159
	Literaturverzeichnis	163
	Anhang.....	183

Symbole und Indizes

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	-	Kernmatrix
A	-	Inversionsmatrix
a	$m^2/V \cdot s$	Flächenanteil unter Transferfunktion
b	-	Messwertvektor
C	-	Randbedingung POCS
$c_{N,0}$	$\#/m^3$	Anzahlkonzentration der Primärpartikeln
Cu	-	Cunningham Korrektur Faktor
d_{ae}	m	Aerodynamischer Durchmesser
d_f	m	Durchmesser der finalen Partikel
d_{frak}	-	Fraktale Dimension
d_h	m	Hydrodynamischer Durchmesser
d_m	m	Mobilitätsäquivalenter Durchmesser
d_v	m	Volumenäquivalenter Durchmesser
D		Bandmatrix
D_{diff}	m^2/s	Diffusionskoeffizient
D_m	m	Durchmesser Klassenmitte
D_o	m	Durchmesser Klassenobergrenze
D_u	m	Durchmesser Klassenuntergrenze
e	-	Fehlervektor POCS
e	C	Elementarladung
e^+	-	Positive Ladungspolarität
e^-	-	Negative Ladungspolarität
e_i	-	Messfehler
E_A	J	Aktivierungsenergie
\vec{E}	V/m	Elektrische Feldstärke
$f_{1,c}$	-	Teilabschnitt Transferfunktion minimale Beweglichkeit
$f_{2,c}$	-	Teilabschnitt Transferfunktion maximale Beweglichkeit
f_{rot}	s^{-1}	Rotationsfrequenz
$f(d_m, z)$	-	Ladungsverteilung
$f_{c,n}(D_{m,l}, n)$	-	Ladungswahrscheinlichkeit innerhalb einer Klasse
F_{el}	N	Elektrische Kraft
F_w	N	Strömungswiderstand
F_z	N	Zentrifugalkraft

g	-	Hilfsvektor
G	-	Glättungsmatrix
$h_{2D,k,l}$	-	2D-Häufigkeitsverteilung
H	m	Plattenabstand radialer DMA
I	-	Einheitsmatrix
K	-	Kernelfunktion
K	-	Klasseneinteilung
k_b	J/K	Boltzmann Konstante
k_s	m ² /s	Sinterkonstante
L	m	Länge zwischen Einlauf und Klassierspalt DMA
L	-	Matrix Minimierungsargument
L^{Tik}	-	Tikhonovmatrix
l_t	m	charakteristische Länge
m	kg	Masse der Partikel
M_{MC}	-	Mehrfachladungskorrekturmatrix
n	-	Anzahl der Ladungen
n	1/s	Drehzahl
N_i	#/m ³	Partikelanzahlkonzentrationen
$N_{Noise,i}$	#/m ³	Mit Rauschen überlagerte Partikelanzahlkonzentrationen
$N_{j,i}^{\eta}$	#/m ³	korrigierte Anzahlkonzentration
N_j^{η}	#/m ³	gewichteter Mittelwert der Anzahlkonzentration in einer Klasse
$N_j^{\eta c}$	#/m ³	ladungskorrigierte (einfache Ladung) Anzahlkonzentration
N_p	#	Anzahl Partikel in einem Agglomerat
n_{tot}	#/m ³	Gesamtkonzentration
o_i	-	Kombination aus Betriebsparametern
P_{Kopf}	Pa	Kopfdruck im Bubbler
P	-	Projektionsoperator POCS
$P_{v,precursor}$	Pa	Dampfdruck Präkursors
Pe	-	Peclet Zahl
q_a	m ³ /s	Aerosoleinlassstrom
$q_{2D}(d_m, d_{ae})$	1/m ²	2D Anzahl-Dichteverteilung
q_e	m ³ /s	Überschussvolumenstrom
q_{el}	C	Gesamtladung einer Partikel
q_{ges}	m ³ /s	Gesamtvolumenstrom
q_j	1/m	Dichteverteilung
$q_{precursor}$	m ³ /s	Präkursorstoffstrom

$q_{m,j}^{log}$	1/m	logarithmierte Dichteverteilung als Funktion des Mobilitätsdurchmessers
$q_{ae,j}^{log}$	1/m	Logarithmische Dichteverteilung als Funktion des aerodynamischen Durchmessers
$q_{2D,k,l}^{log}$	1/m	Logarithmische 2D Verteilung
q_{sh}	m ³ /s	Hüllluftvolumenstrom
q_s	m ³ /s	Probenvolumenstrom
q_{N_2}	m ³ /s	Trägergas Volumenstrom Bubbler
Q	-	Summenverteilung
r	m	Radius (Partikeltrajektorie)
r	-	Abweichung zwischen Messwert und Zielvektor POCS
R	m	Radius (geometrische Dimension Messgerät)
R_c	m	Kritischer Einlaufradius
R_{ein}	m	Einlaufradius Aerosolpartikel CDMA
R_g	m	Gyrationsradius
T	K	Temperatur
t_R	s	Mittlere Verweilzeit der Partikeln in der Kühlzone
u	-	Zufallszahl zwischen 0 und 1
U	V	Spannung
v	m/s	Gasgeschwindigkeit
w_p	m/s	Partikel Driftgeschwindigkeit
x	-	Lösungsvektor POCS
x_{LS}^*	-	Lösungsvektor Methode kleinste Fehlerquadrate
x_{Tik}^*	-	Lösungsvektor Phillips-Twomey-Regularisierung
y_c	M	Kritische Aufgabehöhe
z	-	Ladungszustand Partikel
$Z_{m,j}$	m ² /V·s	mittlere Klassenmobilität
Z_p	m ² /V·s	Partikelmobilität
$Z_{p,C}^*$	m ² /V·s	mittlere Mobilität koaxialer DMA
$Z_{p,R}^*$	m ² /V·s	mittlere Mobilität radialer DMA
ΔZ	m ² /V·s	Breite der Transferfunktion
$\Delta Z_{j,i}$	m ² /V·s	Anteilige Intervallbreite der Transferfunktion

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
β	-	Halbwertsbreite
β_{agg}	m ³ /s	Agglomerationskoeffizient
γ	N/m	Oberflächenspannung
γ_0	-	Skalierungsfaktor Poisson-Rauschen
δ	-	Fehlergrenzen POCS
ε_{CPC}	-	Zähleffizienz CPC
ε_T	-	Transporteffizienz
η	mPa·s	Dyn. Viskosität
$\eta_{j,i}$	-	Detektionseffizienz
λ	m	Mittlere freie Weglänge
λ	-	Regularisierungsparameter
λ_G	-	Glättungsparameter
$\xi_{j,i}$	-	Gewichtungsterm Klasseneinteilung
ρ_0	kg/m ³	Einheitsdichte
ρ_{eff}	kg/m ³	Effektive Dichte
ρ_P	kg/m ³	Partikeldichte
ρ_S	kg/m ³	Feststoffdichte
$\Delta\rho$	kg/m ³	Dichtedifferenz
σ	-	Standardabweichung
σ_{Noise}	-	Aufgeprägtes Gesamtrauschen
$\sigma_{Gaussian}$	-	Gaußsches Rauschen
$\sigma_{Poisson}$	-	Poisson-Rauschen
$\Phi(x)$	-	Regularisierungsfunktion
τ	s	Partikelrelaxationszeit
τ^*	s	Mittlere Relaxationszeit
τ_{agg}	s	Charakteristische Aggregationszeit
τ_f	s	Charakteristische Sinterzeit
ψ	-	Formfaktor
ω	rad/s	Winkelgeschwindigkeit
Ω_{CDMA}	-	Transferfunktion CDMA
Ω_{RCDMA}	-	Transferfunktion RCDMA
Ω_i	-	Transferfunktion des Gerätes
$\Omega_i(Z_{j,i})$	-	Transferwahrscheinlichkeit innerhalb einer geometrischen Klasse
χ	-	Dynamischer Formfaktor

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
AAC	Aerodynamischer Aerosol Klassierer
Al_2O_3	Aluminiumoxid
AMS	Aerosol Massenspektrometrie
APM	Aerosolteilchen Massenanalysator
APS	Aerodynamic Particle Sizer
BET	Messmethode nach Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller
CDMA	Centrifugal DMA
CEM	Controlled Evaporation and Mixing
CFD	Computational Fluid Dynamics / numerische Strömungsmechanik
CPMA	Couette Zentrifugal Teilchenmassenanalysator
CPC	Kondensationspartikelzähler
DMA	Differentieller Mobilitätsanalysator
E-Feld	Elektrisches Feld
ELPI	Elektrischer Niederdruckimpaktor
<i>EtOH</i>	Ethanol
FCE	Faraday Cup Elektrometer
HMDSO	Hexamethyldisiloxane
H_2O	Wasser
Kr-85	Krypton 85
KPS	Kaliumperoxodisulfat
LPI	Niederdruckimpaktor
MCC	Mehrfachladungskorrektur (multiple charge correction)
NH_4OH	Ammoniumhydroxid
NiCr-Ni	Nickel-Chrom / Nickel
PGV	Partikelgrößenverteilung
POCS	Projections onto Convex Sets
POM	Polyoxymethylen
PSL	Polystyrollatex
RCDMA	Radial Centrifugal DMA
RDMA	Radialer Differentieller Mobilitätsanalysator
REM	Rasterelektronenmikroskop

RT	Raumtemperatur
SiO_2	Siliciumdioxid
SDS	Natriumdodecylsulfat
SLS	Selektives Laser Schmelzen
slm	Standardliter pro Minute
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TiO_2	Titandioxid
TTIP	Tetraisopropylorthotitanat
X-Ray	Röntgenstrahlung

1 Einleitung

Als Aerosol wird eine heterogene Mischung aus fein verteilten festen Partikeln und / oder flüssigen Tropfen und einer homogenen gasförmigen Phase bezeichnet. Aerosole sind allgegenwärtig. So werden die festen und flüssigen Teilchen oder Tröpfchen aus Quellen natürlichen Ursprungs, aber auch aus technischen Prozessen in die Luft emittiert und verbleiben dort als Schwebeteilchen bis zur Abscheidung oder Ausfällung. Aerosole werden gesellschaftlich kontrovers diskutiert. Dies resultiert insbesondere daraus, dass die Teilchen- und Tröpfchendurchmesser der dispersen Phase so klein sind, dass diese beim Inhalieren in die tiefsten Bereiche der Lungen, die sogenannten Alveolen, vordringen können und dort eine Überführung in die Blutbahn stattfinden kann. Neben diesen potenziell gesundheitsgefährdenden Effekten von Aerosolen, weisen diese aber auch einzigartige Eigenschaften und Vorteile auf, weshalb sie auch gezielt synthetisiert werden. Für die großmaßstäbliche Aerosolsynthese stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, wobei Flammenreaktoren hinsichtlich der Massenausbeute das wohl relevanteste Verfahren darstellen. Heißwandreaktoren hingegen versprechen eine signifikant bessere Kontrolle über den Prozess und somit auch über die resultierenden Partikeleigenschaften. Dabei werden die Materialspezifikationen insbesondere durch die dispersen Eigenschaften Größe, Form und Oberflächencharakteristik bestimmt. Insbesondere die Kontrolle über Form und Größe der Partikeln stellt in der großmaßstäblichen Synthese von gasgetragenen Nanopartikeln mit einem breiten Größenbereich eine besondere Herausforderung dar. So erlauben weder Flammen- noch Plasmareaktoren eine ausreichend präzise Kontrolle über die Temperatur-Verweilzeit-Historie der Partikeln. Heißwandreaktoren hingegen sind gegenwärtig nur in kleinskaligen Setups mit Morphologiekontrolle oder großtechnischen Setups ohne Morphologiekontrolle zu finden. Um diese Lücke zu schließen, bedarf es eines Systems, welches es erlaubt, trotz eines hohen Volumenstroms sowohl lange Verweilzeiten in der Hochtemperatur-Synthesezone zu realisieren als auch einen rapiden Temperaturabfall beim Verlassen der Synthesezone, also ein Quenchen der synthetisierten Partikeln, zu ermöglichen. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, konzentriert sich diese Arbeit in einem Teilaspekt auf die Synthese definierter Aerosole mit beeinflussbarer Agglomeratstruktur in einem Heißwandreaktoraufbau.

Um den Erfolg einer Aerosolsynthese beurteilen zu können, aber auch um ganz allgemein die Eigenschaften sowie das Verhalten von gasgetragenen Nanopartikeln, auch natürlichen Ursprungs, beurteilen zu können, bedarf es Charakterisierungsverfahren, welche die Eigenschaften der nanoskaligen Partikeln abbilden

können. Derzeit existieren unterschiedliche Verfahren, die je nach Partikelgröße und untersuchter Eigenschaft Anwendung finden. Diese Messverfahren eignen sich, um eine physikalische Eigenschaft der Partikel zu untersuchen. Das Ergebnis der Untersuchung ist jeweils ein Äquivalentdurchmesser. Ein Äquivalentdurchmesser meint, dass eine perfekt sphärische Partikel mit eben diesem Durchmesser die gleiche physikalische Eigenschaft aufweist wie die charakterisierte Partikel. Allein ein Äquivalentdurchmesser oder die Verteilung davon reichen jedoch nicht aus, um nicht sphärische Partikeln vollständig zu beschreiben. Die Form einer Partikel, welche, wie zuvor beschrieben, maßgeblich für die Eigenschaften der Partikeln verantwortlich ist, lässt sich bislang nicht durch eine Onlinecharakterisierung in einem einzigen Messgerät beschreiben. Ebenso ist es nahezu unmöglich, aus sequenziell ermittelten Äquivalentdurchmessern komplexer Aerosole belastbare Informationen über die Koppelung der einzelnen Eigenschaftsverteilungen zu ziehen. Die derzeit einzige Möglichkeit, Aerosole auch hinsichtlich ihrer komplexeren Eigenschaften zu charakterisieren, ist die Kopplung / Verschaltung unterschiedlicher Messgeräte, wobei die Aerosolprobe dann sequenziell beide Messgeräte durchläuft. So wird es möglich, mit sogenannten Tandem-Anordnungen auch die Partikeleigenschaften direkt in Relation zueinander zu bringen, was dann auch die Ableitung von tiefergehenden Informationen zu den vorliegenden Partikeleigenschaften erlaubt. Die Verwendung mehrerer sequenzieller Messungen ist jedoch aufwändig, teuer und unpraktikabel. Ein wesentliches Problem ist, dass im ersten Messgerät selektiv klassiert wird. Dies bedeutet, dass nur eine kleine Fraktion das erste Messgerät als Probe verlässt. Dies ist insofern problematisch, als dass dann gegebenenfalls keine ausreichend hohe Konzentration / Anzahl an Partikeln für eine statistisch belastbare Analyse im nachgeschalteten Messgerät vorhanden ist. Weitere Herausforderungen sind nicht einheitliche Betriebsparameter, wie beispielsweise Volumenströme. Im Kontext dieser Arbeit wird daher in einem weiteren Teilkapitel ein neuartiges Messprinzip vorgestellt, welches es erlaubt, in einem kompakten Gerät eine zweidimensionale Eigenschaftsverteilung aufzunehmen, aus der sich Informationen zur Form der Aerosolpartikeln ableiten lassen.

Eine wesentliche Herausforderung der komplexen Aerosolmesstechnik ist es, aus den vorliegenden Messgrößen auf die Eigenschaften der Partikeln rückzuschließen. Um dies zu tun, sind sogenannte Inversionsrechnungen, häufig in Form von Algorithmen, notwendig. Insbesondere schlecht gestellte Systeme, bei denen mehr als eine Lösung vorliegen kann oder keine eindeutige Lösung zu erwarten ist, stellen eine besondere Herausforderung dar. Aus diesem Grund beschäftigt sich der letzte Teilaspekt dieser Arbeit mit der Untersuchung eines Regularisierungsverfahrens auf der Grundlage der iterativen POCS-Systematik für diese Art der Problemstellung.

2 Grundlagen und Stand des Wissens

Zum besseren Verständnis der im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellten Inhalte, werden im Grundlagenkapitel die wichtigsten Begriffe und Zusammenhänge erläutert und der Stand des Wissens dargelegt. Dabei stehen insbesondere die Grundlagen zu Aerosolen, die klassische Aerosolmesstechnik und die damit verbundenen Dateninversionskonzepte im Vordergrund. Es sei erwähnt, dass auch im späteren Verlauf dieser Arbeit noch Grundlagen an geeigneter Stelle eingeschoben werden, um den Leser zu unterstützen.

2.1 Aerosole

Als Aerosole werden Gemische aus einem gasförmigen Medium und festen oder flüssigen Partikeln bezeichnet. Dabei weisen die Partikeln der dispersen Phase kleine Durchmesser auf. In der Regel finden sich Partikel im Größenbereich von wenigen Nanometern bis hin zu einigen hundert Mikrometern. Größere Partikeln sedimentieren schnell aus dem Aerosol aus, und scheiden sich ab. Nanopartikeln weisen aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften ein hohes Potential für die Entwicklung neuartiger Materialien auf, wobei Aerosolverfahren ein geeigneter Weg zur Herstellung dieser Nanopartikeln sind. Nanopartikuläre Materialien werden in großen Mengen und in vielen verschiedenen Anwendungen eingesetzt. So ist seit Langem anerkannt, dass die Verwendung von Nanopartikeln als Additive ein vielversprechendes Mittel zur Optimierung der Materialeigenschaften ist. Zudem ist die Anwendung von Nanopartikeln in polymeren Nanokompositen eine weit verbreitete Praxis und ist bereits ausführlich diskutiert worden [Kum17; Bla19; Abe00]. Die resultierenden Produkteigenschaften sowie die Funktionalität und damit der Produktwert hängen insbesondere von der Größe, Form, Struktur und Reinheit der Nanopartikeln ab [Cha07; Cha08]. Diese Eigenschaften lassen sich durch die Wahl von geeigneten Produktionsprozessen und -bedingungen kontrollieren und gezielt einstellen. Um zu verstehen, inwiefern die finalen Partikeleigenschaften von den Betriebsbedingungen während des Produktionsprozesses abhängen, ist es wichtig, die physikalisch-chemischen Grundprinzipien der Partikelsynthese zu verstehen. Zu den essenziellen Schritten zählen die Erzeugung von Übersättigung, die homogene und die heterogene Nukleation (auch Keimbildung genannt), das homogene und heterogene Wachstum (Kondensation), die Agglomeration sowie das Sintern. Da all diese Teilschritte der Partikelsynthese bereits sehr intensiv an anderer Stelle [Fri00; Fuc75; Kir09] ausführlich diskutiert worden sind, soll an dieser Stelle darauf verzichtet werden. Die Gasphasensynthese von Nanopartikeln ist eine weit verbreitete Technik zur Synthese hochreiner Materialsysteme, während es eine Vielzahl von Techniken zur Herstellung disperser Systeme mit unterschiedlichen Eigenschaften gibt [Gur93; Kru98; Mue03; Pra98;

Sta02; Swi03]. Je nach verwendetem System ist die Morphologie der resultierenden Nanopartikeln sehr unterschiedlich. Auf Flammen basierende Prozesse führen häufig [Weg02] zu Aggregaten kleinerer fraktaler Dimension (1,85 bei Vernachlässigung des Sinterns), während Heißwandreaktoren die Möglichkeit bieten, die Morphologie der Partikeln gezielt zu beeinflussen [Kör10; Kod88b; Hol05; Kod88a; Wig01]. Da einige Spezialanwendungen eine einstellbare Morphologie erfordern [Lin15], sind verschiedene Studien zur Morphologie der Partikelsysteme durchgeführt worden [Wul03; Weg02; Nak01; Mat07; Isk03; Kör10]. Beispielsweise wird Kieselsäure, je nach erforderlicher Morphologie, auf verschiedenen Wegen synthetisiert: Pyrogene Kieselsäure wird in großtechnischen Flammenreaktoren hergestellt, wohingegen ihre kolloidale Kugelform meist in großem Maßstab durch Fällung in der Nassphase gewonnen wird [Hyd16]. Für einige Anwendungen und Forschungsanwendungen im Speziellen [Zel06; Vit03; Eer03; Lu99; Reg17] ist es jedoch vorteilhaft, kugelförmige Partikeln direkt in der Gasphase zu synthetisieren. Zu diesem Zweck können Heißwandreaktoren verwendet werden [Kör10], die eine gute Kontrolle der Größe und der Morphologie der Partikeln erlauben.

2.2 Aerosolsynthese in Heißwandreaktoren

Da die Synthese keramischer Materialien in Heißwandreaktoren eine etablierte Technik ist, sind zahlreiche Studien dazu durchgeführt worden. Park & Park [Par15] geben einen umfassenden Überblick über die verschiedenen Routen und ihre wichtigsten physikalischen und chemischen Aspekte. Darüber hinaus vergleichen sie einige relevante Studien zur Herstellung von Siliziumdioxid-, Titandioxid- und Aluminiumoxid-Nanopartikeln in Gasphasensynthesen, mit besonderem Schwerpunkt auf Partikelgröße und -morphologie. Es existieren demnach unterschiedliche Konzepte, um Partikeln in Heißwandreaktoren zu synthetisieren. Eines basiert auf einem Hochtemperaturprozess, in welchem das Sintern gegenüber der Agglomeration deutlich dominiert. Das andere basiert auf einer Synthese bei niedrigen Temperaturen, bei der das heterogene Partikelwachstum aufgrund einer Oberflächenreaktion den dominanten Mechanismus darstellt. Um jedoch einen hohen Massenausstoß an kugelförmigen Partikeln zu erreichen, müssen Heißwandreaktoren bei hohen Temperaturen betrieben werden, da nur so sichergestellt werden kann, dass die chemischen Reaktionen ausreichend schnell ablaufen. In Niedrigtemperaturprozessen ist nicht sichergestellt, dass die chemische Reaktion abgeschlossen ist, bevor Agglomerationsprozesse relevant werden, weshalb Kondensationsprozesse zu irregulären Strukturen führen können. Das Phänomen der Agglomeration kann nur dann vernachlässigt werden, wenn die Partikelanzahlkonzentration ausreichend niedrig bleibt, was für Tieftemperaturprozesse nur zu einem geringen Massenausstoß führen würde. Djenadic und Winterer [Dje17] untersu-

chen die resultierende Partikelmorphologie in Abhängigkeit vom Temperatur-Verweilzeitprofil. Sie stellen fest, dass ein schnelles und rasches Abschrecken (Quenchen) am Ausgang des Reaktors für die Produktion nicht aggregierter kugelförmiger Partikeln unerlässlich ist.

Bestehende Heißwandreaktoranordnungen sind entweder in der Lage, kleine (d.h. einige nm große) kugelförmige Partikeln mit einem hohen Massenausstoß (d.h. größer als 0,5 g/h) [Sei00; Smo95; Dje17; Yoo03; Aku06; Md09], große kugelförmige Partikeln (d.h. größer als 70 bis 100 nm) mit einem niedrigen Massenausstoß (typischerweise einige mg/h) [Cho06; Par01] oder große nicht kugelförmige, stark aggregierte Partikeln mit einem hohen Massenausstoß [Akh94; Wan06b; Hül11] herzustellen. Kein bisher existierender Heißwandreaktoraufbau kann alle drei Anforderungen, d.h. große, kugelförmige Partikeln mit einer zufriedenstellenden Massenausstoßrate, gleichzeitig erfüllen.

Um kugelförmige Partikeln in der Gasphase herzustellen, ist es essenziell, die bereits erwähnten physikalischen und chemischen Gesetzmäßigkeiten zu beachten. Dem Sintern und der Agglomeration muss im Kontext der Synthese kugelförmiger Partikeln besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, da ein Zusammenspiel dieser Phänomene über den Syntheserfolg entscheidet.

Erfolgt die Aggregation in einem Heißwandreaktor wesentlich schneller als das Sintern, entstehen Agglomerate mit kleinen sphärischen Primärpartikeln. Ist das Sintern wesentlich schneller als die Aggregation, entstehen größere kugelförmige Partikeln (vgl. Abbildung 2.1). Ist keiner der beiden Mechanismen dominant, so bilden sich komplexe Aggregate.

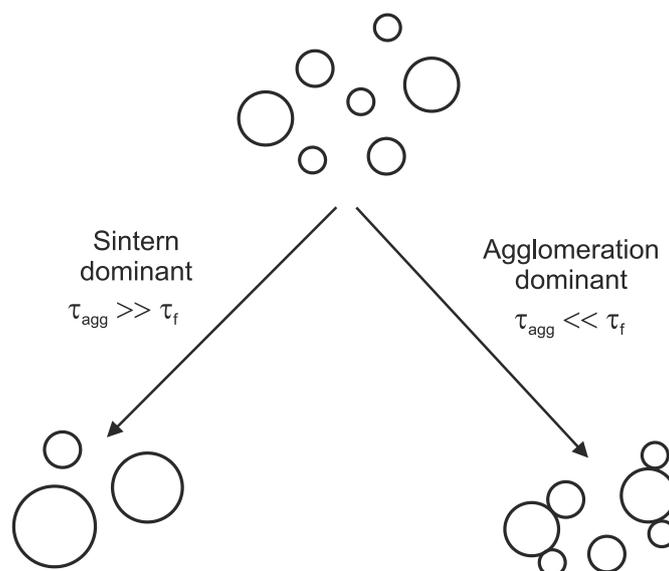


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der entstehenden Partikelstrukturen in Abhängigkeit des Verhältnisses der charakteristischen Zeiten

Mathematisch lassen sich diese beiden Phänomene durch ihre charakteristischen Zeitskalen definieren. Die charakteristische Aggregationszeit τ_{agg} (vgl. Gleichung (2.1)) ist die Halbwertszeit der Partikelanzahlkonzentration, d.h. die Zeit bis die anfängliche Partikelanzahlkonzentration durch Agglomerationsphänomene auf 50 % gesunken ist, wobei $c_{N,0}$ die Anzahlkonzentration der Primärpartikeln und β_{agg} den Agglomerationskoeffizienten repräsentieren.

$$\tau_{agg} = \frac{2}{c_{N,0} \times \beta_{agg}} \quad (2.1)$$

Die charakteristische Sinterzeit τ_f (vgl. Gleichung (2.2)) entspricht hingegen der benötigten Zeit bis sich die anfängliche Agglomeratoberfläche durch die Koaleszenz zweier Einzelpartikeln um den Faktor $1/e$ verringert hat [Sch06a]. Je nach Materialsystem sind unterschiedliche Mechanismen am Sinterprozess beteiligt. Der dominante Sintermechanismus, für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten nanoskaligen SiO_2 -Partikeln, ist das viskose Fließen [Al 09; Tsa04]. Die charakteristische Sinterzeit hängt demnach von der Viskosität η , dem Durchmesser d_f der finalen Partikel und der Oberflächenspannung γ ab.

$$\tau_f = \frac{\eta \times d_f}{\gamma} \quad (2.2)$$

Dieser für mikroskalige Systeme gedachte Ansatz beschreibt das Sinterverhalten von nanoskaligen Systemen jedoch nur in unzulänglicher Weise. So sind in jüngster Zeit neue Ansätze zur Beschreibung der Phänomene des Nanopartikel-Sinterns ausführlich diskutiert worden [Kir12, Al 09]. Es wird festgestellt, dass Nanopartikeln wesentlich schneller sintern als vom mikroskaligen Modell vorhergesagt. Kirchhof [Kir12] kann zeigen, dass sich die Sinterzeit für nanoskalige SiO_2 -Partikeln durch den folgenden mathematischen Zusammenhang (vgl. Gleichung (2.3)) gut vorhersagen lässt.

$$\tau_f = \frac{(1-(1/e)) \times d_f^2}{2^{\frac{2}{3}} \times k_s} \times e^{\frac{E_A}{k_b \times T}} \quad (2.3)$$

Neben der endgültigen Nanopartikelgröße d_f , der Sinterkonstante k_s , der Aktivierungsenergie E_A und der Boltzmann-Konstante k_b ist die Temperatur bei dieser Beschreibung immer noch die wesentliche Einflussgröße, durch welche schnelles Sintern begünstigt wird. Experimentelle [Kir12] und numerische [Sch06a; Al 09] Untersuchungen zeigen, dass die entstehende Morphologie quantitativ vom Verhältnis der charakteristischen Zeiten abhängt. Während kompakte Aggregate bereits gebildet werden, wenn das Verhältnis der charakteristischen Aggregationszeit zur charakteristischen Sinterzeit etwa 5 beträgt, ist ein Verhältnis von etwa 50

erforderlich, um eine stark dominierende Sinterkinetik zu erreichen, welche zu einem fast vollständig sphärischen Partikelensemble mit einem geringen Anteil an nicht-sphärischen Partikeln führt. Die strenge Beachtung dieser grundlegenden Zusammenhänge erlaubt es, Heißwandreaktoren so auszulegen, dass das jeweilige Synthesziel erreicht wird. Tiefergehende Betrachtungen zur Auslegung eines Systems auf Basis der hier gezeigten charakteristischen Zeiten finden sich in Kapitel 4.1.

2.3 Aerosolmesstechnik

Für die Bewertung des Erfolgs einer Partikelsynthese ist es essenziell, die Aerosolpartikeln möglichst umfassend zu charakterisieren. Klassische Messmethoden erfassen dabei typischerweise nur eine Eigenschaft der Partikeln und beschreiben diese durch den jeweiligen Äquivalentdurchmesser, d. h. den Durchmesser derjenigen Kugel, die bezüglich dieser Eigenschaft mit der untersuchten Partikel übereinstimmt. Unterschiedliche Messmethoden ergeben Aussagen zu unterschiedlichen Partikeleigenschaften und somit unterschiedliche Äquivalentdurchmesser (vgl. Tabelle 1). So lassen sich exemplarisch für gasgetragene Nanopartikeln die Mobilität, verschiedene optische Größen [Cov90; Dic07; Doc94; Hei02; Hei04; Nao01; Oka03], Massen [Gel06; McM02] und aerodynamische Größen [McM02; DeC04] bestimmen. Eine Umrechnung dieser Größen ist nur möglich, wenn zusätzliche Informationen über die Nanopartikeln vorhanden sind [Par08]. Daher ist es wünschenswert, komplexe, nicht-sphärische Partikeln durch mehrere simultan erfasste Äquivalentdurchmesser zu beschreiben. Für eine Vielzahl von Forschungsanwendungen sind dabei Eigenschaften, die eine Differenzierung bezüglich Form, Dichte oder Ladung erlauben, von besonderem Interesse. Hier sind insbesondere die Eigenschaften Mobilität (Widerstandskoeffizient, ggf. elektrische Ladung) und Masse von signifikanter Bedeutung. Die trennenden Verfahren der Aerosolmesstechnik bieten den Vorteil, dass jeweils die Verteilung einer Dispersitätseigenschaft direkt bestimmt werden kann. Um weitere Informationen zu erhalten und die unterschiedlichen Eigenschaften in Relation zueinander setzen zu können, wäre es wünschenswert, eine volle 2D-Verteilung von zwei unterschiedlichen Äquivalentdurchmessern aufnehmen zu können. So lassen sich in einer 2D-Verteilung alle Messeigenschaften der einen Dimensionen sofort den Messeigenschaften der zweiten Dimension zuordnen. Jeder Punkt innerhalb einer 2D-Verteilung weist so eine einzigartige Kombination aus beiden Eigenschaften auf. Die Methoden der Aerosolmesstechnik können auch auf Feststoffpartikeln in Flüssigphase angewendet werden, indem die Suspension stark verdünnt, versprüht und anschließend die Partikeln durch Trocknung der Tropfen in die gasförmige Phase überführt werden. Im Folgenden werden ausgewählte Analysemethoden genauer betrachtet.

2.3.1 Ausgewählte Aerosolanalysemethoden für eindimensionale Eigenschaftsverteilungen

Der sogenannte differentielle Mobilitätsanalysator (DMA) [Knu75; Int08; Zha14; Fla99; Che97; Bir97; Che97] trennt Partikeln basierend auf ihrer elektrischen Mobilität, d. h. der Driftgeschwindigkeit der geladenen Partikel in einem elektrostatischen Feld. Die elektrische Mobilität resultiert aus der Anzahl der elektrischen Ladungen und dem Strömungswiderstand der Partikel. Der Partikelmobilitätswiderstand d_m ist definiert als der Durchmesser der Kugel, die bei einer bestimmten Relativgeschwindigkeit die gleiche Widerstandskraft erfährt. Im Falle einer elektrischen Mobilitätsanalyse ist die Klassifizierungsgeschwindigkeit w_p durch ein Gleichgewicht von elektrischer und Widerstandskraft gegeben. Wenn die Ladung q_{el} und das elektrische Feld \vec{E} als bekannt vorausgesetzt werden, steht der Mobilitätswiderstand in direktem Zusammenhang zur Klassifizierungsgeschwindigkeit w_p :

$$d_m = \frac{q_{el} \cdot \vec{E} \cdot Cu \left(\frac{\lambda}{d_m} \right)}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot w_p} \quad (2.4)$$

Dabei ist Cu der Cunningham Korrekturfaktor, λ die mittlere freie Weglänge und η die Viskosität des Fluids. Der Strömungswiderstand ist wiederum eine Funktion der Größe und Struktur, so dass der im DMA bestimmte Mobilitätsäquivalentdurchmesser bei nicht-sphärischen Partikeln nicht ausreichend für eine vollständige Charakterisierung ist. Eine besondere Bauform stellt der radiale DMA (RDMA) dar. Diese sehr kompakte Bauform, bei welcher zwei parallel zueinander angeordnete Flächen die beiden Elektroden bilden, ist von Zhang et al. [Zha07] entwickelt worden. Vorteil dieser Bauart ist, dass diffusive Verluste bei der Charakterisierung sehr kleiner Partikeln minimiert werden können. Um Informationen über die Masse der Partikel zu erfassen, wurden Geräte entwickelt, die Aerosole nach ihrem Verhältnis von Ladung zu Masse klassieren (z. B. der Aerosolteilchen-Massenanalysator (APM) [Eha96], der Couette-Zentrifugal-Teilchenmassenanalysator (CPMA) [Dic15; Olf05] sowie Nachfolger oder Weiterentwicklungen [Taj13; Bro15]). In diesen Geräten werden geladene Partikeln zwischen zwei rotierenden Zylindern mittels elektrostatischer- und Zentrifugalkraft klassiert. Das Prinzip beruht auf der Kompensation beider Kräfte, woraus keine radiale Geschwindigkeitskomponente resultiert und somit nur Partikeln mit einem definierten Masse-Ladung-Verhältnis selektiert werden. Im Niederdruckimpaktor (LPI) [La 90] werden die Partikeln zusammen mit dem Gasstrom, durch Anlegen eines Unterdruckes, über eine Düse beschleunigt. Der Gasstrom wird mittels einer Prallplatte umgelenkt und Partikeln, die der Strömung aufgrund ihrer Trägheit nicht folgen können, werden auf dieser abgeschieden. Die restlichen Partikeln folgen der Strömung und können z. B. mit einem Faraday Cup Elektrometer (FCE) de-

tektiert werden. Da die Beschleunigung durch die Düse und die Abscheidung abhängig vom angelegten Unterdruck sind, kann der Durchlassgrad als Funktion des Unterdruckes gemessen werden. Aus dieser Erkenntnis lassen sich Informationen über den aerodynamischen Durchmesser der Partikeln gewinnen. Der aerodynamischen Durchmesser d_{ae} ist definiert als Durchmesser einer sphärischen Partikel, welche eine Standarddichte $\rho_{ae} = 1000 \text{ kg/m}^3$ besitzt und die gleiche Sinkgeschwindigkeit aufweist.

$$d_{ae} = \sqrt{\frac{d_v^3}{d_h} \cdot \frac{\rho}{\rho_{ae}} \cdot \frac{Cu(d_h)}{Cu(d_{ae})}} \quad (2.5)$$

Eine Weiterentwicklung ist der elektrische Niederdruckimpaktor (ELPI) [Kes92; Mar00; Jär14], welcher die Partikeln ebenso, ihrem aerodynamischen Durchmesser entsprechend, durch Impaktion auf verschiedenen Stufen klassiert. Um die Verteilung der Partikeln auf den Stufen registrieren zu können, werden sie zuvor unipolar geladen und jeweils mit Hilfe eines Elektrometers auf den einzelnen Stufen des Impaktors detektiert. Auch in einem aerodynamischen Aerosol-Klassierer (AAC) [Tav13; Tav14a] wird hinsichtlich des aerodynamischen Durchmessers klassiert. Dazu werden Partikeln einem partikelfreien Luftstrom zugeführt, welcher axial zwischen zwei koaxial rotierenden Zylindern strömt. Durch die Rotation wirken Zentrifugalkräfte auf die Partikeln, woraus eine Bewegung der Partikeln in radialer Richtung – Sedimentation im Zentrifugalfeld – folgt. Durch einen Auslass im äußeren Zylinder können nur Partikeln mit einer gewissen Sedimentationsgeschwindigkeit die Testkammer verlassen. Somit wird das Aerosol hinsichtlich der Relaxationszeit, aus welcher sich leicht der aerodynamische Durchmesser (Herleitung und Definition vgl. Anhang A2) der Partikeln bestimmen lässt, klassifiziert. Dieser lässt sich ebenso durch die Verwendung eines Aerodynamic Particle Sizers (APS) [Aga81] bestimmen. Im APS werden die Partikeln durch eine Düse beschleunigt, wobei die erzielte Beschleunigung vom aerodynamischen Durchmesser der Partikeln abhängt. Durch die Messung von zwei Streulichtsignalen in einem definierten Abstand kann die Flugzeit der Partikeln errechnet und somit auf ihre Partikeleigenschaften geschlossen werden. Auch beim der Aerosol-Massenspektrometrie (AMS) [Jay00] wird die Flugzeit der Partikeln nach einer aerodynamischen Fokussierung registriert, bevor die Partikeln verdampft, ionisiert und mit einem Massenspektrometer analysiert werden. Dies bietet die Möglichkeit, eine Partikelgrößenverteilung mit Informationen zur chemischen Zusammensetzung zu erstellen. Auf eine Vielzahl von Lichtstromethoden wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen, da sie für Nanopartikeln keinen Äquivalentdurchmesser liefern, der direkt mit den Klassierkriterien korreliert. Da sowohl die Technik der differentiellen Mobilitätsanalyse als auch der aerodynamischen Klassifizierung einen besonderen Stellenwert im Kontext dieser Arbeit besitzt, sollen die Verfahren DMA und AAC im Folgenden detaillierter erläutert werden.

Die differentielle Mobilitätsanalyse

Wie bereits erwähnt, beruht die differentielle Mobilitätsanalyse auf dem Effekt, dass geladene Partikeln durch elektrische Felder beeinflusst werden. Trägt eine Partikel also eine gewisse Anzahl an Ladungen mit sich und ist ein elektrisches Feld vorhanden, so bewegt sie sich relativ zur Gasströmung.

Die stationäre Driftgeschwindigkeit lässt sich leicht aus einem Kräftegleichgewicht ableiten, wobei die elektrische Kraft F_{el} auf die Partikel durch den Strömungswiderstand F_w kompensiert werden muss. Es gilt:

$$F_{el} = F_w \quad (2.6)$$

Unter Annahme einer reibungsdominierten Umströmung gilt für die Widerstandskraft das Stokes-Gesetz. Die Widerstandskraft F_w ist in diesem Fall gegeben durch die Viskosität η , die Driftgeschwindigkeit w_p und die Partikelgröße d_h . Für sehr kleine Partikeln (Partikelgröße im Bereich der mittleren freien Weglänge des Gases λ) muss berücksichtigt werden, dass die Partikel das umgebende Medium nicht mehr als Kontinuum wahrnimmt. Die Wechselwirkung mit den Gasmolekülen verringert sich mit sinkendem Partikeldurchmesser, woraus ein kleinerer Strömungswiderstand resultiert. Mathematisch kann dieses Verhalten durch den Cunningham-Korrekturfaktor Cu berücksichtigt werden. Die wirkende elektrische Kraft F_{el} ist abhängig von der Gesamtladung der Partikel q_{el} (Produkt aus Anzahl der Ladungen n und Elementarladung e) sowie der elektrischen Feldstärke E . Es ergibt sich:

$$q_{el} \cdot \vec{E} = n \cdot e \cdot \vec{E} = 3 \pi \cdot \eta \cdot \vec{w}_p \cdot d_h \cdot \frac{1}{Cu(\lambda/d_h)} \quad (2.7)$$

Die resultierende Driftgeschwindigkeit ergibt sich somit zu:

$$\vec{w}_p = \frac{n \cdot e \cdot \vec{E} \cdot Cu(\lambda/d_h)}{3 \pi \cdot \eta \cdot d_h} \quad (2.8)$$

Eine leichte Umformung dieser Gleichung führt zum Ausdruck für die elektrische Partikelmobilität Z_p . Sie ist ein Maß für die Beweglichkeit einer Partikel in einem elektrischen Feld.

$$\frac{\vec{w}_p}{\vec{E}} = Z_p = \frac{n \cdot e \cdot Cu(\lambda/d_h)}{3 \pi \cdot \eta \cdot d_h} \quad (2.9)$$

Das Ziel der differentiellen Mobilitätsanalyse ist es, ein Partikelensemble hinsichtlich der Mobilität zu klassieren. Die dafür genutzte Vorrichtung nennt sich,

wie bereits erwähnt, Differentieller-Mobilitäts-Analysator (DMA). Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Darstellung eines DMA. Ein klassischer coaxialer DMA [Che98; Win91; Ros96; Knu75] besteht aus zwei konzentrisch zueinander angeordneten Zylindern. Beide Zylinder fungiert als Elektroden. Der Innere wird mit Hochspannung versorgt, während der äußere Zylinder geerdet ist. Durch den resultierenden Potentialunterschied kommt es zur Ausbildung eines elektrischen Feldes. Der Zwischenraum der beiden Zylinder wird von oben nach unten von partikelfreier Hüllluft durchströmt, welche zum Zweck der Homogenisierung einen Strömungsgleichrichter durchläuft. Wird am äußeren Zylinder ein Aerosol aufgegeben, so bewegen sich die geladenen Partikeln aufgrund ihrer elektrischen Beweglichkeit, je nach Polarität, zur inneren Elektrode oder in Richtung der äußeren Elektrode, wo sie abgeschieden werden. Ungeladene Partikeln folgen der Aerosolströmung, welche ringförmig um die Hüllluft strömt. Für eine erfolgreiche Klassierung ist es enorm wichtig, dass es nicht zur radialen Quervermischung kommt, sondern die Partikeln lediglich aufgrund ihrer Mobilität im elektrischen Feld radial abgelenkt werden. Wie in Abbildung 2.2 ersichtlich, erreichen nur Partikeln, welche bestimmten Partikeltrajektorien (blau gekennzeichnet) folgen, einen ringförmigen Spalt in der Elektrode und werden klassiert.

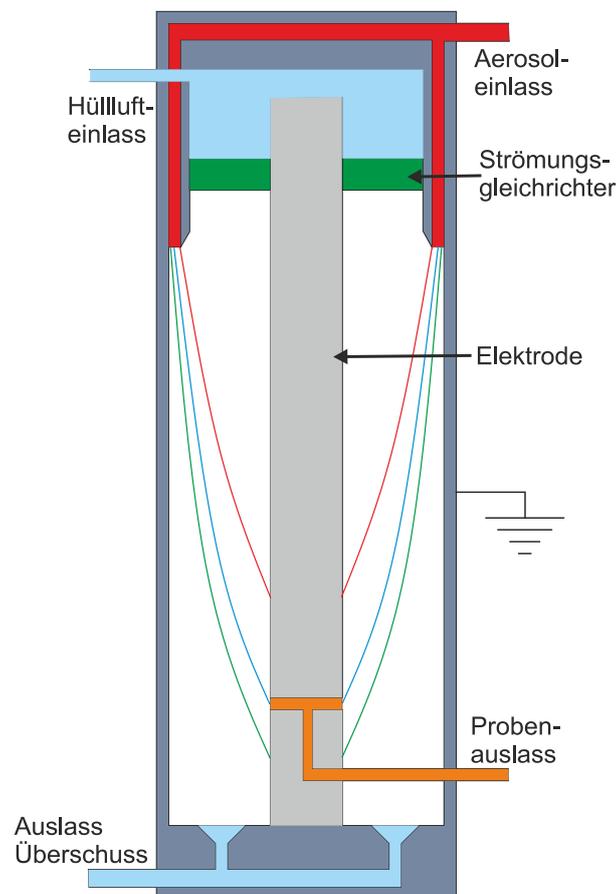


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Differentiellen-Mobilitäts-Analysators

Da die Einlaufgeometrie eine endliche Breite aufweist und die Annahme gerechtfertigt ist, dass sich die Partikel gleichmäßig über den Einlaufquerschnitt verteilen und an der Elektrode abgezogen werden, sobald sie sich in einer gewissen Grenzschicht befinden, existiert ein gewisses Spektrum an möglichen Trajektorien, die zur erfolgreichen Klassierung führen. So lässt sich als Grenzfall für die maximale Mobilität, welche noch zur erfolgreichen Klassierung führt, diejenige Trajektorie identifizieren, auf welcher die Partikel vom äußersten Radius der Einlaufgeometrie gerade noch nicht oberhalb des Absaugschlitzes auf die Elektrode getroffen ist. Für die minimale Mobilität gilt, dass die Partikel es bis zum unteren Ende des Absaugschlitzes schaffen muss, wenn sie am inneren Radius der Einlaufgeometrie in die Klassierzelle gelangt. Knutson und Whitby [Knu75] führten Untersuchungen zum Verlauf der Stromlinien im DMA durch und finden einen Zusammenhang zwischen den Betriebsparametern des DMA und der elektrischen Partikelmobilität. So ist die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Klassierung für diejenigen Partikeln am größten, die eine elektrische Mobilität besitzen, welche dem folgenden Zusammenhang entspricht, wobei die Diffusion hier außer Acht gelassen wird.

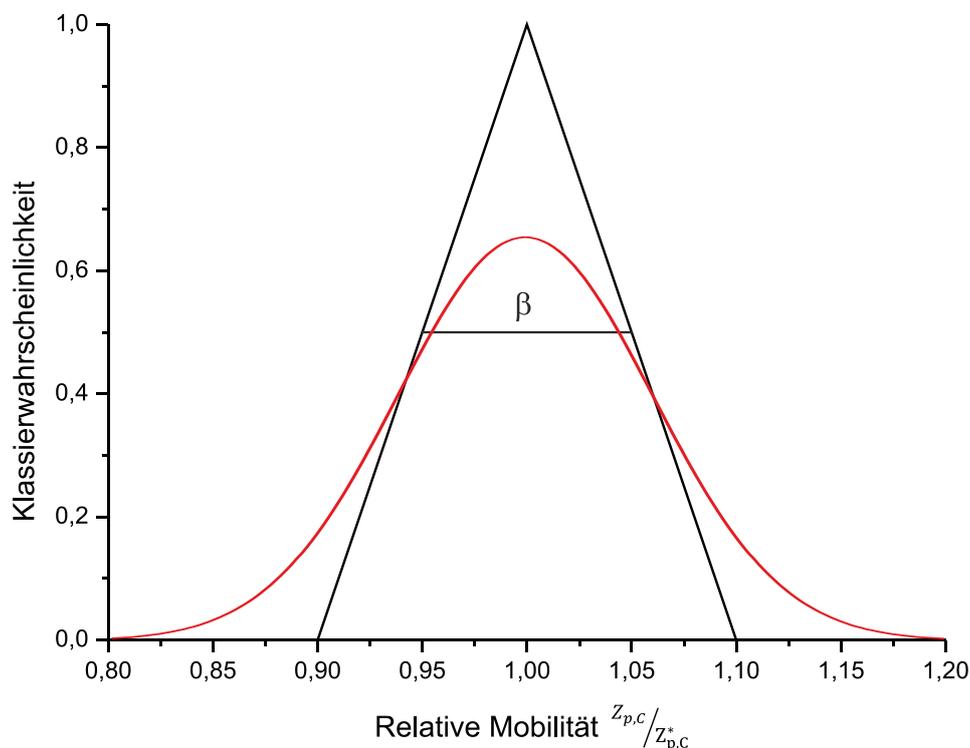


Abbildung 2.3: Darstellung der Transferfunktion eines DMA. Die rote Kurve verdeutlicht den Einfluss der Diffusion qualitativ

Es gilt mit der Spannung U , den Radien r und der Länge zwischen Einlauf und Klassierspalt L sowie dem Hüllluftvolumenstrom q_{sh} für die mittlere Mobilität $Z_{p,C}^*$ in einem koaxialen DMA:

$$Z_{p,C}^* = \frac{q_{sh}}{2\pi \cdot U \cdot L} \ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right) \quad (2.10)$$

Für einen radialen DMA [Zha07] mit dem Plattenabstand H und dem Radius der Aerosolzufuhr r_2 sowie dem Radius des Probenabzugs r_1 gilt unter der Annahme, dass der Probenvolumenstrom dem zugeführten Aerosolvolumenstrom gleich, gilt für die mittlere Mobilität $Z_{p,R}^*$:

$$Z_{p,R}^* = \frac{q_{sh} \cdot H}{\pi \cdot U \cdot (r_2^2 - r_1^2)} \quad (2.11)$$

Zwar ist genau für Partikeln dieser Mobilität die Wahrscheinlichkeit des Eintritts in den Klassierspalt am höchsten, jedoch erreichen auch Partikeln kleinerer und höherer Mobilität, aufgrund der Breite des Einlauf- sowie Auslaufschlitzes mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit noch den Klassierspalt. Knutson und Whitby finden, dass die Transferfunktion einem Dreieck gleicht, dessen Maximum bei $Z_{p,C}^*$ liegt und dessen Halbwertsbreite β beim halben Maximum durch das Verhältnis der Volumenströme bedingt ist.

$$\beta = \frac{q_a + q_s}{q_{sh} + q_e} \quad (2.12)$$

Wenn der Hüllluftstrom q_{sh} dem Überschussstrom q_e gleich und der Aerosoleinlassstrom q_{ae} identisch mit dem Probenvolumenstrom q_s ist, gilt:

$$\beta = \frac{q_a}{q_{sh}} \quad (2.13)$$

Daraus folgt für die maximale sowie minimale Mobilität der klassierten Partikeln im zylindrischen DMA:

$$Z_{p,C,max} = \frac{q_{sh} + q_a}{2\pi \cdot U \cdot L} \ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right) = (1 + \beta) \cdot Z_{p,C}^* \quad (2.14)$$

und

$$Z_{p,C,min} = \frac{q_{sh} - q_a}{2\pi \cdot U \cdot L} \ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right) = (1 - \beta) \cdot Z_{p,C}^* \quad (2.15)$$

Analog gilt für den radialen DMA:

$$Z_{p,R,max} = \frac{(q_{sh} + q_a) \cdot H}{\pi \cdot U \cdot (r_2^2 - r_1^2)} = (1 + \beta) \cdot Z_{p,R}^* \quad (2.16)$$

und

$$Z_{p,R,min} = \frac{(q_{sh} - q_a) \cdot H}{\pi \cdot U \cdot (r_2^2 - r_1^2)} = (1 - \beta) \cdot Z_{p,R}^* \quad (2.17)$$

Die Annahme einer Dreiecksfunktion ist in beiden Fällen jedoch durch einige Annahmen bedingt. So wird davon ausgegangen, dass ein ungestörtes elektrisches Feld am Aerosoleinlass sowie -auslass vorliegt, keine Partikelraumladungseffekte vorherrschen sowie keine radial Gasvermischung stattfinden. Da die Auflösung von DMAs jedoch stark von Diffusionseffekten begrenzt wird, führt Stolzenburg [Sto88] weitreichende Untersuchungen zum Einfluss der Diffusion auf das Transferverhalten eines DMAs durch und findet heraus, dass sich die Transferfunktion wesentlich verbreitert und der ideale Durchlassgrad von 1 für die mittlere Mobilität nicht zu erreichen ist. Der relative Einfluss der Diffusion lässt sich ganz allgemein durch die Peclet-Zahl Pe beschreiben. Sie stellt die gerichtete Bewegung ins Verhältnis zur diffusiven Bewegung. Für den vorliegenden Fall gilt mit dem Diffusionskoeffizienten D_{diff} , der charakteristischen Länge l_t (Flugbahn in Ablenkungsrichtung) sowie der Partikeldriftgeschwindigkeit w_p :

$$Pe = \frac{w_p \cdot l_t}{D_{diff}} \quad (2.18)$$

Je kleiner die Peclet-Zahl, desto größer ist der Einfluss der Diffusion. Wird für den Diffusionskoeffizienten die Gültigkeit der Stokes-Einstein-Beziehung angenommen und die Bewegungsgeschwindigkeit durch Gleichung (2.8) ersetzt, so lassen sich schnell die wesentlichen Parameter identifizieren, die den Einfluss der Diffusion bestimmen.

$$Pe \sim \frac{n \cdot e \cdot E(U, 1/r) \cdot l_t(r)}{k_b \cdot T} \sim \frac{n \cdot e \cdot U}{k_b \cdot T} \quad (2.19)$$

Der Einfluss der Diffusion ist somit abhängig vom Verhältnis der potenziellen Energie der geladenen Partikeln in einem E-Feld zu ihrer thermischen Energie. Da die Temperatur kein Klassierparameter im DMA ist, lässt sich schnell schlussfolgern, dass eine Klassierung bei kleinen Spannungen zu einer wesentlich stärkeren Verbreiterung der Transferfunktion führt als der Betrieb bei hohen Spannungen.

Die aerodynamische Aerosolklassifizierung

In einem „Aerodynamic Aerosol Classifier“ (AAC) [Tav14a] werden Partikeln hinsichtlich ihrer Relaxationszeit klassiert. Dazu wird ein Aerosolstrom in einen rotierenden Spalt, der sich aus zwei konzentrisch zueinander angeordneten Zylindern ergibt, eingebracht (vgl. Abbildung 2.4). In dem Spalt strömt eine partikelfreie Hüllluft, welche die eingebrachten Partikeln axial mit sich trägt. Wird die Kammer in Rotation versetzt, werden die Partikeln in Abhängigkeit ihrer Masse aufgrund der resultierenden Zentrifugalkräfte in radialer Richtung abgelenkt. In axialer Richtung wirken nur die Strömungskräfte, weshalb die Partikeln in axialer Richtung, ähnlich wie beim DMA, die Fluidgeschwindigkeit annehmen.

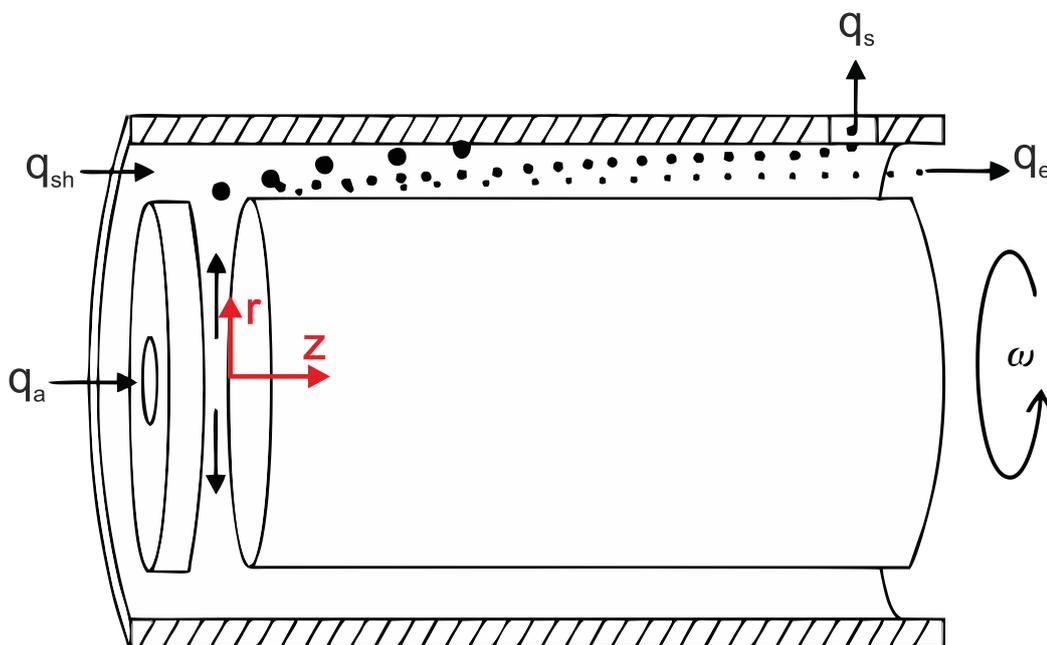


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines „Aerodynamic Aerosol Classifiers“ (AAC) [Tav14a]

Auch für den AAC können die grundlegenden mathematischen Zusammenhänge durch das Aufstellen eines Kräftegleichgewichts abgeleitet werden. Zur Ableitung der Wanderungsgeschwindigkeit in radialer Richtung, muss die Widerstandskraft F_w die auf die Partikeln wirkende Zentrifugalkraft F_z kompensieren. Es gilt:

$$F_z = F_w \quad (2.20)$$

Wird auch hier von der Gültigkeit des Stokesbereichs und einer sphärischen Partikel ausgegangen, so lässt sich der Widerstandsterm analog zu Gleichung (2.8) aufstellen, wobei die Auftriebskraft, welche der Zentrifugalkraft entgegenwirkt,

aufgrund des großen Unterschieds zwischen Gas- und Partikeldichte ($\Delta\rho \approx \rho_p$) vernachlässigt werden kann. Die Zentrifugalkraft ist dann abhängig von der Masse der Partikel m sowie der Winkelgeschwindigkeit ω und der Entfernung zur Rotationsachse, d.h. dem Radius r . Es ergibt sich:

$$m \cdot \omega^2 \cdot r = 3 \pi \cdot \eta \cdot v \cdot d_h \cdot \frac{1}{Cu(\lambda/d_h)} \quad (2.21)$$

Durch Umstellen der Gleichung lässt sich ein Term für die Driftgeschwindigkeit w_p der Partikeln finden, wobei d_v dem volumenäquivalenten Durchmesser entspricht:

$$w_p = \frac{\rho_p \cdot d_v^3 \cdot \omega^2 \cdot r \cdot Cu(\lambda/d_h)}{18 \cdot \eta \cdot d_h} \quad (2.22)$$

Auch hier lässt sich, analog zur elektrischen Mobilität, ein Maß für die Beweglichkeit der Partikeln im Zentrifugalfeld finden. Die sogenannte Partikelrelaxationszeit τ ergibt sich zu:

$$\tau = \frac{w_p}{\omega^2 \cdot r} = \frac{\rho_p \cdot d_v^3 \cdot Cu(\lambda/d_h)}{18 \cdot \eta \cdot d_h} \quad (2.23)$$

Die Einführung des aerodynamischen Durchmessers¹ d_{ae} erlaubt es, die Gleichung weiter zu vereinfachen. Es gilt:

$$\tau = \frac{\rho_0 \cdot d_a^2 \cdot Cu(\lambda/d_{ae})}{18 \cdot \eta} \quad (2.24)$$

Analog zum DMA erlaubt die in Abbildung 2.4 gezeigte Messanordnung, dass nur Partikeln mit einer definierten Partikelrelaxationszeit in den Klassierspalt gelangen. Partikeln mit höheren Relaxationszeiten treffen auf den äußeren Zylinder und verbleiben dort, während Partikeln mit kleineren Relaxationszeiten mit dem Hüllluftstrom ausgetragen werden. Auch für den AAC existiert aufgrund der homogenen Verteilung der Partikeln über den Einlaufquerschnitt sowie seiner Breite und der Breite der abgesaugten Grenzschichtströmung ein Ensemble an möglichen Partikeltrajektorien, welche zu einer erfolgreichen Klassierung führen. Analog zu den Untersuchungen von Knutson und Whitby [Knu75] stellt Tavakoli [Tav14a]

¹ Der aerodynamische Durchmesser ist definiert als der Durchmesser einer sphärischen Partikel mit der Standarddichte von $\rho_0 = 1000 \text{ kg/m}^3$, welche die gleiche Sinkgeschwindigkeit wie die betrachtete Partikel aufweist. Zur Herleitung siehe Anhang A2.

ein Modell für die Transferfunktion des AAC vor. Er konstatiert, dass Partikeln die höchste Wahrscheinlichkeit besitzen, erfolgreich klassiert zu werden, sofern sie die Relaxationszeit τ^* aufweisen.

$$\tau^* = \frac{q_{sh} + q_e}{\pi \cdot \omega^2 \cdot (r_1 + r_2)^2 \cdot L} \quad (2.25)$$

Ähnlich zum DMA hebt Tavakoli hervor, dass die Transferfunktion ohne Berücksichtigung von Diffusion die Form eines Dreiecks aufweist, wobei die Breite auch hier wieder vom Verhältnis der Volumenströme abhängig ist (vgl. Gleichung (2.12)). Diffusionseffekte führen auch für den AAC zu einer Abnahme der maximal möglichen Klassierwahrscheinlichkeit und einer Verbreiterung der Transferfunktion.

2.3.2 Ausgewählte Aerosolanalysemethoden für mehrdimensionale Eigenschaftsverteilungen

Die mit den bisher gezeigten Verfahren erfassten Eigenschaften sind zwar von Masse und Form der Partikeln beeinflusst, lassen allein aber keine umfassende Charakterisierung zu, da sie alle auf der Beschreibung der Partikeleigenschaften durch einen einzigen Äquivalentdurchmesser beruhen. Wie bereits erwähnt, lassen sich komplexe Partikelstrukturen auf diese Art nicht zufriedenstellend charakterisieren, da Standaloneverfahren keine Verknüpfung zwischen den einzelnen Äquivalentgrößen erlauben. So zeigen Shapiro et al. [Sha12], dass Partikeln mit einem aerodynamischen Durchmesser von 120 nm eine breite Verteilung an Mobilitätsäquivalentgrößen besitzen können.

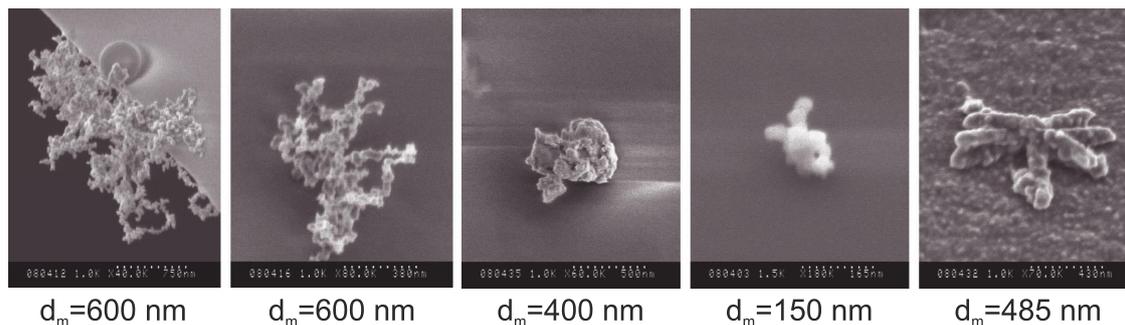


Abbildung 2.5: *Abbildung unterschiedlicher Partikelstrukturen mit einem aerodynamischen Durchmesser von 120 nm und verschiedenen Mobilitätsdurchmessern*

Aus diesem Grund werden im Folgenden aktuelle Möglichkeiten diskutiert, Informationen zur Struktur der Partikeln abzuleiten. So lassen sich neben den zuvor beschriebenen, direkt messbaren Äquivalentgrößen durch die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Eigenschaften auch Informationen, z. B. zu Masse und Form,

ableiten und differenzieren. Zu diesen abgeleiteten Partikeleigenschaften zählt insbesondere die effektive Dichte ρ_{eff} , welche zur Charakterisierung von Nanopartikeln und ihren Struktureigenschaften herangezogen wird. Sie spielt eine wesentliche Rolle in der Partikelbewegung und bei der Umrechnung zwischen Verteilungen unterschiedlicher Mengenart. Die effektive Dichte [McM02; Kel92] ist definiert als Verhältnis von Masse zum Volumen der mobilitätsäquivalenten Kugel (vgl. Gleichung (2.26)).

$$\rho_{eff} = \frac{d_v^3}{d_m^3} \cdot \rho_S \quad (2.26)$$

Der dynamische Formfaktor χ [Kas07], der sehr ähnlich wie die effektive Dichte definiert ist (vgl. Gleichung (2.27)), beschreibt die Abweichung des aerodynamischen Verhaltens einer realen, nicht-sphärischen Partikel im Vergleich zu einer idealisierten, kugelförmigen Partikel. Er ergibt sich aus dem Verhältnis von Mobilitätswert (d_m) und Volumenäquivalentdurchmesser (d_v).

$$\chi \propto \frac{d_m}{d_v} \cdot \frac{Cu(d_v)}{Cu(d_m)} \quad (2.27)$$

Eine Möglichkeit, die Struktur von Agglomeraten zu beschreiben, ist die fraktale Dimension d_{frak} [For79]. Vereinfacht sagt die fraktale Dimension aus, wie kompakt oder aufgefächert ein Agglomerat ist. Laut Witten und Sander [Wit81] gilt, dass die Anzahl (vgl. Gleichung (2.28)) an Partikeln mit Durchmesser d_0 in einem Agglomerat und somit die Masse (vgl. Gleichung (2.29)) des Agglomerates proportional $R_g^{d_{frak}}$ ist, wobei R_g der Gyrationradius und d_f die fraktale Dimension ist.

$$N_p = k_g \left(\frac{2R_g}{d_0} \right)^{d_{frak}} \quad (2.28)$$

$$m \propto R_g^{d_{frak}} \quad (2.29)$$

Schmidt-Ott [Sch88a; Sch88b; Sch90] zeigt, dass R_g durch den mobilitätsäquivalenten Durchmesser d_m ersetzt werden kann (vgl. Gleichung (2.30)). Somit stellt die fraktale Dimension einen direkten Zusammenhang zwischen der Masse bzw. dem volumenäquivalenten Durchmesser eines Agglomerates zu seinem Mobilitätswert her.

$$m \propto d_m^{d_{frak}} \quad (2.30)$$

Es ist leicht erkennbar, dass durch die fraktale Dimension auch eine Proportionalität zwischen effektiver Dichte und Mobilitätsdurchmesser besteht [Ski99; Ski98b].

$$\rho_{eff} \propto d_m^{d_{frak}-3} \quad (2.31)$$

Da die effektive Dichte, der dynamische Formfaktor und die fraktale Dimension bislang von keinem klassischen Messgerät eigenständig bestimmt werden können, müssen verschiedene Verfahren (meist ein DMA mit einem weiteren Verfahren) in sogenannten Tandemschaltungen kombiniert werden (vgl. Abbildung 2.6).

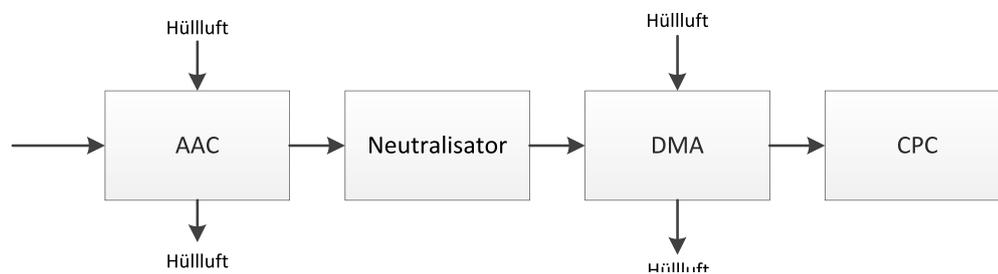


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer Tandemanordnung

Tandemverfahren sind unter anderem dazu geeignet, komplexe Aerosole mit unterschiedlichen Eigenschaften, wie z. B. Größe, Form und chemischer Zusammensetzung, zu charakterisieren und werden erfolgreich angewendet [Par08; Sch07]. Zur Bestimmung der abgeleiteten Eigenschaften muss die zu vermessende Probe dabei zuerst hinsichtlich einer Eigenschaft klassiert werden, bevor die klassierte Probe hinsichtlich der zweiten Eigenschaft klassiert wird. Diese Klassierkaskade ermöglicht die Aufnahme einer 2D-Messdatenverteilung und daraus folgend einer 2D-Eigenschaftsverteilung. Zu den wesentlichen Nachteilen von Tandemanordnungen zählen der hohe apparative Aufwand und die damit verbundenen Kosten, weshalb sie sich in der breiten Anwendung bislang nicht als Standardverfahren zur Beschreibung mehrdimensionaler Eigenschaftsverteilungen durchgesetzt haben. Eine Übersicht der gängigen Tandemmessverfahren ist in *Tabelle 2.1* zu finden.

Tabelle 2.1: Übersicht über die gängigsten Aerosolcharakterisierungsverfahren (optische Methoden bleiben hier unberücksichtigt) und die daraus resultierenden Äquivalentgrößen sowie mögliche Tandemkombinationen (DMA+) und korrelierende abgeleitete Eigenschaften

Messverfahren	Standalone			Tandemanordnung DMA+	
	Ermittelte Äquiv.-größe	Größenbereich / nm	Quellen	Ermittelte Eigenschaften	Quellen
DMA	d_m	3 – 1000	[Knu75; Int08; Zha14; Fla99; Bir97; Zha07; Wan90; Fis96; Col04; Che97]	χ	[Par08; Sha12]
APM	m	14 – 1300	[Eha96; Taj13]	$\chi, d_v, d_{ae}, \rho_{eff}, D_f$	[Pag09; Par03; Shi09]
CPMA	m	7 – 1300	[Dic15; Olf05]	$\chi, d_v, d_{ae}, \rho_{eff}, D_f$	[Gra17; Abe15; Joh13; Mom15; Olf07]
TEM	d_{pr}	-----	[Kim05; Par04c]	χ, d_v, D_f	[Kim07; Lal06b; Lal06a; Lal08; Rog07; Par04a]
AMS	$d_{ae,vac}$	40 – 1000	[Alf04; All04; Can07; Jim03; Jay00]	χ, d_v	[Sch06b; Slo07]
LPI	d_{ae}	30 – 10000	[Her78; Hil91]	χ, d_v, m	[Ski98a; Ste94]
ELPI	d_{ae}	6 – 10000	[Jär14; Kes92; Lem05; Mar06; Mar00; Yli10]	χ, d_v, m, D_f	[Bau14; Cha14; Mar04; Ris06; Ris02; Gul04]
AAC	d_{ae}	20 – 2500	[Tav13; Tav14a]	χ, d_v, ρ_{eff}	[Tav14b]
APS	d_{ae}	500 – 20000	[Wil80; Wan87; Bar86; Sio99; Arm02; Pet03; Che07]		

2.4 Dateninversion

Um die Partikeleigenschaftsverteilung der ursprünglichen Probe aus einem Messsignal zu erhalten, müssen die Rohdaten der Messgeräte invertiert werden. Dazu muss ein möglichst exaktes Modell zur Trenncharakteristik des jeweiligen Messverfahrens in Abhängigkeit der interessierenden Eigenschaften existieren –

die sogenannte Vorwärtsrechnung. Diese Modelle müssen alle relevanten Parameter und Seiteneffekte enthalten, wie z. B. Strömungsbedingungen, Diffusionsverluste, Ladungsverteilung (DMA, CPMA, APM, ELPI), geometrische Abmessungen, Stoffeigenschaften (Dichte und Viskosität des Trägerfluids, freie Weglänge (Cunningham Korrektur)) sowie Betriebsbedingungen (Spannungen, Rotationsfrequenzen, Differenzdrücke, Volumenströme). Da bei trennenden 1D-Verfahren die Mengemessung i. d. R. separat für jede Klasse der Dispersitätsgröße durchgeführt wird, lassen sich mithilfe dieser Vorwärtsrechnung in einem (iterativen) Prozess aus den Messsignalen die Eigenschaftsverteilungen ableiten. Neben den Rückrechnungsverfahren für die klassischen Messmethoden sind insbesondere für Tandemmessanwendungen Inversionsmethoden erforderlich, da nur so die Vorteile gegenüber zwei unabhängigen 1D-Messungen erhalten werden. So zeigen Park et al. [Par03], dass eine gute Messdatenrücktransformation für die DMA-APM-Kombination auf eine materialunabhängige Massenverteilung und Form der Partikeln schließen lassen müsste. Eine von Rawat et al. [Raw16b] durchgeführte Studie kann dies anhand konkreter Messungen bestätigen. Dies gilt allerdings nur, wenn die exakten Transferfunktionen der einzelnen Geräte, d. h. die Vorwärtsrechnung, sowie deren Wechselwirkung berücksichtigt werden. Für Kollektivverfahren und Tandemmessanordnungen lassen sich die Eigenschaftsverteilungen aufgrund des resultierenden, mathematisch schlecht gestellten Problems zumeist nicht korrekt in trivialer Weise invertieren, sondern bedürfen aufwendiger Inversionsalgorithmen [Gys09; Raw16a]. Komplexe Inversionsverfahren haben ihren Ursprung häufig in der Bildverarbeitung sowie der Tomographie und werden bereits erfolgreich in der Aerosolmesstechnik angewandt. Dabei ist zwischen regularisierenden Verfahren (Twomey [Two75], Twomey-Markowski [Mar87], Tikhonov [Ken90; Wan06a], Maximale Entropie [Wan08; Yee89]), statistischen Verfahren [Vou01], iterativen Verfahren (z. B. Projection onto convex sets [Sta92; Wor05]) und genetischen Verfahren [Lie03] zu unterscheiden. Auch neuronale Netzwerke werden zur Lösung von schlecht gestellten Problemen verwendet [Adl17], wobei dem Autor deren Anwendung für Messdateninversionsverfahren nicht bekannt ist. Um dem Leser einen Einblick in die mathematische Behandlung von Inversionsproblemen zu geben, sollen im Folgenden zwei Verfahren, die in der Aerosolmesstechnik einen besonderen Stellenwert einnehmen, näher betrachtet werden. Häufig haben Messdateninversionsprobleme die Form eines linearen Gleichungssystems. In Matrixschreibweise lässt sich ein solches Matrixsystem wie folgt darstellen:

$$b = Ax + e \tag{2.32}$$

Dabei repräsentiert der Vektor b die Messwerte, der Vektor x ist die Zielgröße und die Kernmatrix A korrespondiert mit der Transferfunktion, beinhaltet aber weitere Informationen, wie etwa Klassenbreiten oder Ladungsverteilungen. Anders ausgedrückt, stellt A den Zusammenhang zwischen der Eingangsgröße der

Messaufgabe x und den Messwerten b dar, also welche Elemente von x an dem Messwert b_i beteiligt sind. Der Vektor e berücksichtigt dabei etwaige Messfehler und andere Ungenauigkeiten. Das Ziel einer Dateninversion ist, einen Lösungsvektor x zu finden, der unter Kenntnis von A die Messwertverteilung b möglichst exakt abbildet. Es liegt somit ein inverses Problem vor. Herausfordernd dabei ist, dass es sich i. d. R. um schlecht gestellte mathematische Probleme handelt, die schlecht konditioniert sind und für die keine eindeutige Lösung existiert. Im Folgenden sollen zwei sehr bekannte Verfahren vorgestellt werden, welche zur Lösung schlecht gestellter mathematischer Probleme verwendet werden.

Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Eine Methode, um den Vektor x zu finden, ist die Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Sie basiert auf der Minimierung der Fehlerquadrate und kann mathematisch wie folgt ausgedrückt werden:

$$x_{LS}^* = \arg \min \left(\sum_{i=1}^{N_x} \left(\left(\sum_{j=1}^{N_x} A_{i,j} x_j \right) - b_i \right)^2 \right) \quad (2.33)$$

Durch Verwendung der euklidischen Norm ergibt sich:

$$x_{LS}^* = \arg \min (\|Ax - b\|^2) \quad (2.34)$$

Dieses Minimierungsargument kann so erweitert werden, dass für jeden Messwert b über die Standardabweichung σ des Messwertes berücksichtigt wird wie ungenau die Messung an sich ist. Die gewichtete Form ergibt sich zu:

$$x_{LS,g}^* = \arg \min \left(\sum_{i=1}^{N_x} \left(\frac{1}{\sigma_i} \left(\sum_{j=1}^{N_x} A_{i,j} x_j - b_i \right) \right)^2 \right) \quad (2.35)$$

Auch dieser Ausdruck lässt sich in die Matrixnotation überführen, indem die Inversen der Standardabweichungen der einzelnen Messwerte auf der Diagonalen der Matrix L platziert werden.

$$L = \begin{pmatrix} 1/\sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sigma_{N,b} \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

Daraus ergibt sich für die Matrixnotation:

$$x_{LS,g}^* = \arg \min(\|L(Ax - b)\|^2) \quad (2.37)$$

Diese Minimierungsfunktion kann bspw. durch die Verwendung der Normalgleichungen gelöst werden. Es ergibt sich:

$$x_{LS,g}^* = ((LA)^T LA)^{-1} (LA)^T Lb \quad (2.38)$$

Diese Methode führt zwar zu einer Lösung des mathematischen Problems, ist jedoch anfällig für die Überschätzung von Fehlern [Sip20] und somit von kleiner numerischer Stabilität. Daraus resultiert [Sip20], dass die erhaltene Lösung je nach verwendetem Lösungsalgorithmus stark variieren kann. Diese Nachteile können behoben werden, indem Verfahren der Regularisierung genutzt werden. Dabei werden zusätzliche Informationen oder Beschränkungen bezüglich des Zielvektors x genutzt, um eine stabilere Lösung zu erhalten.

Tikhonov-Regularisierung

Ein sehr bekanntes und in der Aerosolmesstechnik viel genutztes regularisierendes Verfahren ist die Tikhonov- oder auch Phillips-Twomey-Regularisierung. Dieses Verfahren basiert auf der Erkenntnis, dass der Informationsgehalt der Messwerte b sowie der Kernmatrix A aufgrund der Anfälligkeit für Messwertfehler allein nicht ausreichen, um eine zufriedenstellende Lösung zu bestimmen. Daher erlaubt die Tikhonov-Regularisierung in ihrer allgemeinen Form eine Abweichung von der exakten Minimierung des Problems. Dies geschieht durch die Erweiterung der Methode der kleinsten Quadrate durch Einführung einer Regularisierungsfunktion $\Phi(x)$ und eines Regularisierungsparameters λ , welcher die Regularisierungsfunktion gegenüber dem Gleichungssystem gewichtet. Es ergibt sich somit eine abgewandelte Minimierungsfunktion:

$$x_{Tik}^* = \arg \min(\|L(Ax - b)\|^2 + \lambda\Phi(x)) \quad (2.39)$$

Die Minimierungsfunktion (vgl. Gleichung (2.39)) sucht also einen Vektor x , der nur einen kleinen Fehler für die Minimierung von $\|L(Ax - b)\|$ erlaubt und zeitgleich keinen zu hohen Wert für $\Phi(x)$ liefert. Die Wahl des Regularisierungsparameters λ ist dabei aus folgenden Gründen entscheidend: Wird λ zu klein gewählt, befindet sich die Problemstellung zu nah am originalen Problem und es kommt weiterhin zu Instabilitäten. Wird λ zu groß gewählt, so dominiert die Regularisierung das eigentliche Problem und die Lösung spiegelt nicht die Problemstellung wider. Als Regularisierungsfunktion wird häufig eine Anforderung an die

Glattheit von x oder andere Ableitungen höherer Ordnungen gestellt. Eine solche Anforderung lässt sich durch das Ersetzen der Regularisierungsfunktion durch die Abbildung der Tikhonovmatrix L^{Tik} auf den Vektor x realisieren.

$$x_{Tik}^* = \arg \min(\|L(Ax - b)\|^2 + \lambda \|L^{Tik} x\|^2) \quad (2.40)$$

Um eine einfache Glättungsbedingung zu formulieren, kann die Matrix L^{Tik} wie folgt aufgestellt werden:

$$L^{Tik} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

Das Auflösen und Umstellen von Gleichung (2.40) führt wiederum zu den Normalgleichungen, welche algebraisch gelöst werden können:

$$x_{Tik}^* = ((LA)^T LA + \lambda (L^{Tik})^T L^{Tik})^{-1} (LA)^T Lb \quad (2.42)$$

Es ist schnell zu erkennen, dass der mit dieser Methode gefundene Lösungsvektor stark von der Wahl des Regularisierungsparameters abhängig ist. Ausführliche Untersuchungen zur Wahl eines geeigneten Regularisierungsparameters sind in [Sta98] gezeigt und sollen hier nicht wiederholt werden.

Grundsätzlich lassen sich die gezeigten Verfahren auch auf 2D-Probleme anwenden. Sipkens, Olfert und Rogak [Sip20] vergleichen ausgewählte Dateninversionsverfahren zur Inversion von Messdaten einer Tandemanordnung aus APM und DMA mittels künstlich erzeugter Testdaten, mit dem Ziel, eine 2D-Verteilung aus Masse und Mobilitätsäquivalentdurchmesser abzuleiten. Sie stellen heraus, dass die Methode der kleinsten Fehlerquadrate nur absolut unzureichende Lösungen bietet, während sowohl die Tikhonov-Regularisierung als auch die hier nicht detailliert gezeigte Twomey-Regularisierung wesentlich bessere Ergebnisse liefern. Die Autoren empfehlen, die Tikhonov-Regularisierung erster Ordnung als Standardverfahren zu wählen. Allgemein stellen sie fest, dass die Qualität der Dateninversion stark durch die Qualität der Kernmatrix A beeinflusst ist. Für Tandemverfahren, bei denen sich die Kernfunktion im Wesentlichen aus den beiden Transferfunktionen und der Ladungsverteilung zusammensetzt, ist es aufgrund der komplexen Betriebsweise eine herausfordernde Aufgabe, gute Kernfunktionen abzuleiten.

3 Zusammenfassung des Entwicklungsbedarfs und Zielsetzung

Die Größe und Morphologie der Nanopartikeln sind ihre dispersen Eigenschaften. Um eine weitreichende Kontrolle über diese Eigenschaften zu erlangen und diese somit definiert beeinflussen zu können, sind Verfahren notwendig, die eine sehr präzise Synthese hinsichtlich Größe und Morphologie von Nanopartikeln erlauben. Dabei stellt insbesondere die Synthese von großen sphärischen Partikeln eine besondere Herausforderung dar. Bislang beschränkt sich die Gasphasensynthese von sphärischen Nanopartikeln daher auf Prozesse, die große Nanopartikeln synthetisieren, aber nur kleine Massenausbeuten verzeichnen, oder Prozesse deren Massenausbeute zwar hoch ist, aber deren Partikeln nur sehr klein sind und nur komplexe Aggregatstrukturen aufweisen. Um große sphärische Nanopartikeln mit einer relevanten Massenausbeute synthetisieren zu können, wird als Teilziel dieser Arbeit ein Heißwandreaktorsetup so weiterentwickelt, dass die vorherrschenden Temperaturprofile, die maßgeblich für den Syntheseerfolg verantwortlich sind, sehr definiert justierbar sind und auch schnelle Temperatursprünge ermöglicht werden. In Abschnitt 4 wird das optimierte Heißwandreaktorsetup ausführlich vorgestellt und diskutiert. Das große Alleinstellungsmerkmal dieses Aufbaus ist die Verwendung einer Quenchsonde, welche gleich unterhalb der beheizten Zone den gesamten Aerosolvolumenstrom schlagartig abkühlen kann. So ist es möglich, den für die Produktion von sphärischen Nanopartikeln ungünstigen Temperaturbereich, in dem moderate Sintergeschwindigkeiten resultieren, sehr schnell zu überwinden. Die Ergebnisse zur Charakterisierung der synthetisierten Partikeln werden in Abschnitt 5 gezeigt, in welchem auch eine Methode zur definierten Manipulation der späteren Agglomeratstruktur vorgestellt wird.

Die Bewertung der so entstehenden komplexen Partikelstrukturen stellt jedoch nicht nur im Rahmen dieser Arbeit, sondern generell eine weitere Herausforderung dar. So stehen derzeit keine Verfahren und Eigenschaftsgrößen zur Verfügung, die es erlauben, den Syntheseerfolg hinsichtlich der entstehenden Partikelmorphologie direkt zu bewerten und um komplexe Aerosole im Allgemeinen hinsichtlich ihrer Morphologie zu untersuchen. Bislang werden Tandemverfahren angewendet, bei denen mehrere (meistens zwei) klassische 1D-Messverfahren seriell verschaltet werden, um Partikeln sukzessiv hinsichtlich zweier Äquivalentgrößen zu untersuchen. Durch diese sequenzielle Charakterisierung können weitere Informationen über die Partikeln erlangt werden. Häufig werden Kombinationen aus Mobilitäts- und Massenanalyse genutzt, um Informationen über die Struktur (effektive Dichte, dynamischer Formfaktor, fraktale Dimension) von Agglomeraten zu erhalten. Da Tandemanordnungen durch die Verwendung zweier Geräte extrem teuer und aufwendig, die Betriebsparameter der Geräte (Volumenströme, Partikelgrößenbereiche als auch Anzahlkonzentrationen) nicht identisch, der Aufbau nicht kompakt

und Dateninversionsroutinen sehr aufwendig und nicht als Standardsoftware verfügbar sind, ist ein weiteres zentrales Teilziel dieser Arbeit die Entwicklung und Verifizierung eines neuartigen Verfahrens zur multidimensionalen Charakterisierung von Aerosolen. Dieses Verfahren soll es erlauben, die vollständige 2D-Verteilung von aerodynamischem Durchmesser und Mobilitätsäquivalentdurchmesser in einem kompakten Aufbau zu ermitteln. In Abschnitt 6 wird das entwickelte Verfahren ausführlich vorgestellt. Es basiert auf der Überlagerung eines elektrischen Feldes mit einem Zentrifugalfeld, wobei zwei verschiedene Anordnungen untersucht werden. Beim RCDMA steht das E-Feld senkrecht auf dem Zentrifugalfeld, während es beim CDMA parallel zum Zentrifugalfeld angeordnet ist. Mit dem entwickelten Verfahren ist es in beiden Anordnungen möglich, die vollständige zweidimensionale Verteilung aus Masse und mobilitätsäquivalentem Durchmesser abzuleiten. Zur Veranschaulichung des Klassierprinzips werden numerische Untersuchungen gezeigt und die mathematischen Zusammenhänge erläutert, wobei, basierend auf Grenzfallbetrachtungen, Transferfunktionen abgeleitet werden. Es werden Prototypen für eine Anordnung vorgestellt und erste experimentelle Ergebnisse gezeigt. Der Prototyp wird hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit im statischen und im rotierenden Fall untersucht, sowie Optimierungspotential identifiziert. Der dazu verwendete Messaufbau wird vorgestellt und die Herstellung der verwendeten Testaerosole kurz betrachtet. Die aufgedeckten Schwachstellen des Prototyps werden durch CFD-Untersuchungen verifiziert und konstruktive Verbesserungsvorschläge abgeleitet.

Aus der 2D-Messdatenverteilung muss mittels Dateninversionsroutinen auf eine 2D-Eigenschaftsverteilung geschlossen werden. Inversionsroutinen für den 1D-Fall führen hier ohne Anpassungen nicht zum Erfolg. Bislang verwendete Messdateninversionsverfahren weisen keine ausreichende Stabilität auf und werden von den Solvern der Gleichungssysteme sowie den getroffenen Annahmen stark beeinflusst. Um einen Beitrag zur Dateninversion von 2D-Problemen zu leisten, ist ein weiteres Teilziel dieser Arbeit die Entwicklung eines weiteren Verfahrens für die Messdateninversion von 2D-Messdatenverteilungen. In Abschnitt 8 wird daher ein neuartiges Rückrechenverfahren für 2D-Verteilungen vorgestellt. Das Verfahren basiert auf dem Ansatz der „Alternating Projections onto Convex Sets“. Dabei wird ein Lösungsvektor iterativ auf verschiedene Randbedingungen projiziert. Es werden sowohl Bedingungen und Beschränkungen für das vorliegende Problem identifiziert als auch geeignete Projektionsoperatoren aufgestellt und in einen Algorithmus implementiert. Um die Leistungsfähigkeit des Algorithmus zu bewerten, wird dieser mit numerischen Daten auf Inversionserfolg untersucht und durch das Aufbringen von stochastischen Fehlern in Form von Rauschen seine Stabilität gegenüber Messtoleranzen geprüft.

4 Heißwandreaktorsetup: Methoden und Geräte

4.1 Grundlegendes zur Auslegung von Heißwandreaktoren

Mit dem Wissen aus den theoretischen Grundlagen lassen sich limitierende Prozessbedingungen ableiten, welche die Produktion von sphärischen Partikeln stark begünstigen. Die Auftragung der charakteristischen Zeiten (charakteristische Agglomerationszeit τ_{agg} , charakteristische Sinterzeit τ_f) als Funktion der Temperatur (vgl. Abbildung 4.1) für eine maximale Partikelanzahlkonzentration von $2,5 \cdot 10^8 \text{ \#/ccm}$ und eine Partikelgröße von 100 nm , was einem Partikelmassenstrom von etwa $0,4 \text{ g/h}$ entspricht, lässt Folgendes erkennen: Hohe Temperaturen ($\tau_{agg} \gg \tau_f$, rechts schraffierter Bereich) fördern die Bildung sphärischer Partikeln stark, während bei Temperaturen, bei denen das Sintern vernachlässigbar wird ($\tau_{agg} \ll \tau_f$, links schraffierter Bereich), weiche Agglomerate ohne feste Brückenbildung zwischen den Primärpartikeln entstehen.

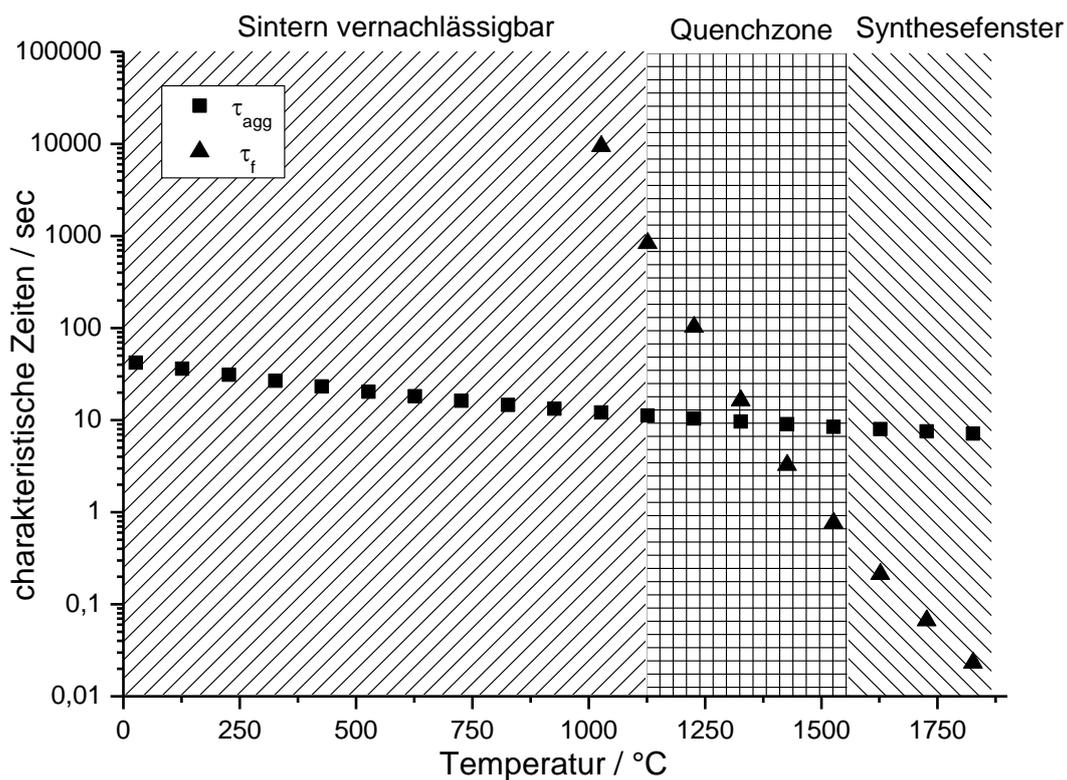


Abbildung 4.1: Verlauf der berechneten charakteristischen Zeiten in Abhängigkeit der Temperatur für eine SiO_2 -Partikelanzahlkonzentration von $2,5 \cdot 10^8 \text{ \#/ccm}$ und eine Partikelgröße von 100 nm

Daraus lässt sich ableiten, dass Heißwandreaktoren bei ihren maximalen Temperaturen betrieben werden sollten, um einen möglichst hohen Output an sphärischen Partikeln zu erhalten. Die Anwendung der Bedingung von $\tau_{agg} = 50 \cdot \tau_f$

erlaubt zudem für eine gewählte Reaktortemperatur die Berechnung der maximal möglichen Partikelanzahlkonzentration in Abhängigkeit der gewünschten Partikelgröße (vgl. Abbildung 4.2). Aus der maximal möglichen Anzahlkonzentration lässt sich unter Annahme der Flussrate die theoretisch erreichbare Massenausbeute berechnen, woraus sich unter Berücksichtigung der Präkursor-Zusammensetzung und der Verluste innerhalb des Reaktors der zuzuführende Massenstrom an Präkursor abschätzen lässt. Ist der Reaktor lang genug, um das Anwachsen auf die gegebene Größe zu gewährleisten, ist sichergestellt, dass vorwiegend sphärische Partikeln entstehen.

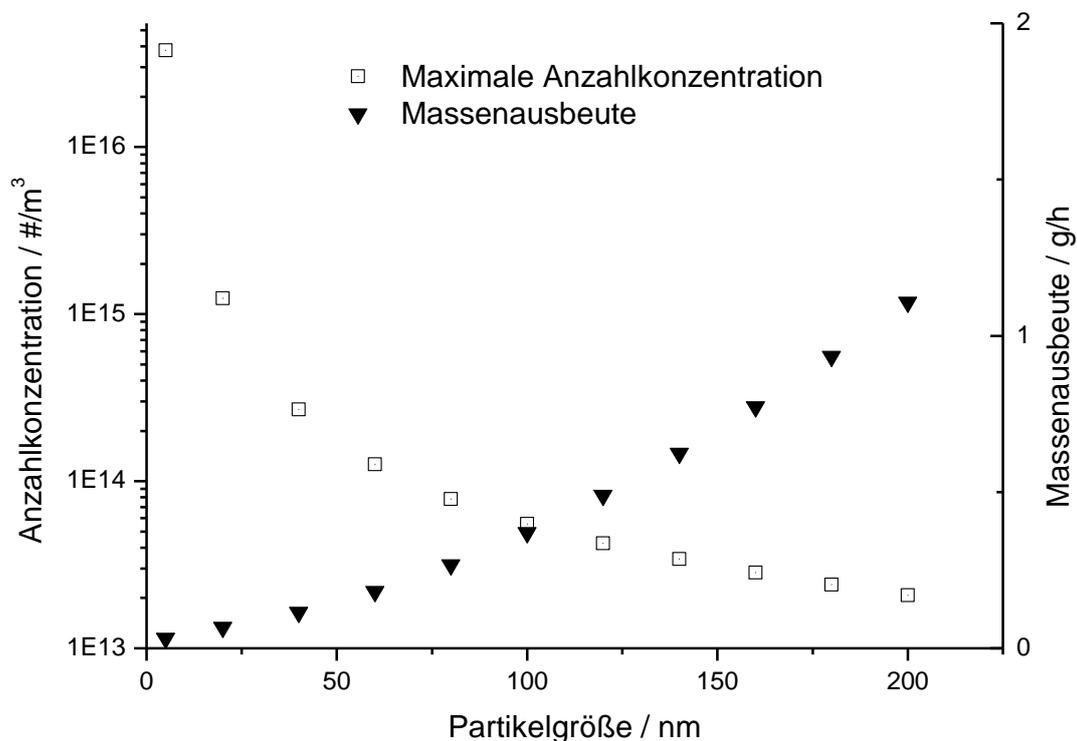


Abbildung 4.2: Verlauf der maximal möglichen Anzahlkonzentration sowie der korrespondierenden Massenausbeute an sphärischen SiO_2 -Partikeln, also Funktion des Partikeldurchmessers bei einer Temperatur von $1700\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Prozessgasvolumenstroms von 80 slm

Während die vorangegangenen Betrachtungen alle auf den Bedingungen für die Aerosolkinetik am Ausgang des Reaktors beruhen, wird auch deutlich, dass die Situation im Inneren des Rohrreaktors ganz anders aussehen wird. Da chemische Reaktionen bei hohen Temperaturen typischerweise sehr schnell ablaufen, kann davon ausgegangen werden, dass die chemische Umsetzung innerhalb eines Bruchteils der Gesamtlänge des Reaktors erfolgt. Ist der Präkursor vollständig umgesetzt, findet das Partikelwachstum nur noch durch Aggregation und Sintern statt. Auch wenn die notwendigen Bedingungen zur Synthese von sphärischen Partikeln am Ausgang des Reaktors erfüllt sind, liegt im Inneren des Reaktors die gleiche

Massenkonzentration vor. Da die Partikeln aber kleiner als am Ausgang sind, muss von einer wesentlich höheren Anzahlkonzentration ausgegangen werden. Abbildung 4.3 zeigt den Verlauf des Verhältnisses von Aggregationszeit zu Sinterzeit für eine gegebene Temperatur und Aerosolmassenkonzentration (entsprechend der Vorläufermassenzuführung) in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Das sich kontinuierlich ändernde Verhältnis der charakteristischen Zeitskalen resultiert in verschiedenen Agglomeratstrukturen innerhalb des Reaktors.

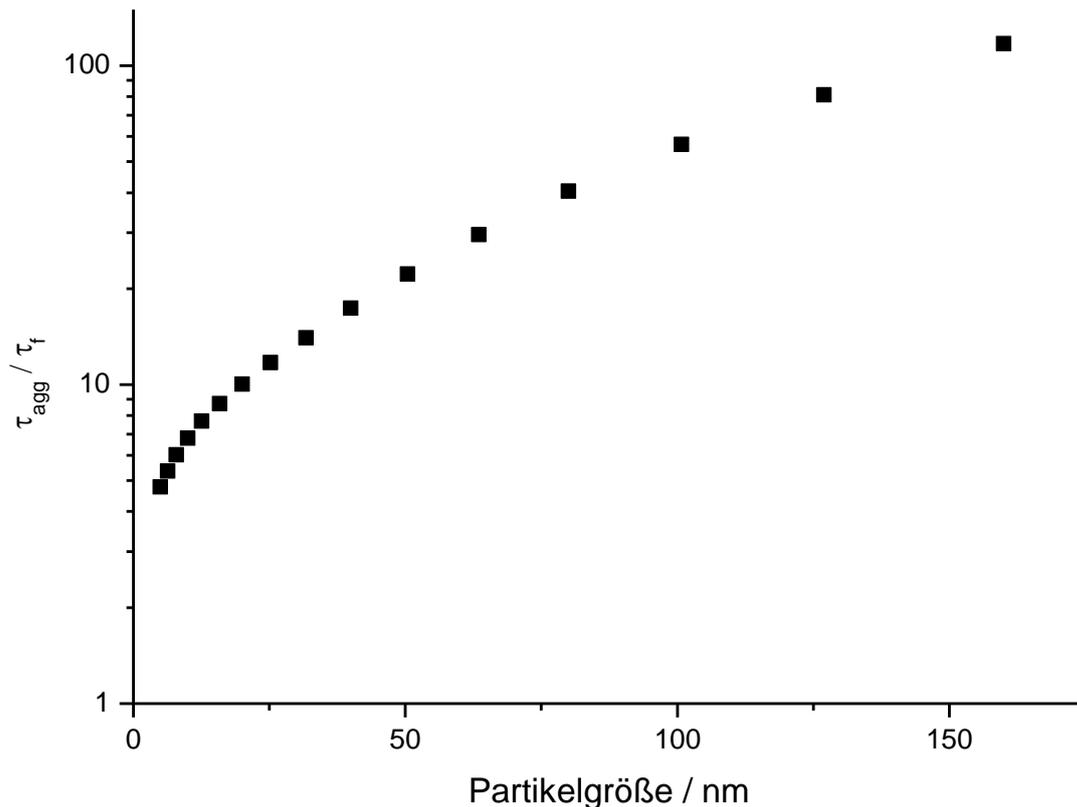


Abbildung 4.3: Verlauf des Verhältnisses der charakteristischen Zeiten in Abhängigkeit der lokal vorliegenden SiO_2 Partikelgröße im Reaktor für eine Reaktortemperatur von 1700 °C , einen Prozessgasvolumenstrom von 80 slm und eine Massenausbeute von $0,4\text{ g/h}$

Da die starke Zunahme der Agglomerationszeit aufgrund der kleineren Anzahlkonzentration die Zunahme der Sinterzeit bei steigender Partikelgröße deutlich dominiert, kann es zwar innerhalb des Reaktors zu Aggregatbildung kommen, jedoch werden die Aggregate zunehmend kompakter, d.h. die fraktale Dimension nähert sich zum Reaktorausgang hin allmählich einem Wert von 3, was in der Synthese von fast ausschließlich sphärischen Teilchen resultiert. Neben der Massenbeladung, die durch die Präkursorzufuhr gesteuert wird, ist die Verweilzeit die zweite wichtige Bedingung für die Steuerung der resultierenden Partikelanzahlkonzentration am Reaktorausgang. Diese Verweilzeit steht im Verhältnis zum Vo-

lumenstrom und dem Reaktorvolumen, d.h. der Reaktorlänge und dem Reaktordurchmesser. Bei einer gegebenen Präkursorzufuhr rate führen kleinere Verweilzeiten in der heißen Zone des Reaktors zu höheren Anzahlkonzentrationen und kleineren Partikeln. Je nach Syntheseziel müssen die geometrischen Abmessungen der Reaktionszone daher so gewählt werden, dass die zuvor gezeigten Bedingungen erfüllt sind. Es sei an dieser Stelle betont, dass das bisher vorgestellte Modell stark vereinfacht ist. So werden die Verweilzeitverteilung und der Partikelverlust vernachlässigt. Zudem findet die dynamische Entwicklung der Partikelgrößenverteilung sowie das stochastische Auftreten von Agglomerationsereignissen keine Berücksichtigung. Dennoch ist das Modell gut geeignet, um den grundlegenden Zusammenhang von Produkteigenschaften und Reaktorbedingungen zu beschreiben.

Führt der Syntheseprozess in der heißen Zone zu den gewünschten Partikeleigenschaften am Ausgang, d.h. bilden sich kugelförmige Partikeln, ist der nächste wichtige Schritt zur Beibehaltung der Partikelstruktur das Aerosolquenchen. Wie in Abbildung 4.1 gezeigt, wird die Sinterkinetik stark von der Temperatur beeinflusst. Daher muss ein sehr schneller Temperaturabfall am Ausgang des Reaktors erreicht werden, um die charakteristische Sinterzeit deutlich zu erhöhen. Auch wenn sich Agglomerationsprozesse in technischen Aerosolsystemen nicht vermeiden lassen, verhindert ein rascher Abfall der Temperatur die Bildung von partiell gesinterten Partikeln, welche als harte Agglomerate bezeichnet werden. Schnelles Quenchen führt demnach zu sogenannten weichen Agglomeraten [Tsa04] mit nur punktförmigen Kontakten (Van der Waals-Kräfte, keine Festkörperbrücken). Schlagartiges Quenchen kann am effektivsten durch Abschrecken, d.h. durch Mischen des heißen Aerosols mit kalter Quenchluft, erreicht werden. Durch das Quenchen mit kaltem Gas wird auch die Anzahlkonzentration und damit die Aggregationskinetik reduziert. Da auch schnelles Quenchen nicht zu einem sofortigen Temperaturabfall führt und die Aggregation ein statistisches Phänomen ist, können teilweise gesinterte oder nicht-sphärische Partikeln nicht vollständig verhindert werden. Berücksichtigt man alle zuvor genannten Aspekte, lassen sich zusammenfassend folgende Anforderungen an einen Synthesereaktor definieren, dessen Ziel die Produktion von sphärischen Nanopartikeln mit einem Durchmesser größer 50 nm und einer beachtlichen Massenausbeute ist:

- Möglichst hohe Temperaturen in der heißen Zone
- Ein homogenes Temperaturprofil im Reaktor
- Eine kontrollierte, hohe und flexible Präkursorzufuhr
- Hohe Volumenströme zur Erzielung niedriger Konzentrationen bei hohen Präkursorzufuhrströmen
- Lange Verweilzeiten in der heißen Zone durch große geometrische Abmessungen
- Quenchen

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wird in der Arbeit von Tigges [Tig24] ein Heißwandreaktor konzipiert und aufgebaut, welcher Nanopartikeln mit definierter Größe und Form, einschließlich perfekt sphärischer kugelförmiger Partikeln, mit einer Produktionsrate in der Größenordnung von Gramm pro Stunde herstellen kann. Mit dem Aufbau von Tigges gelingt die Synthese von sphärischen Nanopartikeln nur in sehr eingeschränktem Umfang. Im Rahmen dieser Arbeit kann der Aufbau so verbessert werden, dass sphärische Partikeln in signifikanten Größenordnungen produziert werden können. Das in der Arbeit von Tigges aufgebaute und in dieser Arbeit optimierte Setup ist in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt. Es besteht aus verschiedenen Komponenten, die in den folgenden Unterabschnitten näher erläutert werden. Das Herzstück des Aufbaus ist ein vertikal montierter, in drei Regelzonen beheizbarer Strömungsrohrreaktor (Nabertherm RHTV 120-R600/17 19 kW), welcher auf einer Länge von 600 mm beheizt wird und Temperaturen bis zu 1700 °C erreichen kann. Durch die drei geregelten Zonen besteht die Möglichkeit eines individuellen Energieeintrags in die jeweiligen Zonen, wodurch die Ausbildung eines homogenen Temperaturprofils begünstigt wird. Als Reaktionszone für den Syntheseprozess dient ein Aluminiumoxidrohr mit einem Innendurchmesser von 105 mm. Al_2O_3 ist aufgrund seines vergleichsweise guten Wärmeübergangs und seiner hohen Temperaturbeständigkeit eine gute Wahl. An beiden Enden des Reaktionsrohres befinden sich Flansche, welche die Reaktionszone mit Hilfe von Stopfbuchspackungen gegenüber der Umgebung abdichten und eine Verbindung zu Down- und Upstreamkomponenten ermöglichen. Als Dichtmaterial wird eine Calcium-Magnesium-Silikat-Packung der Firma Ruhrland [Ruh] verwendet. Am oberen Flansch sind die Edukteinlässe sowie eine Halterung für ein spezielles Thermoelement montiert. Da Keramikrohre axial so wenig wie möglich belastet werden sollten, wird das Gewicht des Kopfflansches sowie der angebauten Peripherie über eine Wipp-Konstruktion durch ein Gegengewicht kompensiert. Der Flansch am unteren Ende des Strömungsrohrs trägt ein weiteres Thermoelement und einen Druckaufnehmer, fungiert als Verbindungsstück zwischen dem Reaktor selbst und weiteren nachgeschalteten Komponenten und dient als Aufnahme für das Alleinstellungsmerkmal dieses Reaktors, die Quenchsonde. Zur Verringerung der Wärmeverluste und zur Förderung eines konstanten Temperaturprofils sind beide Enden des Rohrs sowie die Flansche mit Keramikwolle abgedeckt. Zudem bewirkt die Isolierung der Rohrenden, dass der empfohlene axiale Temperaturgradient von 40 K/cm nicht wesentlich überschritten wird, was eine längere Standzeit des Reaktionsrohres ermöglicht. Aus dem gleichen Grund sowie aufgrund optimierter Synthesebedingungen wird die Prozessluft auf etwa 500 °C vorgewärmt, bevor diese durch den Kopfflansch in das Reaktionsrohr strömt. Weiterhin sollten die Heiz- und Kühlraten nicht höher als 300 K/h gewählt werden, um die Lebensdauer des Rohres nicht zu verkürzen. Durch die sorgfältige 3-Zonen-Leistungsregelung kann dies jedoch ohne großen Aufwand gewährleistet werden.

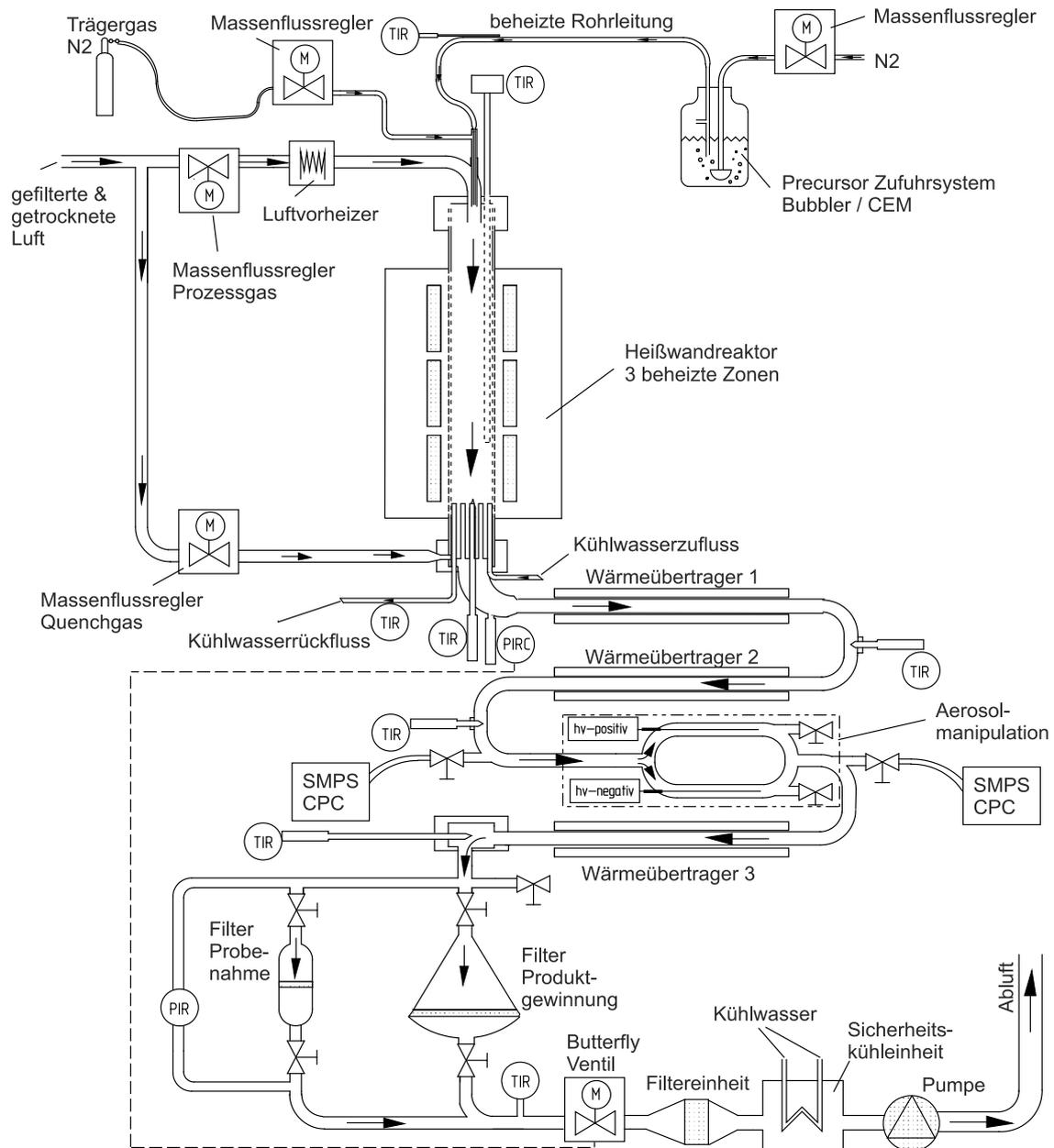


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Heißwandreaktoraufbaus

4.2 Bereitstellung der Präkursoren

Ein essenzieller und wichtiger Schritt für die technische Partikelsynthese in der Gasphase ist die kontrollierte und sehr definierte Zufuhr von Präcursor, wobei es für gleichbleibende Partikeleigenschaften wichtig ist, dass diese Zufuhr möglichst konstant erfolgt. Für diese Aufgabe stehen in der hier beschriebenen Anlage zwei unterschiedliche Möglichkeiten zur Verfügung. Für hohe Flüssigkeit Zufuhr-raten zwischen 1,5 g/h und 30 g/h kann ein CEM-System (Controlled Evaporation

and Mixing) eingesetzt werden. Eine geringe Massenzufuhr kleiner 1,5 g/h lässt sich durch ein Bubblersystem realisieren. Beide Systeme überführen den Präkursor in die Gasphase, bevor er in den Synthesereaktor eingeleitet wird. Je nach Temperaturniveau der Überführung ist es wichtig, dass der Präkursor in den Rohrleitungen zum Reaktor nicht auskondensiert. Aus diesem Grund muss die gesamte Rohrleitung beheizt werden.

4.2.1 Bubbler

Bubblersysteme werden in der Regel genutzt, um einfach und kostengünstig Präkursoren für die Synthese von Nanopartikeln bereitzustellen. Obwohl verschiedene Arten von Bubbler-Konzepten existieren, sind die meisten davon ähnlich. Ein Bubbler ist ein mit flüssigem Präkursor gefülltes Gefäß, welches temperiert werden muss. Aus der Temperatur des flüssigen Präkursors folgt direkt der Dampfdruck und somit die Gleichgewichtskonzentration zwischen Flüssigkeit und Trägergas. Wird ein Inertgas durch die beheizte Flüssigkeit geleitet, sättigt sich das Gas in Abhängigkeit des Dampfdruckes mit Präkursor. Auf diesem Weg kann die Präkursorspezies im gasförmigen Zustand sehr kontrolliert in die Reaktionsumgebung eingeleitet werden. Da die Temperatur der Flüssigkeit den Dampfdruck im Behälter definiert, kann bei ausreichend langer Kontaktzeit des Inertgases mit dem Präkursor der ausgetragene Präkursorstoffstrom durch den eintretenden Inertgasstrom gesteuert werden. Mathematisch kann dieser Zusammenhang durch die sogenannte Bubblerformel [Bet86] beschrieben werden.

$$q_{Precursor} = q_{N_2} \left(\frac{P_{v,Precursor}}{P_{Kopf} - P_{v,Precursor}} \right) \quad (4.1)$$

Da für den hier vorliegenden Fall (nahezu freie Ausströmung des Gasgemisches in den Reaktionsraum, kleine Volumenströme, kaum Druckverlust) davon ausgegangen werden kann, dass der Kopfdruck P_{Kopf} im Bubbler dem Druck im Synthesereaktor gleicht, sind der Dampfdruck $P_{v,Precursor}$ des Präkursors sowie der Volumenstrom q_{N_2} des Trägergases die beiden möglichen Kontrollgrößen für die Präkursorzufuhr von Bubblersystemen. Die Abhängigkeit des Dampfdruckes p_v von der Temperatur T lässt sich mit Hilfe von empirisch ermittelten Koeffizienten über die Antonie-Gleichung ausdrücken, welche von der Clausius-Clapeyron-Gleichung abgeleitet wird.

Es gilt:

$$\frac{p_v}{bar} = 10^{A - \frac{B}{C+T}} \quad (4.2)$$

Tabelle 4.1 listet exemplarisch die Koeffizienten der in dieser Arbeit verwendeten Stoffe auf. Wie in Gleichung (4.2) ersichtlich, ist der vorliegende Dampfdruck stark abhängig von der Temperatur des Systems. Einer präzisen Kontrolle der Temperatur sollte daher stets ein hohes Maß an Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Tabelle 4.1: Koeffizienten für die Berechnung der Dampfdrücke der verschiedenen Präkursoren mittels Antonie-Gleichung

Name	Stoffsystem	A	B / K	C / K	Einheit Dampfdruck	Quelle
Hexamethyldisiloxane HMDSO	SiO ₂	3,90199	1203,916	-64,673	bar	[Sco61]
Tetraethylorthosilicat TEOS	SiO ₂	4,17312	1561,277	-67,572	bar	[Stu47]
Tetraisopropylorthotitanat TTIP	TiO ₂	27,21274	9.263,447	0	bar	abgeleitet aus [Dum04]

Mayer et al. [May01] haben umfangreiche Studien zum Transfer des Präkursors in die Gasphase durchgeführt und erstellen ein Modell zur Vorhersage der Kontaktzeit, die für eine vollständige Sättigung notwendig ist. Sie finden heraus, dass für das Modellsystem Wasser ein niedriger Flüssigkeitsstand im Bubbler (<13 mm) ausreicht, um Blasen mit einem Radius von 2 mm (Lochdurchmesser 0,508 mm) vollständig zu sättigen. Maslar et al. [Mas19] spezifizieren mechanische und Betriebsparameter für den erfolgreichen Einsatz von Bublern. Der hier verwendete Aufbau (vgl. Abbildung 4.5) zur Zufuhr von Präkursor in die Reaktionszone erfüllt die Anforderungen aus den Untersuchungen und besteht im Wesentlichen aus einer Glasflasche und einem Verschluss mit drei abgedichteten Konnektoren. Einer trägt eine Fritte (Porengröße 160 µm), mit der der Trägergasstrom als kleine Bläschen in den Präkursor dispergiert wird. Darüber hinaus dient ein weiterer dazu, die Flasche mit dem Präkursor zu füllen, während der letzte Anschluss zur Ausleitung des Präkursor-Gasgemisches verwendet wird. Um einen ungewünschten Tröpfchenausstrag zu verhindern, wird das angereicherte Gas im Auslassrohr um 90° umgelenkt. Die mitgetragenen Tröpfchen scheiden sich aufgrund ihrer Trägheit an der Rohrwand ab und sinken zurück in das Flüssigkeitsreservoir, während der umgelenkte Gasstrom den Bubbler verlässt. Um im Fall einer Verstopfung

oder Blockierung der Ausflussleitung einen unerlaubten Druckanstieg innerhalb des Bubblers zu verhindern, wird ein Überdruckventil am Inertgas-Einlass installiert. Die Verbindungsrohre zwischen dem Auslass und dem Reaktor sind isoliert und beheizt, um eine Rückkondensation des Präkursors zu verhindern.

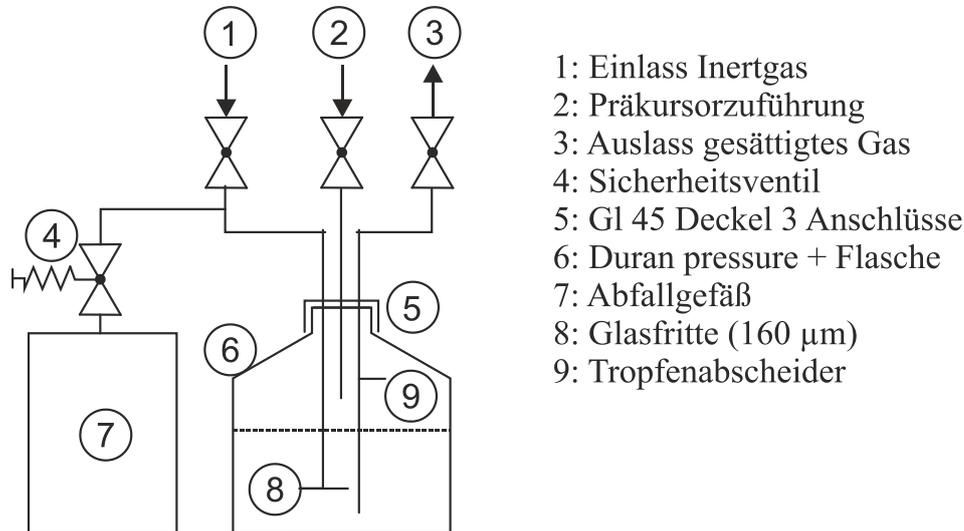


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Bubblersystems

4.2.2 CEM-System

Das andere verfügbare System ist ein "Controlled Evaporation and Mixing System" (CEM) der Firma Bronkhorst (Typ W-102A), welches einen Präkursor-massenstrom im Bereich zwischen 1-30 g/h bei einer Genauigkeit von 0,3 g/h bereitstellen kann. Dieses System beruht auf der Verdampfung eines präzise einstellbaren Flüssigkeitsvolumenstroms in einen Trägergasvolumenstrom. Da diese Systeme die Möglichkeit bieten, den Präkursorvolumenstrom unabhängig vom Gasvolumenstrom zu regeln, ist die Temperatur kein kritischer Parameter und es bedarf keiner sehr aufwendigen Regelung. Um sicherzustellen, dass Temperaturschwankungen nicht zu Massenstromschwankungen führen, muss die Temperatur in der Verdampfereinheit mindestens so hoch gewählt werden, dass der Präkursor vollständig verdampft wird. Neben der daraus resultierenden hohen Stabilität ist ihre schnelle Ansprechzeit ein besonderer Vorteil dieser Systeme. Da es sich jedoch um ein kommerzielles Bauteil handelt, soll es im Rahmen dieser Arbeit nicht detaillierter diskutiert werden.

4.3 Luftvorbehandlung

Neben dem Präkursor ist Sauerstoff der zweite notwendige Reaktionspartner für Oxid-Nanopartikeln. In dieser Arbeit wird Luft als Sauerstoffquelle verwendet. Sie wird mit einer Kombination aus einem BEKO-Feinfilter (Typ S040FWCX),

einem BEKO-Kondensatableiter (Typ KA20K1ZAR) sowie einem BEKO-Trockenpunktfilter (Typ DFDR10G47LV) filtriert und gereinigt. Da die mittlere Verweilzeit der Nanopartikeln im Rohrreaktor ein wichtiger Syntheseparameter ist, wird der zugeführte Volumenstrom an Prozessluft durch einen Massenstromregler (MKS Typ 1579 300 slm, Skalenendwertgenauigkeit 3 slm) geregelt. Um die thermische Beanspruchung des Keramikrohrs durch einströmende, kalte Luft zu reduzieren und um eine schnelle chemische Umsetzung zu fördern, kann die Luft durch einen Jet Air Heater (SUREHEAT 074719 8kW) vorgewärmt werden. Es sei erwähnt, dass es durch den direkten Kontakt der Luft zur Heizwendel zu ungewünschten Verunreinigungen der Prozessluft mit nanopartikulärem Material kommt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sehr kleine, nicht ausführlich quantifizierte Mengen an Material vom Heizfilament des Vorwärmers sublimieren und rekondensieren. Die in Basisversuchen durchgeführten Untersuchungen lassen jedoch die Annahme zu, dass diese Verunreinigungen die Versuchsergebnisse dieser Arbeit nicht wesentlich beeinflussen.

4.4 Quenchen

Da die Temperaturhistorie der Partikeln die endgültigen Partikeleigenschaften erheblich beeinflusst, ist es essenziell, sie über alle Prozessschritte zu kennen und genau steuern zu können. Wie bereits in Kapitel 2.2 dargelegt, ist es für die Synthese sphärischer Partikeln enorm wichtig, die Partikeln am Ende der beheizten Zone schnell abzukühlen, um die Entstehung von harten Agglomeraten möglichst zu verhindern. Wegen der hohen Arbeitstemperaturen im Reaktor muss jedoch ein bestimmter Abstand zwischen dem Ende der beheizten Zone des Reaktors und dem gekühlten unteren Flansch eingehalten werden, um zu hohe axiale Temperaturgradienten zu vermeiden. Die Zufuhr von Quenchluft am Ende des Rohres würde nicht zu einer Abschreckung führen. Stattdessen kann man in diesem Fall eher von einer konvektiven Kühlung sprechen. Die Abkühlgeschwindigkeit (vgl. Abbildung 4.7 - leere Dreiecke) beträgt in diesem Fall $\Delta T = 1,7 \text{ K/mm}$. Unter exemplarischer Annahme eines Prozessgasvolumenstroms von 60 slm und einem Quenchverhältnis von 1:1 ergibt sich eine Kühlrate von 1365 K/s . Da die resultierende mittlere Verweilzeit der Partikeln in der Quenchzone (vgl. Abbildung 4.1) in diesem Fall $t_R = 0,37 \text{ s}$ beträgt, muss mit dem vermehrten Auftreten von Agglomerationsprozessen während der Abkühlung gerechnet werden. Somit kann diese Art des Kühlens die Anforderungen an einen Syntheseprozess zur definierten Herstellung sphärischer Partikeln nicht erfüllen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Quenchsonde (vgl. Abbildung 4.6) in die Anlage implementiert, welche es ermöglicht, die kalte Quenchluft direkt unterhalb, aber auch in einem definierten Abstand zum Ende der beheizten Zone des Reaktors, zuzuführen. Ihr Hauptbestandteil sind zwei koaxiale zueinander angeordnete zylindrische Rohre aus hitzebeständigem Edelstahl 1.4248.

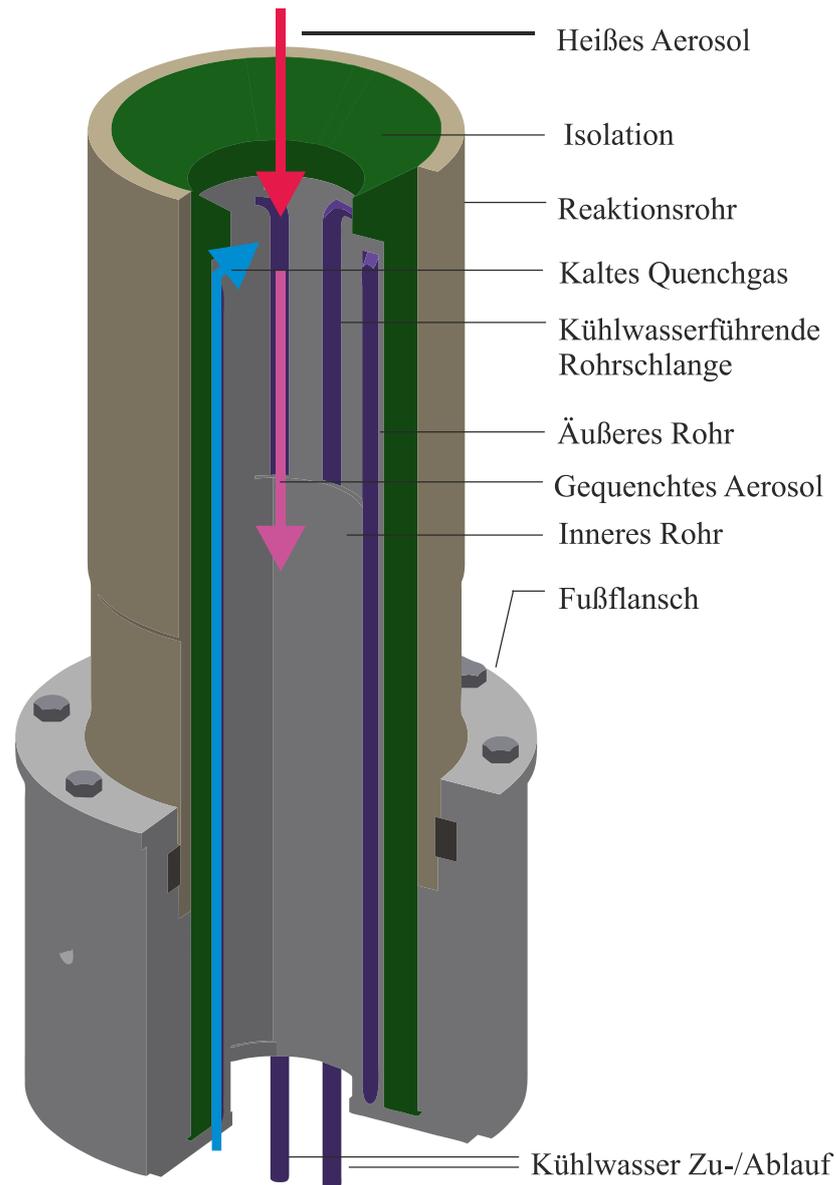


Abbildung 4.6: Schematische Illustration der Quenchsonde

In den entstandenen Ringspalt zwischen beiden Rohren wird eine mäanderförmig gebogene Kühlschlange eingesetzt, die die nach oben strömende Quenchluft kühlt und gleichzeitig die Wärmebelastung des Innenrohrs reduziert. Eine Hochtemperaturisolierung um das Außenrohr schützt das Keramikrohr vor übermäßigen axialen Temperaturgradienten. Die gesamte Sonde wird am Fußflansch befestigt und in das untere Ende des Reaktionsrohres eingeführt. Da das Reaktionsrohr axial innerhalb des Ofens verschoben werden kann, lässt sich der Ort des Auslasses des kalten Quenchgases relativ zum Ende der beheizten Zone einstellen. Dies ermöglicht die Justage der Kühlrate je nach Anforderung des Syntheseprozesses. Durch den Einsatz einer Quenchsonde kann die Abkühl-/Abschreckrate deutlich erhöht werden ($\Delta T = 20 \text{ K/mm}$) (vgl. Abbildung 4.7 - Vollkreise), indem am Ende der

beheizten Zone gequenched wird. Gleich der Quenchgasvolumenstrom dem Prozessgasvolumenstrom, lassen sich so Kühlraten von 16000 K/s (für Prozess- und Abschreckgas je 60 slm) erreichen. Dies resultiert in echtem Quenchen und die Verweilzeit der Partikeln in der "Abschreckzone" (vgl. Bereich der Quenchzone in Abbildung 4.1) reduziert sich bei obigen Bedingungen auf $t_R = 0,062\text{ s}$.

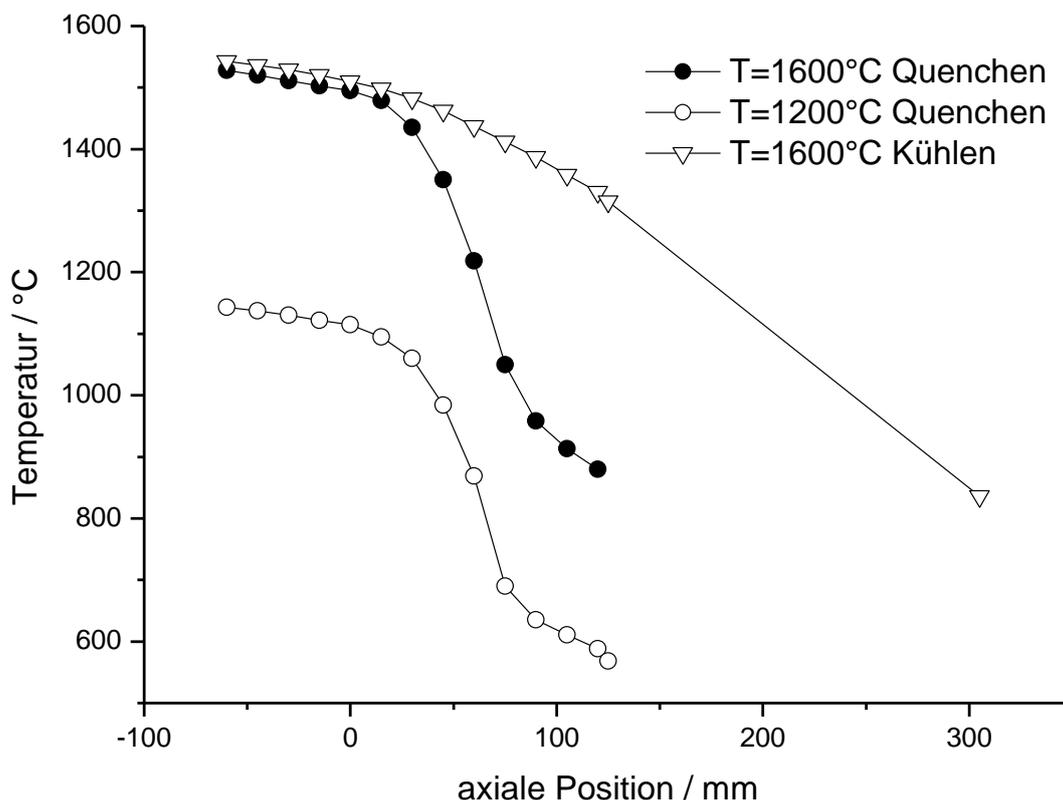


Abbildung 4.7: Verlauf der Temperatur in der Quenchzone des Reaktors für verschiedene Quenchstrategien in Abhängigkeit der axialen Position, wobei 0 das Ende der beheizten Zone / die Spitze der Quenchsonde markiert. Verhältnis Prozessgas / Quenchgas = 1:1

Ein Vergleich der Verweilzeit in der heißen Zone mit der charakteristischen Agglomerationszeit (vgl. Abbildung 4.1) zeigt, dass nur ein vernachlässigbarer Teil der Partikeln während des Quenchens agglomeriert. Daher ist eine schnelle Abschreckung ein besonderes Merkmal dieses Synthesereaktors und stellt die wesentliche Weiterentwicklung zum Aufbau von Tigges dar. Eine zusätzliche Erhöhung des Quenchgasvolumenstroms beeinflusst die Quenchraten zusätzlich positiv, bewirkt aufgrund jedoch einen erhöhten Druckverlust am Produktfilter.

4.5 Betriebsdruckregelung

Aufgrund ihres Gefährdungspotenzials muss ein ungewolltes Austreten von technischen Aerosol-Nanopartikeln in die Umwelt verhindert werden. Aus diesem

Grund ist es ratsam, die gesamte Anlage im leichten Unterdruck zu betreiben. Die Einstellung des Betriebsdruckes erfolgt in der hier vorgestellten Anlage durch eine Kombination aus Pumpe (Busch MM1144BV) und regelbarem Butterfly-Ventil (MKS Typ 253B-1-40-1), welches einen Druckverlust erzeugt. Zur Regelung des Ventils ist ein Druckaufnehmer (MKS Baratron Typ 626B13MCE9) am Fußflansch befestigt. Die Regeleinheit (MKS Typ 651C-D2S1N) sorgt durch das Öffnen und Schließen des Ventils dafür, dass der Druck an der Messstelle konstant auf dem vorgegebenen Wert verbleibt. Tigges führt Untersuchungen zur Dichtigkeit der Anlage durch. Es zeigt sich, dass die Kontamination des Produktes durch eintretende Fremdpartikeln vernachlässigt werden kann.

4.6 Temperaturüberwachung

Wie bereits zuvor gezeigt, beeinflusst die Temperatur die physikalischen Schritte der Partikelsynthese signifikant. Dies macht eine präzise Temperaturregelung und -überwachung unabdingbar. In dem hier vorgestellten Setup wird die Temperatur an neun verschiedenen Positionen entlang des Aerosolstroms überwacht. Acht Positionen im Mittel- und Tieftemperaturbereich ($T < 1100\text{ °C}$) sind mit NiCr-Ni-Thermoelementen vom Typ K ausgestattet. Die Temperaturüberwachung im Hochtemperaturbereich erfolgt über ein geschirmtes Thermoelement (TYP B (Pt30Rh-Pt6Rh), $T_{max} = 1600\text{ °C}$), welches entlang des gesamten Strömungsrohres, abzüglich des Bereichs in dem sich die Quenchsonde befindet, bewegt werden kann. Dies ermöglicht es, die Temperatur entlang des Reaktionsweges genau zu registrieren. Die Temperaturmessdaten werden über einen AD-Wandler mit Labview verarbeitet. Abbildung 4.8 zeigt einen exemplarischen Temperaturverlauf des Reaktors. Es ist deutlich zu erkennen, dass es gelingt ein konstantes Temperaturniveau nach dem Aufheizvorgang zu halten. Dies ermöglicht eine kontinuierliche Synthese bei gleichbleibenden Produkteigenschaften. Der Anstieg der Temperaturen hinter dem Kühler ist auf Fouling-Effekte zurückzuführen. Es sei erwähnt, dass die Temperaturmessung in besonders heißen Umgebungen mit einigen Herausforderungen verbunden ist. Im speziellen Fall eines Heißwandreaktors muss zwischen der Wandtemperatur des keramischen Strömungsrohres, der Gas- und Partikeltemperatur und der Temperatur des Thermoelementes selbst unterschieden werden. Die Wand des Strömungsrohres wirkt als Hauptwärmequelle und ist daher in diesem Fall das heißeste Medium. Das Gas, die Partikeln und das Thermoelement werden von der Wand über die beiden Mechanismen der Konvektion und Strahlung aufgeheizt. Die Aufheizung eines Objektes, sei es eine Nanopartikel oder aber auch die Spitze des Thermoelementes, durch Strahlungswärmeübertragung ist dabei abhängig von der Größe des Objektes.

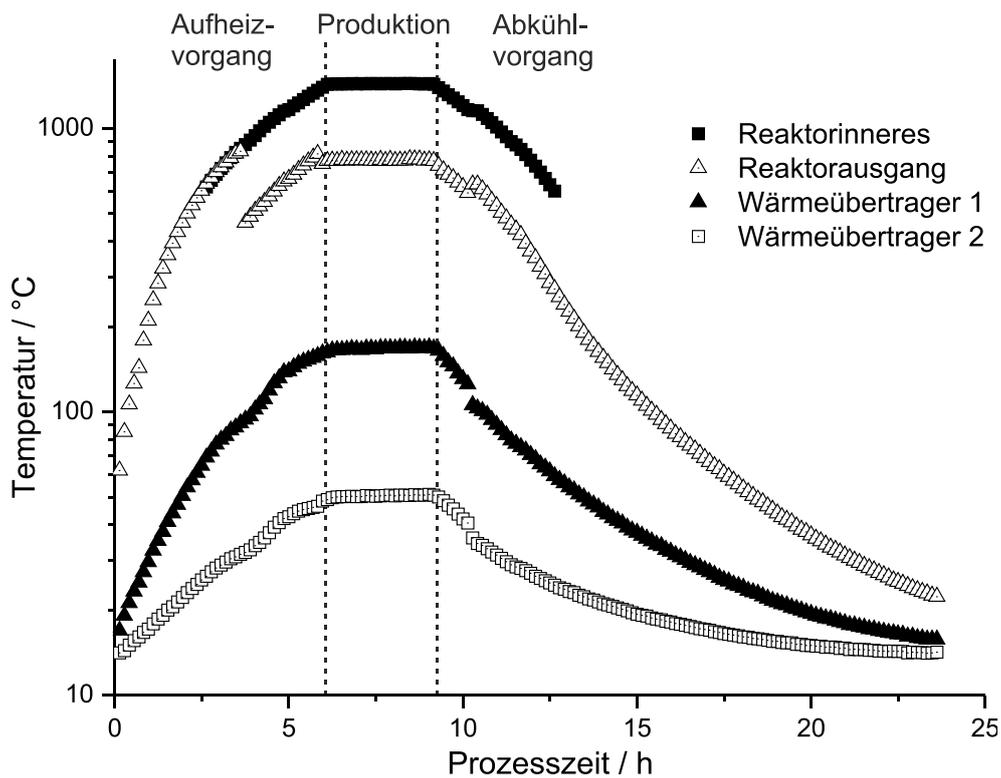


Abbildung 4.8: Exemplarischer Verlauf der Temperaturen in der Syntheseanlage für die Bedingungen $T_{Ofen} = 1650^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}_P = 40 \text{ slm}$, $\dot{V}_Q = 40 \text{ slm}$, $\text{TEOS als Präkursor}$, $T_{Bubbl er} = 30^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}_{Bubbl er} = 0,7 \text{ slm}$,

Genauer gesagt verhält sich der Energieeintrag proportional der angestrahlten Oberfläche. Dahingegen ist die konvektive Wärmeübertragung vom umgebenden Gas auf das Objekt in geringerem Maße von seiner Größe abhängig. Daraus folgt, dass für größere Objekte der Mechanismus der Strahlung dominiert, während kleine Objekte stärker durch die konvektive Wärmeübertragung vom umgebenden Gas beeinflusst werden. Wie von Kirchhof [Kir04] gezeigt wird, kann davon ausgegangen werden, dass sich luftgetragene Nanopartikeln nahezu im thermischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Gas befinden, während die Thermoelementtemperatur durch die Wandtemperatur signifikant verzerrt wird. Der Energieverbrauch/-gewinn durch physikalische und chemische Prozesse, z.B. die chemische Reaktionsenthalpie (meistens exotherm) oder das Sintern (exotherm), sind für typische Reaktorbedingungen eher zu vernachlässigen und müssen somit nicht weiter betrachtet werden. Für die exakte Bestimmung der Gastemperatur, und somit auch der Temperatur der Nanopartikeln, ist eine spezielle Messanordnung nötig, auf welche hier nur verwiesen wird [Dan02; Kir04; Not12]. Zusammenfassend wird die in dieser Arbeit verwendete Messanordnung zur Bestimmung der Gastemperatur als geeignet angesehen, um die zu untersuchenden Phänomene der Partikelsynthese ausreichend gut zu diskutieren.

4.7 Wärmeübertrager

Da Messgeräte und andere Downstream-Komponenten wie Pumpen und Filtermedien keinen hohen Temperaturen ausgesetzt werden dürfen, muss das heiße Aerosol zum weiteren Handling trotz Quenchen weiter abgekühlt werden. Eine Möglichkeit die Temperatur zu reduzieren ist eine weitere Verdünnung mit kaltem Gas. Der Vorteil dieses Ansatzes besteht darin, dass die Partikelverluste durch Thermophorese, d.h. Abscheidung der Partikeln an kälteren Strukturen aufgrund eines Temperaturgradienten, minimiert werden können. Der Nachteil ist, dass hohe Gasvolumenströme auch in hohen Druckverlusten über den Filtern resultieren. Alternativ zum weiteren Verdünnen kann das Aerosol durch Wärmetauscher gekühlt werden. In diesem Fall sind die Partikelverluste durch Thermophorese zu berücksichtigen. In diesem Aufbau werden selbstgebaute Gegenstromwärmetauscher eingesetzt, um das Gas für die Weiterverarbeitung abzukühlen. Da die Abkühlgeschwindigkeit durch Konvektion von den Volumenströmen abhängt und die Ausgangstemperatur in gewissen Grenzen kontrollierbar sein soll, können die Wärmeübertrager so verbaut werden, dass die aktive Länge der Kühlstrecke alternativ 25/50/75/100 % der vollen 3,8 m beträgt. Aufgrund thermophoretischer Verluste an den Wänden muss bei längeren Prozesszeiten eine Abnahme der Kühleffizienz (Fouling) berücksichtigt werden.

4.8 Probenahme

Entlang des Reaktors gibt es mehrere Möglichkeiten der Probenahme, die entweder auf eine Messprobenahme oder eine Produktentnahme abzielen. Aufgrund der unterschiedlichen Messtechniken [McM00] sind auch unterschiedliche Probenahmetechniken erforderlich. So können in dem hier vorgestellten Aufbau an allen Temperaturmessstellen durch das Ersetzen der Thermoelemente mit Ventilen Aerosolteilströme zur Onlinecharakterisierung [Fuc75; Bro04; Kle00; Wie10] (bspw. SMPS) entnommen werden. Da im vorliegenden Fall lediglich nanoskalige Partikeln charakterisiert werden sollen, ist eine isokinetische Entnahme hier nicht erforderlich. Eingeschränkt wird die Auswahl der möglichen Messstellen für Onlinemesstechnik durch die Aerosoltemperaturen. Klassische Messgeräte haben nur einen sehr limitierten Temperaturarbeitsbereich (z.B. SMPS 50 °C). Der Einsatz eines Rotationsverdünners erlaubt die Entnahme heißerer Probenvolumenströme (ca. 200 °C). Extrem heiße Aerosole können in der gegenwärtigen Anlage nicht charakterisiert werden. Hier wäre eine Ergänzung um ein Probenahmesystem, welches auch sehr hohe Proben temperatures entnehmen kann, sinnvoll. Im Kontext des Verfahrens der Flammenpyrolyse, bei welchem es auch zu extrem hohen Aerosoltemperaturen kommt, haben sich die Methoden [Gou16] „hole in a tube“ und „straight tube“ besonders bewährt. Die Implementierung einer dieser Methoden in

den Fußflansch dieses Aufbaus wäre eine gewinnbringende Erweiterung der Möglichkeiten zur Probenahme für die Onlinecharakterisierung der Partikeln. Die Temperaturmessstellen können ebenfalls für die TEM- / REM-Probenahme verwendet werden [Par 04b; Par04a]. Dazu wird ein TEM-Grid auf dem Kopf eines gekühlten Stabes fixiert und für kurze Zeit dem Aerosolstrom zugeführt. Durch Thermophorese [Köy97; Dob87; Tsa02] und Diffusion scheiden sich Partikeln auf dem Gitter ab. Die Expositionszeit muss so gewählt werden, dass die Belegung des Grids ausreichend hoch ist, um eine gute statistische Auswertung zu ermöglichen. Andererseits darf die Belegung nicht so hoch sein, dass es zu Überlagerungen oder Anhäufungen auf dem Grid kommt. Da für BET-Messungen [Bru38] nur eine sehr kleine Pulverprobe benötigt wird, werden in der vorliegenden Anlage zwei Membranfilter alternierend zur Partikelabscheidung verwendet. Während ein großer Filter (Durchmesser 450 mm) für die Produktgewinnung genutzt wird, dient ein kleinerer Filter (Durchmesser 110 mm) zur Probenahme. Dies hat den Vorteil, dass sich in relativ kurzer Zeit ein Filterkuchen bildet, welcher leicht entnommen werden kann, ohne die Produktion dafür zu unterbrechen.

4.9 Sicherheitseinrichtungen

Aufgrund der hohen Temperaturen und des Gefährdungspotentials von Nanopartikeln sind einige Sicherheitsvorkehrungen erforderlich. Wie bereits erwähnt (vgl. Kapitel 4.5), arbeitet das gesamte System im leichten Unterdruck, um ein unerwünschtes Austreten von Nanopartikeln zu vermeiden. Als Ergänzung dazu ist ein Sicherheitsventil verbaut, das im Fall eines Pumpenversagens den Produktfilter umgeht und das Aerosol kontrolliert in ein Abluftsystem überführt. Des Weiteren müssen für den Fall des Versagens der Kühlwasserversorgung Maßnahmen ergriffen werden. Bei längerem Ausfall der Kühlwasserversorgung würde das verbliebene Kühlwasser in der Sonde verdampfen und die Sonde sich auf sehr hohe Temperaturen erhitzen. Eine erneute Zufuhr von Kühlwasser in die erhitzte Sonde würde dazu führen, dass es zu einer extrem schnellen Verdampfung des Kühlwassers kommt. Der daraus resultierende enorme Druckanstieg würde zu einem Versagen der Kühlschlange und der Quenchsonde sowie ggf. zum Bersten des Reaktionsrohres führen. Damit dies nicht passiert, wird ein elektrisches Ventil verwendet, um den Kühlwasserfluss durch die Kühlschlange zu steuern. Beim Anfahren des Reaktors wird das Ventil manuell geöffnet und verbleibt so lange in diesem Zustand bis die Anlage kontinuierlich mit Kühlwasser versorgt wird. Registriert ein in der Kühlwasserleitung verbauter Druckaufnehmer einen Druckabfall, schließt das Ventil und kann nur manuell wieder geöffnet werden. Dies verhindert eine unkontrollierte Durchströmung der Sonde im heißen Zustand.

5 Charakterisierung und Manipulation der synthetisierten Partikeln

Die herausragende Stärke und das Alleinstellungsmerkmal des im vorangehenden Kapitel vorgestellten Heißwandreaktoraufbaus liegt in der Möglichkeit, Partikeln mit sehr definierten Eigenschaften, insbesondere sphärische Partikeln mit Durchmessern > 50 nm, zu synthetisieren und gleichzeitig eine hohe Massenausbeute (g/h) zu erreichen. In diesem Kapitel sollen exemplarische Ergebnisse aus den Versuchsreihen diskutiert werden. Es sei erwähnt, dass die Beurteilung der Sphärizität der Nanopartikeln nur durch hochauflösende TEM-/REM-Bilder (vgl. Abbildung 5.1) ermöglicht werden kann und die Verfügbarkeit von Messzeit zum Zeitpunkt der Durchführung der Versuchsreihen äußerst limitiert gewesen ist. Aus diesem Grund werden im Folgenden lediglich exemplarische Ergebnisse zur Synthese von sphärischen Nanopartikeln gezeigt.

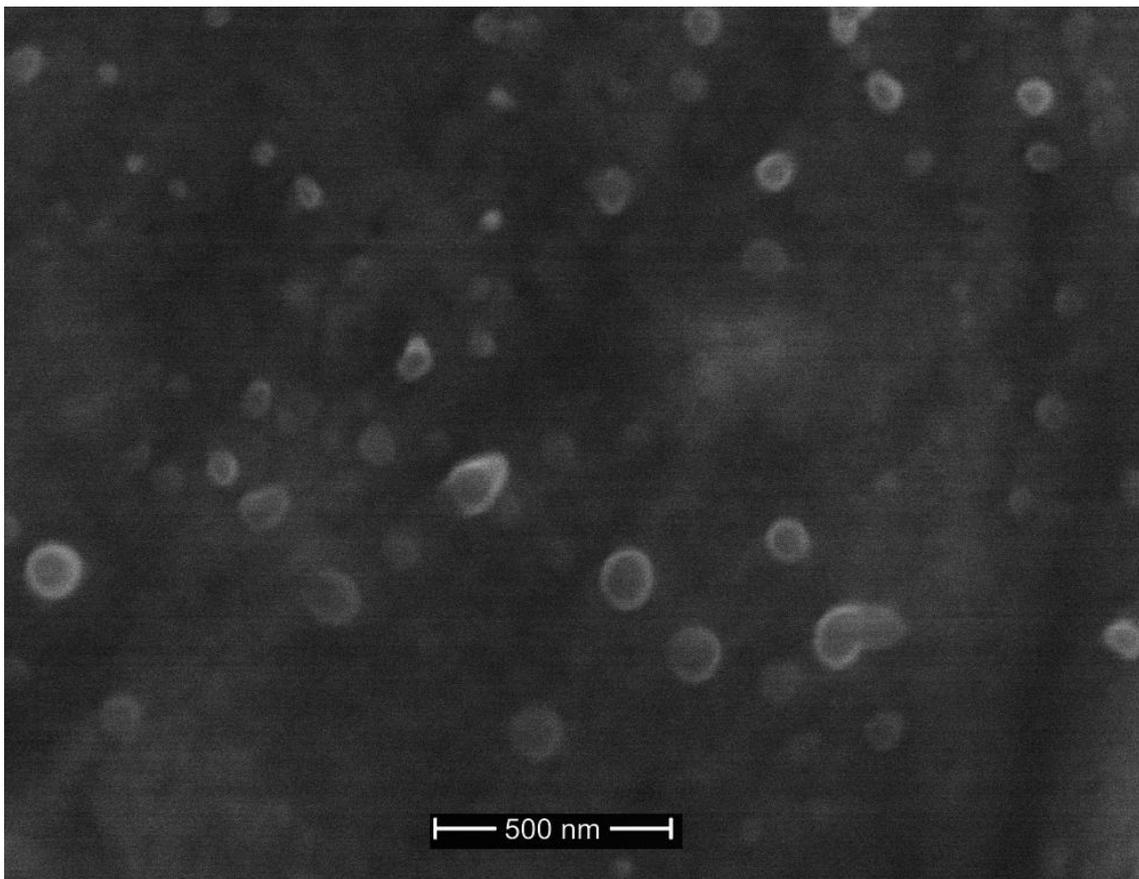


Abbildung 5.1: Exemplarische REM-Aufnahme der synthetisierten SiO₂-Partikeln

Abbildung 5.2 zeigt eine REM-Aufnahme von synthetisierten SiO₂-Partikeln für eine Synthesetemperatur von 1650 °C, einen Prozessgasvolumenstrom von 40

slm, ein Quenchverhältnis von 1:1, eine Bubblertemperatur von 300 K, einen Trägergasvolumenstrom von 0,7 slm und TEOS als Präkursormaterial. Aufgrund der guten Belegung des Grids kann festgestellt werden, dass bis auf wenige Ausnahmen alle Partikeln kugelförmig sind. Wie für einen Syntheseprozess in Heißwandreaktoren erwartet, liegen die Partikeln aufgrund von Wachstum und Agglomeration in der Synthesezone polydispers vor.

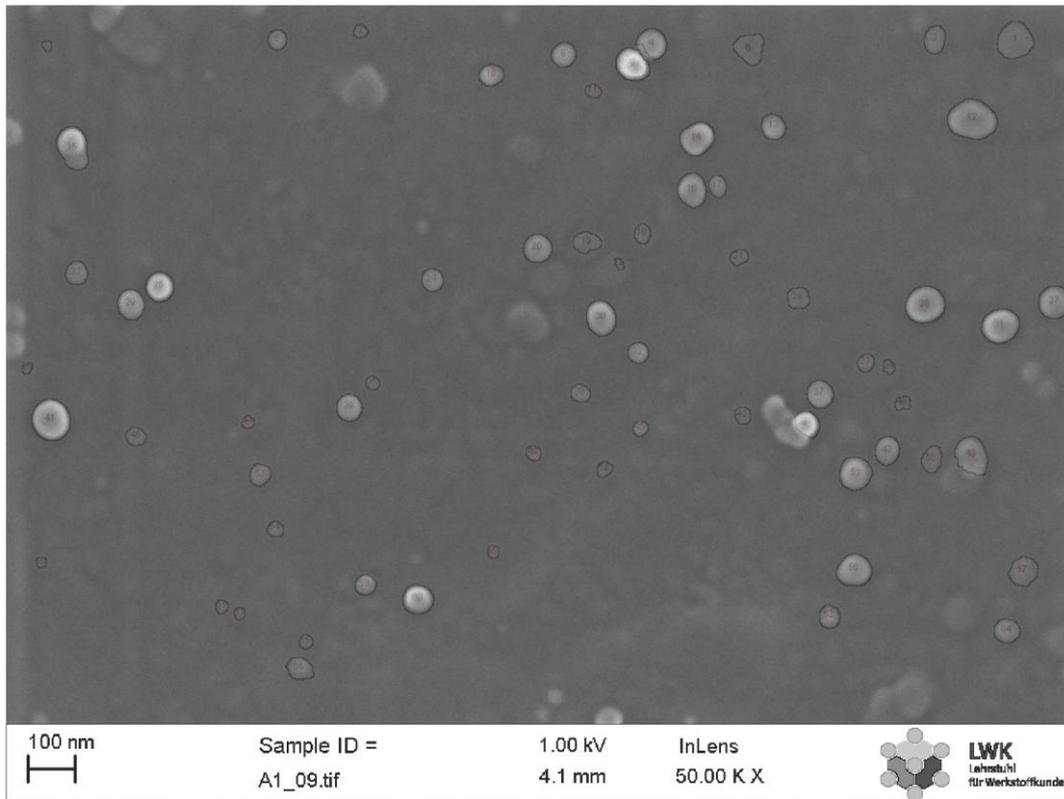


Abbildung 5.2: Alternative exemplarische REM-Aufnahme der synthetisierten SiO_2 -Partikeln

Unter der Annahme, dass Diffusion der dominierende Agglomerationsmechanismus ist und vollständige Koaleszenz vorliegt, wird eine geometrische Standardabweichung zwischen 1,4 und 1,5 erwartet [Hun82; Lai72]. Obwohl die Anzahl der Partikeln auf einem REM-Bild zu klein ist, um einen statistisch belastbaren Wert zu ermitteln, wird in einer abschätzenden Auswertung des vorliegenden REM-Bildes eine geometrische Standardabweichung von etwa 1,47 gefunden. Die Analyse wird semiautomatisch mit Hilfe der Bildanalysesoftware ImageJ [Nat24] durchgeführt. Eine mathematische Hilfestellung zur Bestimmung der geometrischen Standardabweichung sowie die exemplarische Auswertung sind im Anhang ersichtlich. Die über einen längeren Zeitraum durchgeführten SMPS-Messungen hinter dem zweiten Kühler (vgl. Abbildung 5.3) zeigen, dass eine Langzeitstabilität der Produkteigenschaften vorliegt und der vorgestellte Reaktor somit geeignet ist, sphärische Partikeln mit einem definierten Durchmesser ohne Unterbrechung

zu synthetisieren. Auf Grundlage der Möglichkeit einer Synthese von sphärische Nanopartikeln über einen langen Zeitraum, lassen sich Untersuchungen zur Manipulation des Agglomerationsverhalten durchführen. Dazu werden die Nanopartikeln mit bekannten Eigenschaften geladen und gezielt zur Agglomeration gebracht, wodurch sich die Eigenschaften ändern. Solche Untersuchungen werden im folgenden Kapitel diskutiert.

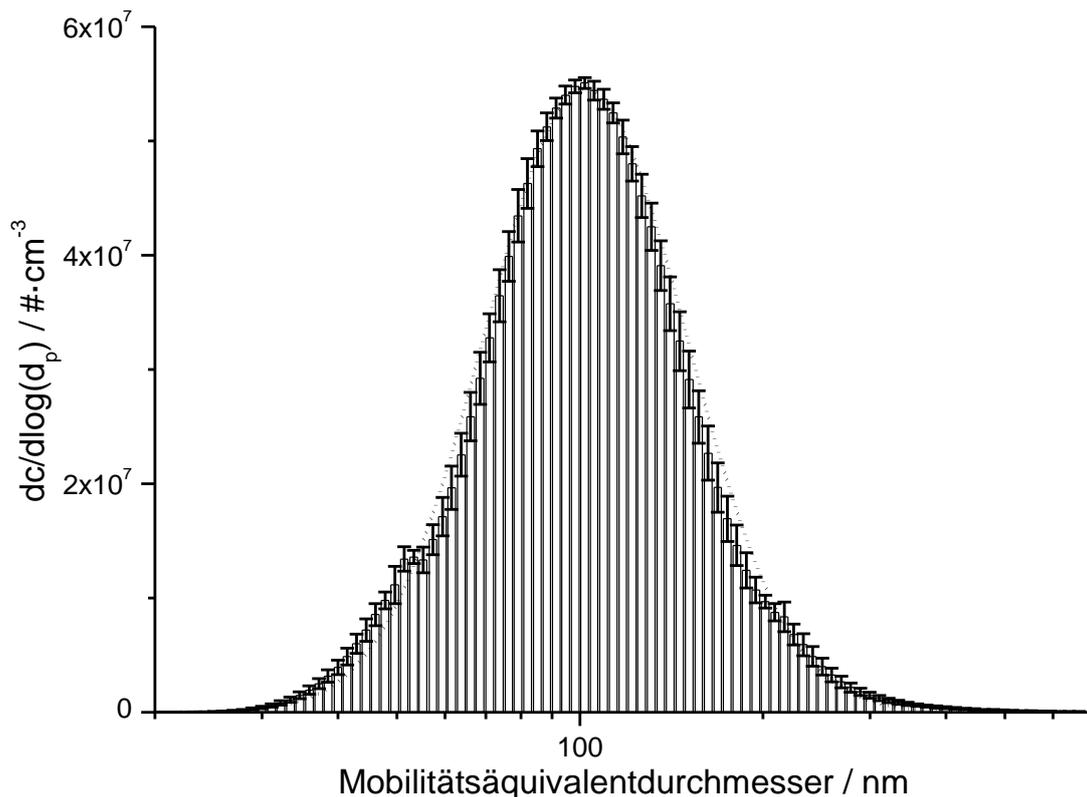


Abbildung 5.3: Exemplarische Partikelgrößenverteilung der Partikelagglomerate, gemessen hinter Kühler 2. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung zwischen 6 Messungen mit einer Verzögerung von je 30 Minuten

5.1 Manipulation der Partikelstruktur durch Agglomeration

Wie bereits erwähnt, sind die dispersen Eigenschaften von Nanopartikeln stark durch ihre Morphologie bedingt. Beispielsweise weisen kettenförmige Aggregate in magnetischen Flüssigkeiten besondere thermische und dynamische Eigenschaften auf. Die Möglichkeit, die Agglomeratmorphologie gezielt zu beeinflussen, bietet daher einen reizvollen Ansatzpunkt zur Manipulation der finalen Produkteigenschaften von Nanopartikeln. Schmid und Tigges [Tig24] präsentieren eine Idee zur Herstellung kettenförmiger Agglomeratstrukturen in der Gasphase als nachgeschalteten Prozessschritt. Sie basiert auf der unipolaren Aufladung zweier wenig

agglomerierten Aerosolströme mit entgegengesetzter Polarität und anschließender Vermischung. Durch die unterschiedlichen Polaritäten der Partikeln kommt es beim Zusammenführen aufgrund der Coulombkraft zu stärkerer, attraktiver Wechselwirkung. Treffen zwei Partikeln unterschiedlicher Ladung aufeinander, rekombinieren die Oberflächenladungen am Kontaktpunkt. Sind die Partikeln, die mehrere Elementarladungen tragen, ausreichend stark geladen, müssen die Ladungen auf der Oberfläche der Nanopartikeln zur Kontaktstelle wandern, um eine weitere gegenseitige Neutralisation zu ermöglichen. Solange dies nicht ausreichend schnell abläuft, wirkt das Agglomerat wie ein Dipol. Anschaulich kann gesagt werden, dass das eine Ende des Agglomerats weiterhin negativ und das andere positiv geladen ist. Da diese geladenen Enden wiederum als Wechselwirkungspartner für andere geladene Partikeln oder Agglomerate wirken, kommt es, sofern der Agglomerationsprozess schneller als der Rekombinationsprozess ist, zur Ausbildung einer kettenartigen Struktur. Es sei bemerkt, dass die Ladungszahl einer Partikel begrenzt ist und je nach gewünschter Kettenlänge ein mehrstufiger Ladungs- und Agglomerationsschritt realisiert werden muss. Besonders reizvoll an dem vorgeschlagenen Konzept ist, dass die Agglomeratbildung unabhängig vom Syntheseschritt ist und die Primärpartikelgröße somit während der Synthese frei gewählt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wird das vorgeschlagene Konzept untersucht, wobei das Hauptaugenmerk auf der Aufbringung der Ladung sowie dem Nachweis der gesteigerten Agglomerationsaffinität von geladenen Nanopartikeln in der Gasphase liegt. Dazu wird ein unipolarer Auflader entwickelt und konstruiert, welcher es vermag, die Partikeln ausreichend stark zu laden. Um den Ladungszustand der Partikeln zu charakterisieren, wird zudem ein sehr einfaches Faradaycup-Elektrometer realisiert, welches auch hohe Ladungszustände bei gleichzeitig hohen Partikelkonzentrationen sicher ausreichend genau detektieren kann. Sowohl der Auflader als auch die resultierenden experimentellen Ergebnisse werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Zur Untersuchung des Agglomerationsverhaltens in Abhängigkeit der absoluten Ladung der Partikeln bedarf es des Vorliegens zweier entgegengesetzt unipolar geladener Partikelspezies. Das im Heißwandreaktor synthetisierte Aerosol muss daher geteilt, die einzelnen Teilströme unipolar geladen und die geladenen Teilströme anschließend wieder zusammengeführt werden. Der in Abbildung 5.4 gezeigte Auflader teilt das einströmende Aerosol in zwei Fraktionen, erlaubt die unipolare Aufladung der beiden Teilströme mit unterschiedlicher Polarität und definierbarer Ladungsintensität und führt die geladenen Teilströme wieder zusammen.

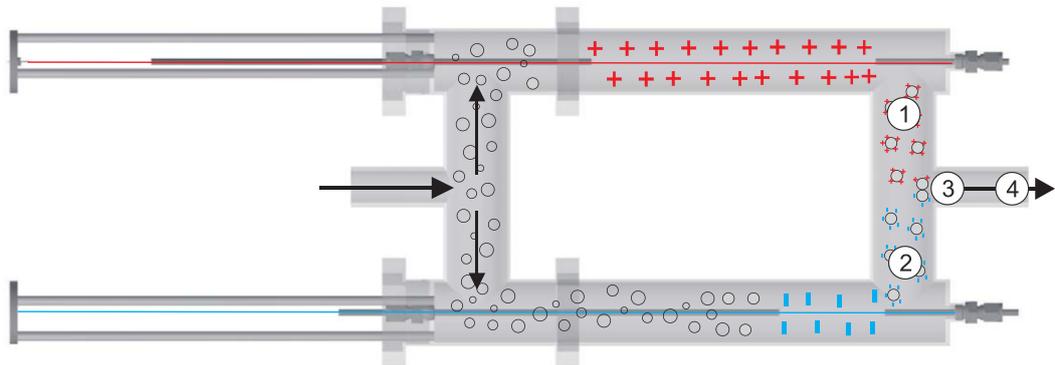


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des realisierten Aufladers

Die Erzeugung von unipolaren Ionen, welche die Partikeln über eine Stoßkinetik laden, wird im realisierten Auflader durch die Erzeugung einer Koronaentladung realisiert. Die Koronaentladung basiert auf der Erzeugung eines extrem hohen E-Feldes in einem nichtleitenden Medium. Das sehr hohe E-Feld entsteht in Folge des Anlegens einer sehr hohen Spannung an einen scharf gekrümmten Gegenstand in gewissem Abstand zu einer geerdeten Geometrie. In diesem Aufbau wird dazu ein koaxiales Setup aus einem dünnen, spannungsführenden Wolframdraht und einem geerdeten Edelstahlrohr gewählt. Durch das hohe elektrische Feld werden freie Elektronen in der Luft so stark beschleunigt, dass diese in unelastischen Stößen mit Atomkernen zusätzliche Elektronen aus deren Hülle lösen und sich somit weitere freie Elektronen sowie positiv geladene Ionen bilden. Diese Ladungsträger werden durch das elektrische Feld in gegensätzliche Richtungen beschleunigt. Es kommt dadurch zu einem Lawineneffekt und der Ausbildung einer aktiven Koronazone. Die für den Lawineneffekt verantwortlichen Ladungsträger sind immer die freigewordenen Elektronen, welche je nach Polarität des Spannungsleiters zum Zentrum des koaxialen Aufbaus beschleunigt oder von ihm weggetrieben werden. Liegt eine negative Spannung am Draht an, werden die Elektronen in Richtung des geerdeten Rohrs beschleunigt. Liegt eine positive Hochspannung an, so werden die Elektronen demnach zum Zentrum gezogen. Da die freien Elektronen nah am spannungsführenden Draht besonders hohe Beschleunigungen erfahren, entstehen insbesondere dort viele freien Elektronen. Anders als in der negativen Korona, weisen die freien Elektroden in der positiven Korona nur eine kurze Lebenszeit auf, da diese schnell zur Elektrode abgelenkt werden. Daraus folgt, dass der Koronaeffekt in negativen Koronas wesentlich stärker ausfällt als in positiven und somit in beiden Fällen unterschiedlich viele Ladungsträger zur Partikelladung zur Verfügung stehen. In einem gewissen Abstand zur zentralen Elektrode ist der Gradient des elektrischen Feldes zu klein, um die Elektronenlawine aufrecht zu erhalten. Es entstehen keine weiteren Ladungsträger. Auf dem Weg zur äußeren, geerdeten Elektrode kommt es zu Stößen zwischen Partikeln und Ladungsträger, wodurch diese sich auf der Partikeloberfläche abscheiden und es

zur Ladung der Partikeln kommt. Diese geladenen Partikeln bewegen sich fortan auch im elektrischen Feld, wobei diese Bewegung aufgrund des wesentlich kleineren Verhältnisses von Ladung zu Strömungswiderstand sehr viel langsamer verläuft. So gelingt es, einen Teil der Partikeln aus der Ladungszone auszuschleusen, bevor diese an den Elektroden abgeschieden werden. Als primäre Parameter, welche die Aufladung der Partikeln beeinflussen, sind die geometrischen Abmessungen, insbesondere der Drahtdurchmesser, die angelegte Spannung sowie die Verweilzeit der Partikeln in der Ladungszone zu nennen. Weitere Parameter wie die Gaszusammensetzung, deren Luftfeuchte und Temperatur haben einen untergeordneten Einfluss.

Für eine effektive Aufladung von Partikeln muss es insbesondere gelingen, eine hohe Ladungsträgerdichte zur Verfügung zu stellen, um so die Verweilzeit der Partikeln in der aktiven Zone möglichst kurz zu halten, um Partikelverluste zu minimieren. Wird ein gleichmäßiges Ladungsniveau von positiv und negativ geladenen Partikeln angestrebt, muss bei gleichen elektrischen Parametern die Verweilzeit in der aktiven Zone für die positive Ladung aufgrund der kleineren Ladungsträgerdichte länger gewählt werden. Im vorliegenden Aufbau wird dies durch eine variable Abschirmung der spannungsführenden Elektrode realisiert. So kann ein abschirmendes Glasrohr so über dem spannungsführenden Draht verschoben werden, dass sich nur in einem gewissen Bereich ein relevantes elektrisches Feld ausbildet. Die Abschirmung mittels Gasröhrchen wird ebenfalls dazu genutzt Spannungsüberschläge an den Punkten der Drahtdurchführung zu verhindern. Um die Drahtspannung aufrecht zu halten und ein Durchbiegen somit zu vermeiden, wird der Draht durch einen Federmechanismus außerhalb der eigentlichen Ladekammer auf Spannung gehalten. Eine ausführliche Untersuchung des Agglomerationsverhaltens von luftgetragenen TiO₂-Nanopartikeln in diesem Setup ist der studentischen Arbeit von Fabian Jäger [Jäg17] zu entnehmen. Ein Teil der hier gezeigten Ergebnisse, sind seiner Arbeit entnommen. Herr Jäger zeigt in seiner Arbeit, unter Anleitung des Autors dieser Dissertation, dass die Partikeln effektiv geladen werden können, die Partikelverluste jedoch hoch sind und ab der Koronaeinsetzspannung von etwa 3,7 kV nahezu linear mit der Spannung ansteigen (vgl. Abbildung 5.5). Es zeigt sich zudem, dass es auch schon vor dem Einsetzen einer Korona zu gesteigerten Verlusten kommt. Aufgrund des natürlichen, bipolaren Ladungszustandes der Partikeln werden diese mit steigender Feldstärke schneller abgeschieden, weshalb der Partikelverlust auch ohne zusätzliche Ladungsaufprägung merklich mit zunehmender Spannung steigt.

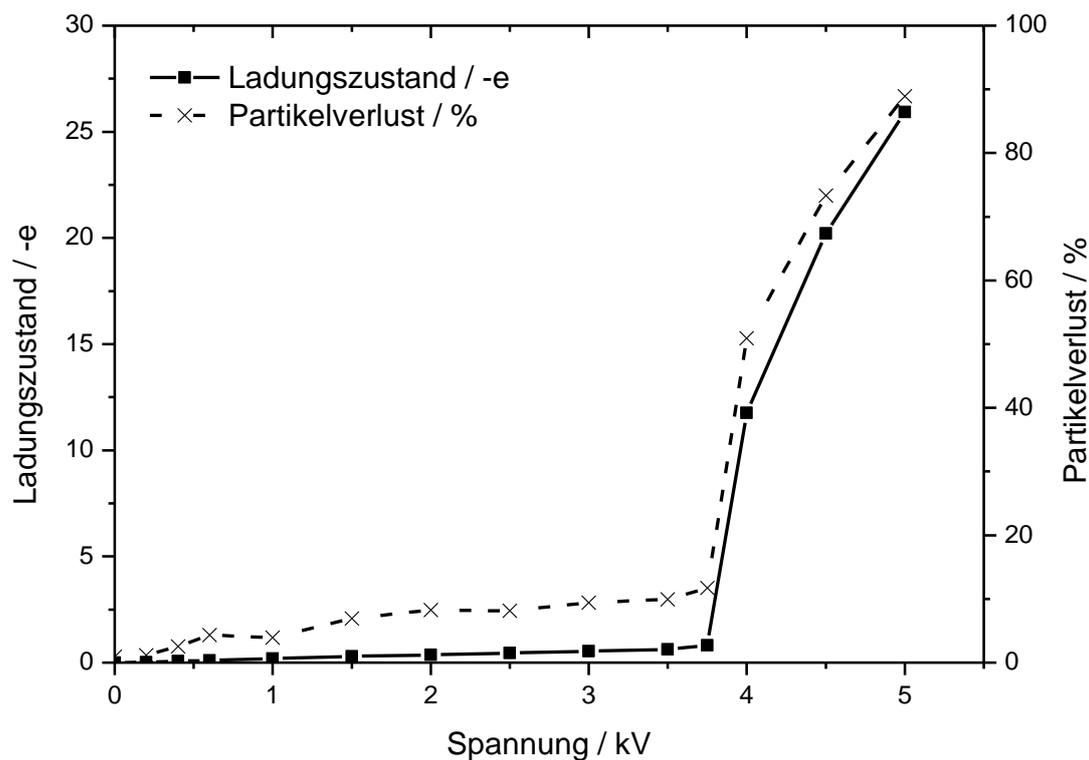


Abbildung 5.5: Veranschaulichung des Zusammenhanges zwischen Ladungszustand und Partikelverlust als Funktion der angelegten Spannung

Um einen hohen Ladungszustand bei deutlich kleineren Verlusten zu erreichen, müssen die Bereiche der Ionenerzeugung und der Partikelladung getrennt werden. Komplexere Konzepte dazu können der Literatur entnommen werden [Int09]. Nichtsdestotrotz eignet sich der vorliegende Aufbau, um eine Aussage zur gesteigerten Agglomerationsaffinität in Abhängigkeit des Ladungszustandes treffen zu können. Es zeigt sich, dass die Agglomerationskinetik durch den hier beschriebenen Prozess deutlich beeinflusst wird. Erwartungsgemäß resultiert das Laden der Partikeln in zusätzlichen attraktiven Wechselwirkungen, welche die Agglomerationswahrscheinlichkeit deutlich erhöhen. Es lässt sich zudem feststellen, dass die ladungsinduzierte Agglomeration ein sehr dynamischer Vorgang ist, da schon kurz hinter der Mischzone der beiden Teilaerosolströme keine weiteren Agglomerationsvorgänge in relevantem Maße zu beobachten sind.

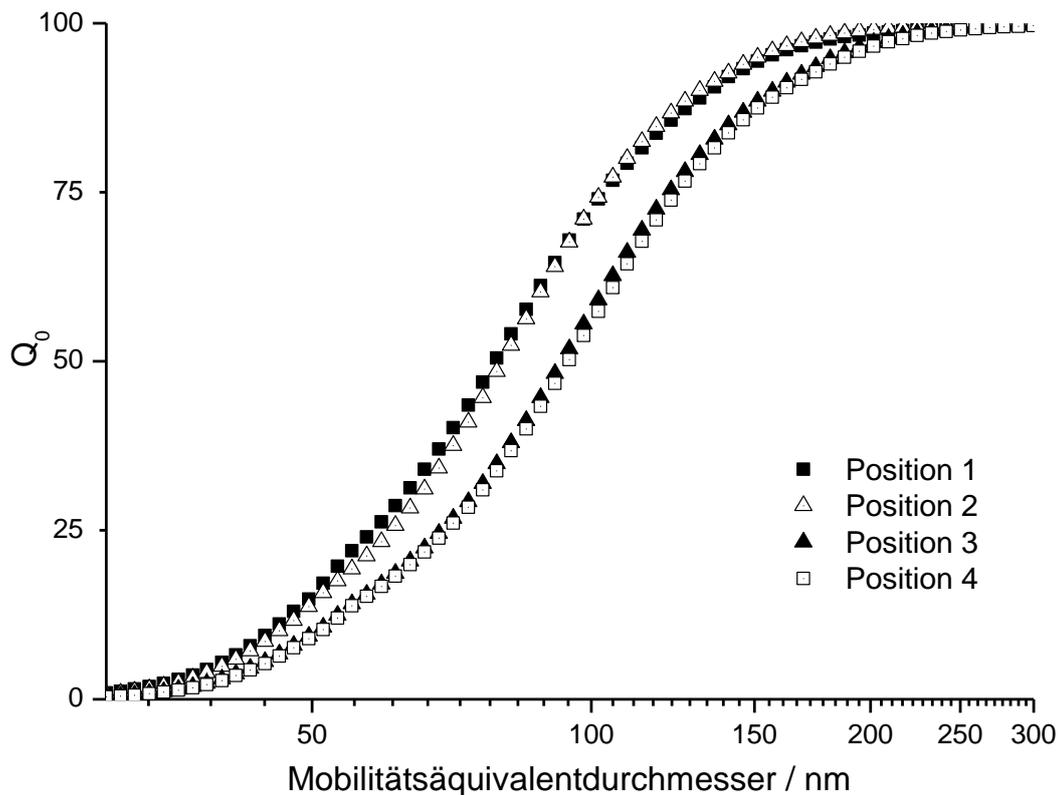


Abbildung 5.6: Anzahlsummenverteilung an unterschiedlichen Positionen innerhalb des Aufladers (vgl. Abbildung 5.4)

Die Mobilitätsdurchmesser der Partikeln steigen also deutlich. Aus Abbildung 5.6 ist jedoch nicht ersichtlich, welche Form die Agglomerate annehmen. Insbesondere wenn die Schritte Teilen, Laden und Zusammenführen mehrfach wiederholt werden, ist es zur Beurteilung der Partikeleigenschaften wichtig, Informationen zur Form des Agglomerates zu erhalten. Aufgrund der zu erwartenden Verluste während der Aufladung, ist dafür jedoch ein alternatives Aufladungskonzept erforderlich. REM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 5.7) zeigen, dass sich schon nach einmaligem Prozessschritt verschiedene Agglomeratstrukturen von kettenförmig bis kompakt ausbilden.

Wesentlicher Nachteil der Partikelanalyse mittels REM-Bildgebung ist, dass diese nur mit großem Aufwand zu einem statistisch belastbaren Ergebnis führt. Obwohl davon auszugehen ist, lässt sich keine definitive Aussage dazu treffen, ob die Partikeln in der Gasphase oder erst während der Abscheidung auf dem TEM-Grid agglomerieren. Ein weiterer Nachteil ist, dass die sequenzielle Probenahme mit nachgelagerter externer Auswertung enorm aufwendig ist und viel Zeit in Anspruch nimmt. Um ein direktes Feedback zur Agglomerationsdynamik in Abhängigkeit der genannten Stellgrößen zu erhalten, bedarf es eines Onlinemessverfahrens, welches neben der reinen Größenzunahme (z.B. Mobilitätsäquivalentdurchmesser) auch Informationen zu Formeigenschaften erlaubt.

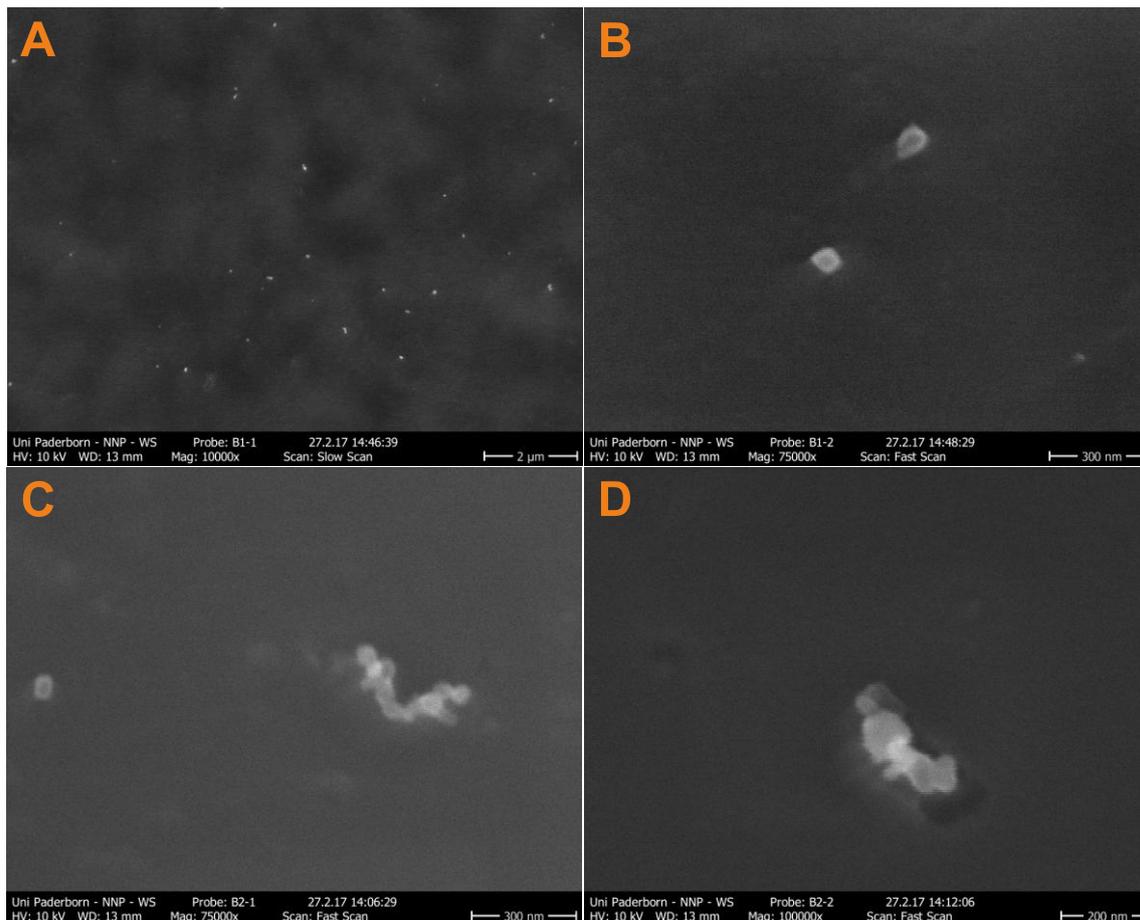


Abbildung 5.7: REM-Aufnahmen der resultierenden Partikelstrukturen

Gegenwärtig lassen sich solche Informationen nur durch eine komplexe und kostspielige Tandemanordnung zweier unterschiedlicher Messverfahren ableiten. Eine sehr häufig anzutreffende Anordnung bildet die Verwendung eines Mobilitätsklassierers in Kombination mit einem AAC oder einem CPMA. Da die beiden letztgenannten Geräte am Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik nicht zur Verfügung stehen, wird im Folgenden ein neuartiges Messprinzip vorgestellt, welches das Vermögen aufweist, eine 2D-Verteilung aus volumenäquivalentem und mobilitätsäquivalentem Durchmesser zu bestimmen. Durch ein solches Verfahren werden die Charakterisierungsmöglichkeiten wesentlich weiterentwickelt und der aktuelle Bedarf des Lehrstuhls für Partikeltechnik hinsichtlich Charakterisierungsmöglichkeiten von Aerosolen mit komplexer Form bedient.

6 Neuartige multidimensionale Aerosolmesstechnik

Wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt, können Aerosole mit komplexer Morphologie nicht ausreichend gut durch klassische 1D-Messverfahren charakterisiert werden. Tandemverfahren ermöglichen zwar die multidimensionale Charakterisierung, sind aber komplex, aufwendig und sehr teuer. Aus diesem Grund besteht ein wesentlicher Teil dieser Arbeit in der Konzeption und Entwicklung eines neuartigen Messprinzips, welches die Möglichkeit bietet, komplexe Aerosole mit nur einem Gerät multidimensional zu charakterisieren. Um sich von Tandemverfahren abzuheben und somit die Charakterisierungsmöglichkeiten von Aerosolen wesentlich zu verbessern, wird darauf geachtet, dass das Messprinzip wesentlich kompakter und günstiger ist und direkt Informationen über die 2D-Partikeleigenschaftsverteilung aus aerodynamischem und Mobilitätswindmesser liefert. Der angestrebte Partikelgrößenbereich liegt dabei für beide Äquivalentgrößen zwischen 50 nm - 1 μm . Die Möglichkeit in einem kompakten Gerät eine vollständige 2D-Verteilung bezüglich aerodynamischem und Partikelmobilitätswindmesser zu bestimmen, birgt ein hohes Potential für die Nanoaerosolcharakterisierung. Durch das in dieser Arbeit präsentierte Verfahren kann zudem ein wesentlicher Beitrag zum tieferen Verständnis zum Zusammenhang zwischen dispersen Partikeleigenschaften geleistet werden. Es ist zu erwarten, dass z.B. Informationen über die Form der Partikeln oder die Partikeldichte zugänglich gemacht werden können. Durch die Entwicklung von neuartigen Inversionsroutinen für das konzipierte Messprinzip werden die gegenwärtig genutzten Rückrechenroutinen für DMA + APM / CPMA-Tandemkombinationen um eine weitere Option erweitert.

Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren beruht auf der Trennung von gasgetragenen Nanopartikeln bei gleichzeitiger Einwirkung von elektrischer Feld- und Zentrifugalkraft. Es werden zwei Ansätze zu diesem Verfahren untersucht, welche sich primär dadurch unterscheiden, wie die jeweiligen Kräfte zueinander wirken. Beide Verfahren beruhen auf der Weiterentwicklung von etablierten Verfahren und werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert.

6.1 Das Konzept des Centrifugal DMA (CDMA)

Das entwickelte Messprinzip des Centrifugal DMA (CDMA) beruht auf einer Erweiterung des AAC (vgl. Abschnitt 2.3.1). Ein AAC besteht aus zwei koaxial angeordneten, gleichmäßig rotierenden Zylindern. Im Spalt zwischen beiden Zylindern wird ein gefilterter, partikelfreier Hüllluftstrom im Kreis geführt. Wird am inneren Zylinder ein Aerosolprobenvolumenstrom aufgegeben, so werden die Partikeln aufgrund der Rotationsbewegung durch eine Zentrifugalkraftkomponente im Spalt nach außen abgelenkt. Dabei ist die Driftgeschwindigkeit relativ zum

Fluid proportional zum Verhältnis von Masse zum hydrodynamischen Durchmesser, und damit abhängig vom aerodynamischen Durchmesser. Für komplexe, nicht sphärische Teilchen ist der aerodynamische Durchmesser allein jedoch nicht geeignet, um Informationen über Masse und Form abzuleiten. Die Erweiterung des Messprinzips beruht auf dem Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen den beiden rotierenden Zylindern. Dadurch wirkt auf geladene Teilchen zusätzlich zur Zentrifugalkraft eine elektrische Kraft (vgl. Abbildung 6.1), die je nach Polarität der Ladung parallel bzw. antiparallel zur Zentrifugalkraft wirkt und somit ein in Abhängigkeit der angelegten Spannung verändertes Klassiersignal, d. h. eine geänderte Partikelanzahlkonzentration im Probenvolumenstrom am Auslass, resultiert. Für die Bestimmung der 2D-Verteilung von Masse und Mobilität wird das Aerosol vor der Klassierung wie beim SMPS-System in den Zustand der Gleichgewichtsladung versetzt.

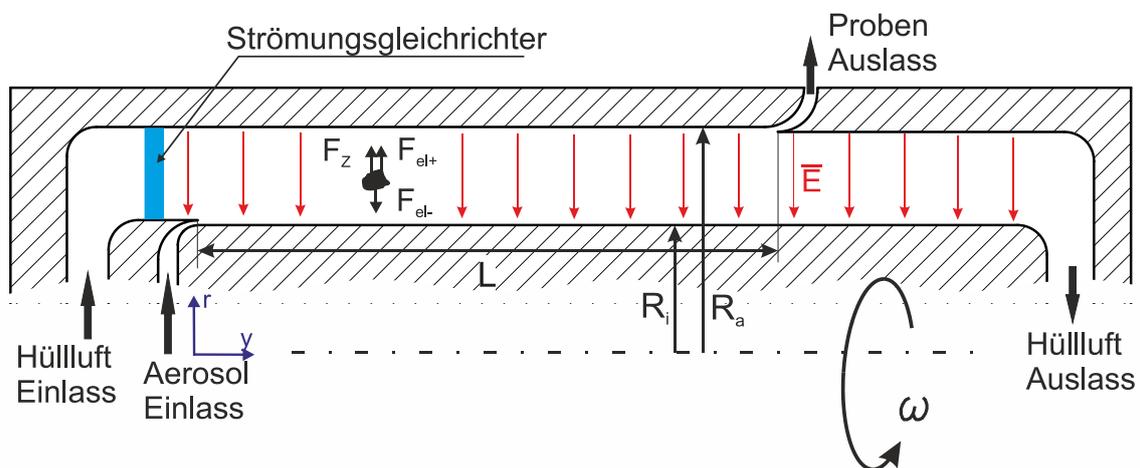


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Klassierprinzips des CDMA

Dabei besitzt das Gerät die herausragende Eigenschaft, dass es die beiden Randverteilungen der 2D-Verteilung direkt bestimmen kann. Ohne ein angelegtes Zentrifugalfeld verhält sich das Messgerät wie ein klassischer DMA, wobei hier der Aerosoleinlass am inneren Zylinder erfolgt, und es wird durch Abscannen der Spannung nach der klassischen DMA-Theorie eine Verteilung des Mobilitätsäquivalentdurchmessers ermittelt. In Abwesenheit eines elektrischen Feldes werden die Partikeln nach der klassischen AAC-Theorie hinsichtlich des aerodynamischen Durchmessers klassiert. Rotiert die Messzelle bei angelegtem E-Feld, so überlagern sich Zentrifugalkraft und Feldkraft. Die Partikeln werden je nach Ladungszustand in radialer Richtung beschleunigt, abgebremst oder im Falle von ungeladenen Partikeln nicht beeinflusst.

6.1.1 Mathematische Beschreibung des Klassierprinzips

Zur mathematischen Beschreibung des Klassierprinzips müssen die auf die Partikeln wirkenden Kräfte näher betrachtet werden. In axialer Richtung werden

die Partikeln von der Strömung mitgenommen. Dabei nehmen sie die Geschwindigkeit des jeweiligen Fluidelements an. Für eine erste Abschätzung soll hier von einer laminaren Schichtenströmung (axiale Geschwindigkeitskomponente konstant und unabhängig vom Radius r) ausgegangen werden. Knutson und Whitby [Knu75] zeigen für den DMA und Tavakoli und Olfert [Tav13] für den AAC, dass diese Annahme keinen Einfluss auf die Transferfunktion der jeweiligen Geräte hat. Da das hier vorgestellte Verfahren eine Kombination beider Geräte darstellt, wird auch hier davon ausgegangen. Daraus folgt, dass sich die Partikeln in axialer Richtung mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegen. Es mit dem Volumenstrom q_{ges} , bzw. dem Hüllluftvolumenstrom q_{sh} , dem Probenvolumenstrom q_a sowie den beiden Radien R gilt:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{q_{ges}}{\pi(R_a^2 - R_i^2)} = \frac{q_{sh} + q_a}{\pi(R_a^2 - R_i^2)} \quad (6.1)$$

In radialer Richtung überlagern sich Zentrifugal- und E-Feld, sofern die Messzelle bei angelegtem elektrischem Potential rotiert. Aus der Zentrifugalkraft F_Z resultiert eine Geschwindigkeitskomponente, welche für alle Partikeln von innen nach außen gerichtet ist. Die elektrische Feldkraft F_{el} wirkt je nach Ladungszustand unterschiedlich auf die Partikeln. Ungeladene Partikeln werden nicht vom E-Feld beeinflusst, während die geladenen Partikeln je nach Polarität zur äußeren oder inneren Elektrode abgelenkt werden. Da sich die Partikeln relativ zum Fluidelement bewegen, wirkt zudem eine Widerstandskraft F_W auf sie. Mathematisch lässt sich dieser Zusammenhang wie folgt ausdrücken, wobei die elektrische Kraft auch ein negatives Vorzeichen annehmen kann:

$$|F_Z + F_{el}| = |F_W| \quad (6.2)$$

Mit der Annahme der Gültigkeit von Stokes, d.h. die innere Reibung des Mediums dominiert, lässt sich mit der dynamischen Viskosität η , der radialen Partikelgeschwindigkeit w_r , dem hydrodynamischen Durchmesser d_h und dem Cunningham Korrekturfaktor $Cu(\lambda/d_h)$ für die Widerstandskraft schreiben:

$$F_W = 3 \pi \cdot \eta \cdot w_r \cdot d_h \cdot \frac{1}{Cu(\lambda/d_h)} \quad (6.3)$$

Für die elektrische Kraft F_{el} gilt, wobei das Produkt aus Anzahl der Elementarladungen n und der Elementarladung e positive oder negative Werte annehmen und für ungeladene Partikeln auch null sein kann, mit dem elektrischen Feld $E(r)$:

$$F_{el} = q_{el} \cdot \vec{E}(r) = n \cdot e \cdot \vec{E}(r) \quad (6.4)$$

Für die Zentrifugalkraft gilt:

$$F_Z = m \cdot \omega^2 \cdot r = \frac{1}{6} \rho_p \cdot d_v^3 \cdot \pi \cdot \omega^2 \cdot r \quad (6.5)$$

Dabei entspricht m der Masse der Partikel, ω der Winkelgeschwindigkeit, r dem jeweiligen Radius, ρ_P der Partikeldichte und d_v dem volumenäquivalenten Durchmesser. Aus dem Einsetzen der einzelnen Kräfte in Gleichung (6.2) folgt:

$$\frac{1}{6} \rho_P \cdot d_v^3 \cdot \pi \cdot \omega^2 \cdot r + n \cdot e \cdot \vec{E}(r) = 3 \pi \cdot \eta \cdot w_r(r) \cdot d_h \cdot \frac{1}{Cu(\lambda/d_h)} \quad (6.6)$$

Für die Partikelgeschwindigkeit in radialer Richtung folgt somit:

$$w_r(r) = \frac{dr}{dt} = \frac{\frac{1}{6} \rho_P \cdot d_v^3 \cdot \pi \cdot \omega^2 \cdot r + n \cdot e \cdot \vec{E}(r)}{3 \pi \cdot \eta \cdot d_h \cdot \frac{1}{Cu(\lambda/d_h)}} \quad (6.7)$$

Der Annahme folgend, dass sich das elektrische Feld zwischen zwei unendlichen langen coaxialen Elektroden aufbaut, Partikelraumladungseffekte zu vernachlässigen sind und es zu keiner Feldstörung kommt, kann das elektrische Feld in Abhängigkeit des Radius r sowie der angelegten Spannung U wie folgt mathematisch beschrieben werden:

$$\vec{E}(r) = \frac{U}{r \cdot \ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \quad (6.8)$$

Aus den Gleichungen (6.1) und (6.7) lässt sich ein Zusammenhang ableiten, der die Bewegung der Partikeln beschreibt. Es gilt:

$$\frac{dr}{dt} \Big/ \frac{dy}{dt} = \frac{dr}{dy} = \frac{\left(\frac{1}{6} \rho_P \cdot d_v^3 \cdot \pi \cdot \omega^2 \cdot r + n \cdot e \cdot \frac{U}{r \cdot \ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right) \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{3 \eta \cdot d_h \cdot \frac{1}{Cu(\lambda/d_h)} \cdot (q_{sh} + q_a)} \quad (6.9)$$

Umformen ergibt:

$$\frac{dr}{dy} = \left(\frac{\rho_P \cdot d_v^3 \cdot Cu(\lambda/d_h) \cdot \omega^2 \cdot r}{18 \cdot \eta \cdot d_h} + \frac{n \cdot e \cdot Cu(\lambda/d_h) \cdot U}{3 \pi \cdot \eta \cdot d_h \cdot r \cdot \ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right) \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)} \quad (6.10)$$

Ein Vergleich mit den Gleichungen für die Partikelrelaxationszeit τ_P (vgl. Gleichung (2.23)) und die Mobilität Z_P (vgl. Gleichung (2.9)) zeigt:

$$\frac{dr}{dy} = \left(\tau_P \cdot \omega^2 \cdot r + \frac{Z_P \cdot U}{r \cdot \ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right) \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)} \quad (6.11)$$

Nach partieller Integration und Umstellen folgt (Herleitung siehe Anhang A1) mit dem Einlassradius R_{ein} :

$$r(y) = \sqrt{\frac{\left(\tau_P \cdot \omega^2 \cdot R_{ein}^2 + \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right) e^{y \cdot 2 \cdot \tau_P \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)}} - \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)}}{\tau_P \cdot \omega^2}} \quad (6.12)$$

Der Einlassradius R_{ein} einer Partikel kann dabei dem Innenradius R_i gleichen, oder, aufgrund der endlichen Breite der Einlaufgeometrie, auch etwas davon entfernt liegen. Gleichung (6.12) beschreibt somit die radiale Position der Partikel in Abhängigkeit ihrer axialen Position. Da diese Gleichung auch für die beiden Grenzfälle ($U = 0$; $\omega = 0$) Gültigkeit besitzen muss, soll im Folgenden eine Grenzwertbetrachtung durchgeführt werden.

Wird der Grenzfall „kein E-Feld“ betrachtet, ergibt sich mit $U = 0$ in trivialer Weise:

$$r(y) = R_{ein} e^{y \cdot \tau_P \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)}} \quad (6.13)$$

Ein Vergleich mit Gleichung (2.25) zeigt, dass erwartungsgemäß das Betriebsverhalten vom AAC widerspiegelt wird und die Gleichung somit geeignet ist, um den Grenzfall zu beschreiben. Der Grenzfall „keine Rotation“ lässt sich für $\omega = 0$ aufgrund des resultierenden Grenzwertproblems (0/0) nicht direkt lösen. Es muss daher eine Grenzwertbetrachtung nach de L'Hospital gemacht werden. Es gilt:

$$r^2(\omega) = \frac{(a \cdot \omega^2 + b) e^{c \cdot \omega^2} - b}{f \cdot \omega^2} = \left(\frac{a \cdot \omega^2}{f \cdot \omega^2} + \frac{b}{f \cdot \omega^2} \right) e^{c \cdot \omega^2} - \frac{b}{f \cdot \omega^2} \quad (6.14)$$

Mit:

$$a = \tau_P \cdot R_i^2 \quad (6.15)$$

$$b = \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \quad (6.16)$$

$$c = y \cdot 2 \cdot \tau_P \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)} \quad (6.17)$$

$$f = \tau_P \quad (6.18)$$

Umformen ergibt:

$$r^2(\omega) = \frac{a}{f} e^{c \cdot \omega^2} + \frac{b \cdot e^{c \cdot \omega^2}}{f \cdot \omega^2} - \frac{b}{f \cdot \omega^2} \quad (6.19)$$

$$r^2(\omega) = \frac{a}{f} e^{c \cdot \omega^2} + \frac{b \cdot (-1 + e^{c \cdot \omega^2})}{f \cdot \omega^2} \quad (6.20)$$

Der erste Term ist für $\omega = 0$ definiert. Für die hinteren Terme gilt dies nicht. Da das zu minimierende Argument (ω) dort im Nenner steht, und auch der Zähler zu 0 konvergiert, muss die Ableitungen des Terms gebildet werden.

Mit:

$$g = b \cdot (1 - e^{c \cdot \omega^2}) \quad (6.21)$$

Und:

$$h = f \cdot \omega^2 \quad (6.22)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} r^2(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{a}{f} e^{c \cdot \omega^2} + \frac{g'}{h'} \right) \quad (6.23)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} r^2(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{a}{f} e^{c \cdot \omega^2} + \frac{2 \cdot b \cdot c \cdot \omega \cdot e^{c \cdot \omega^2}}{2 \omega f} \right) \quad (6.24)$$

Es ergibt sich:

$$r = \frac{a}{f} e^{c \cdot 0^2} + \frac{b \cdot c \cdot e^{c \cdot 0^2}}{f} \quad (6.25)$$

Auflösen und Einsetzen führt zu:

$$r^2 = R_{ein}^2 + \frac{y \cdot 2\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2) \cdot Z_P \cdot U}{q_{ges} \cdot \ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \quad (6.26)$$

Mit $r = R_a$, $R_{ein} = R_i$ und $y = L$ folgt für die Mobilität:

$$Z_{P,max} = \frac{q_{ges} \cdot \ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)}{2\pi \cdot L \cdot U} \quad (6.27)$$

Hier zeigt ein Vergleich mit Gleichung (2.10), dass die gefundene Gleichung auch den Grenzfall „ohne Rotation“ und somit das Verhalten eines DMA korrekt beschreibt.

6.1.2 Herleitung der Transferfunktion des CDMA

Die Transferfunktion ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass eine Partikel mit bestimmten Eigenschaften (Relaxationszeit τ und Mobilität Z) für gegebene Betriebsbedingungen (Spannung U und Winkelgeschwindigkeit ω) erfolgreich klassiert wird. Im Folgenden sollen Grenzfälle der Klassierung betrachtet werden und ein mathematischer Zusammenhang für die Transferfunktion in Anlehnung an [Tav14a; Sto88; Knu75] gefunden werden. Aufgrund der endlichen Breiten der Aerosolzuführung und der Probenentnahmeöffnung kommt es auch beim hier konzipierten Messprinzip, analog zum DMA und AAC, zur Ausbildung von Schichtströmungen. Ob eine Partikel im Messgerät klassiert wird, hängt daher nicht nur von den angelegten Feldern, Stoffeigenschaften und Geräteparametern ab, sondern auch nicht zuletzt davon, wo die Partikel aufgegeben wird. Abbildung 6.2 zeigt einen Querschnitt der Messzelle mit den angedeuteten Grenzschichtströmungen. So wird eine Partikel klassiert, wenn sie die Probenabzugsgrenzschicht (grün hinterlegt) erreicht hat, jedoch nicht am Rand abgeschieden wird. Für den Radius auf dem sich die Partikel nach der axialen Lauflänge L befinden muss, um erfolgreich klassiert zu werden, bedeutet dies:

$$R_a > r(L) > R_{aa}. \quad (6.28)$$

Welche Strecke die Partikel in radialer Richtung zurücklegen muss, hängt jedoch auch davon ab, auf welchem Radius die Partikel der Messzelle zugeführt wird.

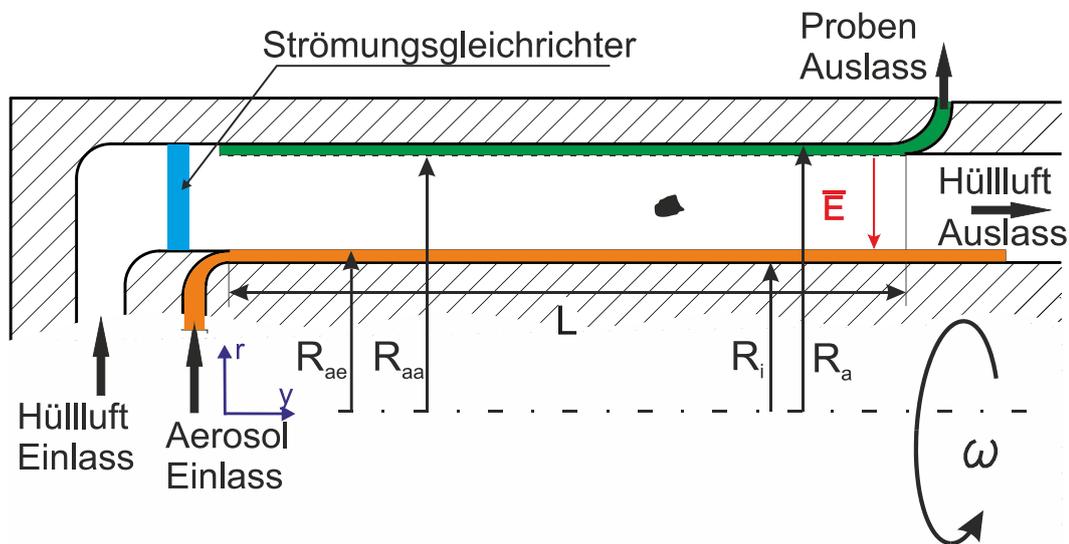


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Grenzströmungen in der Messzelle

Unter der Annahme, dass die Partikel gleichmäßig über den Querschnitt der Aerosoleinlaufströmung verteilt sind, gilt:

$$R_i \leq r(L = 0) \leq R_{ae}. \quad (6.29)$$

Für gegebene Betriebsbedingungen (U, ω) weisen Partikeln, die am innersten Radius R_i aufgegeben werden und bei $y = L$ gerade den äußeren Radius R_a erreichen, die höchste kombinierte Beweglichkeit für eine erfolgreiche Klassierung auf, wobei der Ladungszustand der Partikeln zu unterscheiden ist. Wirken die beiden Feldkräfte in die gleiche Richtung, werden alle Partikeln, die aufgrund ihrer höheren Masse oder aufgrund einer höheren elektrischen Mobilität mobiler sind, an der äußeren Wand abgeschieden. Wirkt die elektrische Kraft der Zentrifugalkraft entgegen, können Partikeln auch eine höhere Beweglichkeit aufgrund der Zentrifugalkraftkomponente aufweisen, solange sie ausreichend durch das elektrische Feld gebremst werden. Partikeln, die sich bereits am Eingang auf dem Radius R_{ae} befinden und bei $y = L$ gerade die abgesaugte Schicht erreichen, weisen die kleinste kombinierte Beweglichkeit für eine Klassierung auf. Alle Partikeln, die die Grenzschicht nicht erreichen, werden mit der Hüllluft ausgetragen und somit nicht klassiert. Mit welcher Wahrscheinlichkeit eine Partikel klassiert wird, deren kombinierte Beweglichkeit zwischen diesen beiden Grenzfällen liegt, hängt davon ab, auf welchem Radius diese Partikel aufgegeben wird und wird durch die Transferfunktion des Gerätes beschrieben. Die Transferfunktion kann in zwei Teilen, $f_{1,c}$ & $f_{2,c}$ anschaulich hergeleitet und berechnet werden. Die erste Hälfte der Transferfunktion $f_{1,c}$ lässt sich ausgehend vom Grenzfall der minimalen Beweglichkeit einer Partikel verdeutlichen, während der zweite Teil der Transferfunktion $f_{2,c}$ sich vom Grenzfall der maximalen Beweglichkeit einer Partikel nähert.

Partikeln, deren kombinierte Beweglichkeit größer als die minimale Beweglichkeit ist, erreichen die Probenahmestromung auch dann noch, wenn sie weiter außen ($R_c < R_{ae}$) aufgegeben werden. Dabei gibt R_c den Radius an, ab welchem die Partikeln bei einer gegebenen kombinierten Beweglichkeit bei $r(L) = R_{aa}$ gerade klassiert werden. Wird eine Partikel zwischen dem Radius R_{ae} und R_c aufgegeben, so wird sie klassiert, da für diese Partikel dann gilt, dass $r(L) > R_{aa}$. Unter der Annahme, dass die Partikeln gleichmäßig über den Einlaufquerschnitt verteilt sind, ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für eine erfolgreiche Klassierung der aufgegebenen Partikeln dieser einen gegebenen Beweglichkeit direkt aus dem Verhältnis der beiden Aufgabequerschnitte. Es gilt:

$$f_{1,c} = \frac{\pi(R_{ae}^2 - R_c^2)}{\pi(R_{ae}^2 - R_i^2)} = \frac{R_{ae}^2 - R_c^2}{R_{ae}^2 - R_i^2} \quad (6.30)$$

Da die Annahme einer laminaren Schichtenströmung die Eigenschaft mit sich bringt, dass die axiale Geschwindigkeit u überall konstant ist, kann der Radius R_{aa} mit den Radien R_a und R_i verknüpft werden. Es gilt:

$$u = \frac{q_{sh} + q_a}{\pi(R_a^2 - R_i^2)} = \frac{q_a}{\pi(R_{ae}^2 - R_i^2)} = \frac{q_s}{\pi(R_a^2 - R_{aa}^2)} \quad (6.31)$$

Es folgt

$$R_{ae}^2 = \frac{q_a(R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)} + R_i^2 \quad (6.32)$$

Und:

$$R_{aa}^2 = R_a^2 - \frac{q_s(R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)} \quad (6.33)$$

Und somit:

$$f_{1,C} = \frac{R_{ae}^2 - R_c^2}{R_{ae}^2 - R_i^2} = \frac{(R_{ae}^2 - R_c^2)(q_{sh} + q_a)}{(R_a^2 - R_i^2)q_a} \quad (6.34)$$

Der Radius R_c , auf welchem Partikeln einer bestimmten kombinierten Beweglichkeit gerade noch klassiert werden, folgt aus Gleichung (6.12) mit $R_{ein} = R_c$ und $r(y) = R_{aa}$:

$$R_c^2 = \frac{\left(R_{aa}^2 \cdot \tau_p \cdot \omega^2 + \frac{Z_p \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right) e^{-L \cdot 2 \cdot \tau_p \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)}} - \frac{Z_p \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)}}{\tau_p \cdot \omega^2} \quad (6.35)$$

Für den Anteil an klassierten Partikeln mit einer Beweglichkeit größer als die minimale Beweglichkeit ergibt sich somit:

$$f_{1,C} = \left(\frac{q_a(R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)} + R_i^2 - \frac{\left(\left(R_a^2 - \frac{q_s(R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)} \right) \cdot \tau_p \cdot \omega^2 + \frac{Z_p \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right) e^{-L \cdot 2 \cdot \tau_p \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)}} - \frac{Z_p \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)}}{\tau_p \cdot \omega^2} \right) \frac{(q_{sh} + q_a)}{(R_a^2 - R_i^2)q_a} \quad (6.36)$$

Der zweite Teil der Transferfunktion $f_{2,C}$ nähert sich vom Grenzfall der maximalen Beweglichkeit einer Partikel an. Partikeln, deren kombinierte Beweglichkeit kleiner als die maximal mögliche Beweglichkeit ist, können weiter innen ($R_c > R_i$) aufgegeben werden. Für sie ergibt sich der Aufgaberadius R_c so, dass sie für eine gegebene kombinierte Beweglichkeit bei $r(L) = R_a$ gerade noch erfolgreich klassiert und nicht am äußeren Zylinder abgeschieden werden. Auch für

sie lässt sich analog zu den vorhergegangenen Betrachtungen eine Wahrscheinlichkeit für eine erfolgreiche Klassierung als Funktion der Querschnitte aufstellen. Es gilt:

$$f_{2,C} = \frac{R_c^2 - R_i^2}{R_{ae}^2 - R_i^2} = \frac{(R_c^2 - R_i^2)(q_{sh} + q_a)}{(R_a^2 - R_i^2)q_a} \quad (6.37)$$

In diesem Fall gilt für $r(y) = R_a$ und $R_{ein} = R_c$. Es folgt:

$$R_c^2 = \frac{\left(R_a^2 \cdot \tau_P \cdot \omega^2 + \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right) e^{-L \cdot 2 \cdot \tau_P \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)}} - \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)}}{\tau_P \cdot \omega^2} \quad (6.38)$$

Und somit für den Anteil der klassierten Partikeln $f_{2,C}$:

$$f_{2,C} = \frac{R_c^2 - R_i^2}{R_{ae}^2 - R_i^2} = \left(\frac{\left(R_a^2 \cdot \tau_P \cdot \omega^2 + \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right) e^{-L \cdot 2 \cdot \tau_P \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)}} - \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)}}{\tau_P \cdot \omega^2} - R_i^2 \right) \frac{(q_{sh} + q_a)}{(R_a^2 - R_i^2)q_a} \quad (6.39)$$

Da der Anteil an klassierten Partikeln nie größer sein kann als das Verhältnis von zugeführtem zu abgezogenem Volumenstrom, muss auch dieses Verhältnis berücksichtigt werden.

$$f_{3,C} = \frac{q_s}{q_a} \quad (6.40)$$

Aufgrund der Tatsache, dass sich diese Klassierwahrscheinlichkeiten überlagern und ggf. aufheben, müssen sie alle in der mathematischen Beschreibung einer Transferfunktion berücksichtigt werden. Dabei spiegelt das jeweils kleinste der resultierenden Verhältnisse die Wahrscheinlichkeit der Klassierung wider, wobei beachtet werden muss, dass Werte höher eins prinzipbedingt auszuschließen sind.

Für die Transferfunktion Ω_{CDMA} ergibt sich daher folgender mathematischer Ausdruck:

$$\Omega_{CDMA} = \max[0, \min(f_{1,C}, f_{2,C}, f_{3,C}, 1)] \quad (6.41)$$

Im Folgenden wird das Transferverhalten für die in Tabelle 6.1 gezeigten Betriebsbedingungen exemplarisch diskutiert.

Tabelle 6.1: Auflistung exemplarischer Betriebsparameter des CDMA

Bezeichnung	Formelzeichen	Wert	Einheit
Hüllluftvolumenstrom	q_{sh}	3	l/min
Zugeführter Aerosolstrom	q_a	0,3	l/min
Klassierter Aerosolstrom:	q_s	0,3	l/min
Außenradius	R_a	50	mm
Innenradius	R_i	45	mm
Länge der Klassierzone	L	200	mm
Partikeldichte	ρ	1000	kg/m^3
Luftviskosität	η	18,077	μPas
Mittlere freie Weglänge	λ	66,5	nm

Abbildung 6.3 zeigt das Transferverhalten eines CDMA im Grenzfall ohne angelegtes Zentrifugalfeld. Da die Partikeln in diesem Betriebszustand analog zur DMA-Theorie klassiert werden, zeigt sich erwartungsgemäß, unter Vernachlässigung von Diffusionseffekten, eine dreieckige Transferfunktion. Mit steigender angelegter Spannung werden Partikeln kleinerer Mobilität und somit größeren Durchmessers klassiert. Die Transferfunktion verschiebt sich folglich und wird in der Partikelgrößendomäne breiter. In der Mobilitätsdomäne folgt, wie laut DMA-Theorie erwartet, eine schmalere Transferbreite. Die Normierung auf einen der Modalwerte zeigt, dass sich die Halbwertsbreite der Transferfunktion aus dem Verhältnis der Volumenströme ergibt (vgl. Gleichung (2.12)). Der Theorie entsprechend, sinkt die Ablenkungsgeschwindigkeit der Teilchen linear mit der Abnahme der angelegten Spannung. Ist die Spannung vierfach kleiner, befindet sich die maximale Transferwahrscheinlichkeit beim Vierfachen der normierten Mobilität. Es sei erwähnt, dass die Ladungsverteilung der Partikeln in dieser Darstellung keine Beachtung findet, jedoch berücksichtigt werden muss, sobald der Anteil an klassierten Partikeln ermittelt werden soll. So werden im Grenzfall ohne Rotation immer nur geladene Partikeln einer Ladungspolarität klassiert. Zudem kommt es aufgrund der Mehrfachladungswahrscheinlichkeit zur überlagerten Klassierung unterschiedlicher Partikeln bei einer definierten Spannung. Analog zeigt Abbildung 6.4 die Transferwahrscheinlichkeit für den Grenzfall reiner Rotation, d.h. ohne angelegtes elektrisches Feld.

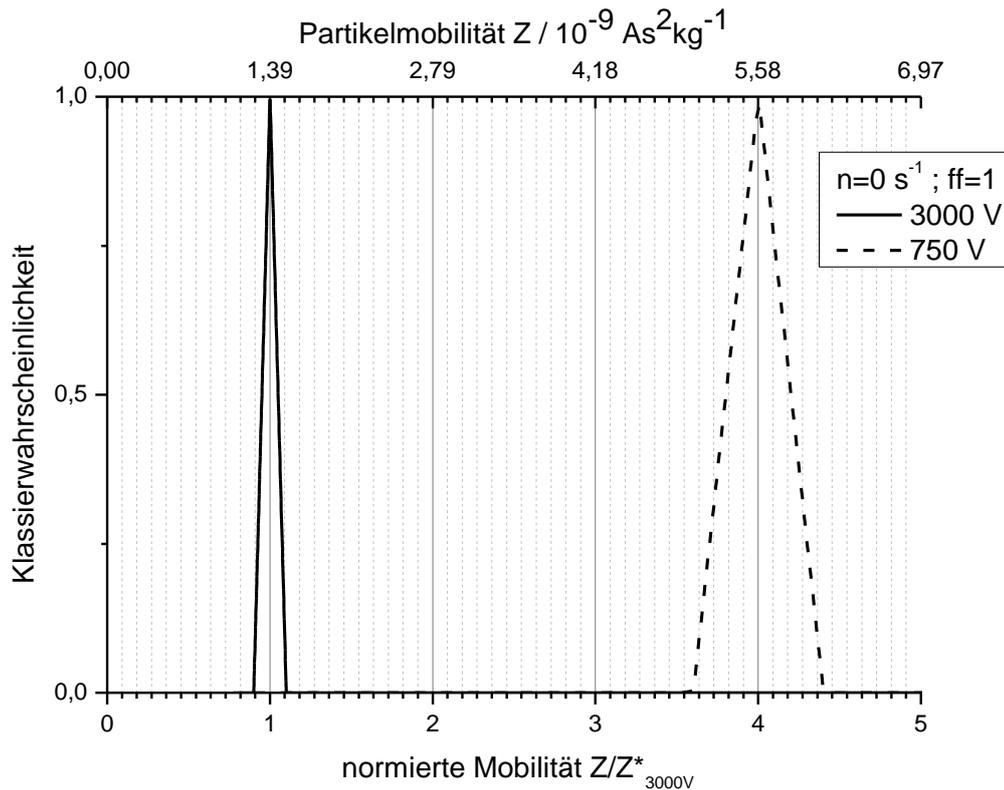


Abbildung 6.3: Darstellung des Transferverhaltens des CDMA ohne Rotation unter Vernachlässigung von Diffusionseffekten

Es wird analog zur Theorie des AAC eine dreieckige Transferfunktion gefunden, wobei die Halbwertsbreite wiederum durch das Verhältnis der Volumenströme beschrieben wird. Da größere Partikeln auch größere Relaxationszeiten aufweisen, verschiebt sich die Transferfunktion bei steigenden Rotationsfrequenzen zu kleineren Durchmessern und Relaxationszeiten. Da die Driftgeschwindigkeit linear von der Partikelrelaxationszeit τ und quadratisch von der Drehfrequenz n beeinflusst wird, findet sich der Peak kleinerer Rotationsfrequenzen in der normierten Darstellung faktorisiert durch das Verhältnis der beiden Rotationsfrequenzen zum Quadrat. Für eine Erhöhung der Drehfrequenz von $n = 13 \text{ s}^{-1}$ auf $n = 30 \text{ s}^{-1}$ gilt exemplarisch:

$$\tau \sim \frac{1}{n} \implies \frac{\tau_{13\text{s}^{-1}}^*}{\tau_{30\text{s}^{-1}}^*} = \left(\frac{30}{13}\right)^2 = 5,32 \quad (6.42)$$

Wird rein aufgrund der Zentrifugalkraftkomponente klassiert, hat die Ladungsverteilung keinen Einfluss auf die Klassierung. Das heißt, dass die Klassierwahrscheinlichkeit in diesem Fall auf die Gesamtheit aller Partikeln mit einer gewissen Relaxationszeit bezogen werden kann, wohingegen im obigen Fall die Ladungsverteilung berücksichtigt werden muss. Aufgrund der endlichen Breite der Einlaufgeometrie wird der Maximalwert der Übertragungsfunktion mit steigender Rotationsfrequenz immer kleiner. Partikeln, die weiter außen (nahe R_{ae}) in den

Klassierspalt strömen, erfahren von Beginn an eine höhere Zentrifugalkraft als solche, die weiter innen (nahe R_i) aufgegeben werden. Dies führt unweigerlich dazu, dass sich die beiden Grenzpartikeln stetig weiter voneinander entfernen. So kommt es, dass Partikeln mit der Relaxationszeit τ^* , welche nahe R_{ae} aufgeben werden, auf die äußere Wand treffen, während solche, die bei R_i in die Klassierzelle eintreten, noch mit dem Hüllluftstrom ausgetragen werden. Je größer der Abstand der beiden Elektroden, desto stärker zeigt sich dieser Effekt. Ebenso führt auch eine Erhöhung des Verhältnisses von Aerosolvolumenstrom zu Hüllluftstrom zur Verstärkung dieses Effektes.

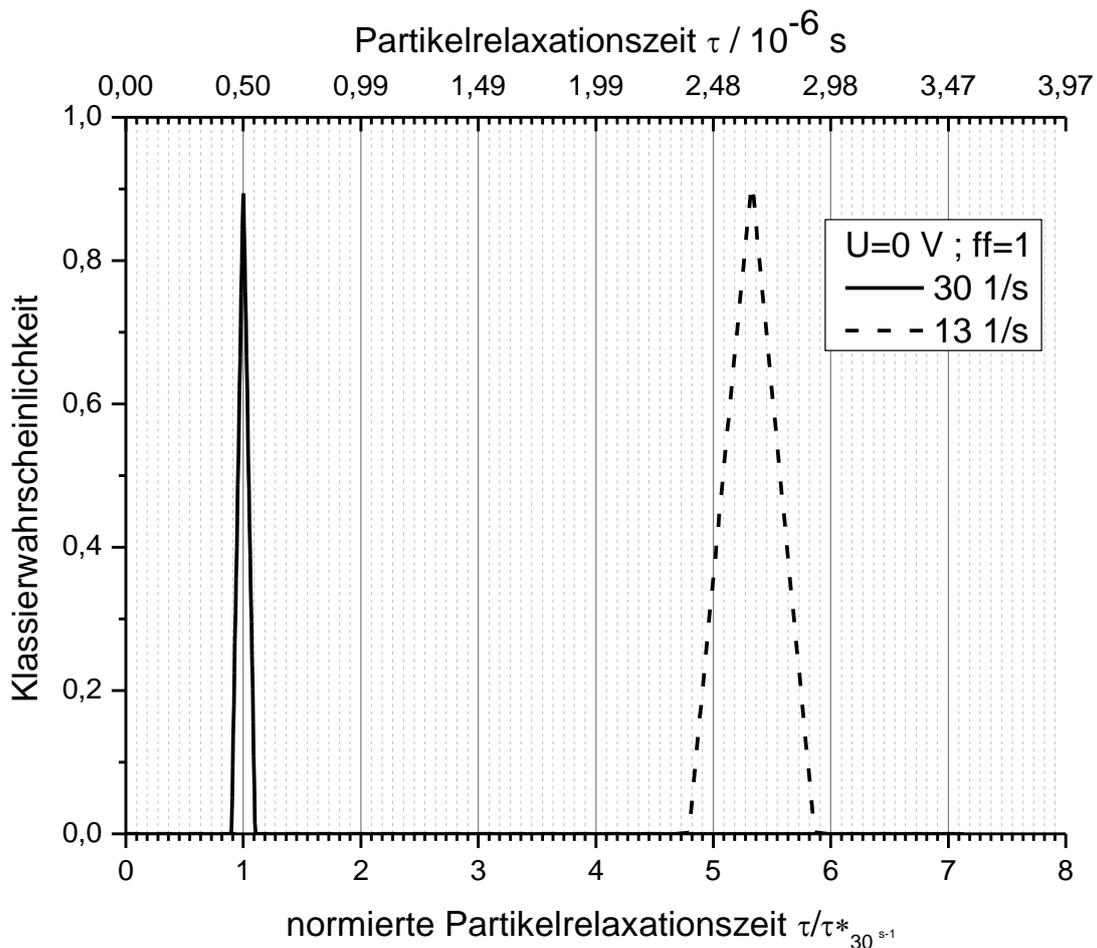


Abbildung 6.4: Darstellung des Transferverhaltens des CDMA ohne angelegtes E-Feld unter Vernachlässigung von Diffusionseffekten

Abseits der beiden Grenzfälle ist das Transferverhalten durch eine Überlagerung beider Phänomene bedingt. Werden sphärische Partikeln betrachtet, bei welchen ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Relaxationszeit und Mobilität besteht, lassen sich die zuvor gezeigten Abhängigkeiten und somit das Transferverhalten eines CDMA gut diskutieren. Generell gilt, dass kleine Partikeln eine hohe elektrische Mobilität aufweisen und kaum durch Zentrifugalkräfte beeinflusst werden, wohingegen es sich für große und somit schwere Partikeln gegenteilig verhält.

Daraus resultiert für gegebene Betriebsbedingungen stets, dass verschiedene Partikelkombinationen klassiert werden. Dieses Verhalten ist in Abbildung 6.5 deutlich zu erkennen, wobei zwischen positiv und negativ geladenen Partikeln sowie ungeladenen Partikeln unterschieden wird.

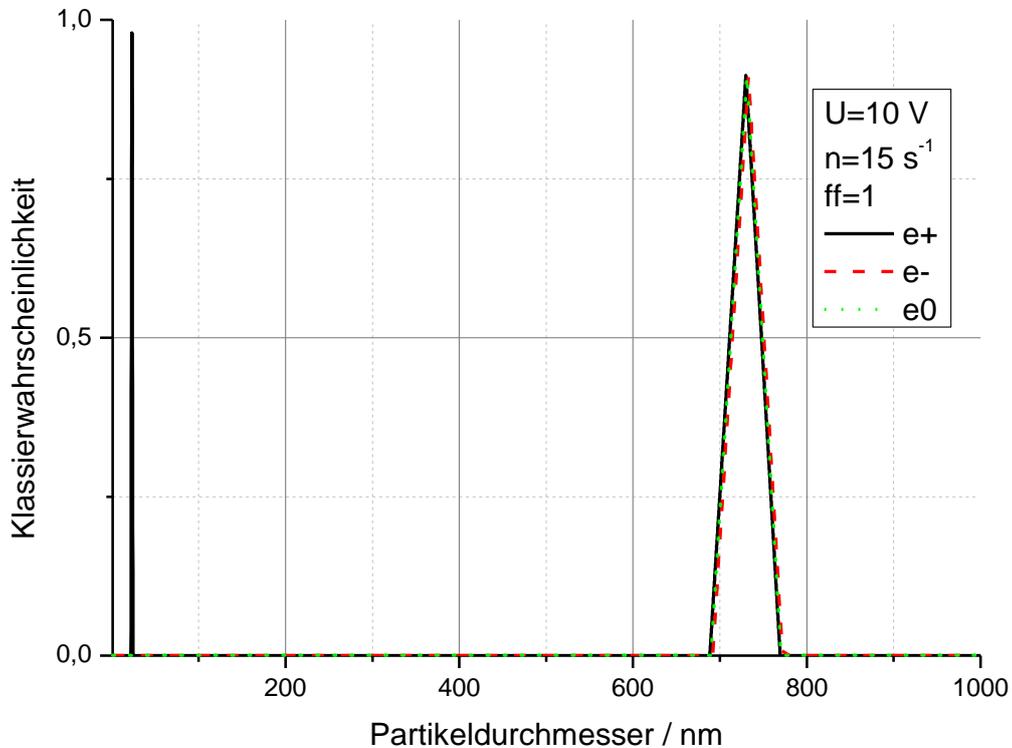


Abbildung 6.5: Darstellung des Transferverhaltens des CDMA bei angelegtem E-Feld und Rotation

Für kleine Spannungen und kleine Drehzahlen, wenn dementsprechend ein Transportmechanismus dominiert, kann das Transferverhalten somit als Überlagerung der beiden oben erläuterten Grenzfälle verstanden werden. Dies bedeutet, dass für gegebene Betriebsbedingungen (Spannung und Rotationsfrequenz) zeitgleich unterschiedliche Partikelensembles (vgl. Abbildung 6.6) erfolgreich klassiert werden. Ein gewisses Ensemble an kleinen Partikelgrößen wird aufgrund ihrer hohen elektrischen Mobilität (vgl. Grenzfall ohne angelegtes Zentrifugalfeld) klassiert, während sie kaum durch Zentrifugalkräfte beeinflusst sind. Die großen Partikeln werden primär durch die Zentrifugalkraft beeinflusst und werden aufgrund ihrer kleinen elektrischen Mobilität bei niedrigen Spannungen nur unwesentlich, sofern sie überhaupt geladen sind, durch das elektrische Feld beeinflusst. Abbildung 6.6 verdeutlicht den Einfluss zunehmender elektrischer Feldstärken auf das Transferverhalten. Trivialerweise werden ungeladene Partikeln (vgl. grüne Kurve) gänzlich nicht durch das elektrische Feld beeinflusst, d.h. ihre Klassierwahrscheinlichkeit ändert sich nicht. Dahingegen wird der geladene Anteil an Partikeln mit steigender elektrischer Feldstärke zunehmend beeinflusst, wobei es je nach Ladungspolarität der Partikeln zu unterschiedlichen Phänomenen kommt. Für das Ensemble der kleinen, sehr mobilen Partikeln, welche hauptsächlich vom E-

Feld beeinflusst werden, bedeutet dies, dass die Partikeln mit steigender Spannung kleinere Mobilitäten aufweisen müssen, um erfolgreich klassiert zu werden. D.h. der vordere Peak verschiebt sich in der Partikelgrößendomäne mit zunehmender Spannung zu größeren Partikeln. Dabei ist zu beachten, dass größere Partikeln stärker durch das Zentrifugalfeld beeinflusst werden, woraus eine zusätzliche Erhöhung der kombinierten Beweglichkeit resultiert. Es kommt somit zu einer Art verstärkendem Effekt. Die eher großen Partikeln, welche bei kleinen elektrischen Feldstärken primär durch das Zentrifugalfeld beeinflusst sind, werden, sofern sie geladen sind, mit steigender Feldstärke ebenso stärker beeinflusst. Dabei kann je nach Ladungspolarität zwischen einer zusätzlichen beschleunigenden Wirkung in radialer Richtung bzw. einer bremsenden Wirkung unterschieden werden. Werden die Partikeln durch das E-Feld zusätzlich beschleunigt (vgl. e^+ in Abbildung 6.6), muss der Anteil der Zentrifugalkraftkomponente sinken. Daraus folgt, dass sich der Transferpeak zu kleineren Partikelgrößen verschiebt. Wirkt die elektrische Kraftkomponente aufgrund der Ladungspolarität der Partikeln entgegengesetzt der Zentrifugalkraft (vgl. e^- in Abbildung 6.6), wird die Partikel in ihrer radialen Bewegung verlangsamt. Um dennoch erfolgreich klassiert zu werden, muss der Anteil der Zentrifugalkraft an der kombinierten Beweglichkeit steigen, woraus eine Klassierung größerer Partikeln resultiert.

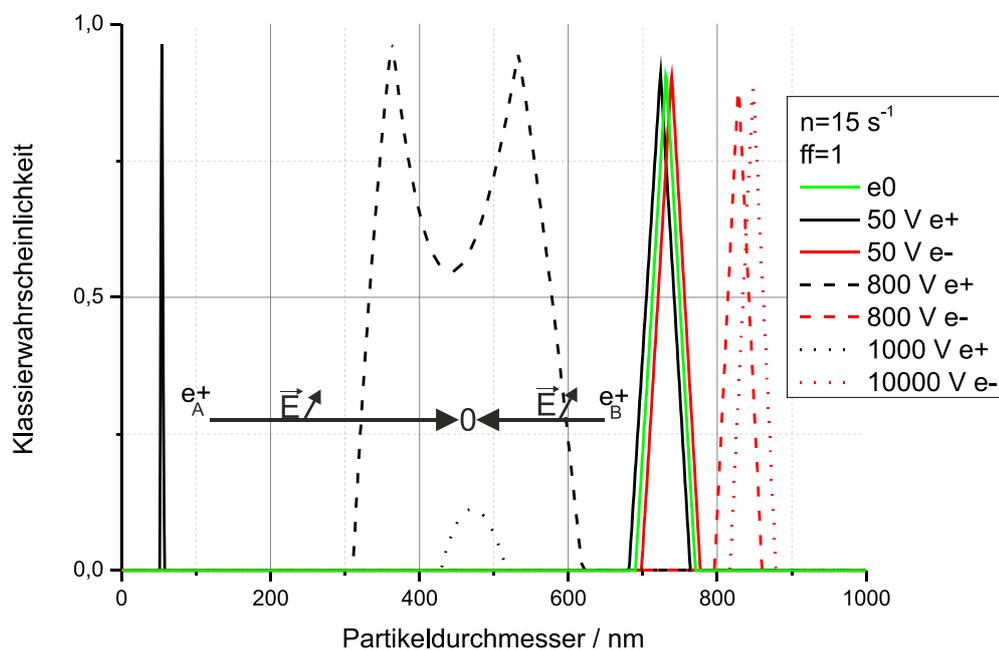


Abbildung 6.6: Darstellung des Transferverhaltens des CDMA bei variiertem E-Feld (positive Spannung an Zentralelektrode) und unveränderter Rotationsfrequenz

Je höher das angelegte E-Feld, desto stärker wirken die genannten Mechanismen auf die Partikeln. Die maximal mögliche elektrische Feldstärke wird dabei durch den Spannungsüberschlag zwischen den beiden Elektroden limitiert. Eine Erhöhung der elektrischen Feldstärke hat folgende Auswirkungen auf die Partikeln

in den unterschiedlichen Ladungszuständen: Die ungeladenen Partikeln bewegen sich unabhängig vom elektrischen Feld und sind somit nicht durch die Variation der Feldstärke beeinflusst. Die kombinierte Beweglichkeit der durch das E-Feld gebremsten Partikeln (vgl. e^- in Abbildung 6.6) nimmt ab. Ein höherer Zentrifugalkraftanteil muss diesen Effekt kompensieren. Da die Drehzahl hier konstant bleibt, werden folglich größere Partikeln als zuvor erfolgreich klassiert. Für die durch das E-Feld beschleunigte Partikeln, ergibt sich eine Besonderheit. Die stärkere Beschleunigung hat zur Folge, dass im Bereich der mobilitätsdominierten Klassierung (vgl. e_A^+ in Abbildung 6.6) weniger mobile und somit größere Partikeln erfolgreich klassiert werden. Da größere Partikeln bei konstanter Drehzahl jedoch stärker durch die Zentrifugalkraft beeinflusst sind, kommt es zu einem selbstverstärkenden Effekt. Im Bereich der überlagerten Klassierung (vgl. e_A^+ in Abbildung 6.6), muss die zusätzliche Beschleunigung durch einen geringeren Beitrag der Zentrifugalkraftkomponente kompensiert werden. Mit steigendem E-Feld werden demnach kleinere Partikeln klassiert, welche wiederum elektrisch mobiler werden. Auch hier kommt es zum selbstverstärkenden Effekt. Ab einer gewissen Feldstärke können diese gegenläufigen, selbstverstärkenden Effekte nicht weiter kompensiert werden. Ab dieser Feldstärke ist die kombinierte Beweglichkeit für alle Partikeln zu hoch (vgl. e_0^+ in Abbildung 6.6), weshalb keine erfolgreiche Klassierung, der durch das E-Feld in radialer Richtung beschleunigten Partikeln, mehr stattfindet. Eine weitere Erhöhung der Spannung führt bei stationärer Drehzahl für diese Partikeln unweigerlich zu einer vorzeitigen Abscheidung der Partikeln an der äußeren Elektrode.

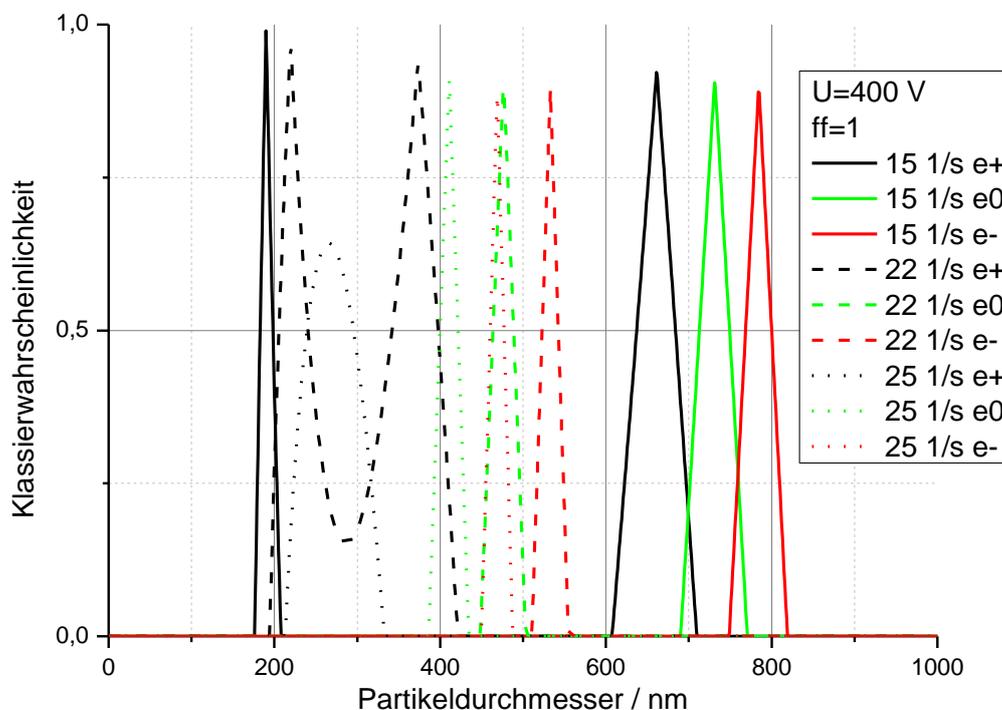


Abbildung 6.7: Darstellung des Transferverhaltens des CDMA bei unverändertem E-Feld (positive Spannung an Zentralelektrode) und variiertes Rotationsfrequenz

Ähnliche Zusammenhänge lassen sich bei variiertes Rotationsfrequenz erkennen (vgl. Abbildung 6.7). Höhere Rotationsfrequenzen bewirken eine höhere Beschleunigung in radialer Richtung (vgl. Gleichung (6.11)(2.13)). Dies kann durch eine Abnahme der Partikelrelaxationszeit oder der Mobilität kompensiert werden. Dementsprechend werden, wie oben bereits gezeigt, mit steigender Rotationsfrequenz kleinere und somit leichtere Partikeln klassiert. Da alle Partikeln im Klassierspalt, unabhängig vom Ladungszustand, durch das Zentrifugalfeld beeinflusst werden, verschieben sich dementsprechend auch die Transferpeaks der Partikeln. Die im Wesentlichen durch die Zentrifugalkraftkomponente beeinflussten Partikeln werden, mit wachsender Drehzahl, zu kleineren Partikelgrößen verschoben. Auch die kleinen, elektrisch sehr mobilen Partikeln werden mit wachsender Drehzahl zusätzlich beschleunigt. Bei konstantem E-Feld resultiert daraus, dass mit steigender Drehzahl zunehmend größere Partikeln erfolgreich klassiert werden, da diese zwar stärker durch die Zentrifugalkraft abgelenkt werden, aber weniger elektrisch mobil sind. Analog zum selbstverstärkenden Effekt bei variiertem E-Feld (vgl. Abbildung 6.6), ist hier ebenfalls zu erkennen, dass die Drehzahl nicht beliebig gesteigert werden kann. Liegt ein unverändertes konstantes elektrisches Feld vor, werden ab einer gewissen Drehzahl alle durch das E-Feld in radialer Richtung abgelenkten Partikeln (vgl. e^+ in Abbildung 6.7) so schnell abgelenkt, dass sie nicht mehr erfolgreich klassiert werden können. Die vorangegangenen Betrachtungen basieren stets auf der Annahme von kugelförmigen Partikeln, bei welchen der hydrodynamische Durchmesser dem volumenäquivalenten Durchmesser gleicht. Wie in Kapitel 1 bereits gezeigt, ist die Annahme von perfekt oder annähernd sphärischen Partikeln sowohl für technische als auch für Umweltaerosole meist nicht gerechtfertigt. D.h. der mobilitätsäquivalente Durchmesser für eine komplexe Morphologie stets größer als der volumenäquivalente Durchmesser. Daher wird für die folgenden Betrachtungen ein Formfaktor ψ eingeführt, um das Transferverhalten in Abhängigkeit der Morphologie zu diskutieren. Aus dem in Kapitel 1 eingeführten dynamischen Formfaktor kann der mobilitätsäquivalente Durchmesser nur iterativ bestimmt werden. Es gilt hier daher:

$$d_h = \psi \cdot d_v \quad (6.43)$$

Abbildung 6.8 zeigt das Transferverhalten in Abhängigkeit des Formfaktors, wobei ein hoher Formfaktor eine eher aufgefächerte Partikelmorphologie repräsentiert, während Formfaktoren nahe 1 eine nahezu sphärische Morphologie abbilden. Je höher der Formfaktor ψ , desto weiter entfernt sich der mobilitätsäquivalente Durchmesser vom volumenäquivalenten Durchmesser, woraus eine stark geänderte Klassierung resultiert. Bei gleichbleibendem Volumenäquivalentdurchmesser und steigendem Formfaktor nimmt die elektrische Mobilität des Partikels ab, da zum einen der mobilitätsäquivalente Durchmesser steigt und zum anderen

der Cunningham Korrekturfaktor sinkt. Es sei erwähnt, dass der Cunningham-Korrektur-Faktor wann immer möglich, aus dem hydrodynamischen Durchmesser gebildet werden sollte, da nur dieser die Wechselwirkung mit dem Gas richtig beschreibt. Zudem skaliert der Cunningham-Korrektur-Faktor nicht nur mit der Größe der Partikel, sondern ebenfalls mit der mittleren freien Weglänge des Gases. Durch den kleiner werdenden Cunningham-Korrektur-Faktor sinkt auch die Relaxationszeit einer Partikel. Demnach verkleinert sich sowohl die Beweglichkeit im Zentrifugalfeld als auch im elektrischen Feld. In Summe werden die Partikeln also weniger mobil. Je nach Ladungszustand der Partikeln, zeigen sich für konstante Betriebsbedingungen (Spannung und Drehzahl) daher folgende Effekte. Ungeladene Partikeln sind durch das E-Feld nicht beeinflusst. Ihre Bewegung basiert alleinig auf der Zentrifugalkraftkomponente (vgl. Gleichung (2.23)). Um die Abnahme des Cunningham-Korrektur-Faktors zu kompensieren, werden größere ungeladene Partikeln erfolgreich klassiert. Für die gebremsten Partikeln, bei welchen die elektrische Feldkraft der Zentrifugalkraft entgegenwirkt (vgl. e^- in Abbildung 6.8), nehmen sowohl die Mobilität als auch die Relaxationszeit ab. Dominiert keiner der beiden Mechanismen, kompensieren sich die abnehmenden Effekte gegenseitig. Für die beschleunigten Partikel (vgl. e^+ in Abbildung 6.8) zeigen sich erneut 2 Möglichkeiten, um die Abnahme in Mobilität und Relaxationszeit zu kompensieren.

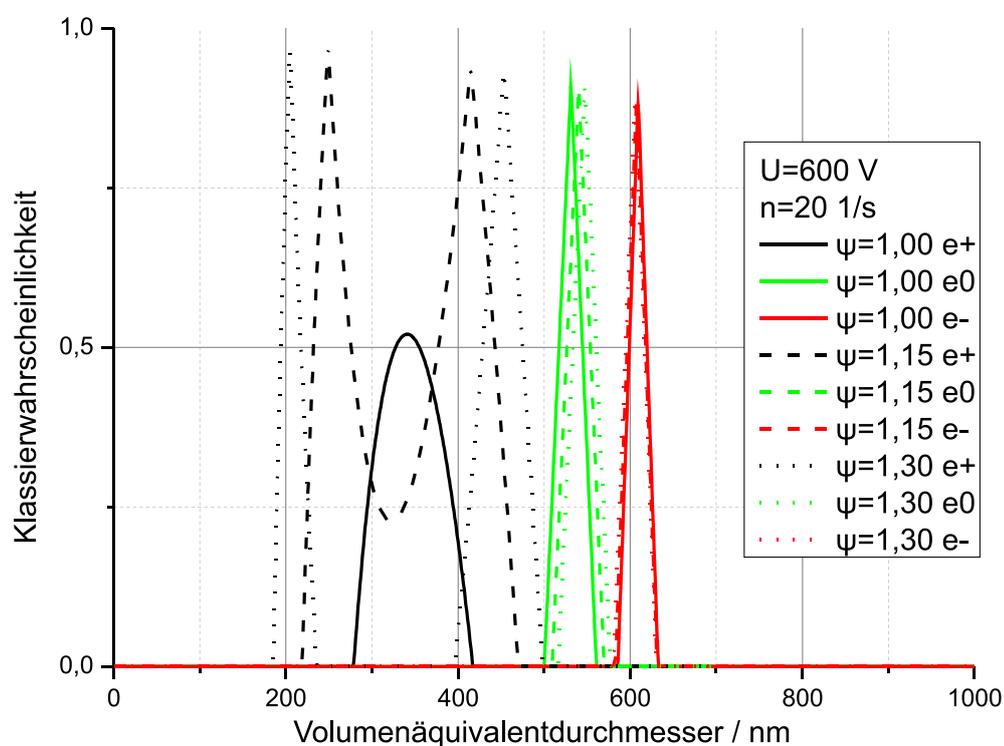


Abbildung 6.8: Darstellung des Transferverhaltens des CDMA in Abhängigkeit des Formfaktors ψ

Für kleine Partikeln, bei denen die elektrische Beweglichkeit dominiert wird, wird die Abnahme der Effekt kompensiert, indem vergleichsweise kleinere, mobilere Partikeln erfolgreich klassiert werden. Dominiert die Zentrifugalkraftkomponente, werden mit steigendem Formfaktor größere Partikeln erfolgreich klassiert, um die Abnahme des Cunningham-Korrektur-Faktors durch Zunahme der Größe zu auszugleichen. Abbildung 6.9 zeigt die 2D-Klassierwahrscheinlichkeit als Funktion des mobilitätsäquivalenten sowie des volumenäquivalenten Durchmessers für eine Spannung von 600 V sowie eine Rotationsfrequenz von 20 s^{-1} . Auch hier lassen sich die drei Fälle, d. h. positiv geladene, negativ geladene und ungeladene Partikeln unterscheiden, wobei die Darstellung keine höherwertigen Ladungen berücksichtigt. Wie zu erwarten, folgen die ungeladenen Partikeln der Theorie des AAC. Es werden also Partikeln eines aerodynamischen Durchmessers, unter Berücksichtigung des Cunningham-Korrektur-Faktors, (vgl. Anhang A2) klassiert. Für Partikeln bei denen Zentrifugalkraft und elektrische Kraft in die gleiche Richtung wirken, gilt folgendes: Aus steigendem Mobilitätsdurchmesser resultiert eine Abnahme in der Mobilität. Für eine fixierte Kombination aus Spannung und Drehzahl muss die Zentrifugalkraftkomponente nach Gleichung (6.11) zunehmen, um eine erfolgreiche Klassierung zu ermöglichen. Sind Partikeln mit größeren Mobilitätsdurchmessern das Ziel der Klassierung, so ist auch der volumenäquivalente Durchmesser der Partikel größer. Partikeln, welche aufgrund ihrer Ladung in radialer Richtung gebremst werden, werden mit abnehmendem Mobilitätsdurchmesser zunehmend gebremst, weshalb im Vergleich zur Klassierung von ungeladenen Partikeln, Partikeln mit größerem volumenäquivalentem Durchmesser erfolgreich klassiert werden. Es sei erwähnt, dass nicht alle Kombinationen aus mobilitätsäquivalentem und volumenäquivalentem Durchmesser physikalisch sinnvoll sind. So kann der mobilitätsäquivalente Durchmesser nie kleiner sein als der volumenäquivalente Durchmesser. Diese Aussage lässt sich, ausgehend von der Betrachtung einer Kugel, schnell veranschaulichen. Für sphärische Partikeln gleichen sich die beiden Durchmesser. Wird das Volumen dieser Kugel in kleinere Kugeln zerlegt und als Agglomerat zusammengefügt, ändert sich der volumenäquivalente Durchmesser nicht, während sich der mobilitätsäquivalente Durchmesser erhöht. Es sei bemerkt, dass der volumenäquivalente Durchmesser nach seiner Definition nie kleiner sein kann als der Mobilitätsdurchmesser, weshalb Kombinationen innerhalb des weißen Dreiecks physikalisch unmöglich sind.

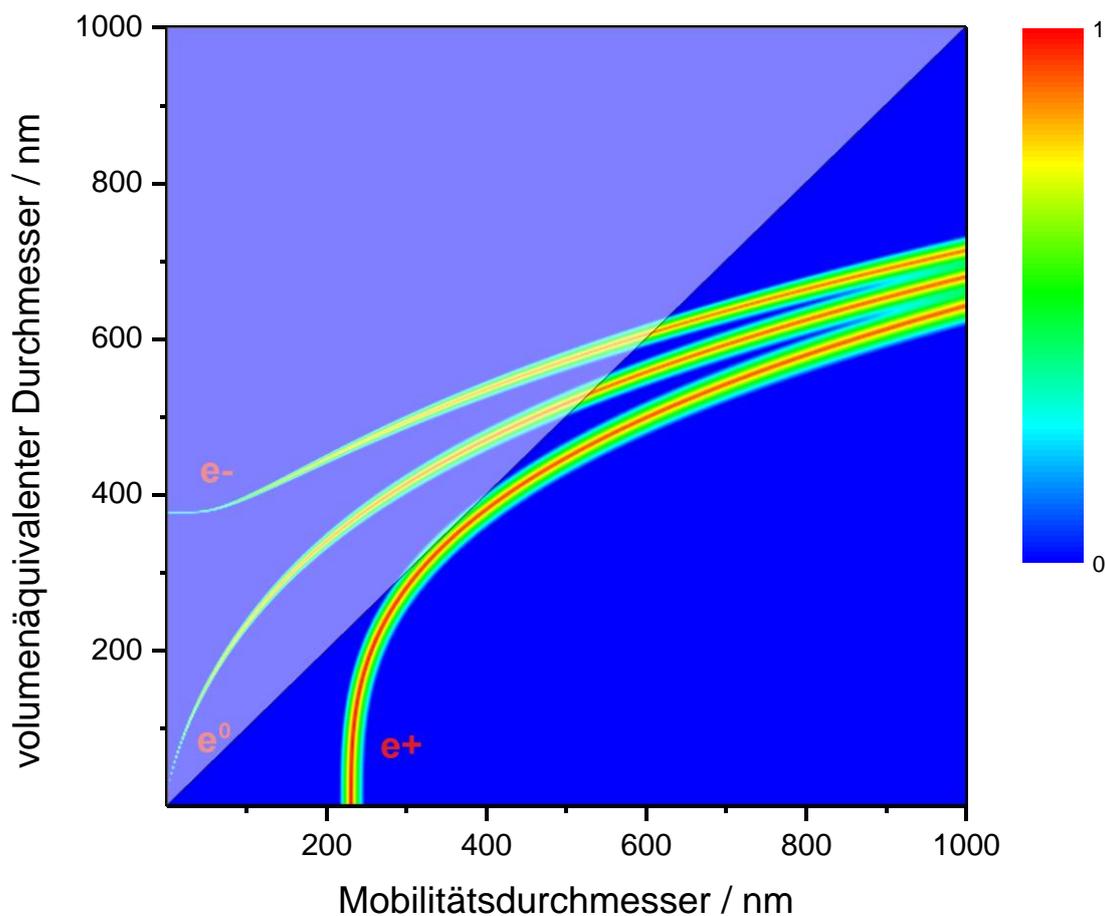


Abbildung 6.9: Darstellung des 2D-Transferverhaltens des CDMA ($U^+ = 600 \text{ V}$; $n = 20 \text{ s}^{-1}$) für einfach geladene Partikeln

Die vorangegangenen Betrachtungen machen erneut deutlich, dass stets die kombinierte Beweglichkeit aus Zentrifugalkraftkomponente und elektrischer Mobilität, unter Berücksichtigung des Ladungszustandes, über die resultierende Klassierwahrscheinlichkeit entscheidet, jedoch immer eine gewisse Bandbreite an Partikeln klassiert wird. Nachdem die Einflussgrößen auf die Klassierung ausführlich gezeigt und diskutiert worden sind, werden das Klassierprinzip sowie die auftretenden Effekte auf Basis einer numerischen Untersuchung veranschaulicht.

6.1.3 Numerische Untersuchungen zum CDMA

Wie zuvor gezeigt und in Gleichung (6.10) ersichtlich, werden die Trajektorien für geladene Partikeln bei überlagerten Kräften aus einer Kombination hydrodynamischem Durchmesser $d_h(Z)$ und volumenäquivalentem Durchmesser d_v beschrieben. Die beiden Randverteilungen sind durch die beiden klassischen Betriebsmodi zugänglich. Die Überlagerung der beiden Feldkräfte ermöglicht eine Verknüpfung zwischen den Eigenschaftsmerkmalen und somit die Abbildung einer vollständigen zweidimensionalen Eigenschaftsverteilung. Grundlage dafür ist

ein verschachtelter Scan der Spannung und der Rotationsfrequenz, welcher die Aufnahme einer 2D-Häufigkeitsverteilung ermöglicht. Aus der so ermittelten 2D-Verteilung bezüglich Spannung und Drehzahl muss dann durch Inversion die 2D-Verteilung bezüglich Mobilität und Masse oder hydrodynamischem und aerodynamischem Durchmesser bestimmt werden. Zur Verdeutlichung des Klassierprinzips wird in Abbildung 6.10 eine Vorwärtsrechnung vorgestellt. Dabei wird eine fiktive 2D-Häufigkeitsverteilung aus Partikelmobilitätsdurchmesser und volumenäquivalentem Durchmesser, unter Annahme der oben gezeigten theoretischen Transferfunktion sowie den in Tabelle 6.1 aufgelisteten Betriebs- und Stoffdaten, in eine bei der Klassierung im Messgerät zu erwartende 2D-Verteilung bezüglich Spannung und Drehzahl umgerechnet. Diffusionseffekte werden auch hier nicht berücksichtigt und es wird von einer laminaren Schichtenströmung ausgegangen.

Die auftretenden Phänomene lassen sich deutlich erkennen (vgl. Abbildung 6.10). Ohne Zentrifugalfeld (keine Rotation, $\omega = 0$, vgl. Linie 1) findet man eine Verteilung der Häufigkeiten in Abhängigkeit der Spannung, aus welcher sich nach der klassischen DMA-Theorie die Randverteilung bezüglich des Mobilitätsdurchmessers bestimmen lässt, wobei die Ladungsverteilung der Partikeln zu berücksichtigen ist. Ebenso findet man für den Fall reiner Zentrifugation (kein E-Feld, $U = 0$, vgl. Linie 2) eine Häufigkeitsverteilung als Funktion der Rotationsfrequenz, aus welcher sich wiederum die Verteilung des aerodynamischen Durchmessers bestimmen lässt. Für den verschachtelten Scan aus Spannung und Rotationsfrequenz werden je nach Ladungszustand der Partikeln verschiedene Phänomene ersichtlich, wobei hier, anders als bei der Diskussion des Transferverhaltens (vgl. Abschnitt 6.1.2), nicht diskutiert wird, wie sich die Partikeleigenschaften ändern müssen, um bei einer Kombination aus Spannung und Rotationsfrequenz noch klassiert zu werden. Vielmehr wird beobachtet, wie sich ein gewisses Partikelensemble bei Variation von Spannung und Rotationsfrequenz verhält. So werden Partikeln, welche zusätzlich zur Zentrifugalkraft durch das E-Feld weiter beschleunigt werden (vgl. Bereich Box 3), mit steigenden Rotationsfrequenzen bei kleineren Spannungen detektiert, da die elektrische Feldkraft mit steigender Zentrifugalkraft abnehmen muss, um die gleiche kombinierte Beweglichkeit zu detektieren. Es kommt daher zu einer Verschiebung der detektierten Messwertverteilung zu kleineren Spannungen. Ab einem gewissen Punkt im Bereich der kleinen Spannungen dominiert die Zentrifugalkraft und die zusätzlich beschleunigten Partikeln werden nur noch in einem zu vernachlässigenden Maß vom elektrischen Feld beeinflusst. Je größer die zu klassierenden Partikeln, desto eher tritt dieser Effekt ein.

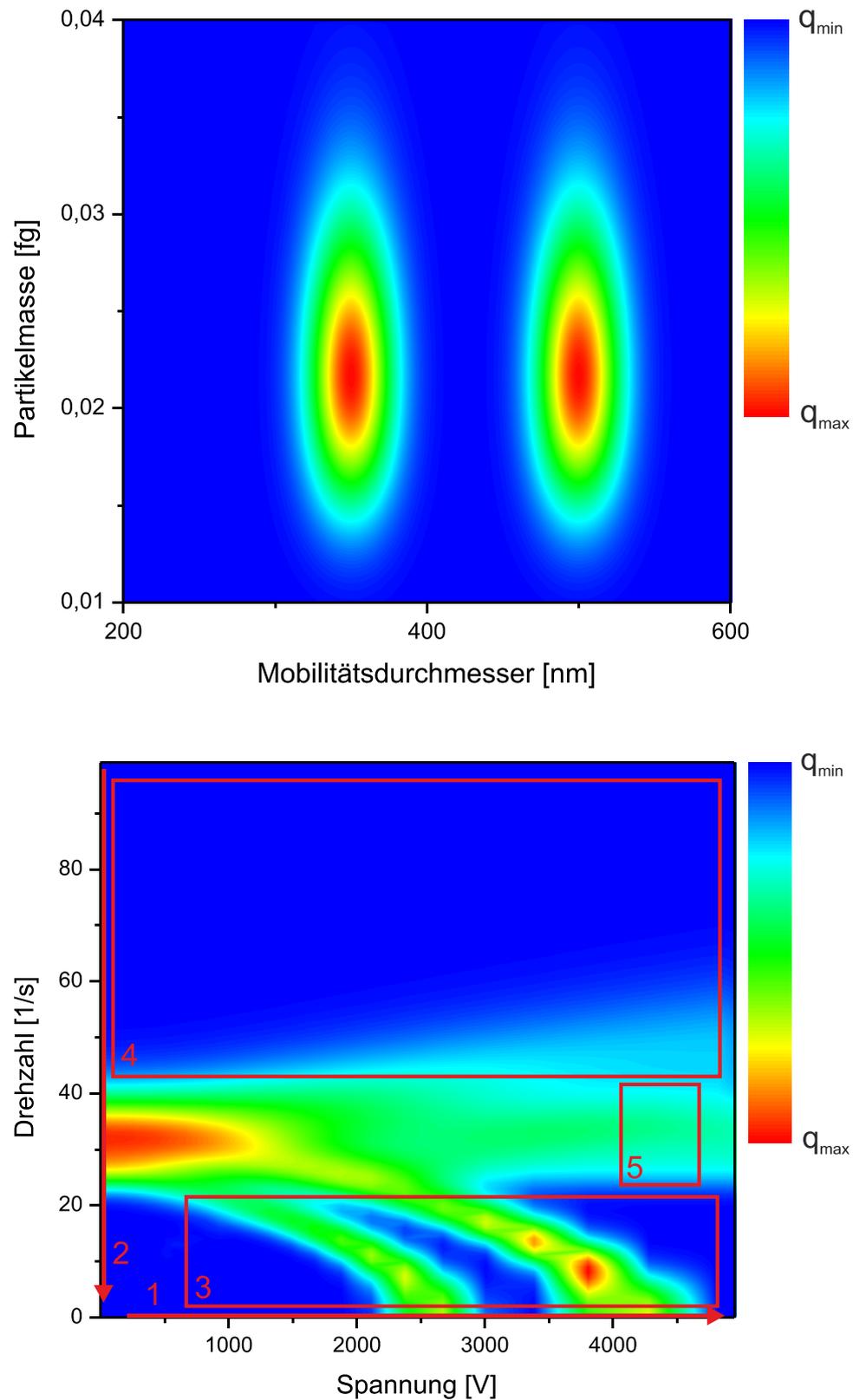


Abbildung 6.10: Darstellung des Ergebnisses einer numerischen Klassierung nach dem Prinzip des CDMA für die Annahme einfach geladener Partikeln und einer Schichtenströmung unter Vernachlässigung von Diffusionseffekten. Oben: Angenommene bimodale Verteilung bezüglich Form; Unten: Ergebnis der Untersuchung, lineare Skalierung

Werden die Partikeln primär vom Zentrifugalfeld beeinflusst, überlagern sie sich mit den ungeladenen und gebremsten Partikeln. Ungeladene Partikeln werden durch das angelegte elektrische Feld nicht beeinflusst. Daher erfolgt die Klassierung für diese auch bei höheren Spannungen analog zur AAC-Theorie (vgl. Box 5). Partikeln, die elektrische Feldkraft entgegen der Zentrifugalkraft erfahren, werden in ihrer radialen Bewegung verlangsamt und sind somit bei höheren Drehzahlen zu detektieren (vgl. Box 4). Wie bereits in der Diskussion des Transferverhaltens gezeigt, ist der bremsende Effekt insbesondere für die großen, weniger mobilen Partikeln nicht sehr stark ausgeprägt, weshalb sich die gebremsten Partikeln stark mit den ungeladenen Partikeln überlagern. Es wird schnell ersichtlich, dass sich durch den verschachtelten Scan aus Spannung und Rotationsfrequenz in einem Gerät eine starke Verknüpfung zwischen den beiden Randverteilungen herstellen lässt. Diese Verknüpfung stellt eine herausragende Grundlage für eine erfolgsversprechende Dateninversion dar. Neben der vollständigen 2D-Verteilung von aerodynamischem und mobilitätsäquivalentem Durchmesser können so weitere Partikeleigenschaften wie z. B. dynamischer Formfaktor, effektive Dichte, fraktale Dimension und Informationen über weitere Formeinflüsse zugänglich gemacht werden.

6.2 Das Konzept des Radial Centrifugal DMA (RCDMA)

6.2.1 Beschreibung des Messprinzips

Das entwickelte Verfahren des Radial Centrifugal DMA (RCDMA) beruht auf einem radialen DMA, welcher in Rotation versetzt werden kann. Dadurch wirkt zusätzlich zur elektrischen Kraft eine Zentrifugalkraft auf die Partikeln (vgl. Abbildung 6.11). Diese durch die Rotation der Testkammer erzeugte Zentrifugalkraft steht dabei senkrecht auf der Feldkraft. Ohne ein angelegtes Zentrifugalfeld wird durch Abscannen der Spannung nach der klassischen DMA-Theorie eine Verteilung des Mobilitätsäquivalentdurchmessers ermittelt. Wird die Messzelle in Rotation versetzt, wirken auf die zu klassierenden Partikeln zusätzlich Zentrifugalkräfte. In Abhängigkeit ihrer Masse erfahren die Partikeln daher eine der radialen Strömung entgegenwirkende Kraft, welche eine Änderung der Partikelgeschwindigkeit in radialer Richtung zur Folge hat. Aus der Änderung der Partikelgeschwindigkeit resultiert eine Erhöhung der Verweilzeit und damit eine veränderte Klassierung. Wie in Gleichung (6.47) ersichtlich, ist dabei das Verhältnis aus mobilitätsäquivalentem und massenäquivalentem Durchmesser relevant. Da der mobilitätsäquivalente Durchmesser durch eine Messung ohne Zentrifugalfeld mit der klassischen DMA-Messung zu erfassen ist, kann aus der Messung mit angelegtem Zentrifugalfeld auf den massenäquivalenten Durchmesser geschlossen werden.

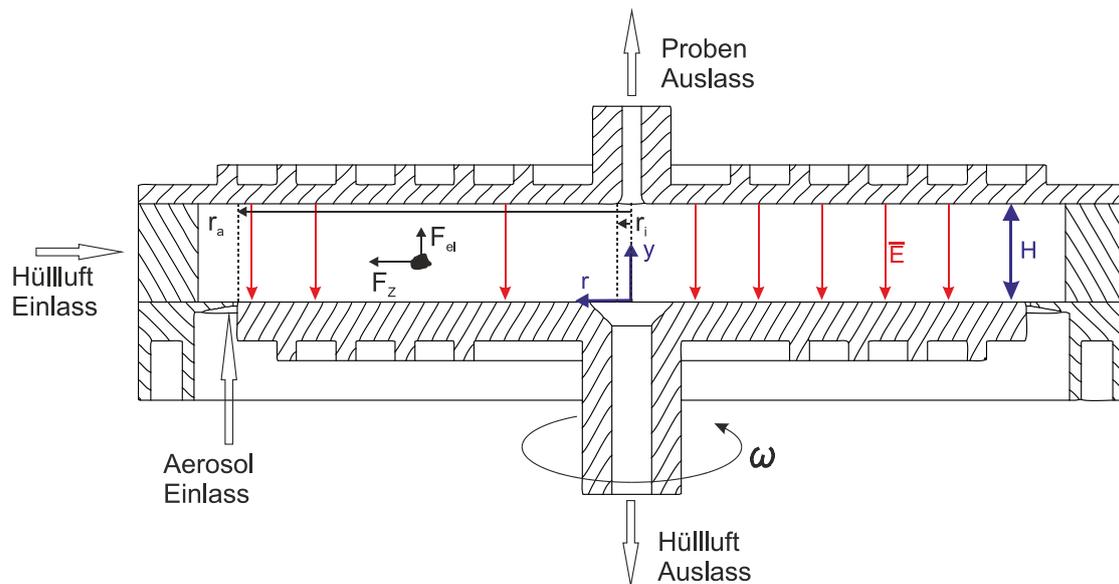


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung zum Klassierprinzip des RCDMA

Ein Scan der Spannung bei unterschiedlichen Rotationsfrequenzen ermöglicht es, eine zweidimensionale Partikelgrößenverteilung aufzunehmen. Dabei kann die Partikelbewegung im RCDMA wie folgt mathematisch beschrieben werden.

6.2.2 Mathematische Beschreibung des Klassierprinzips

Zur mathematischen Beschreibung des Klassierprinzips sollen auch an dieser Stelle die auf die Partikeln wirkenden Kräfte näher betrachtet werden. Liegt kein Zentrifugalfeld an, d.h. die Messzelle befindet sich nicht in Rotation, werden die Partikeln mit dem Hüllluftstrom nach innen getragen. Dabei nehmen sie die Geschwindigkeit des jeweiligen Fluidelements an.

Für die Annahme einer Schichtenströmung ergibt sich die Gasströmungsgeschwindigkeit v_r mit dem Abstand der Elektroden H , dem Radius r und dem Volumenstrom q_{ges} in radialer Richtung somit zu:

$$\frac{dr}{dt} = -v_r = -\frac{q_{ges}}{2\pi r \cdot H} \quad (6.44)$$

Wird die Messzelle in Rotation versetzt, wirken Zentrifugalkräfte auf die Partikeln. Die aus der Zentrifugalkraft resultierende Geschwindigkeitskomponente ergibt sich aus der Kompensation der Zentrifugalkraft F_Z mit der Widerstandskraft in axialer Richtung $F_{W,y}$. Es gilt:

$$F_Z = F_{W,y} \quad (6.45)$$

Mit der Annahme der Gültigkeit der Widerstandskraft nach Stokes, d.h. die innere Reibung des Mediums dominiert, lässt sich schreiben, wobei m die Masse, ω die Winkelgeschwindigkeit, η die dynamische Viskosität, $w_{rel,r}$ die Partikelgeschwindigkeit in radialer Richtung, d_h der hydrodynamische Durchmesser und Cu der Cunningham Korrekturfaktor ist.

$$m \cdot \omega^2 \cdot r = 3 \pi \cdot \eta \cdot w_{rel,r} \cdot d_h \cdot \frac{1}{Cu(\lambda/d_h)} \quad (6.46)$$

Einsetzen einer Funktion für die Masse m der Partikel und Umstellen ergibt mit der Partikeldichte ρ_P :

$$w_{rel,r}(r) = \frac{\rho_P \cdot d_v^3 \cdot \omega^2 \cdot r \cdot Cu(\lambda/d_h)}{18 \cdot \eta \cdot d_h} \quad (6.47)$$

Um den Betrag dieser Funktion wird die Partikel aufgrund der Zentrifugalkraft verlangsamt. Zusammengesetzt ergibt sich somit ein Term für die Partikelgeschwindigkeit in radialer Richtung unter Annahme einer Schichtenströmung:

$$\frac{dr}{dt} = -v_r + w_{rel,r}(r) = -\frac{q_{ges}}{2\pi r \cdot H} + \frac{\rho_P \cdot d_v^3 \cdot \omega^2 \cdot r \cdot Cu(\lambda/d_h)}{18 \cdot \eta \cdot d_h} \quad (6.48)$$

Mit der Partikelrelaxationszeit τ_P :

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{q_{ges}}{2\pi r \cdot H} + \tau_P \cdot \omega^2 \cdot r \quad (6.49)$$

In axialer Richtung bewegen sich die Partikeln, analog zum DMA, in Abhängigkeit ihrer Mobilität aufgrund des angelegten E-Feldes. Die mathematischen Zusammenhänge sind vom DMA bekannt (vgl. Herleitung Gleichung (2.8)). Die Wanderungsgeschwindigkeit in axialer Richtung ergibt sich somit zu:

$$\frac{dy}{dt} = w_{rel,y} = \frac{n \cdot e \cdot E_y \cdot Cu(\lambda/d_h)}{3 \pi \cdot \eta \cdot d_h} = Z \cdot |\vec{E}| \quad (6.50)$$

Da sich die Partikelposition sowohl in axialer als auch in radialer Richtung mit der Zeit ändert, wird im Folgenden ein Term gesucht, der die Bewegung in axialer Richtung in Abhängigkeit der radialen Richtung beschreibt. Wir finden:

$$\frac{dr}{dt} \bigg/ \frac{dy}{dt} = \frac{dr}{dy} = -\frac{3 \cdot q_{ges} \cdot \eta \cdot d_h}{2r \cdot H \cdot n \cdot e \cdot |\vec{E}| \cdot Cu(\lambda/d_h)} + \frac{\rho_P \cdot d_v^3 \cdot \omega^2 \cdot r \cdot \pi}{6n \cdot e \cdot |\vec{E}|} \quad (6.51)$$

$$\frac{dr}{dy} = -\frac{q_{ges}}{2\pi r \cdot H \cdot Z \cdot |\vec{E}|} + \frac{\tau_P \cdot \omega^2 \cdot r}{Z \cdot |\vec{E}|} \quad (6.52)$$

Nach partieller Integration folgt, unter der Annahme eines konstanten elektrischen Feldes:

$$y(r) - y_0 = \left[\frac{\ln\left(\frac{\rho_P \cdot d_v^3 \cdot \omega^2 \cdot \pi}{6n \cdot e \cdot |\vec{E}|} \cdot r^2 - \frac{3 \cdot q_{ges} \cdot \eta \cdot d_h}{2H \cdot n \cdot e \cdot |\vec{E}| \cdot Cu(\lambda/d_h)}\right)}{2 \cdot \frac{\rho_P \cdot d_v^3 \cdot \omega^2 \cdot \pi}{6n \cdot e \cdot |\vec{E}|}} \right]_{r_x}^{r_a} \quad (6.53)$$

Gleichung (6.53) ist nur dann gültig, wenn das Argument des Logarithmus positive Werte annimmt, da die Partikeln andernfalls ausgetragen werden und somit eine Klassierung physikalisch unmöglich ist. Da Gleichung (6.53) auch für den statischen Fall ($\omega = 0$) gültig sein muss, soll dies im Folgenden geprüft werden. Da die Winkelbeschleunigung im Nenner steht und eine Gleichung der Form $y = 0/0$ keine gültige Lösung besitzt, muss eine Grenzwertbetrachtung nach de L'Hospital durchgeführt werden. Es ergibt sich:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} y(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{\ln(|a \cdot \omega^2 - b|)}{c \cdot \omega^2} \right) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{f(\omega)}{g(\omega)} \right) \quad (6.54)$$

Nach de L'Hospital werden die Ableitungen der beiden Einzelterme gebildet, bis es zu einer eindeutigen Lösung kommt. Es folgt:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} y(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{f'(\omega)}{g'(\omega)} \right) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{2a}{2c \cdot (a \cdot \omega^2 - b)} \right) = \frac{2a}{2c \cdot (0 - b)} = -\frac{2a}{2cb} \quad (6.55)$$

Werden a,b,c durch die ursprünglichen Terme ersetzt, vereinfacht und für das E-Feld der Zusammenhang $E = U/H$ eingesetzt, folgt:

$$y(r) = - \frac{r^2 \cdot n \cdot e \cdot U \cdot Cu(\lambda/d_h)}{3 \cdot q_{ges} \cdot \eta \cdot d_h} \Bigg|_{r_x}^{r_i} \quad (6.56)$$

Ein Vergleich zur Theorie des radialen DMA (vgl. Gleichungen (2.9) & (2.11)) zeigt, dass die Formel der mathematischen Beschreibung des radialen DMA entspricht und somit auch der Grenzfall $\omega = 0$ korrekt abgebildet wird.

6.2.3 Herleitung der Transferfunktion des RCDMA

Analog zur Herleitung der Transferfunktion für den CDMA lassen sich auch für den RCDMA mathematische Zusammenhänge zur Klassierwahrscheinlichkeit ableiten. Auch im RCDMA kommt es aufgrund der endlichen Breite der Einlauf-

und Auslaufgeometrien zur Ausbildung von Grenzschichtströmungen (vgl. Abbildung 6.12). Daher müssen wieder Grenzfälle betrachtet werden, die eine erfolgreiche Klassierung ermöglichen.

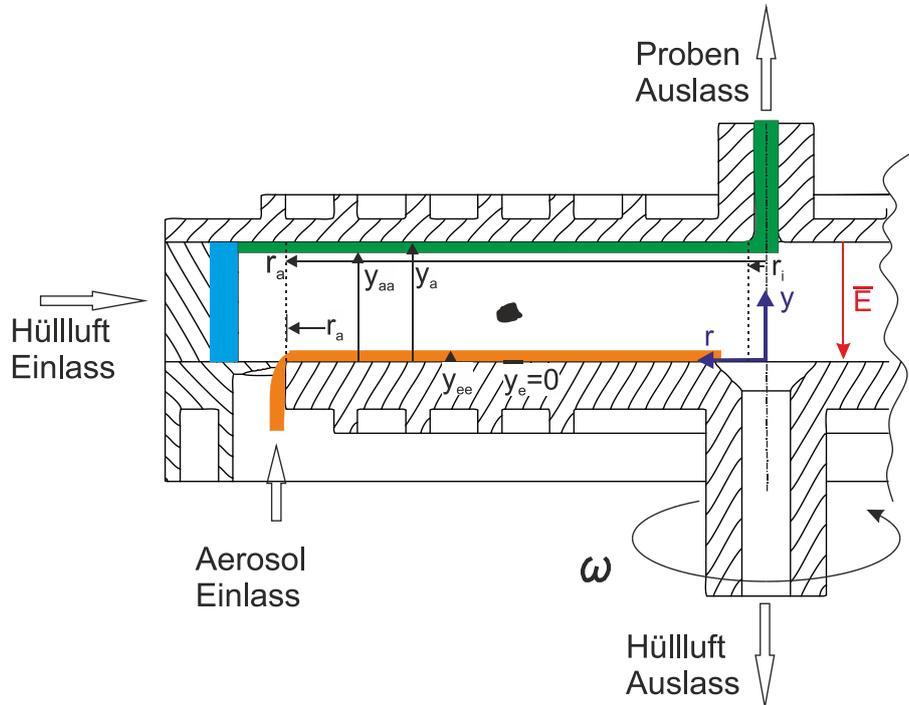


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung der Grenzschichtströmungen im RCDMA

Um erfolgreich im RCDMA klassiert zu werden, muss eine Partikel bei Erreichen des Klassierradius ($r = r_i$) die Austragsgrenzschicht erreicht haben. Es gilt:

$$y_{aa} \leq y(r = r_i) \leq y_a \quad (6.57)$$

Die Partikeln werden gleichverteilt über den Einlaufquerschnitt aufgegeben, weshalb gilt:

$$y_e = 0 \leq y(r = r_a) \leq y_{ee} \quad (6.58)$$

Sogleich $y_e = 0$, wird der Term im Folgenden mitgeführt, um unabhängig von der Lage des Koordinatensystem die Allgemeingültigkeit der Herleitung zu gewährleisten. Wie stark eine Grenzschicht ausgebildet ist, hängt auch beim RCDMA vom Verhältnis der Volumenströme ab. Dabei ist die radiale Gasgeschwindigkeit nicht über alle Radien konstant, jedoch wird wiederum angenommen, dass eine Schichtenströmung vorliegt und die Gasgeschwindigkeit über die gesamte Höhe gleich ist. Es gilt somit:

$$u(r) = \frac{q_{sh} + q_a}{2\pi r(y_a - y_e)} = \frac{q_a}{2\pi r(y_{ee} - y_e)} = \frac{q_s}{2\pi r(y_a - y_{aa})} \quad (6.59)$$

Als Grenzbetrachtung lassen sich für gegebene Betriebsbedingungen (U, ω) die folgenden beiden Fälle betrachten. Partikeln, welche bei ($r = r_a$) direkt an der unteren Elektrode (y_e) aufgegeben werden und am Klassierradius ($r = r_i$) gerade die obere Elektrode (y_a) erreichen, weisen die höchste mögliche kombinierte Beweglichkeit auf. Eine höhere elektrische Mobilität würde dazu führen, dass die Partikeln schon vor dem Erreichen des Rotationszentrums auf die obere Elektrode treffen und abgeschieden werden. Eine Erhöhung der Relaxationszeit würde dazu führen, dass die Partikeln langsamer in radialer Richtung wandern und daher, bei gleicher elektrischer Mobilität, ebenfalls vorzeitig an der oberen Elektrode abgeschieden werden. Partikeln, welche bei ($r = r_a$) am Rande der Grenzschicht (y_{ee}) aufgegeben werden und am Klassierradius ($r = r_i$) gerade wieder die Austragsgrenzschicht (y_{aa}) erreichen, weisen die kleinste kombinierte Beweglichkeit auf. Elektrisch weniger mobile Partikeln würden die Grenzschicht nicht erreichen und mit der Hüllluft ausgetragen werden. Partikeln kleinerer Relaxationszeiten würden nicht mehr ausreichend in ihrer radialen Geschwindigkeit verlangsamt und somit ebenfalls mit der Hüllluft ausgetragen. Alle kombinierten Beweglichkeiten zwischen diesen beiden Grenzfällen werden mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit erfolgreich klassiert. Ob es nun für eine kombinierte Beweglichkeit zur erfolgreichen Klassierung kommt, hängt letztlich davon ab, auf welcher Höhe die Partikel zugeführt wird. Partikeln, deren kombinierte Beweglichkeit größer als die Minimale ist, werden auch dann noch klassiert, wenn sie auf einer Eintragshöhe ($y_c < y_{ee}$) zugegeben werden, welche innerhalb der Grenzschicht liegt. Mit der Annahme, dass die Partikeln gleichverteilt über den Querschnitt vorliegen, ist der Anteil der erfolgreich klassierten Partikeln dieser einen kombinierten Beweglichkeit gleich dem Verhältnis des Aufgabequerschnitts zwischen y_{ee} und y_c zum Gesamtaufgabequerschnitt. Es gilt:

$$f_{1,RC} = \frac{2\pi r(y_{ee}-y_c)}{2\pi r(y_{ee}-y_e)} = \frac{(y_{ee}-y_c)}{(y_{ee}-y_e)} \quad (6.60)$$

Mit dem Wissen aus Gleichung (6.59) und Gleichung (6.53) lässt sich dieser Ausdruck wie folgt umformen. Es gilt:

$$y_c = y_{aa} - \left[\frac{\ln\left(\frac{\rho_P \cdot d_v^3 \cdot \omega^2 \cdot \pi \cdot r^2 - 3 \cdot (q_{sh} + q_a) \cdot \eta \cdot d_h}{6n \cdot e \cdot |\vec{E}|} - \frac{3 \cdot (q_{sh} + q_a) \cdot \eta \cdot d_h}{2H \cdot n \cdot e \cdot |\vec{E}| \cdot Cu(\lambda/d_h)}\right)}{2 \cdot \frac{\rho_P \cdot d_v^3 \cdot \omega^2 \cdot \pi}{6n \cdot e \cdot |\vec{E}|}} \right]_{r_i}^{r_a} \quad (6.61)$$

Aus Gleichung (6.59) folgt:

$$\frac{q_{sh} + q_a}{(y_a - y_e)} = \frac{q_a}{(y_{ee} - y_e)} \rightarrow (y_{ee} - y_e) = \frac{q_a (y_a - y_e)}{(q_{sh} + q_a)} \quad (6.62)$$

Und weiter:

$$y_{ee} = y_e + \frac{q_a (y_a - y_e)}{(q_{sh} + q_a)} \quad (6.63)$$

Und erneut aus Gleichung (6.59):

$$\frac{q_{sh} + q_a}{(y_a - y_{ee})} = \frac{q_s}{(y_a - y_{aa})} \rightarrow y_{aa} = y_a - \frac{q_s (y_a - y_e)}{(q_{sh} + q_a)} \quad (6.64)$$

Einsetzen ergibt:

$$f_{1,RC} = \left(y_e + \frac{q_a (y_a - y_e)}{(q_{sh} + q_a)} - y_a + \frac{q_s (y_a - y_e)}{(q_{sh} + q_a)} + \left[\frac{\ln \left(\frac{\rho_P \cdot d_v^3 \cdot \omega^2 \cdot \pi \cdot r^2 - \frac{3 \cdot (q_{sh} + q_a) \cdot \eta \cdot d_h}{2H \cdot n \cdot e \cdot |\vec{E}| \cdot Cu(\lambda/d_h)}}{2 \cdot \frac{\rho_P \cdot d_v^3 \cdot \omega^2 \cdot \pi}{6n \cdot e \cdot |\vec{E}|}} \right) \right]_{r_i}^{r_a} \right) \frac{(q_{sh} + q_a)}{q_a (y_a - y_e)} \quad (6.65)$$

Partikeln, deren kombinierte Beweglichkeit kleiner als die maximale ist, können auch oberhalb der unteren Elektrode aufgegeben und dennoch erfolgreich klassiert werden. Dabei existiert je nach Beweglichkeit auch für sie eine kritische Aufgabehöhe y_c . Unterhalb dieser Höhe treffen sie noch nicht auf die obere Elektrode. Auch hier ist die Klassierwahrscheinlichkeit somit durch das Verhältnis des Aufgabequerschnitts zwischen y_c und y_e zum Gesamtaufgabequerschnitt definiert.

$$f_{2,RC} = \frac{y_c - y_e}{y_{ee} - y_e} \quad (6.66)$$

Für den kritischen Radius gilt in diesem Fall:

$$y_c = y_a - \left[\frac{\ln \left(\frac{\rho_P \cdot d_v^3 \cdot \omega^2 \cdot \pi \cdot r^2 - \frac{3 \cdot (q_{sh} + q_a) \cdot \eta \cdot d_h}{2H \cdot n \cdot e \cdot |\vec{E}| \cdot Cu(\lambda/d_h)}}{2 \cdot \frac{\rho_P \cdot d_v^3 \cdot \omega^2 \cdot \pi}{6n \cdot e \cdot |\vec{E}|}} \right) \right]_{r_i}^{r_a} \quad (6.67)$$

Es ergibt sich:

$$f_{2,RC} = \left(\left(y_a - \left[\frac{\ln \left(\frac{\rho_P \cdot d_v^3 \cdot \omega^2 \cdot \pi \cdot r^2 - \frac{3 \cdot (q_{sh} + q_a) \cdot \eta \cdot d_h}{2H \cdot n \cdot e \cdot |\vec{E}| \cdot Cu(\lambda/d_h)}}{2 \cdot \frac{\rho_P \cdot d_v^3 \cdot \omega^2 \cdot \pi}{6n \cdot e \cdot |\vec{E}|}} \right) \right]_{r_i}^{r_a} \right) - y_e \right) \frac{(q_{sh} + q_a)}{q_a (y_a - y_e)} \quad (6.68)$$

Zudem gilt auch für den RCDMA, dass der Anteil an klassierten Partikeln nie größer sein kann als das Verhältnis zwischen zugeführtem Aerosolstrom und Probenentnahmestrom. Somit gilt:

$$f_{3,RC} = \frac{q_s}{q_a} \quad (6.69)$$

Es sei erwähnt, dass im Regelbetriebsverhalten (Kreislaufführung des Hüllluftstroms, keine Leckagen) beide Volumenströme prinzipbedingt gleich groß sein müssen und das Verhältnis i. d. R. somit zu eins wird.

Auch für den RCDMA lässt sich das Betriebsverhalten mit den oben getroffenen Annahmen sowie mit den gezeigten Verhältnissen als mathematische Funktion abbilden. Dazu müssen auch hier die hergeleiteten Wahrscheinlichkeiten verglichen und daraus das Minimum bestimmt werden. Da negative Klassierwahrscheinlichkeiten nicht zulässig sind, ergibt sich die folgende Funktion:

$$\Omega_{RCDMA} = \max[0, \min(f_{1,RC}, f_{2,RC}, f_{3,RC}, 1)] \quad (6.70)$$

Das Klassierverhalten des RCDMA soll im Folgenden kurz diskutiert werden, wobei dies wesentlich anschaulicher und einfacher als das des CDMA ist. Es werden dazu die in Tabelle 6.2 gezeigten Betriebsbedingungen angenommen:

Tabelle 6.2: Auflistung exemplarischer Betriebsparameter des RCDMA

Bezeichnung	Formelzeichen	Wert	Einheit
Hüllluftvolumenstrom	q_{sh}	3	l/min
Zugeführter Aerosolstrom	q_a	0,3	l/min
Klassierter Aerosolstrom:	q_s	0,3	l/min
Radius Aerosolzuführung	r_a	200	mm
Innenradius	r_i	10	mm
Höhe des Spaltes	L	15	mm
Partikeldichte	ρ	1000	kg/m^3
Luftviskosität	η	18,077	μPas
Mittlere freie Weglänge	λ	66,5	nm

Werden die Partikeln, wie zuvor vorgestellt, an einem gewissen Radius R_a aufgegeben und nahe der Rotationsachse klassiert, können ungeladene Partikeln nicht klassiert werden. Da diese Fraktion gänzlich nicht durch das elektrische Feld beeinflusst wird, werden die Partikeln entweder aufgrund der Zentrifugalkraft nach außen beschleunigt, wo sie sich an der Wand abscheiden, oder mit der Hüllluft an der Rotationsachse ausgetragen. Geladene Partikeln bewegen sich je nach Polarität

entweder mit den Feldlinien oder entgegengesetzt der Feldlinien. Solche, die sich von der oberen zur unteren Elektrode bewegen, werden sofort nach Einlauf in die Klassierzelle an der unteren Elektrode abgeschieden. Nur Partikeln, die sich aufgrund ihrer Ladungspolarität und des angelegten elektrischen Feldes zur oberen Elektrode bewegen, können erfolgreich klassiert werden. Folglich muss ein elektrisches Feld angelegt werden, um Partikeln zu klassieren. Ohne angelegtes Zentrifugalfeld erfolgt die Klassierung analog der Theorie des radialen DMA. Mit den in Tabelle 6.2 gezeigten Werten ergibt sich der in Abbildung 6.13 gezeigte Zusammenhang.

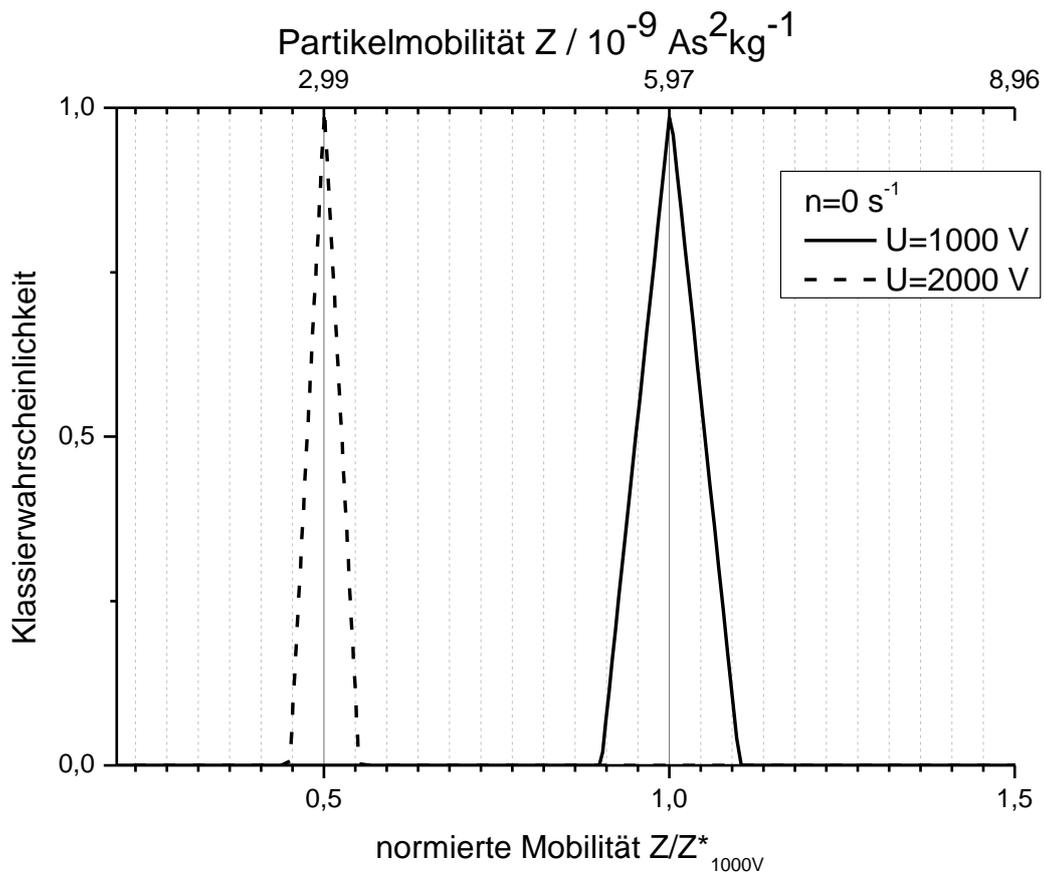


Abbildung 6.13: Transferfunktion des RCDMA im statischen Betrieb ($\omega = 0$) in der normierten Darstellung

So werden auch beim RCDMA für eine vorgegebene Spannung Partikeln einer gewissen Mobilitätsfraktion klassiert. Das Transferverhalten folgt einer dreieckigen Funktion, gekennzeichnet durch einen Maximalwert und einer Halbwertsbreite. Die normierte Darstellung lässt deutlich erkennen, dass die Halbwertsbreite erwartungsgemäß gleich dem Verhältnis von zugeführtem Aerosolstrom zu Hüllluftstrom ist. Mit steigendem elektrischem Feld werden Partikeln kleinerer elektrischer Mobilität erfolgreich klassiert, wobei die normierte Halbwertsbreite der Transferfunktion nach wie vor durch das Verhältnis der Volumenströme bedingt ist. Die zweidimensionale Veranschaulichung des Klassierverhaltens (vgl. Abbil-

dung 6.14) lässt erkennen, dass die Klassierung im reinen E-Feld nicht vom volumenäquivalenten Durchmesser beeinflusst wird. Eine Überlagerung dieser statischen Klassierung durch ein in radialer Richtung wirkendes Zentrifugalfeld bewirkt eine Veränderung des Klassierverhaltens. So werden die Partikeln in Abhängigkeit ihres aerodynamischen Durchmessers in ihrer radialen Bewegung gebremst. Aufgrund der daraus folgenden längeren Verweilzeit in der Klassierzelle müssen die Partikeln folglich, weniger elektrisch mobil werden, um noch erfolgreich klassiert zu werden. Daraus resultiert, dass für eine Kombination aus Spannung und Rotationsfrequenz stets ein Partikelensemble erfolgreich klassiert wird, d.h. verschiedene Kombinationen aus mobilitätsäquivalentem Durchmesser und aerodynamischen Durchmesser, gekennzeichnet durch die gleiche kombinierte Beweglichkeit. Dass dies so sein muss, lässt sich anschaulich in zwei Grenzfällen betrachten. Für eine Kombination aus Spannung und Rotationsfrequenz können elektrisch mobile Partikeln, welche aufgrund des kleineren aerodynamischen Durchmessers nahezu keine Trägheit aufweisen, erfolgreich klassiert werden.

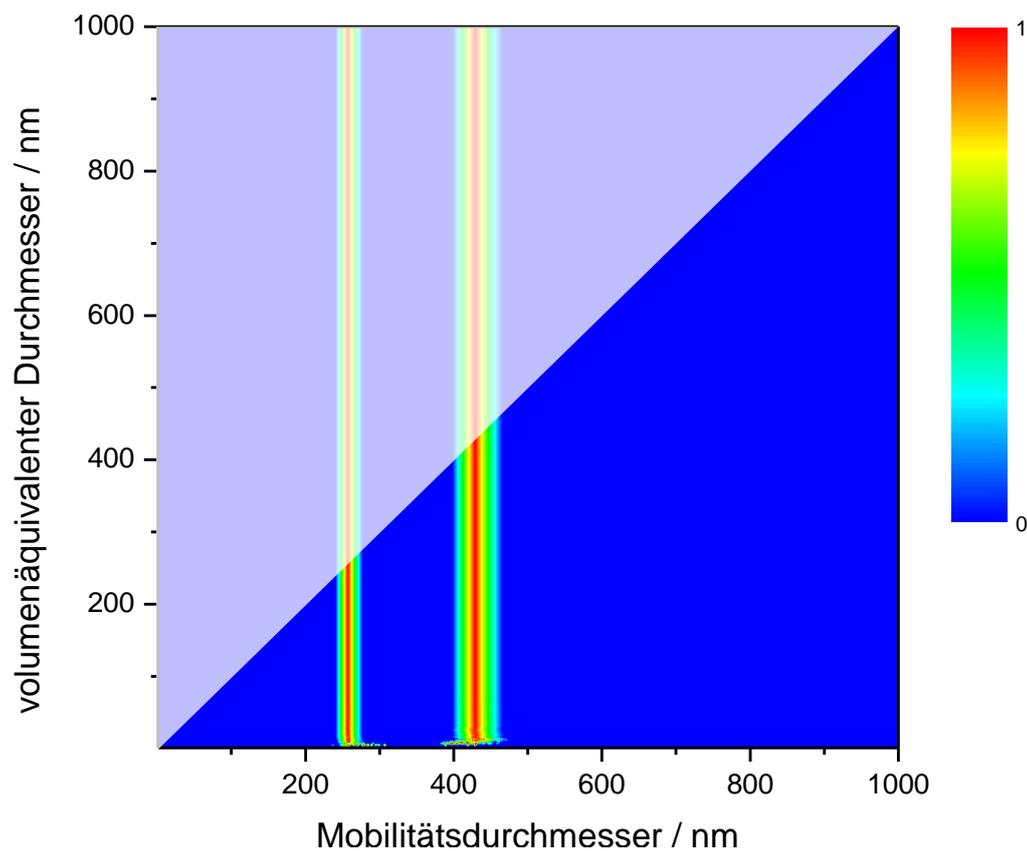


Abbildung 6.14: Darstellung der 2D-Transferwahrscheinlichkeit des RCDMA ohne angelegtes Zentrifugalfeld ($n=0 \text{ s}^{-1}$) für $U=1000 \text{ V}$ und $U=2000 \text{ V}$

Sie werden ausschließlich aufgrund des elektrischen Feldes klassiert. Zudem lassen sich auch große, elektrisch nur unwesentlich beeinflussbare Partikeln klassieren. Sie weisen in axialer Richtung nur eine äußerst kleine Geschwindigkeit, jedoch eine sehr lange Verweilzeit in der Klassierzelle auf, weshalb sie trotzdem

erfolgreich klassiert werden. Zwischen diesen beiden Grenzfällen existieren viele weitere Kombinationen. Anschaulich resultiert die Überlagerung des elektrischen Feldes durch ein radial wirkendes Zentrifugalfeld daher in einer Krümmung der Transferkurve (vgl. Abbildung 6.15). Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass nicht alle diese Kombinationen technisch sinnvoll sind (vgl. gegrauter Bereich). So kann der aerodynamische Durchmesser einer Partikel laut Definition niemals größer sein als der mobilitätsäquivalente Durchmesser. Zudem bewegt sich das Verhältnis der Durchmesser zueinander stets in einem gewissen Verhältnis (vgl. Kapitel 2, Dynamischer Formfaktor). Um das Klassierprinzip noch anschaulicher zu erklären, wird im Folgenden gezeigt, wie das Klassiergerät auf eine fiktive 2D-Partikelgrößenverteilung reagiert. Abbildung 6.16 zeigt eine angenommene 2D-Häufigkeitsverteilung als Funktion des Partikelmobilitätswertes und der Masse.

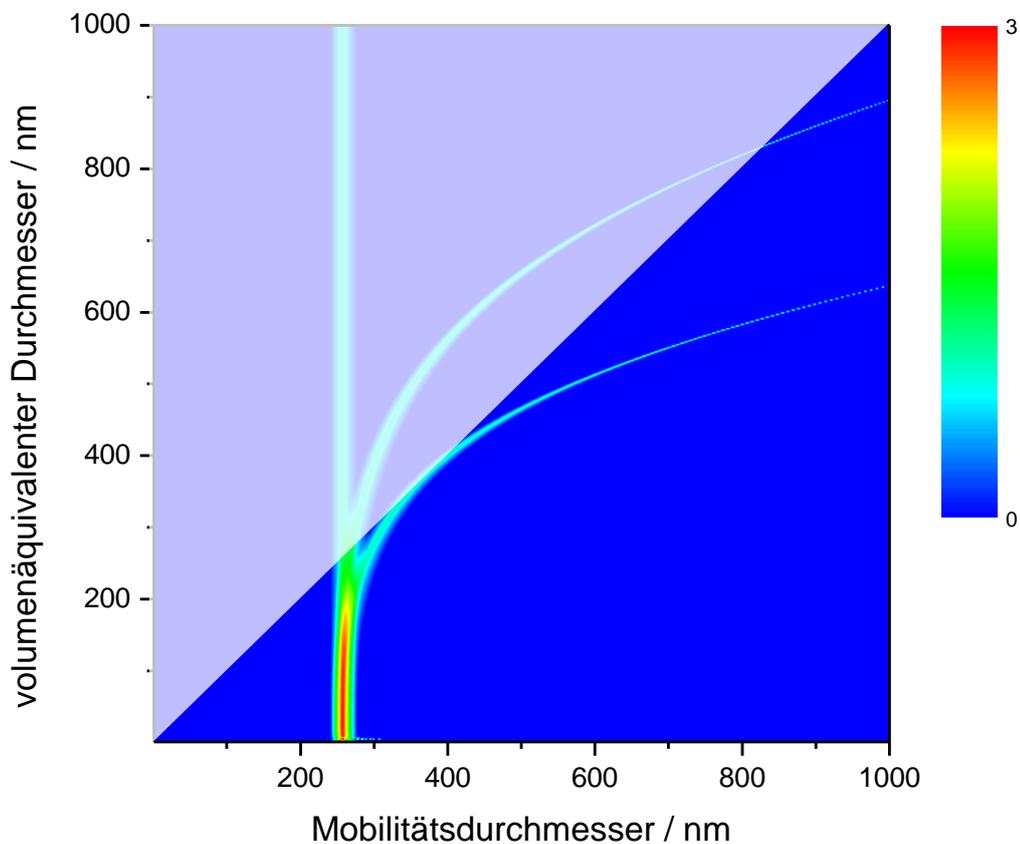


Abbildung 6.15: Addierte Darstellung der 2D-Transferwahrscheinlichkeit für eine Spannung von 1000 V und die drei Rotationsfrequenzen $0 \text{ s}^{-1} / 12 \text{ s}^{-1} / 20 \text{ s}^{-1}$ bei Annahme einfach geladener Partikeln.

Abbildung 6.17 zeigt die daraus resultierende 2D-Verteilung der Anzahlkonzentration im Samplevolumenstrom als Funktion der Spannung und der Drehfrequenz als Ergebnis einer numerischen Berechnung unter Berücksichtigung des Transferverhaltens, wobei auch hier diffusive Effekte vernachlässigt werden.

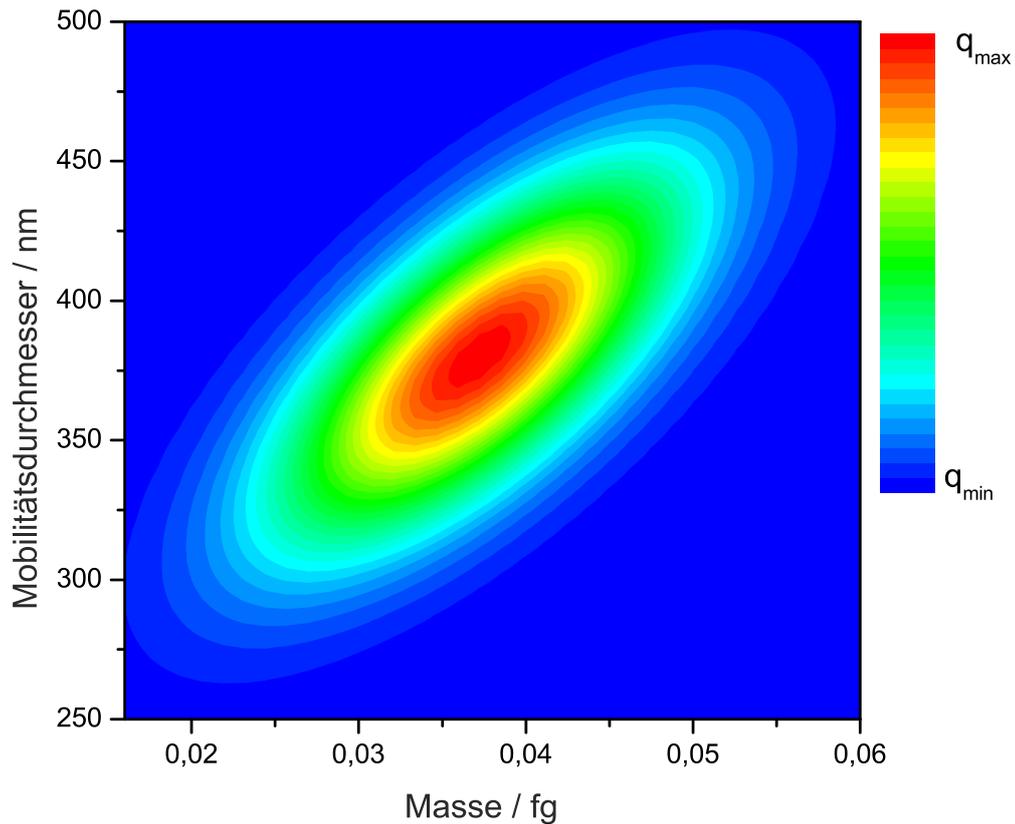


Abbildung 6.16: Darstellung der angenommenen zweidimensionalen Häufigkeitsverteilung aus Masse und Mobilitätsdurchmesser für eine Beispielrechnung

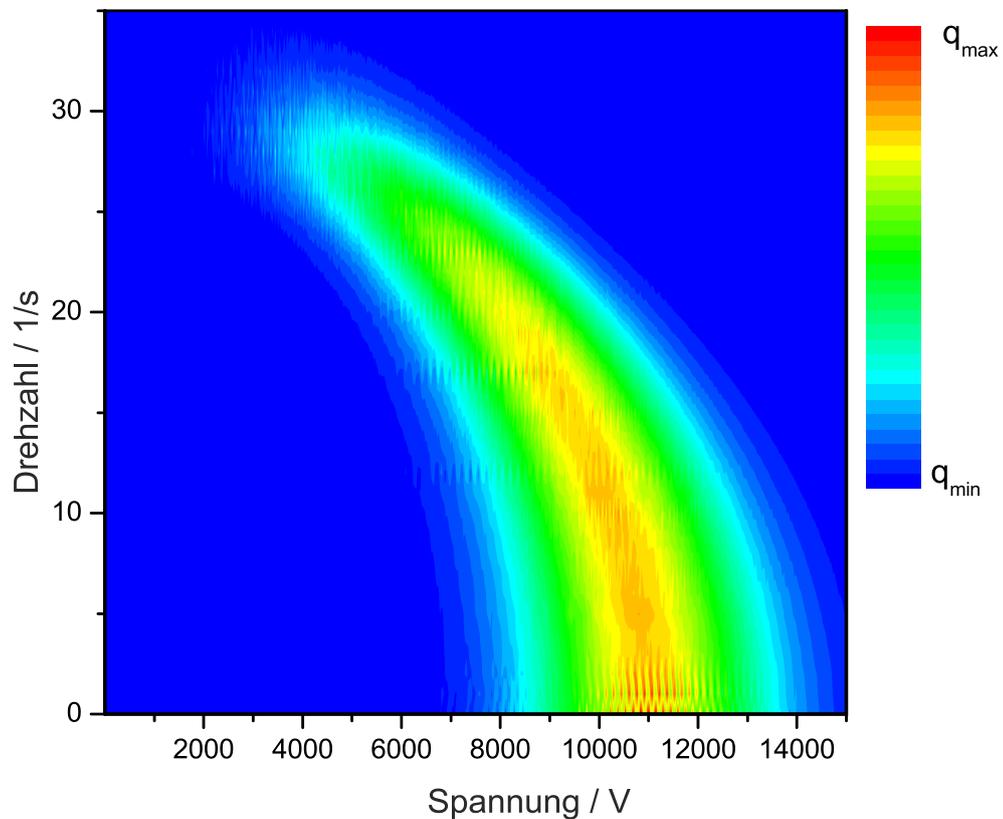


Abbildung 6.17: Darstellung des Ergebnisses einer numerischen Klassierung laut dem Prinzip des RCDMA für die Annahme einfach geladener Partikeln und einer Schichtenströmung unter Vernachlässigung von Diffusionseffekten

Für $\omega=0$ lässt sich die angelegte Spannung, nach der klassischen DMA-Theorie, in einen Partikelmobilitätsdurchmesser umrechnen, woraus eine Randverteilung für die Rückrechnung resultiert. Für $\omega>0$ kommt es aufgrund der erhöhten Verweilzeit zu einer Verschiebung der Verteilung zu kleineren Klassierspannungen. Bei hohen Drehfrequenzen wird die Zentrifugalkraftkomponente dominant, wodurch massereiche Partikeln nicht länger mit dem Hüllluftvolumenstrom nach innen, sondern aufgrund der hohen Zentrifugalkraft radial nach außen abgelenkt werden. Dies resultiert in einem größenabhängigen Austrag der Partikeln. Quantifizierbar wird der Anteil an ausgetragenen Partikeln durch die Bestimmung der Gesamtpartikelanzahlkonzentration für die jeweiligen Drehfrequenzen. Die Quantifizierung des Austrages ermöglicht, eine Verteilung des Sedimentationskoeffizienten zu bestimmen. Diese Verteilung stellt die zweite Randverteilung dar und ist zusammen mit der Randverteilung aus $\omega=0$ eine wesentliche Grundlage für die Dateninversion. Aus einer so ermittelten zweidimensionalen Verteilung lassen sich durch Dateninversionsverfahren Partikeleigenschaften wie z.B. Massenverteilung, effektive Dichte, fraktale Dimension und weitere Formeinflüsse extrahieren. Anders als beim CDMA, erlaubt der RCDMA eine Entkoppelung der beiden Feldeffekte, da das Zentrifugalfeld in radialer, das E-Feld jedoch in axialer Richtung wirkt. Da Einflussgrößen und Fehlerquellen durch diese Trennung besser zu identifizieren sind, wird für das Konzept des RCDMA ein Prototyp zur Validierung der numerischen Abbildung des Klassierverhaltens geplant, konzipiert und aufgebaut. Dabei wird insbesondere auf Materialauswahl, Dichtflächengestaltung, Aerosolein- und -ausleitung, vibrationsfreie Lagerung und Antrieb sowie Sicherstellung geeigneter, laminarer Strömungsbedingungen geachtet. Der entwickelte Prototyp soll im folgenden Abschnitt vorgestellt und in Abschnitt 6.3.3 charakterisiert werden.

6.2.4 Konstruktive Umsetzung des Konzeptes des RCDMA

Das Kernstück des Prototyps (vgl. Abbildung 6.19 & 6.20) bildet die Messzelle, in welcher die Klassierung stattfindet. Sie besteht aus zwei Edelstahl Elektroden (1 und 2), welche parallel zueinander symmetrisch auf einer Rotationsachse angeordnet sind. Der Abstand der beiden zueinander gerichteten Oberflächen beträgt 25 mm und der Außendurchmesser je 250 mm. Die nach innen zeigenden Oberflächen der Elektroden sind poliert, um ein möglichst homogenes elektrisches Feld zu erzeugen, während die axial nach außen zeigenden Flächen definierte Erhebungen aufweisen. Diese Erhebungen dienen als Labyrinthdichtung (19) und sorgen dafür, dass der Druckverlust über den Spalt möglichst hoch ist, wodurch Schleich- und Kriechströmungen möglichst minimiert werden. Im Rotationszentrum der beiden Elektroden befinden sich Bohrungen zur Ausleitung des klassierten Aerosols und des Hüllluftvolumenstroms. Der Durchmesser der Bohrungen ist so

gewählt, dass das Verhältnis der resultierenden freien Querschnitte dem zu erwartenden Verhältnis der Volumenströme entspricht. Der Durchmesser der oberen Bohrung zum Auslass des Aerosols beträgt daher 5 mm mit einer 1 mm Phase, während der Durchmesser der unteren Bohrung 10 mm beträgt und durch eine Phase auf 22 mm erweitert wird. Dadurch ergibt sich ein Flächenverhältnis des Absaugquerschnitts auf den Elektrodenoberflächen von $38,46 \text{ mm}^2 / 386,133 \text{ mm}^2$, was etwa dem erwarteten Volumenstromverhältnis von 1:10 entspricht. Die Aerosoleinleitung (21) in die Testkammer erfolgt durch viele, auf einem definierten Radius von 100 mm gleichmäßig angeordnete, kleine Löcher in der unteren Elektrode. Unterhalb der Elektrode befindet sich ein Kanal (17) in der unteren Tragplatte (3), welcher das Aerosol vor der Zuführung in die Elektrode gleichmäßig verteilt. Die beiden Elektroden werden durch POM-Hülsen am äußeren Radius auf Abstand gehalten und mit POM-Schrauben relativ zueinander fixiert, um das Drehmoment von der unteren auf die obere Elektrode übertragen zu können. Die Hüllluft wird radial in die Testkammer eingeleitet (vgl. Abbildung 6.20 Ausschnitt T). Um sicherzustellen, dass die Hüllluft die Testkammer möglichst homogen durchströmt, muss sie einen Strömungsgleichrichter (8) durchströmen, welcher außen zwischen den beiden Elektroden positioniert ist. Als Strömungsgleichrichter dient eine poröse Struktur aus Polyamid 12, welche im SLS-Verfahren gefertigt worden ist. Zwischen die beiden porösen Teilstrukturen lässt sich ein Filterfließ (17) einspannen, welches durch den resultierenden Druckabfall während der Durchströmung eine gesteigerte Homogenität der Einströmung der Hüllluft verspricht. Zusätzlich zur Strömungsgleichrichtung bewirkt die PA12-Struktur eine Umlenkung des einströmenden Aerosols (vgl. Detailausschnitt P). Gelagert wird die Messkammer mit Hilfe von Kugellagern in zwei Tragplatten (3 und 4). Analog zu den Elektroden, weisen auch die Tragplatten entsprechende Vertiefungen auf, um das Prinzip der Labyrinthdichtung (Spaltmaß $< 0,5 \text{ mm}$) zu ermöglichen. In der oberen Tragplatte befinden sich im Zentrum ein Durchbruch für die Welle der oberen Elektrode sowie zwei weitere Durchbrüche für die elektrische Kontaktierung mittels Kohlebürsten (5). Dabei drücken die Kohlebürsten axial auf die Oberseite der oberen Elektrode. Es werden zwei symmetrisch zur Rotationsachse liegende Kontaktierungen genutzt, da eine einseitige axiale Belastung der Elektrode durch den Federmechanismus der Kohlebürste das Auftreten einer Unwucht begünstigen würde. Die Kohlebürsten werden mit einem Deckel verschlossen, um Leckvolumenströme zu vermeiden und um sicherzustellen, dass keine hochspannungsführenden Komponenten berührt werden können. Zur Hochspannungsdurchführung (10) durch den Deckel werden kommerzielle Zündkerzen verwendet, welche einen geringen elektrischen Widerstand aufweisen. Der Durchbruch für die Aerosoldurchführung ist ebenfalls mit einem Deckel (6) verschlossen. Das abgeschlossene Volumen innerhalb des Deckels ermöglicht die statische Entnahme eines Volumenstroms aus der rotierenden Klassierzelle. In der unteren Tragplatte befindet sich an einer der Stirnseiten eine Bohrung zur Einleitung der Hüllluft (20).

Aufgrund des Druckabfalls über dem Filterfließ (17) und dem Strömungsgleichrichter verteilt sich die einströmende Hüllluft gleichmäßig um die Klassierzelle. Über eine Bohrung (7) gelangt auch das zu klassierende Aerosol, durch die untere Trägerplatte, in einen Verteilkanal (18), in welchem es sich verteilt und anschließend durch die kleinen Bohrungen (21) in der unteren Elektrode in die Klassierzelle gelangt. Unterhalb der unteren Tragplatte (3) befindet sich erneut ein abgedichteter Bereich (15), durch welchen die Ausleitung des Hüllluftstroms (9) realisiert wird. Zur elektrischen Kontaktierung der unteren Elektrode werden zwei federbelastete Kohlebürsten (5) verwendet, welche radial an die Welle der unteren Elektrode drücken. Das radiale Andrücken hat den Vorteil, dass hier keine großen Kippmomente entstehen. Dass in diesem Fall der Schleifstaub der Kohlebürste im abgedichteten Bereich entsteht, ist nicht besonders nachteilig, da die abgezogene Hüllluft einen Filter passiert, bevor Sie der Testkammer wieder zugeführt wird. Die Durchleitung des elektrischen Kontaktes durch die Hülle der Abdichtung erfolgt mittels klassischer Verschraubungen (14), was in diesem Fall kein Problem darstellt, da an der unteren Elektrode Erdpotential anliegt. Durch eine drehelastische Wellenkupplung (11) wird die Welle der unteren Elektrode mit der Motorachse verbunden. Der Motor (12), welcher an einer weiteren Tragplatte fixiert wird, ist ebenfalls über ein Gehäuse (15) abgedichtet. Die Tragplatten sind über Abstandshalter mit der Fußplatte (16) verbunden. Gummifüße (13) an der Fußplatte reduzieren die Übertragung von Schwingungen auf die Messzelle.

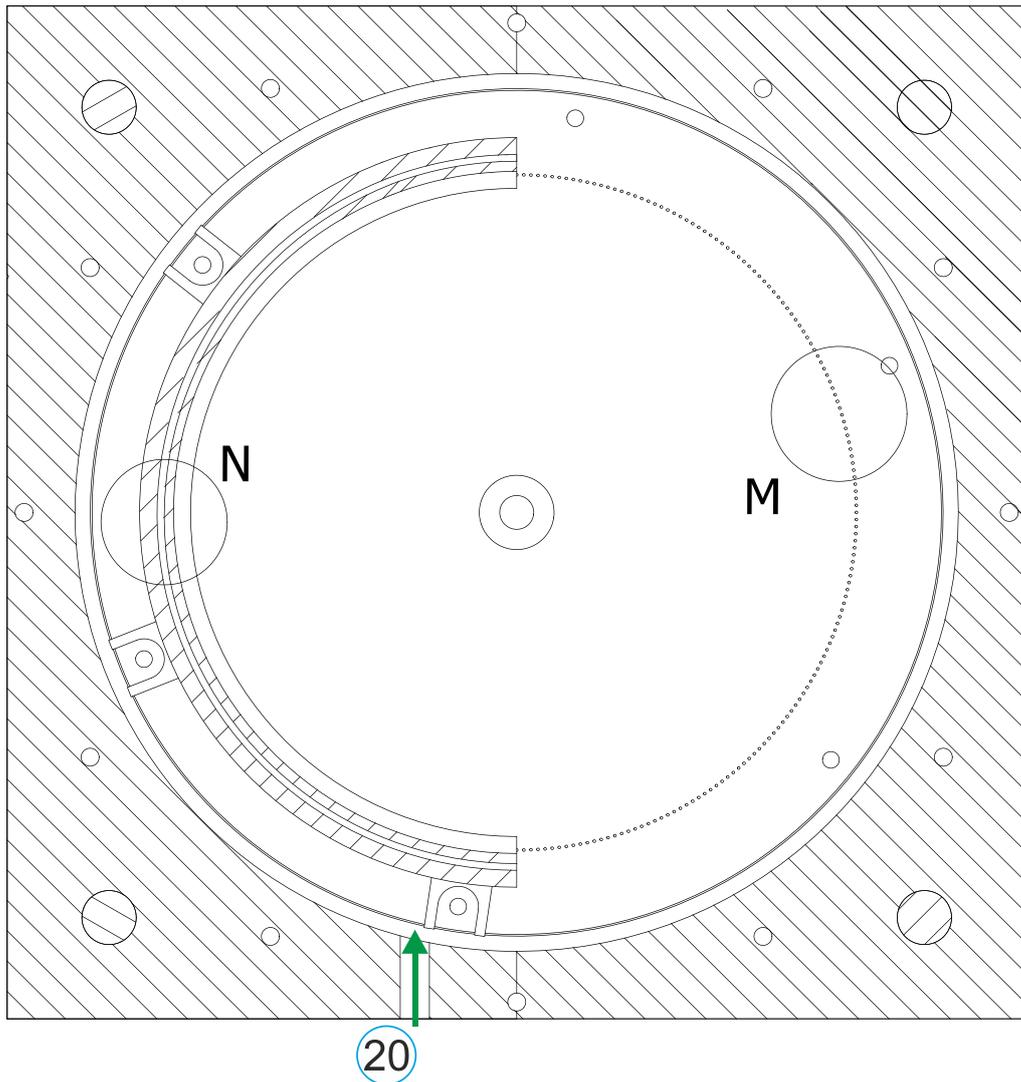


Abbildung 6.18: Draufsicht des realisierten Prototyps in der Schnittansicht (vgl. Abbildung 6.19 für Schnittlage)

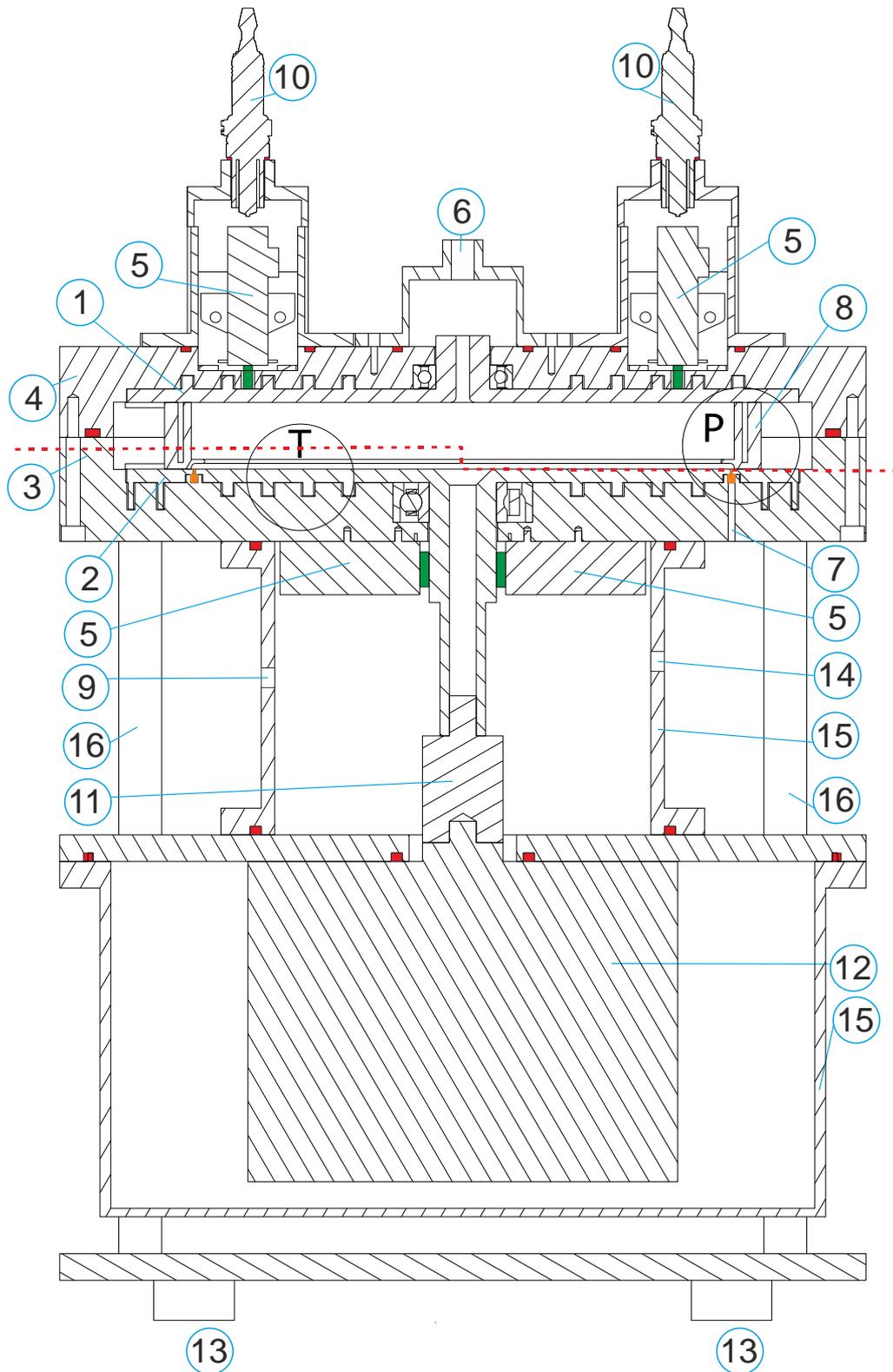


Abbildung 6.19: Frontale Schnittansicht des realisierten Prototyps. Die rote Linie markiert die Schnittlage in Abbildung 6.18

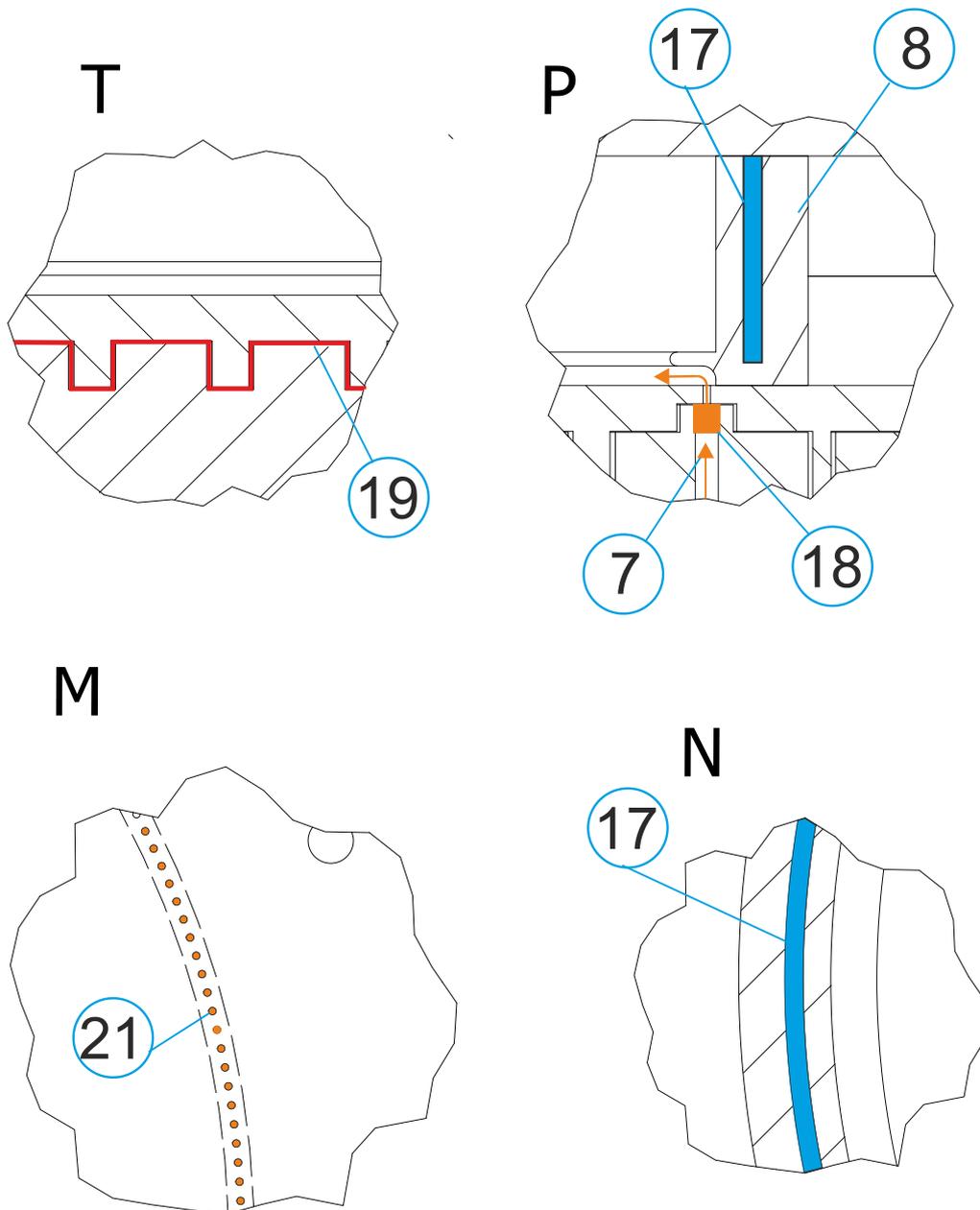


Abbildung 6.20: Darstellung der Detailausschnitte des realisierten Prototyps

6.3 Vorgehen zur experimentellen Validierung der Messprinzipien

Da in den zuvor gezeigten numerischen Überlegungen stets von einem idealen Verhalten während der Klassierung ausgegangen wird, müssen die hergeleiteten Transferfunktion experimentell validiert werden. Dabei sind insbesondere die Ausbildung des Strömungsprofils unter Rotationsbedingungen sowie der Einfluss der Diffusion zwei zu untersuchende Aspekte. Um diese Parameter detailliert zu untersuchen, wird im Rahmen dieser Arbeit ein Versuchsaufbau entwickelt, welcher neben der Aerosolerzeugung auch die Konditionierung des Aerosols und die Messgerätperipherie abbildet. Der hier konzipierte Aufbau orientiert sich an dem Vorgehen zur experimentellen Bestimmung des Transferverhaltens für DMAs, welches in der Literatur [Hum96; Jia11; Fis96; Bir97] ausführlich beschrieben ist. Durch die Verwendung monodisperser sphärischer Partikeln kann dieses Vorgehen auch für das hier konzipierte Messprinzip genutzt werden, da sphärische Partikeln einen eindeutigen Zusammenhang zwischen mobilitätsäquivalentem und aerodynamischem Durchmesser aufweisen. Das Transferverhalten ist, wie aus der Theorie bereits bekannt, durch den Durchlassgrad sowie die Breite der Transferfunktion charakterisiert. Der Durchlassgrad kann experimentell durch einen Vergleich der Partikelanzahlkonzentrationen vor und hinter dem Klassiergerät bestimmt werden. Da eine Schwankung in der Eingangspartikelkonzentration jedoch nicht vollständig zu verhindern ist, bedarf es eines Partikelzählers im Switched-Mode, d. h. ein zeitlich gesteuertes Ventil erlaubt den automatisch alternierenden Betrieb in zwei unterschiedlichen Aerosolströmen. Alternativ lassen sich zwei Partikelzähler verwenden, sofern diese aufeinander abgestimmt werden, wodurch systematische Fehler ausgeschlossen werden können. Da der Durchlassgrad stets als Verhältnis zu interpretieren ist, stellt die absolute Partikelanzahlkonzentration keinen relevanten zu untersuchenden Parameter dar, solange Raumladungseffekte als vernachlässigbar anzusehen sind. Die Partikelanzahlkonzentration im Testaerosol sollte so gewählt werden, dass der Partikelzähler vor dem Klassiergerät gerade noch im Einzelzählmodus arbeitet. Dies verspricht eine hohe Genauigkeit der Messung und ein statistisch belastbares Ergebnis. Verlustanteile in der Aerosolzu- und -abführung sowie Verluste im Neutralisator, welche nicht dem Messprinzip geschuldet sind, müssen im Vorfeld bestimmt und für den Gesamtdurchlassgrad berücksichtigt werden. Zur Bestimmung der Breite der Transferfunktion stehen zwei Ansätze zur Verfügung: Beim Ansatz des „fixierten Klassiermerkmals“, hier gegeben durch Spannung und Drehzahl, werden viele monodisperse Partikeln unterschiedlicher Durchmesser verwendet, um zu schauen, welche Partikelfractionen das Messgerät mit welcher Wahrscheinlichkeit passieren können. Obgleich dieses Vorgehen einfache Methode repräsentiert, wenn die Breite der Ausgangsverteilung breiter als die Klassierbreite des Gerätes ist, wird aufgrund des enorm hohen Bedarfes an definierten, perfekt sphärischen Testpartikeln unterschiedlicher Größen in dieser Arbeit der Ansatz fixierter Partikelgrößen verwendet, bei welchem

die Spannung und Rotationsfrequenz durchgescannt werden. Es wird also für eine sehr schmale Verteilung an sphärischen Partikeln analysiert, welche Kombinationen aus Spannung und Drehzahl zu einer erfolgreichen Klassierung führen. Da es mit den klassischen Syntheseverfahren nur schwer gelingt, Partikeln mit sehr enger Größenverteilung zu erzeugen, wird das Hilfsmittel des DMA-Cuts verwendet, um aus einem polydispersen Aerosol eine möglichst monodisperse Fraktion auszuscheiden. Dazu wird das polydisperse Aerosol in einen definierten Ladungszustand versetzt und anschließend durch einen DMA mit fixierter Klassierspannung geleitet. Sind die Partikeln perfekt sphärisch, besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Klassierspannung und Partikelgröße. Um einen Einfluss von Mehrfachladungen auf den DMA-Cut zu verhindern, sollte das Ausgangsaerosol bereits eine enge Partikelgrößenverteilung aufweisen. Da nur Partikeln eines Ladungszustandes den DMA verlassen, das konzipierte Messprinzip CDMA aber abseits des Grenzfalles „E-Feld ohne Rotation“ auch Partikeln anderer Ladungspolarität berücksichtigen, muss das Ladungsgleichgewicht des im DMA klassierten Aerosols erneut eingestellt werden, um so im Klassiergerät sowohl ungeladene Partikeln als auch Partikeln beider Polaritäten vorliegen zu haben. Um ein möglichst umfassendes Verständnis zum Transferverhalten des Gerätes zu erlangen, sollten unterschiedliche Partikelgrößen untersucht werden. Da die Masse der Partikeln einen wesentlichen Einfluss auf die Klassierung hat, sollten zudem Partikeln mit unterschiedlicher Dichte zur Bewertung des Klassierverhaltens genutzt werden. Um dem hohen Bedarf an Testpartikeln gerecht zu werden, werden im Rahmen dieser Arbeit zwei etablierte Syntheserouten verwendet, um diese zu erzeugen (vgl. Abschnitt 6.3.2). Im Folgenden wird der zur experimentellen Validierung der Messprinzipien konzipierte Versuchsaufbau vorgestellt.

6.3.1 Versuchsaufbau zur Bestimmung des Transferverhaltens

Wie zuvor diskutiert, werden verschiedene Geräte benötigt, um die hergeleiteten Transferfunktionen der entwickelten Messprinzipien experimentell zu validieren. Abbildung 6.21 zeigt ein schematisches Fließbild des realisierten Versuchsaufbaus.

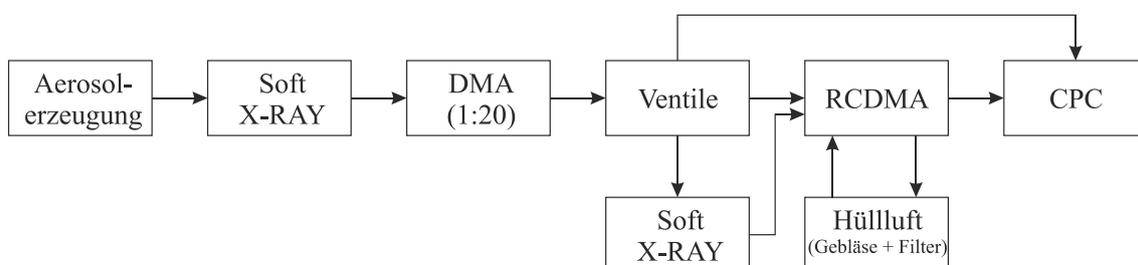


Abbildung 6.21: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung des Transferverhaltens der Klassiergeräte

Der erste wichtige Baustein zur Validierung der Messprinzipien ist die Erzeugung geeigneter Testaerosole. Da die Flüssigphasensynthese eine sehr gute Kontrolle über Sphärizität und Größe der synthetisierten Partikeln erlaubt, wird in dieser Arbeit auf zwei verschiedene, wohl etablierte Syntheserouten in der flüssigen Phase zurückgegriffen (vgl. Abschnitt 6.3.2). Das Vorliegen der Testpartikeln in flüssiger Phase bedingt die Notwendigkeit eines Transferschrittes, um die Testpartikeln in die Gasphase zu überführen. Je nach notwendigem Partikelkonzentrationsbereich kann dazu auf verschiedene Techniken zurückgegriffen werden. In dem hier vorgestellten Aufbau wird ein AGK 2000 der Firma Palas zur Zerstäubung genutzt. Das Zerstäubungsprinzip beruht auf einer Zweistoffdüse, in welcher eine Flüssigkeit über den Bernoulli-Effekt von einem gefilterten Luftstrom angesaugt und aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit in der Düse durch Scherkräfte in kleine Tröpfchen zerstäubt wird. Da in Zweistoffdüsen verhältnismäßig breite Tröpfchengrößenverteilungen generiert werden, ist der Düse ein Zyklon zur Abscheidung der besonders großen Tröpfchen nachgeschaltet. Das so entstandene Tröpfchenaerosol wird anschließend in eine Trockenstrecke geführt, wo das Lösungsmittel in die Gasphase übergeht und so ausschließlich Feststoffpartikeln zurückbleiben. Die so generierten Partikeln können der Trockenstrecke dann durch Absaugen eines Teilvolumenstroms entnommen werden. Da das Aerosol in diesem Zustand aus einer Mischung an sphärischen Testpartikeln sowie den Residualpartikeln (vgl. Kapitel 6.3.2) besteht, müssen die zur experimentellen Validierung der Messprinzipien vorgesehenen Partikeln aus diesem Gemisch extrahiert werden. Dafür wird die Technik des DMA-Cuts genutzt. Dazu wird der polydisperse Teilaerosolstrom aus der Trockenstrecke entnommen, in einem Neutralisator das Ladungsgleichgewicht eingestellt und durch einen DMA mit fixierter Spannung geleitet. Den DMA passieren können nur Partikeln einer Mobilitätsfraktion. Vorausgesetzt die Primärpartikelverteilung ist ausreichend engdispers, besteht für sphärische Partikeln ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Mobilität und Größe. Somit können nur Partikeln einer Größe den DMA erfolgreich passieren. In dieser Arbeit wird eine kommerzielle TSI-3080 Klassiereinheit mit einem TSI-3081 DMA und einer Kr85-Quelle als Neutralisator verwendet. Um die Breite der Transferfunktion zu verkleinern, wird der DMA mit einem Volumenstromverhältnis von 1:20 betrieben. Aufgrund des Ungleichgewichtes in der Ladungsverteilung ist es zudem ratsam, die Klassierung unter Verwendung einer positiven Spannungsversorgung durchzuführen um die Ausbeute zu Erhöhen. Dies erlaubt die Erzeugung eines monodispersen Aerosols. Nach dem DMA-Cut besteht das Aerosol also nur noch aus einfach geladenen monodispersen Partikeln einer Ladungspolarität. Diese Konditionierung des Aerosols wird jedoch aufgrund der Ladungsverteilung mit einem hohen Verlust an Partikeln erkauft. Für eine exemplarische Partikelgröße von 100 nm sind nur 27,93 % der Partikeln einfach negativ geladen (vgl. Anhang A3). Diese 27,93 % berücksichtigen noch keine Verluste im Klassiergerät, wie Diffusions- und Transportverluste. Daraus resultiert wiederum, dass

die Aerosolerzeugung möglichst ergiebig sein sollte. Da im Falle des CDMA auch ungeladene sowie Partikeln beider Ladungspolaritäten an der Klassierung teilnehmen, muss das Testaerosol wieder in den Zustand der Gleichgewichtsladung überführt werden, weshalb es durch einen Röntgenneutralisator (Palas XRC 049) geleitet wird, bevor es die Messzelle betritt. Da der in die Klassierzelle eintretende Volumenstrom dem austretenden Probenvolumenstrom gleichen soll, ist es erforderlich, den zur Klassierung benötigten Hüllluftvolumenstrom im Kreis zu führen. Dies geschieht durch eine Kombination aus Gebläse, Messgerät und Filter. Das Gebläse wird durch das Volumenstrommessgerät auf den gewünschten Wert eingeregelt, während der Filter die mit dem Hüllluftstrom ausgetragenen Partikeln abscheidet. Der zuvor gezeigte Messaufbau ermöglicht, das Klassierverhalten eines Messgerätes in Abhängigkeit einer sehr spezifischen Partikelgrößenklasse zu untersuchen und so überlagernde Klassiereffekte zu vermeiden. Für eine erste Beurteilung der Funktionstüchtigkeit des entwickelten Messverfahrens ist es jedoch ausreichend, einen abgewandelten Messaufbau zu verwenden. Dieser (vgl. Abbildung 6.22) besteht nur aus den Schritten Aerosolerzeugung, Einstellen des Ladungsgleichgewichtes, Fraktionscut mit dem entwickelten Messgerät sowie Analyse der durchgelassenen Fraktionen im SMPS. Die dabei verwendeten Komponenten gleichen den zuvor genannten, wobei das SMPS aus der TSI-3080 Klassiereinheit dem 3081 DMA sowie dem 3775 CPC besteht.

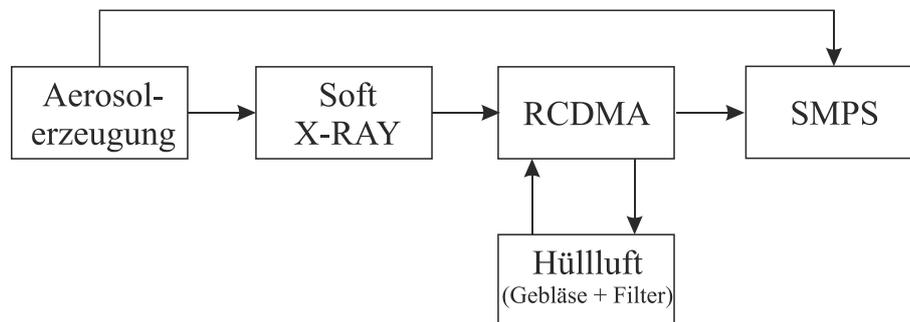


Abbildung 6.22: Schematische Darstellung des vereinfachten Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Transferschärfe der Klassiergeräte

Ein so gearteter Aufbau ermöglicht es demnach, die Klassierschärfe eines Messgerätes zu untersuchen. Die Vorteile liegen in der höheren erreichbaren Partikelanzahlkonzentration sowie dem einfachen Setup, was sich jedoch nachteilig auf die Qualität der Transferfunktion auswirkt. Die Ergebnisse der Untersuchungen für den RCDMA sind in Kapitel 6.3.3 ersichtlich.

6.3.2 Flüssigphasensynthese der Testaerosole

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, werden zum Nachweis der Funktionalität sowie zur Bestimmung des Transferverhaltens größere Mengen an Testpartikeln benötigt. Idealerweise weisen diese Partikeln eine enge Größenverteilung mit einstellbarem Modalwert und verschiedene Dichten auf. Um Kosten zu

sparen und flexibel im Durchmesser zu sein, werden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Verfahren zur Herstellung von sphärischen Nanopartikeln in flüssiger Phase genutzt. Zur Herstellung der SiO_2 -Partikeln ($\rho = 2650 \text{ kg/m}^3$) wird das Verfahren der Stöbersynthese und für PSL-Partikeln ($\rho = 1050 \text{ kg/m}^3$) das Verfahren der radikalischen Emulsionspolymerisation genutzt. Beide Verfahren sowie Ergebnisse zu den synthetisierten Partikeln werden im Folgenden kurz vorgestellt. Die in diesem Kapitel vorgestellten Zusammenhänge und Ergebnisse sind gemeinsam in studentischen Arbeiten von Göb [Göb17] und Kniepkamp [Kni19] erarbeitet worden und sind in Teilen aus diesen entnommen.

Stöbersynthese von Siliziumdioxid

Stöber, Fink und Bohn [Stö68] haben bereits 1968 ein Verfahren zur Herstellung von monodispersen SiO_2 -Partikeln eingeführt, welches auf zwei Teilreaktionen basiert. Ausgangsbasis der Reaktion bildet eine Vorlage aus Wasser, Ammoniak und eines alkoholischen Lösungsmittels, i.d.R. Ethanol, wobei die Zusammensetzung dieser Vorlage die resultierenden Partikeleigenschaften wesentlich beeinflusst. Dieser Vorlage wird dann unter intensivem Mischen Tetraethylorthosilicat (TEOS) als Präkursor zugegeben. In einem ersten Hydrolyseschritt werden durch die Reaktion des Präkursors TEOS mit Wasser Kieselsäureester erzeugt, wobei der Ammoniak als Katalysator wirkt. Die Kieselsäureester reagieren im anschließenden Kondensationsschritt im alkoholischen Milieu zu SiO_2 -Partikelmonomeren. Stellt sich eine Übersättigung ein, fallen die Monomere aus und bilden SiO_2 -Partikeln. Da die theoretischen Hintergründe, Einflussparameter und Durchführungsanleitungen zur Stöbersynthese an anderer Stelle [Gri03; Vie07; Ruf08; Pfe16; Stö68] detailliert wiedergegeben werden, sollen hier lediglich die wichtigsten Einflussgrößen zusammenfasst und einige exemplarische Ergebnisse der Synthesen gezeigt werden. Eine ausführliche Dokumentation des Syntheseprozesses sowie der Synthesebedingungen und -ergebnisse ist in [Göb17] ersichtlich. Da auf der zu erzielenden Partikelgröße neben der Sphärizität und Monodispersität das Hauptaugenmerk der Synthese liegt, werden die relevanten Einflussgrößen zur Steuerung der Partikelgröße, in Anlehnung an Göb [Göb17], kurz wiedergegeben:

Einfluss des Ammoniakanteils:

- Höherer Ammoniakanteil führt zu größeren Partikeln [Gri03; Ruf08].
- Ammoniak stabilisiert die Suspension → Vermeidung von Agglomerationseffekten [Gri03].

Einfluss der TEOS-Konzentration

- Steigerung der TEOS-Konzentration führt zu kleineren Partikeln [Göb17].
- Abnahme der Monodispersität sowie Sphärizität für hohe TEOS-Konzentrationen (ab 0,2 - 0,5 mol/l) [Gri03].

Einfluss der Reaktionstemperatur

- Aus einer Erhöhung der Temperatur folgen kleinere Partikeldurchmesser. [Pfe16; Gri03; Vie07; Ruf08].
- Wird die Temperatur zu stark verringert (<10 °C) werden die Partikeln weniger monodispers [Vie07].

Einfluss des Wasseranteils:

- Mit steigendem Wasseranteil (bis zu 8 mol/l) steigt die Partikelgröße [Gri03].
- Ab etwa 8 mol/l werden die Partikeln wieder kleiner und polydisperser [Gri03].
- Genaue Lage des Wendepunktes abhängig von der Ammoniakkonzentration (vgl. Modell von Stöber, Fink und Bohn [Stö68]).

Einfluss des Alkohols:

- „Mit steigender Kettenlänge des Alkohols und dessen Verzweigungsgrad nimmt die Partikelgröße zu und die Monodispersität ab.“ [Gri03].

Tabelle 6.3 zeigt exemplarische Synthesebedingungen und die daraus resultierenden Partikeldurchmesser. Die Durchmesser werden mit der Methode der dynamischen Lichtstreuung mit einem Sympatec Nanophox bestimmt. Abbildung 6.23 zeigt exemplarische REM-Aufnahmen der Partikeln. Die Ergebnisse zeigen, dass die synthetisierten Partikeln alle nahezu monodispers und perfekt sphärisch sind. Der synthetisierte Größenbereich liegt zwischen 165 nm und 486 nm.

Tabelle 6.3: Exemplarische Auflistung von Syntheseparametern der Stöbersynthese und den daraus resultierenden mittleren Partikelgrößen. Die Reaktionszeit beträgt bei allen Synthesen 3 Stunden.

Nr.	Edukte	T / °C	Volumetrisches Verhältnis / %				d _{50-DLS} / nm	σ _{PGV} / nm
			EtOH	H ₂ O	NH ₄ OH	TEOS		
1	NH ₄ OH 25 %	RT	82,76	0,41	12,41	4,42	486,32	26,61
2	Reinstwasser	RT	82,76	0,41	12,41	4,42	471,69	26,94
3	Ethanol	45	82,76	0,41	12,41	4,42	393,94	6,55
4	TEOS	45	76,63	13,79	3,83	5,75	165,52	6,15
5	NH ₄ OH 25 % Wasser Ethanol TEOS	RT	71,21	18,44	5,33	5,02	389,76	6,45
6	NH ₄ OH 20 % Wasser Ethanol TEOS	RT	70,42	18,24	6,38	4,96	430,84	25,02

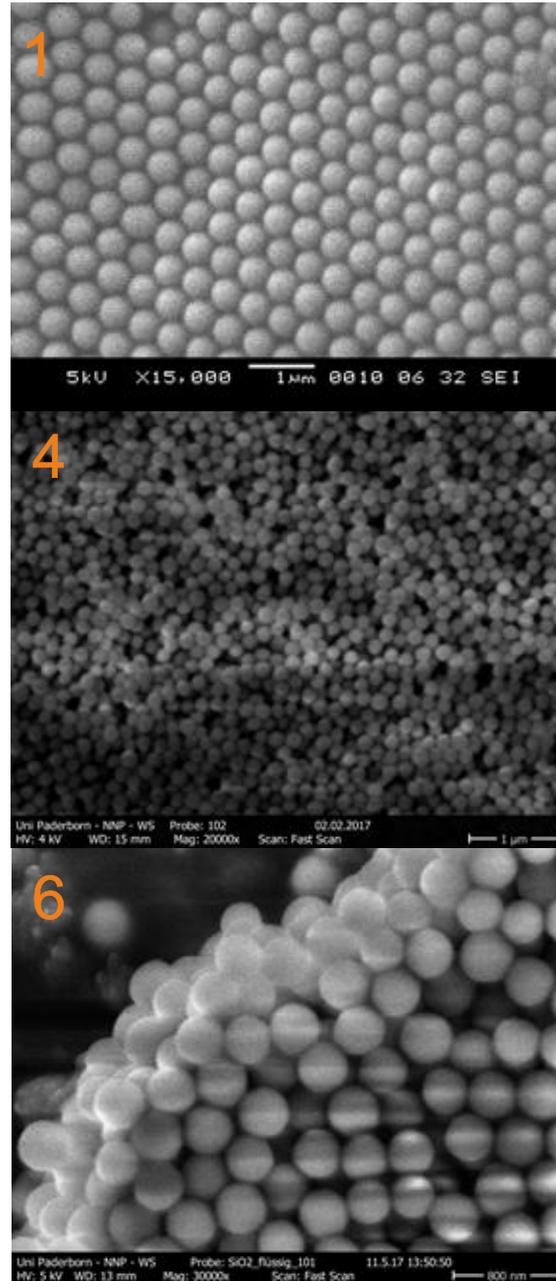


Abbildung 6.23: REM-Aufnahmen der im Stöber-Verfahren synthetisierten SiO_2 -Partikeln

Radikalische Emulsionspolymerisation von Polystyrol-latex-Partikeln

Neben der zuvor gezeigten Stöbersynthese werden PSL-Partikeln synthetisiert, um über Testpartikeln einer weiteren Dichte zu verfügen. Der ausreichend große Dichteunterschied ($\Delta\rho = 1600 \text{ kg/m}^3$) zwischen SiO_2 - und PSL-Partikeln ermöglicht, den Einfluss der Partikeldichte auf das Klassierverhalten der Messprinzipien zu untersuchen. Das zur PSL-Synthese verwendete Verfahren beruht auf einer radikalischen Polymerisationsreaktion von Styrol, welche in einem Gemisch aus Wasser, Monomer, Emulgator und Initiator abläuft. Dazu wird das nahezu wasserunlösliche Monomer (hier Styrol) mit Hilfe des Emulgators (hier Natriumdodecylsulfat (SDS)) fein in Wasser dispergiert. Die mit Hilfe des Emulgators

stabilisierte Emulsion, also eine Mischung aus fein verteilten Monomertropfchen in Wasser, bildet die Grundlage für den Polymerisationsschritt. Dieser wird durch die Zugabe eines thermischen Initiators (hier Kaliumperoxodisulfat (KPS)) ange-regt. Die einzelnen Reaktionsschritte sind äußerst komplex und trotz intensiver Forschung noch nicht vollumfänglich verstanden [Bur15; Koz05; Win04]. Da aus-führliche Untersuchungen zur Emulsionspolymerisation von PSL-Partikeln der studentischen Arbeit von Marie Kniepkamp [Kni19] entnommen werden können, sollen hier erneut lediglich die wesentlichen Einflussgrößen hinsichtlich der ein-zustellenden Partikelgröße sowie die erlangten Resultate diskutiert werden. So können in der studentischen Arbeit von Kniepkamp kooperativ folgende Zusam-menhänge identifiziert werden:

- Ein höherer Monomeranteil führt zu größeren Partikeln.
- Ein höherer Emulgatoranteil führt zu kleineren Partikeln. Unterhalb der kritischen Mizellenbildungskonzentration ist dieser Effekt wesentlich stärker ausgeprägt.
- Ein höherer Initiatorgehalt resultiert für stabilisiertes Styrol in kleineren Partikeln. Für Synthesen mit entstabilisiertem Styrol steigen die Parti-kelgrößen mit steigendem Initiatoranteil.
- Steigende Reaktionstemperaturen begünstigen die Synthese kleinerer Partikeln.

Auch für die PSL-Synthese zeigen die Ergebnisse (vgl. Tabelle 6.4 und Abbil-dung 6.24), dass sich Partikeln bis zu einer Größe von 374 nm mit dem Verfahren der Emulsionspolymerisation synthetisieren lassen. Die Partikeln sind perfekt sphärisch und sehr monodispers. Untersuchungen zeigen, dass sich die Partikel-größe am einfachsten mit dem Gehalt an Emulgator einstellen lässt. Die hergestell-ten Partikelsuspensionen weisen eine gute Langzeitstabilität auf. Die Reproduzier-barkeit der einzelnen Synthesen ist bei sauberer Arbeitsweise gegeben.

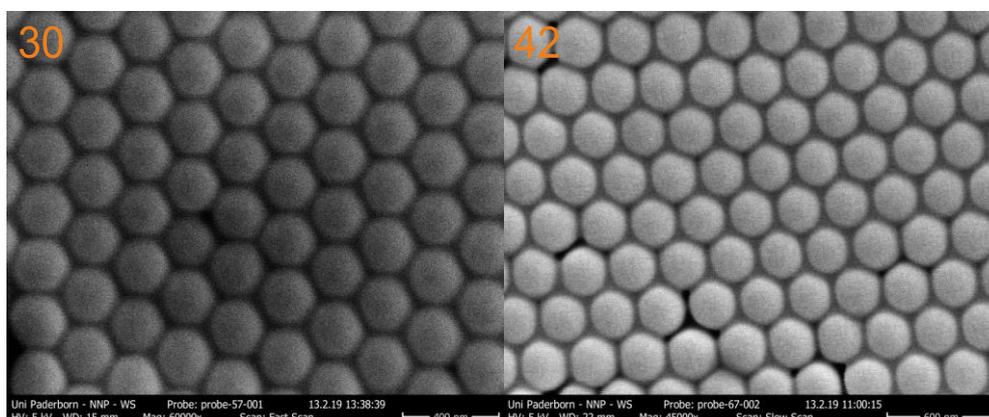


Abbildung 6.24: Exemplarische REM-Aufnahmen der im Verfahren der Emulsionspolymerisa-tion synthetisierten PSL-Partikeln

Tabelle 6.4: Exemplarische Auflistung von Syntheseparametern der Emulsionspolymerisation von PSL-Partikeln und den daraus resultierenden mittleren Partikelgrößen

Nr.	Massenanteile / %				t / h	T / °C	d _{50, DLS} / nm	σ _{PGV} / nm
	Wasser	Styrol	SDS	KPS				
<u>Einfluss des Initiators:</u>								
27	90,703	9,070	0,181	0,045	16	60	91,4	3,31
24	90,695	9,069	0,181	0,054	16	60	92,9	3,11
<u>Einfluss der Temperatur:</u>								
8	90,629	9,063	0,263	0,045	6	70	60,0	2,14
9	90,629	9,063	0,263	0,045	16	60	76,0	2,74
11	90,629	9,063	0,263	0,045	36	50	95,3	2,94
<u>Einfluss Monomergehalt:</u>								
9	90,629	9,063	0,263	0,045	16	60	76,0	2,74
18	83,098	16,620	0,241	0,042	16	60	89,9	2,98
15	76,722	23,017	0,222	0,038	16	60	106,5	3,17
26	66,516	33,258	0,193	0,033	23	60	134,5	3,4
<u>Einfluss Emulgatoranteil:</u>								
28	90,818	9,082	0,045	0,054	16	60	374,4	14,08
31	90,777	9,078	0,091	0,054	16	60	258,5	6,12
25	90,736	9,074	0,136	0,054	16	60	168,1	6,24
24	90,695	9,069	0,181	0,054	16	60	92,9	3,11
<u>REM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 6.24):</u>								
30	90,777	9,078	0,091	0,054	6	80	228,5	4,79
42	90,827	9,083	0,045	0,045	6	80	259,8	8,9

Ergebnisse zur Rücküberführung beider Suspensionen in die Gasphase

Wie einleitend bereits erwähnt, müssen sowohl die SiO_2 -Partikeln als auch die PSL-Partikeln im Anschluss an die Flüssigphasensynthese aus dem Zustand einer Suspension in den Zustand eines Aerosols überführt werden. Dazu stehen

verschiedene Verfahren zur Verfügung [Fis14]. Alle diese Techniken zur Überführung von Dispersionen in die Gasphase basieren auf zwei Schritten. So folgt einer Zerstäubung der Dispersion in kleine Tröpfchen ein Trocknungsschritt, in welchem das Lösungsmittel verdampft und nur der Feststoffanteil aus dem Tropfen zurückbleibt. Die sich im Zerstäubungsschritt bildenden Tröpfchen sollten idealerweise so klein sein, dass sich, wenn überhaupt, nur eine Partikel darin befindet. Sind die Tropfen klein genug, so ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass sich keine Partikel darin befindet, manche Tröpfchen tragen genau eine Partikel. Die Wahrscheinlichkeit für mehr als 2 Partikeln pro Tropfen sollte demnach klein sein. Befinden sich mehrere Partikeln in einem Tropfen, führt dies zur Agglomeration der Partikeln während des Trocknungsschrittes. Neben der Tröpfchengröße an sich, beeinflusst die Konzentration der Partikeln in der Suspension ebenfalls die Wahrscheinlichkeit, ob ein oder mehrere Partikeln in einem Tropfen vorliegen. Dies bedeutet, dass die Konzentration an Partikeln in der Dispersion auf die entstehende Tröpfchengröße angepasst werden muss. Mit Ausnahme von Elektrosprays weisen jedoch alle Zerstäubungstechniken eine Tröpfchengrößenverteilung auf. Die Konzentration sollte daher so gewählt werden, dass auch für große Tröpfchen entweder nur eine Partikel im Tropfen ist oder keine. Es ist zu beachten, dass die Lösungsmittel in der Regel gelöste Verunreinigungen aufweisen, welche beim Verdampfen auskristallisieren. So ist bekannt, dass selbst hochreines Wasser und andere technische Lösungsmittel gelöste Stoffe enthalten [Fis14]. Für den Fall, dass ein Tropfen eine Partikel trägt, lagern sich die auskristallisierten Feststoffe an der Partikeloberfläche an. Sind die Primärpartikeln ausreichend groß, werden die Partikeleigenschaften nur unwesentlich durch die Anlagerung löslicher Bestandteile beeinflusst. Trägt ein Tropfen keine Partikel, kommt es zur homogenen Keimbildung und es entstehen gänzlich neue Partikeln, sogenannte Residualpartikeln. Es ist streng darauf zu achten, dass sich die Mobilitätsverteilung dieser homogen gebildeten Partikeln nicht mit den Mobilitäten der Primärpartikeln überschneidet, da sonst in folgenden Prozessschritten nicht mehr zwischen Primärpartikeln und Residualpartikeln unterschieden werden kann. In jedem Fall ist damit zu rechnen, dass sich homogen gebildete Residualpartikeln aufgrund von Agglomerationseffekten an die Primärpartikeln anlagern. Untersuchungen zur Rücküberführung für die beiden SiO_2 - und PSL-Testpartikelsuspensionen zeigen deutlich, dass es während der Überführung zu den beschriebenen Phänomenen kommt. Abbildung 6.25 zeigt exemplarisch eine Partikelgrößenverteilung der rücküberführten SiO_2 -Partikeln, entnommen am Ende der Trockenstrecke des AGK 2000. Der Primärpartikelpeak ist bei etwa 400 nm deutlich zu erkennen. Die unsauber korrigierten Mehrfachladungspeaks liegen bei 233 nm und bei 181 nm und können als Artefakte der Messung eingestuft werden. Die mittlere Größe der homogen gebildeten Residualpartikeln liegt bei 33,4 nm. Die Verbreiterung des Primärpartikelpeaks ist nicht etwa auf eine unsaubere Synthese, sondern vielmehr auf Agglomerationseffekte

innerhalb der Gasphase sowie auf heterogenes Partikelwachstum durch Kondensation der Residualstoffe auf bestehender Partikeloberfläche zurückzuführen. Dass diese beiden Phänomene in Betracht gezogen werden müssen, kann durch REM-Aufnahmen verifiziert werden. Dazu werden Partikeln aus der Gasphase sowohl diffusiv als auch mittels eines Impaktors auf einer Trägerstruktur abgeschieden und bildgebend untersucht (vgl. Abbildung 6.26). Die Aufnahmen der impaktierten Partikeln zeigen, dass sich nur vereinzelt Partikeln in der Gasphase anlagern. Die heterogene Kondensation findet sehr gleichmäßig statt, sodass eine sphärische Partikelstruktur erhalten bleibt. Da die Impaktion zugunsten der großen und schweren Partikeln stattfindet, können die kleinen Residualpartikeln durch eine Impaktionsuntersuchung nicht nachgewiesen werden. Aufgrund ihrer äußerst hohen Diffusivität können sie jedoch durch die diffusive Abscheidung gut nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass sich schon in der Gasphase Cluster aus Residualpartikeln bilden (vgl. Abbildung 6.26 oben), welche sich dann gut abscheiden lassen.

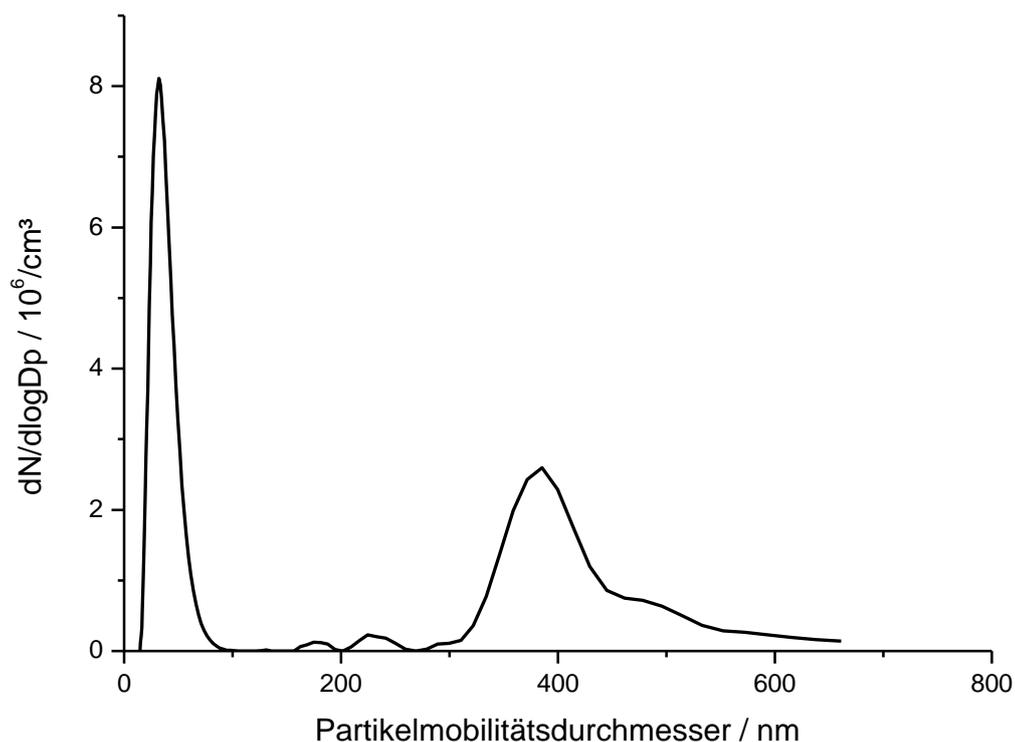


Abbildung 6.25: Exemplarische Partikelgrößenverteilung einer in die Gasphase überführte SiO_2 -Suspension. Synthesebedingungen korrelieren mit Synthese Nummer 3 aus Tabelle 6.3. Bestimmt mit einer TSI 3080 Klassiereinheit und TSI 3775 CPC. Mehrfachladungskorrektur verwendet

Es ist somit möglich, sphärische, monodisperse Nanopartikeln in der flüssigen Phase zu synthetisieren und anschließend in die Gasphase zu überführen, ohne dass

ihre Eigenschaften durch homogene oder heterogene Anlagerung von Residualmaterial wesentlich verändert werden. Werden die Primärpartikeln mittels DMA-Cuts selektiert, steht ein hochspezifisches Testpartikelsystem zur Verfügung.

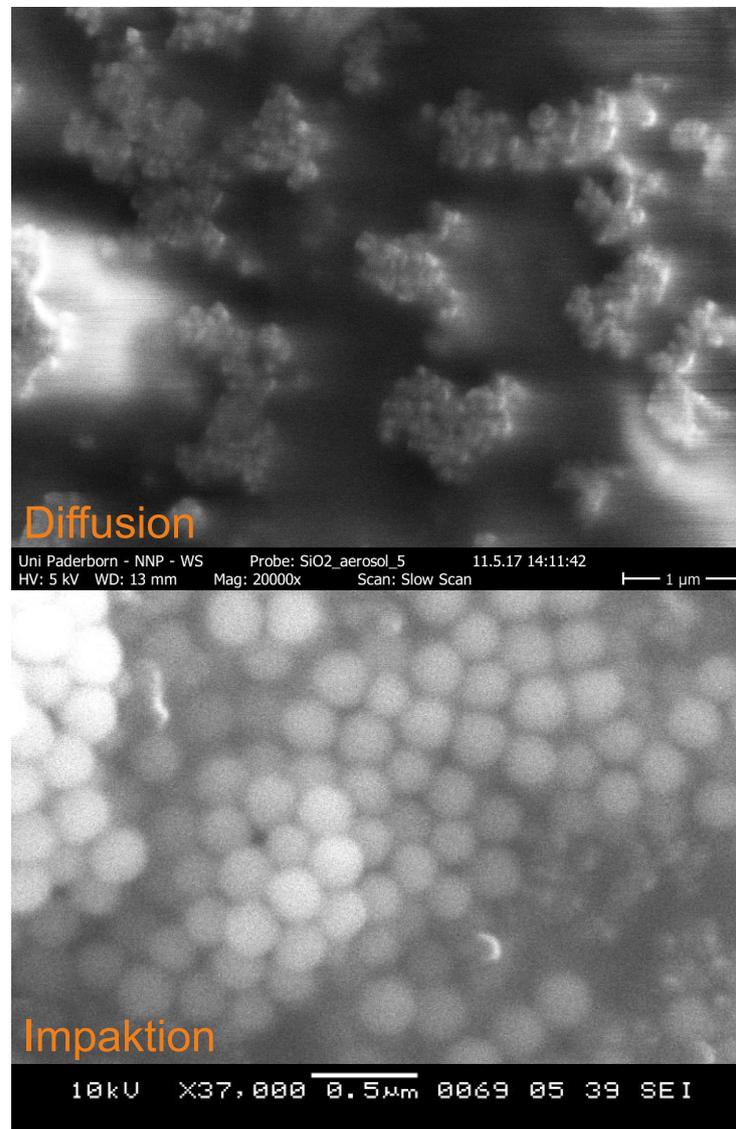


Abbildung 6.26: Exemplarische REM-Aufnahmen der aus der Gasphase entnommenen SiO_2 -Partikeln. Synthesebedingungen der beiden Aufnahmen korrelieren nicht

6.3.3 Experimentelle Validierung des Messprinzips RCDMA

Um die zuvor abgeleitete Transferfunktion (vgl. Abschnitt 6.2.3) experimentell zu validieren, wird der konzeptionierte Prototyp sowohl im statischen als auch im dynamischen Betrieb hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit und seines Transferverhaltens untersucht. In einem ersten Schritt wird dabei der vereinfachte Messaufbau verwendet, um Basiseigenschaften der Transferfunktion für den statischen Fall zu validieren. Betrachtet werden dabei die absolute Lage des Transfer-

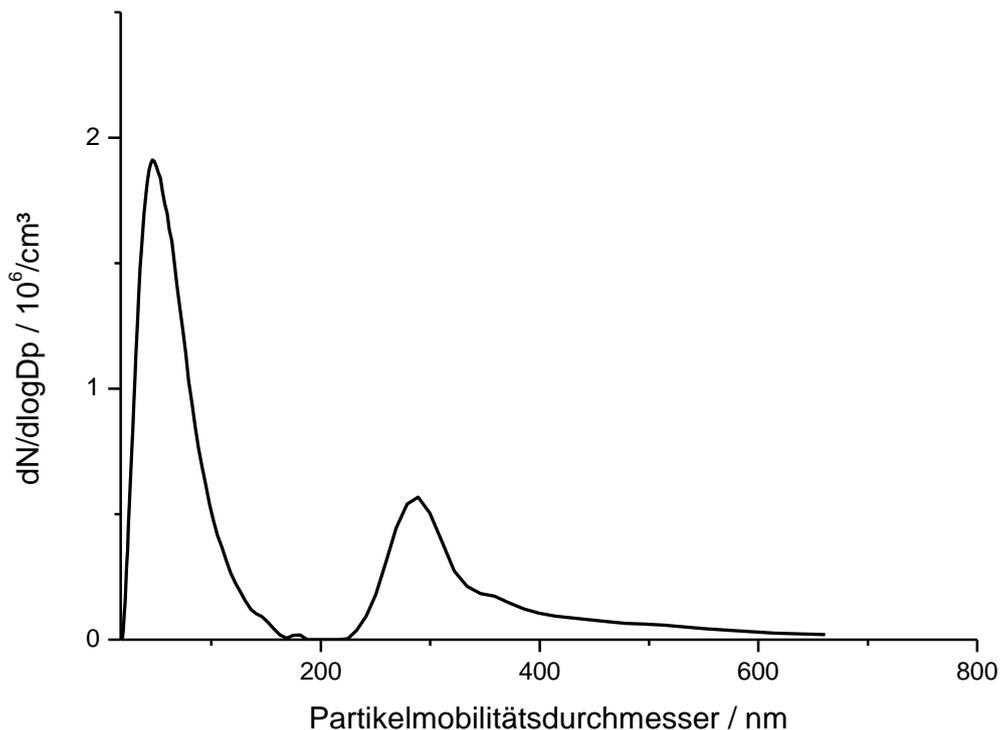


Abbildung 6.27: Darstellung der Ausgangspartikelgrößenverteilung, gemessen mit einem TSI 3081 SMPS-System

peaks, also der klassierte Durchmesser in Abhängigkeit der Spannung sowie der Gerätegrößen sowie auch die Breite des Transferpeaks. Zudem wird die erzielte Ausbeute, bzw. der Durchlassgrad bestimmt. Als Testaerosol für den Basistest wird eine monodisperse SiO_2 – Suspension in die Gasphase überführt. Die Ausgangspartikelgrößenverteilung (vgl. Abbildung 6.27) zeigt den Peak der Testpartikeln bei 289 nm und einen Residualpeak bei etwa 50 nm. Durch Vorgabe der Klassierspannung sowie eines Volumenstromverhältnisses sollte der RCDMA nur einen gewissen Ausschnitt aus der Ausgangspartikelverteilung klassieren. Um die Transferbreite schmal zu halten, wird ein Verhältnis von 1:20 zwischen Aerosolvolumenstrom und Hüllluftvolumenstrom gewählt. Da der Volumenstrom des CPC im Standardmodus 0,3 l/min beträgt, wird der Hüllluftvolumenstrom dementsprechend auf 6 l/min eingeregelt. Durch Vorgabe der Spannung lässt sich eine Partikelgrößenfraktion mit dem RCDMA klassieren (vgl. Abbildung 6.28).

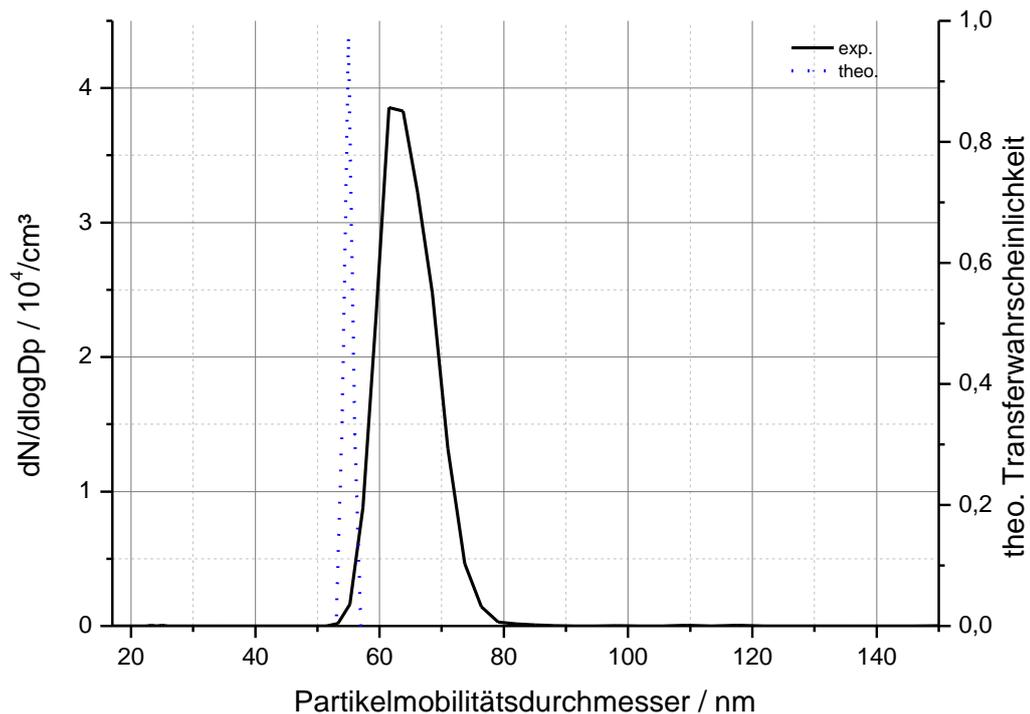


Abbildung 6.28: Partikelgrößenanzahlverteilung resultierend aus einem RCDMA-Cut bei 1kV; Hüllluftverhältnis von 1:20

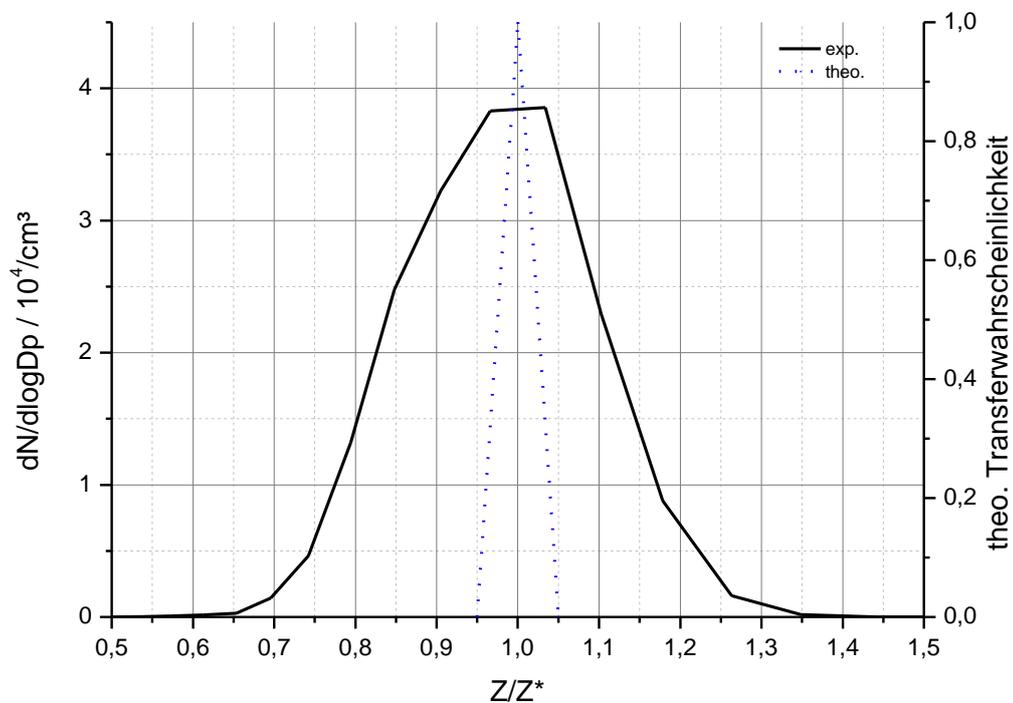


Abbildung 6.29: Jeweils normierte Mobilitätsanzahlverteilung resultierend aus einem RCDMA-Cut bei 1kV; Hüllluftverhältnis von 1:20

Auch wenn die resultierende Transferfunktion optisch der erwarteten dreieckigen Form entspricht, zeigt eine Überführung in die Mobilitätsdömane und anschließende Normierung auf die Mobilität des Modalwertes (vgl. Abbildung 6.29), dass die Breite der Transferfunktion wesentlich von der Theorie abweicht, wobei dies auch Glättungseffekt der automatisierten Inversion des kommerziellen SMPS-Systems sein könnte. Ein Vergleich mit der aufgestellten Transferfunktion zeigt, dass auch die absolute Lage der klassierten Partikeln nicht der Theorie entspricht. Um auszuschließen, dass es sich bei diesen Phänomenen um Geometrieeffekte handelt, kann Gleiches für den Primärpartikelpeak gezeigt werden. Zudem eignet sich der Primärpartikelpeak insbesondere zur Auswertung der absoluten Klassierausbeute.

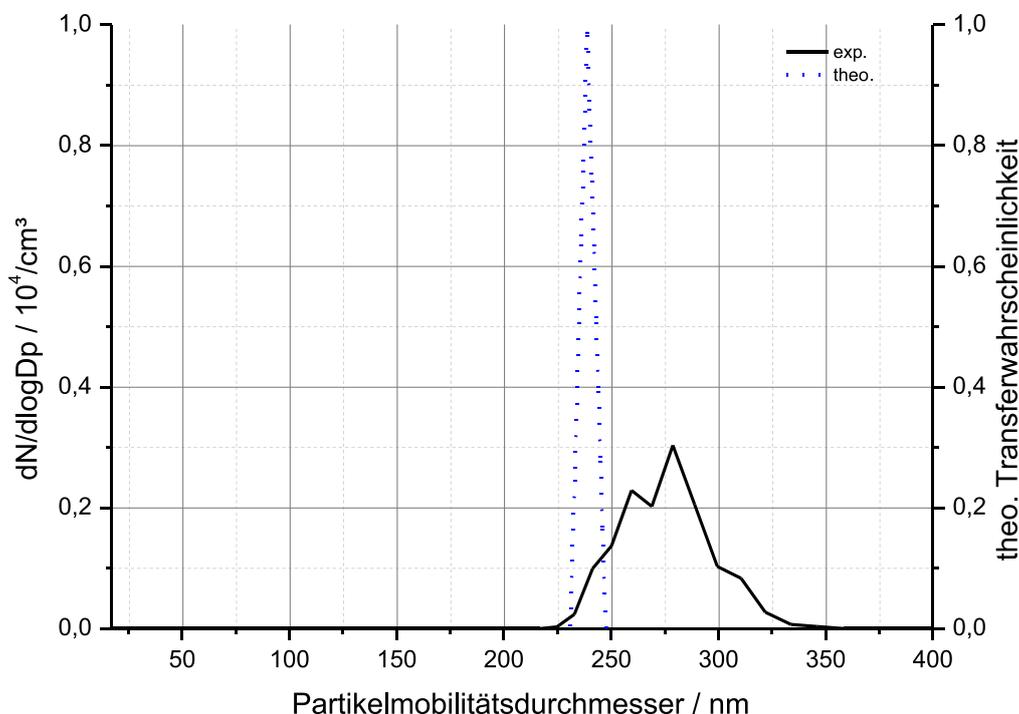


Abbildung 6.30: Partikelgrößenanzahlverteilung resultierend aus einem RCDMA-Cut bei 12kV; Hülluftverhältnis von 1:20

Abbildung 6.30 und Abbildung 6.31 zeigen deutlich, dass ähnliche Phänomene auch bei den perfekt sphärischen Primärpartikeln zu verzeichnen sind. Ebenso weicht die Klassierspannung der Primärpartikeln mit 12 kV wesentlich von der theoretischen Klassierspannung von 15,8 kV ab. Ein Vergleich der Abbildung 6.27 und Abbildung 6.31 macht zudem deutlich, dass eine extrem kleine Ausbeute an Partikeln zu verzeichnen ist. So liegt in der Ausgangspartikelgrößenverteilung eine normierte Peakkonzentration von $6,1 \cdot 10^5 \text{ \#/cm}^3$ vor, während nach dem Durchtritt durch den RCDMA nur noch $3,0 \cdot 10^3 \text{ \#/cm}^3$ vorliegen. Dies entspricht einem Verlust von 99,5 %, welcher nicht allein durch Leitungsverluste, Ladungsverluste und diffusive Effekte zu erklären ist. Ebenso lässt sich die stark

verbreiterte Transferfunktion oder die Abweichung in der Spannung-Durchmesser-Korrelation nicht durch diffusive Effekte erklären. Als primäre Ursache für die hohen Verlustanteile werden Leakagevolumenströme vermutet. So tritt ein Großteil des dem Messgerät zugeführten Aerosolvolumenstroms nicht in die Testkammer ein, sondern wird durch die Labyrinthdichtung gezogen. Dies führt dazu, dass die Strömungsverhältnisse in der Testkammer stark von denen aus dem Modell abweichen. Zudem muss auch davon ausgegangen werden, dass der Partikelzähler einen partikelfreien Fehlvolumenstrom über die Labyrinthdichtung ansaugt und somit nur ein kleiner Probenvolumenstrom der Klassierzelle entnommen wird.

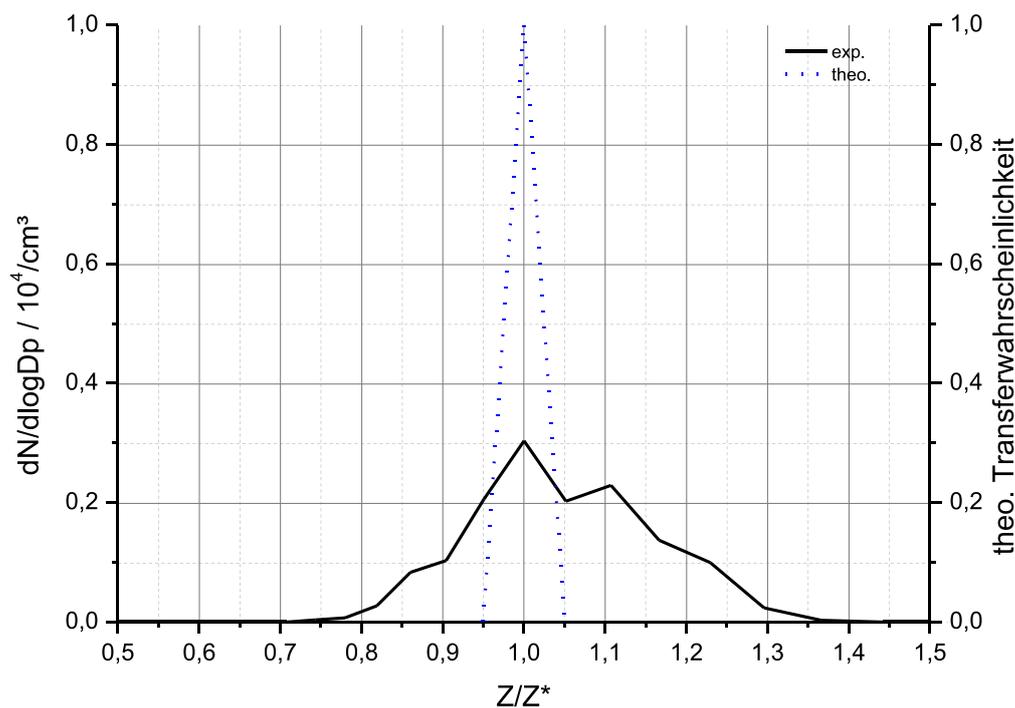


Abbildung 6.31: Normierte Partikelgrößenanzahlverteilung resultierend aus einem RCDMA-Cut bei 12kV; Hülluftverhältnis von 1:20

Eine Demontage nach statischem Betrieb zeigt zudem, dass das in die Testkammer eintretende Aerosol nicht gleichmäßig über den Kreisquerschnitt verteilt wird, sondern sehr punktuell eintritt (vgl. Abbildung 6.32). Die anhand der fotografischen Aufnahmen vermutete nachteilige Strömungsführung kann durch CFD-Untersuchungen (vgl. Abbildung 6.33, entnommen aus der studentischen Arbeit von Hoppe [Hop17]) bestätigt werden. Dort, wo Aerosol sehr lokal zugeführt wird, bildet sich somit eine wesentlich stärkere Aerosolgrenzschicht aus, wodurch die erhöhte Breite der Transferfunktion zu erklären ist.

Die vorangegangenen Betrachtungen machen deutlich, dass sich schon für den statischen Betrieb ein enormer Optimierungsbedarf des Designs ableiten lässt. Dennoch soll im Folgenden kurz auf die Qualifizierung des Designs für den dynamischen Betrieb eingegangen werden, bevor eine Gesamtbewertung des Messsystems stattfindet sowie das Verbesserungspotential gesammelt aufgezeigt wird.

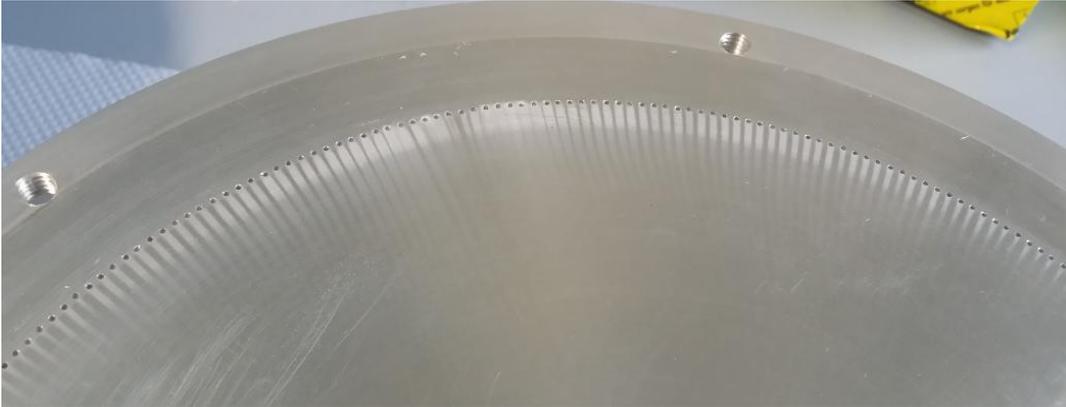


Abbildung 6.32: Fotografische Abbildung der Eintrittselektrode

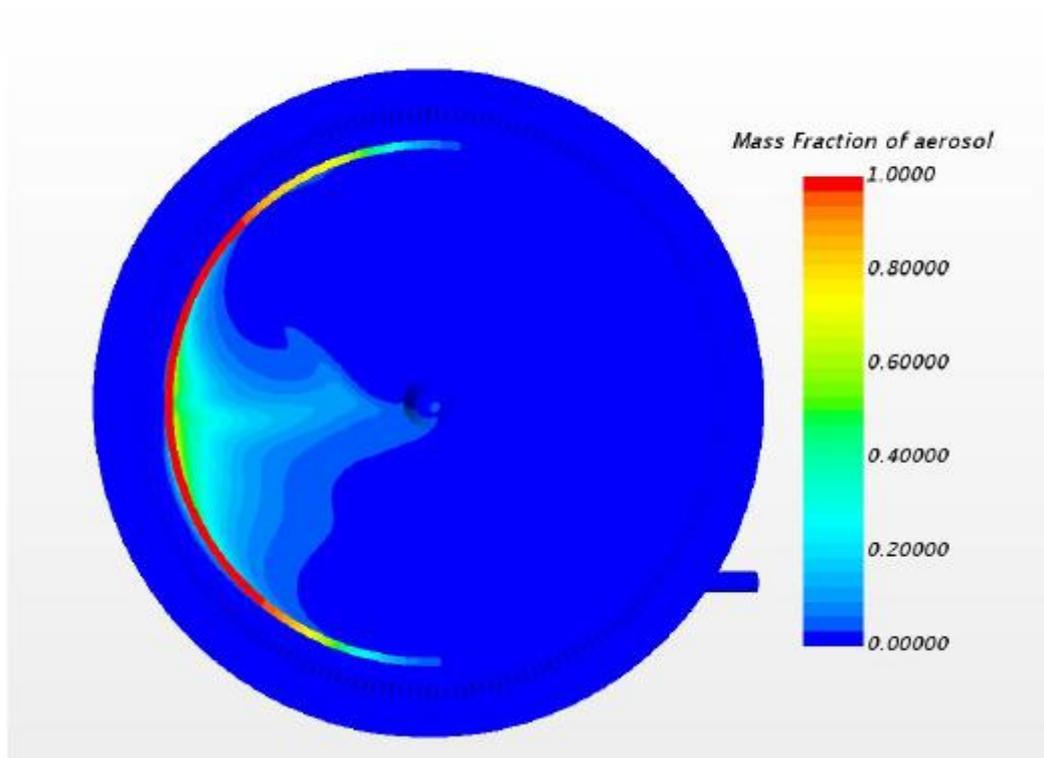


Abbildung 6.33: Veranschaulichung der numerischen Untersuchungen zur inhomogenen Aerosolzuführung [Hop17]

Zur Überprüfung der Betriebseigenschaften im dynamischen Betrieb wird die Messzelle in Rotation versetzt. Bei Vorgabe fester Rotationsfrequenzen wird durch Abscannen der Spannung untersucht, inwiefern sich das Klassierverhalten gegenüber dem statischen Betrieb ändert. Erwartungsgemäß sollte der Primärpartikelpeak mit steigender Rotationsfrequenz bei kleineren Spannungen zu detektieren sein. Es zeigt sich jedoch, dass bei höheren Drehzahlen ($>30/s$) nahezu unabhängig von der Klassierspannung des RCDMA Partikeln detektiert werden. Dies lässt vermuten, dass es innerhalb des Klassierspaltes zu Wirbelbildung und dadurch zu Vermischung kommt. Zudem kann beobachtet werden, dass es auch ohne Einleitung von Testpartikeln in das Messgerät zu Klassiersignalen kommt. Dies legt nahe, dass im statischen Betrieb Fremdpartikeln in das Messgerät gelangen oder in ihm erzeugt werden. Analog zu den Leckagen im statischen Betrieb ist auch im dynamischen Betrieb davon auszugehen. Dies würde bedeuten, dass von der Kohlebürste, welche zur elektrischen Kontaktierung benötigt wird, abgeriebene Partikeln in den Probenvolumenstrom gelangen und somit in der nachgeschalteten Detektoreinheit klassiert werden. Für das Auftreten der Wirbelbildung innerhalb des Klassierspaltes sind mehrere Ursachen denkbar. So neigt der hier verwendete Motor zu Vibrationen und die Achsen laufen aufgrund der mangelnden Zentrierung leicht koaxial zueinander, woraus eine kleine Unwucht resultiert. Die Parallelität der Elektroden kann ebenfalls nicht vollkommen sichergestellt werden. Aus all diesen Effekten könnten Strömungsinhomogenitäten folgen, welche die Ausbildung von Wirbelbildung begünstigen. Ferner ist es möglich, dass die Strömungsführung am Aerosoleinlauf sowie am Aerosolabzug dies ebenfalls begünstigt. Grundlegende numerische Betrachtungen [Cha89] der erzwungenen Strömung zwischen zwei zueinander rotierenden Scheiben geben zudem Anhaltspunkte dafür, dass sich bei höheren Reynoldszahlen aufgrund des Zusammenspiels von Druckgradienten, Corioliskraft und Strömungswiderstand sogenannte Eckmannströmungen ausbilden können, welche wiederum makroskopische Wirbel und darauf folgend Quervermischung, begünstigen.

6.3.4 Diskussion des Konzeptes des RCDMA

Auch wenn der RCDMA sich rein numerisch, unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen, als ein sehr leistungsstarkes, geeignetes Verfahren zur multidimensionalen Charakterisierung von Nanopartikeln zeigt, ist die konstruktive Umsetzung des Prinzips überaus aufwendig und fehleranfällig. Als besonders herausfordernd wird dabei die Strömungsführung angesehen, welche zwingend leckagefrei auszuführen ist. Im hier realisierten Aufbau bieten die konzeptionierten kontaktfreien Labyrinth-Dichtungen keinen ausreichenden Strömungswiderstand. Eine Verkleinerung des Abstandes der Dichtflächen würde den Strömungswiderstand und somit die Dichtigkeit erhöhen, stellt dann aber besondere Anforderungen

an die Fertigungspräzision. Alternativ könnten berührende Dichtungen (Radialwellendichtlinge) oder magnetische Fluidichtungen zum Einsatz kommen. Zudem müssen sich die zugeführten Volumenströme homogen über den Klassierquerschnitt verteilen. Die punktuelle Zuführung des Aerosols in einen Verteilkanal reicht in diesem Aufbau nicht zur homogenen Verteilung des Aerosols über den Umfang. Die Homogenisierung und Gleichrichtung der Hüllluft gelingt nur dann, wenn das gleichrichtende Gewebe eine gute mechanische Stabilität bei gleichzeitig kleinem Strömungswiderstand aufweist. Ein Filtergewebe, wie es in diesem Aufbau verwendet wird, scheint nur bedingt geeignet zu sein, da es insbesondere an den Rändern zur Elektrode Inhomogenitäten aufweist und in Abhängigkeit des Volumenstroms einen relativ hohen Druckverlust zeigt. Je höher der Druckverlust des Strömungsgleichrichters ist, desto höher ist der Leckvolumenstrom durch die Labyrinthdichtung. Neben der Strömungsführung ist eine perfekt zentrische und unwuchtfreie Lagerung der Elektroden sowie des Antriebsstranges ein maßgebender Faktor für den Klassiererfolg im dynamischen Betrieb. Sowohl mangelhafte Lagerung als auch Unwuchterscheinungen führen zu Vibrationsbewegungen, welche zusätzliche axiale Scherfelder an den Elektrodenoberflächen sowie den Aerosolzuführungen initiieren können. Dies führt, gepaart mit der unvorteilhaften Strömungsführung sowie der Ausbildung von Eckmannströmungen im rotierenden Platte-Platte-System, zu dem Ergebnis, dass ein zuverlässiger Betrieb einer RCDMA-Konfiguration insbesondere bei hohen Drehzahlen nicht sichergestellt werden kann. Weitere Herausforderungen sind die Inhomogenität des elektrischen Feldes an der Aerosolzuführung sowie die durch CFD-Simulationen nachgewiesene stark inhomogene Einleitung des Aerosols über den gesamten Umfang. Um die aufgezeigten Nachteile umgehen zu können und dennoch eine multidimensionale Charakterisierung in einem Gerät zu ermöglichen, sollten zukünftige Prototypen eher das Prinzip des CDMA verfolgen. Dass eine stabile, turbulenzfreie Strömungsführung in einer Spaltströmung zwischen zwei konzentrisch rotierenden Zylindern physikalisch möglich ist, beweist das Funktionsprinzip des AAC. Unabhängig vom weiterverfolgten Messprinzip ist es für ein 2D-Verfahren charakteristisch, ein Messsignal in Abhängigkeit zweier variabler Betriebsgrößen zu erhalten. Sowohl für das Messprinzip des RCDMA als auch des CDMA ergibt sich eine Partikelanzahlkonzentrationsverteilung in Abhängigkeit der Spannung sowie der Rotationsfrequenz. Im folgenden Abschnitt wird ein innovatives, komplexes, abgewandeltes Vorgehen zur Inversion dieser Messdatenverteilung in die Ausgangsverteilung (2D-Partikelanzahlkonzentration als Funktion des Mobilitätsdurchmessers und der Masse) gezeigt.

7 Dateninversionskonzept

Durch die in dieser Arbeit vorgestellten Messverfahren ist es möglich, eine zweidimensionale Partikelanzahlverteilung bezüglich des aerodynamischen und mobilitätsäquivalenten Durchmessers zu bestimmen. Dies erlaubt auch Verteilungen anderer abgeleiteter Größen, so können z. B. die Partikelmasse, die effektive Dichte, die fraktale Dimension oder der Sinterfortschritt daraus bestimmt werden. Darüber hinaus können für Mehrkomponentensysteme mit verschiedenen Dichten bei bekannter Partikelform Aussagen über die Anteile der einzelnen Komponenten gemacht werden. Zugänglich werden diese Informationen jedoch erst durch eine entsprechende Dateninversionsmethode. Das Ziel einer Dateninversion ist es, aus dem Messsignal / der Messwertverteilung die gesuchte Eigenschaftsverteilung zu rekonstruieren. Für den vorliegenden Fall bestehen die Messwerte aus gemessenen Partikelanzahlkonzentrationen $N_i(U, f_{rot})$ in Abhängigkeit der Spannung U sowie der Drehfrequenz f_{rot} . Die Zielgröße der Inversion ist die 2D-Anzahl-Dichteverteilung $q_{2D}(d_m, d_{ae})$ als Funktion des Mobilitätsäquivalentdurchmessers d_m sowie des aerodynamischen Durchmessers d_{ae} . Da die vorliegende Problemstellung die Herausforderung beinhaltet, dass das Messsignal für eine Kombination aus Spannung und Drehzahl durch mehrere Kombinationen aus Mobilitätsäquivalentdurchmesser und aerodynamischem Durchmesser beeinflusst wird, ist die Verknüpfung zwischen Ziel und Messgröße nicht trivial. So ergibt sich die gemessene Anzahlkonzentration an Partikeln für eine Kombination o_i aus Spannung und Drehzahl aus einer Aufsummierung der jeweiligen Einzel-Anzahlkonzentrationen über alle möglichen Kombinationen aus Mobilitätsäquivalentdurchmesser und des aerodynamischen Durchmessers über den gesamten Messbereich unter Berücksichtigung der Kernelfunktion K . Mathematisch lässt sich die Problemstellung wie folgt beschreiben, wobei e_i einen möglichen Messfehler berücksichtigt:

$$N_i(U, f_{rot}) = \int_0^\infty \int_0^\infty K(d_m, d_{ae}, z, o_i) \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial \log d_m \cdot \partial \log d_{ae}} \cdot d \log d_m \cdot d \log d_{ae} + e_i \quad (7.1)$$

Die Kernelfunktion berücksichtigt dabei, in welchem Umfang die gemessene Anzahlkonzentration durch die jeweiligen Einzel-Anzahlkonzentrationen beeinflusst ist. Sie ergibt sich aus der Transferfunktion des Gerätes $\Omega_i(z, d_m, d_{ae})$, der Zähleffizienz des Kondensationskeimzählers für die jeweilige Partikelgröße $\varepsilon_{CPC}(d_m)$, der Transporteffizienz $\varepsilon_T(d_m)$ sowie durch die Berücksichtigung der Ladungsverteilung ($f(z, d_m)$), welche dem Anteil der Partikeln mit dem Ladungszustand z für den jeweiligen Mobilitätsdurchmesser entspricht. Die Transferfunktion ist dabei ein Maß, für die Wahrscheinlichkeit des Durchtritts einer Partikel mit

dem aerodynamischen Durchmesser d_{ae} und dem Mobilitätsäquivalentdurchmesser d_m für die gegebenen Betriebsparameter o_i (bestimmte Kombination aus Spannung und Rotationsfrequenz) und dem Ladungsstand z .

Die Kernelfunktion ergibt sich demnach zu:

$$K(d_m, d_{ae}, z, o_i) = \frac{\Omega_i(z, d_m, d_{ae}) \cdot \varepsilon_{CPC}(d_m) \cdot \varepsilon_T(d_m)}{f(z, d_m)} \quad (7.2)$$

Da die obige Nomenklatur für die Darstellung von Partikelgrößenverteilungen nicht geläufig ist, bietet es sich an [Sip20], den gesamten Ausdruck mit dem Faktor n_{tot} zu gewichten, um den Konzentrationsterm in eine Dichteverteilung zu überführen.

$$b_i = \frac{N_i(U, f_{rot})}{n_{tot}} = \int_0^\infty \int_0^\infty K(d_m, d_{ae}, z, o_i) \cdot q_{2D}(\log d_m, \log d_{ae}) \cdot d \log d_m \cdot d \log d_{ae} + e_i \quad (7.3)$$

Dieser skalierte Ausdruck ist nicht nur anschaulicher, sondern erhöht auch die Stabilität bei der Verwendung von iterativen Lösungsansätzen [Sip20]. Da die Kernelfunktion in der Regel nicht stetig abzubilden ist, sondern prinzipbedingt diskretisiert vorliegt, müssen auch Grenzen und Intervalle für die Mobilitäts- (k Intervalle) und aerodynamische Domäne (l Intervalle) diskret vorliegen. Die konsequente Diskretisierung des Problems führt zu einem Ausdruck, in welchem sich der jeweilige mit der Gesamtanzahl an Partikeln gewichtete Messwert durch eine Summierung ausdrücken lässt. Aus der 2D-Verteilung Dichteverteilung, wird so ein Pseudo 1D-Vektor. Es gilt:

$$q_{\kappa, \lambda}(d_{m, \kappa}; d_{ae, \lambda}) \text{ für } \begin{array}{l} \kappa = 1 \dots k \\ \lambda = 1 \dots l \end{array} \quad (7.4)$$

Wird zu

$$q_j(d_{m, j}; d_{ae, j}) \quad \text{mit } j = (\kappa - 1) \cdot l + \lambda \quad (7.5)$$

Es folgt:

$$b_i = \sum_{j=1}^{J=k \cdot l} K(d_{m,j}, d_{ae,j}, z_j, o_i) \cdot q_j(\log d_{m,j}, \log d_{ae,j}) \cdot \Delta(\log d_m)_j \cdot \Delta(\log d_{ae})_j + e_i \quad (7.6)$$

Diese Art der Gleichung erlaubt eine Überführung in Matrix-Notation:

$$b = A \cdot x + e \quad (7.7)$$

wobei

$$A_{i,j} = K(d_{m,j}, d_{ae,j}, z_j, o_i) \cdot \Delta(\log d_m)_j \cdot \Delta(\log d_{ae})_j \quad (7.8)$$

und

$$x_j = q_j(\log d_{m,j}, \log d_{ae,j}) \quad (7.9)$$

Ziel des Dateninversionskonzeptes ist, dieses Gleichungssystem so zu lösen, dass eine möglichst gute Lösung für das Problem gefunden wird. Die wesentliche Herausforderung besteht darin, dass es sich um ein inverses Problem handelt. In diesem Fall liegt zudem ein schlecht gestelltes mathematisches Gleichungssystem vor. Das bedeutet, dass unterschiedliche Lösungen existieren, die das Gleichungssystem gut erfüllen. Eine stringente Lösung in Form einer Matrixinversion würde daher auch physikalisch unsinnige Lösungen erlauben. Neben den im Stand der Technik diskutierten Methoden ist die Methode POCS (Projections onto convex sets) dafür bekannt, schlecht gestellte mathematische Systeme effektiv zu lösen.

7.1 Projections onto convex sets (POCS)

Eine vielversprechende Methode zur Inversion schlecht konditionierter Systeme ist die POCS Methode, welche bereits in den 1960er Jahren durch Gubin et al. [Gub67] entwickelt wurde und bislang vorrangig in der Tomographie und Bildrekonstruktion ihre Anwendung findet. Mehler und Peukert haben die Methode [Meh02; Meh03] bereits zur Ableitung von Oberflächenladungsdichten zur Beschreibung der Adsorption von beliebigen Stoffen erfolgreich angewendet. Sie basiert auf der Verwendung von Vorwissen über die Lösung, welche in Form von Randbedingungen C_1, C_2, \dots, C_n in einen iterativen Algorithmus implementiert werden können. Durch die Einbindung dieses Wissens kann die Anzahl der möglichen Lösungen extrem reduziert werden. So findet der Algorithmus eine Lösung, die

mit allen zugrunde liegenden Randbedingungen konsistent ist, solange die Randbedingungen durch Projektionen auf geschlossene und konvexe² Mengen in einem Hilbert-Raum³ dargestellt werden können [Hoc01]. Die Methode basiert auf einem Verfahren, in welchem ein Lösungsvektor x mit Hilfe von Projektionsoperatoren P auf alle Randbedingungen C iterativ projiziert wird [Gub67; Sta98].

Für den Fall, dass alle Randbedingungen konsistent sind und eine nicht leere Schnittmenge C_0 aufweisen, konvergiert das Iterationsschema zu einer möglichen Lösung auf dem Rand der Schnittmenge [Gub67]:

$$x^{k+1} = (P_1, P_2, \dots, P_n)x \quad (7.10)$$

Für den Fall, dass die Randbedingungen nicht konsistent sind und somit eine leere Schnittmenge existiert, wird mit hoher Wahrscheinlichkeit dennoch eine Lösung gefunden [Sta98]. Es sei erwähnt, dass diese Methode für nicht triviale Systeme nie zu einer eindeutigen und exakten Lösung führen kann. Je mehr Randbedingungen implementiert werden können, desto stärker ist der mögliche Lösungsraum jedoch eingeschränkt und somit umso genauer die erwartete Lösung. Um ein lineares Gleichungssystem der Form (7.7) zu lösen, müssen daher möglichst viele Randbedingungen gefunden werden, die dieses Problem beschränken. Die in dieser Arbeit verwendeten Randbedingungen werden im Folgenden erläutert.

7.1.1 Implementierte Randbedingungen

Nichtnegativität der Dichteverteilung

Eine offensichtliche Randbedingung für Partikelgrößenverteilungen ist die Bedingung der Nichtnegativität. Negative Werte der Anzahldichteverteilung sind physikalisch nicht möglich und somit auszuschließen. Mathematisch kann diese Randbedingung wie folgt interpretiert werden:

$$C_{\text{Nichtneg}} = \{x \in R^J : x(j) \geq 0; j = 1, \dots, J\} \quad (7.11)$$

² Eine Menge C ist konvex, wenn mit den Vektoren $x_1, x_2 \in C$ und $\lambda \in R$ mit $0 \leq \lambda \leq 1$ gilt, dass $x_3 = \lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2$ auch in der Menge C liegt [Sta98].

³ Ein Hilbert-Raum stellt einen inneren Produktraum dar, der in Bezug auf die mit dem inneren Produkt verbundene Norm vollständig ist. Ein Beispiel für einen Hilbert-Raum ist der euklidische Raum R^n mit dem inneren Produkt definiert als $\langle x, y \rangle = \sum_i x_i y_i$ und der euklidischen Norm als $\|x\| = (\sum_i x_i^2)^{1/2}$ für alle $x, y \in R^n$ [Sta98].

Dass die Menge aller Vektoren, die diese Randbedingung erfüllen, eine konvexe und abgeschlossene Menge bilden, ist einfach zu sehen und soll hier exemplarisch gezeigt werden. Wenn $x_1(j) \geq 0$ und $x_2(j) \geq 0$ sind, dann folgt, dass auch der mit dem linearen Zusammenhang $x_3 = \lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2$ mit $0 \leq \lambda \leq 1$ gebildete Vektor x_3 aufgrund seiner Eigenschaft $x_3(j) \geq 0$ ein Teil dieser Menge ist. Der Projektionsoperator der Nichtnegativität ist demnach [Sta98]:

$$P_{\text{Nichtneg}}x(j) = \begin{cases} x(j) & | \quad x(j) \geq 0 \\ 0 & | \quad x(j) \leq 0 \end{cases}, j = 1, \dots, J \quad (7.12)$$

Anschaulich bedeutet dies, dass alle Werte die kleiner als 0 sind zu 0 werden und alle anderen Werte unverändert bleiben.

Vollständiges Integral über die Dichteverteilung

Ein weiteres markantes Merkmal von Partikelgrößenverteilungen ist, dass die Summenverteilung Q , also das Integral der Dichteverteilung über die Dispersitätsgröße, immer zu eins wird. Für den hier vorliegenden Fall bedeutet dies:

$$Q = \int_0^\infty \int_0^\infty q(\log d_m, \log d_{ae}) \cdot d \log d_m \cdot d \log d_{ae} = 1 \quad (7.13)$$

Sind die Intervallgrenzen und die Maximalwerte für die jeweiligen Domänen bekannt, lässt sich die obige Gleichung wie folgt diskretisieren:

$$Q = \sum_{j=1}^J q_j(\log d_{m,j}, \log d_{ae,j}) \cdot \Delta(\log d_m)_j \cdot \Delta(\log d_{ae})_j = 1 \quad (7.14)$$

Wird ein Vektor g_j aufgestellt, welcher sich aus der Multiplikation der Intervallbreiten ergibt, kann Gleichung (7.14) in ein Skalarprodukt überführt werden.

$$g_j = \Delta(\log d_m)_j \cdot \Delta(\log d_{ae})_j \quad (7.15)$$

$$\langle g, x \rangle = \sum_{j=1}^J g(j)x(j) = 1 \quad (7.16)$$

Um eine Randbedingung zu definieren, welche dieses Merkmal einer Partikelgrößenverteilung berücksichtigt, muss beachtet werden, dass selbst kleinste Schwankungen in den numerischen Abbildungen dazu führen, dass diese Bedingung nie erfüllt ist. Aus diesem Grund wird in der Randbedingung C_{Summe} eine

Abweichung δ_{Summe} zum Zielwert von 1 erlaubt. Diese Art von Randbedingung wird als „soft-linear“ bezeichnet [Sta98].

$$C_{Summe} = \{x \in R^J : |\langle g, x \rangle - 1| \leq \delta_{Summe}\} \quad (7.17)$$

Der Projektionsoperator für soft-lineare Randbedingungen ist definiert als [Sta98]:

$$P_{Summe}x = \begin{cases} x & | x \in C_{Summe} \\ x + \frac{1-\delta_{Summe}-\langle g, x \rangle}{\|g\|^2} g & | \langle g, x \rangle < 1 - \delta_{Summe} \\ x + \frac{1+\delta_{Summe}-\langle g, x \rangle}{\|g\|^2} g & | \langle g, x \rangle > 1 + \delta_{Summe} \end{cases} \quad (7.18)$$

Diese Art der Projektion verteilt die Abweichung zum Zielwert von 1 ($\delta_{Summe} - \langle g, x \rangle$) gewichtet mit den Intervallgrößen auf den Lösungsvektor. Alternativ kann auch ein skalierender Projektionsoperator verwendet werden.

$$P_{Summe,skal}x = \begin{cases} x & | x \in C_{Summe} \\ \frac{x}{\langle g, x \rangle} & | \langle g, x \rangle < 1 - \delta_{Summe} \\ \frac{x}{\langle g, x \rangle} & | \langle g, x \rangle > 1 + \delta_{Summe} \end{cases} \quad (7.19)$$

Diese Normierung bietet den Vorteil, dass, anders als aus der zuvor genannten Normierung, keine negativen Werte resultieren können, was der physikalischen Grundlage einer PGV widersprechen würde.

Randverteilungen

Da das in dieser Arbeit erdachte Messprinzip die beiden Randverteilungen ($\omega = 0, U = 0$) nach den klassischen Theorien sowohl für den DMA als auch den AAC direkt zugänglich macht, können weitere Randbedingungen definiert werden. So muss das Integral der Dichteverteilung über die Dimension k für jedes Intervall der Dimension l dem Wert der Randverteilung im jeweiligen Intervall entsprechen. Mathematisch lässt sich dieser Zusammenhang für die Randverteilung des Mobilitätsdurchmessers wie folgt ausdrücken:

$$q_{k,Rand,d_m} = \int_0^\infty q_{k,l}(\log d_{m,k}, \log d_{ae,l}) d \log d_{ae} \quad (7.20)$$

Analog gilt für die Randverteilung des aerodynamischen Durchmessers:

$$q_{l,Rand,d_{ae}} = \int_0^\infty q_{k,l}(\log d_{m,k}, \log d_{ae,l}) d \log d_m \quad (7.21)$$

Auch für diesen Zusammenhang lässt sich eine Randbedingung definieren, wobei beachtet werden muss, dass nicht alle Elemente des Lösungsvektors damit angesprochen werden, sondern nur die, die sich auf die Randverteilung des untersuchten Intervalls auswirken. Wird die Abweichung zur Randverteilung der Dimension l gesucht, entspricht g_k den jeweiligen Klassenbreiten der Dimension k und x_k dem Vektor der beteiligten Lösungsvektoreinträge. Dabei ist δ_{Rand} wiederum die tolerierbare Abweichung.

$$C_{Rand} = \{x_k \in R^K : |\langle g_k, x_k \rangle - q_{Rand,l}| \leq \delta_{Rand}\} \quad (7.22)$$

Da auch diese Bedingung der Form „soft-linear“ folgt, kann der Projektionsoperator analog zu (7.18) wie folgt definiert werden:

$$P_{Rand}x_k = \begin{cases} x_k & |x_k \in C_{Rand} \\ x_k + \frac{q_{Rand,l} - \delta_{Rand} - \langle g_k, x_k \rangle}{\|g_k\|^2} g_k & |\langle g_k, x_k \rangle < q_{Rand,l} - \delta_{Rand} \\ x_k + \frac{q_{Rand,l} + \delta_{Rand} - \langle g_k, x_k \rangle}{\|g_k\|^2} g_k & |\langle g_k, x_k \rangle > q_{Rand,l} + \delta_{Rand} \end{cases} \quad (7.23)$$

Abweichungen zu den Messdaten

Ist die Kernelmatrix bekannt, kann mit dem Lösungsvektor ein Zielvektor errechnet werden (vgl. Gleichung (7.7)). Vergleicht man diesen Zielvektor mit dem gewichteten Messwertvektor, lässt sich eine Abweichung r zwischen Messwert und Zielvektor berechnen.

$$r_i = b_i - A_{i,j}x_{k,l} \quad (7.24)$$

Diese entstehende Abweichung, welche auch als Fehler interpretiert werden kann, kann durch die Implementierung einer zusätzlichen Randbedingung limitiert werden. Dabei können sowohl der Betrag oder die Varianz des Fehlervektors als auch der Fehler der einzelnen Einträge des Vektors limitiert werden. Für die Limitierung des Fehlers über einzelne Beträge lässt sich die folgende Randbedingung finden [Tru84]:

$$C_{Punkt} = \{x \in R^J : |r_i| \leq \delta_{Punkt}\} \quad (7.25)$$

Der zugehörige Projektionsoperator ergibt sich zu:

$$P_{Punkt}x_{k,l} = \begin{cases} x_{k,l} & |x_{k,l} \in C_{Punkt} \\ x_{k,l} + \frac{b_i - \delta_{Punkt} - \langle A_{i,j}, x_{k,l} \rangle}{\|A_{i,j}\|^2} A_{i,j} & |\langle A_{i,j}, x_{k,l} \rangle < b_i - \delta_{Punkt} \\ x_{k,l} + \frac{b_i + \delta_{Punkt} - \langle A_{i,j}, x_{k,l} \rangle}{\|A_{i,j}\|^2} A_{i,j} & |\langle A_{i,j}, x_{k,l} \rangle > b_i + \delta_{Punkt} \end{cases} \quad (7.26)$$

Um die Anzahl der Iterationsschritte und somit den Rechenaufwand zu begrenzen, können die Projektionsschritte zusätzlich so beeinflusst werden, dass im Projektionsschritt selbst eine weitere Randbedingung implementiert werden kann. So kann durch eine Zuweisungsmatrix gesteuert werden, auf welche Einträge eines Zielvektors projiziert werden darf. Zudem ist es möglich, die einzelnen Projektionsschritte mit einem Relaxationsfaktor zu gewichten. Eine weitere in der Aerosolmesstechnik gern verwendete Bedingung ist, dass die Verteilung eine gewisse Glattheit aufweist. Diese Annahme ist aufgrund der physikalischen Basismechanismen gerechtfertigt. Da eine Glättung jedoch nicht einer strengen POCS-Randbedingung folgt, wird die Glättung der Verteilung in Abschnitt 7.3 diskutiert.

7.2 Dem POCS-Algorithmus vorlagerte Inversionsschritte

Die Rohmessdaten sind nicht geeignet, um direkt durch den POCS-Algorithmus invertiert zu werden. Bevor dies geschehen kann, müssen die Rohdaten aufgearbeitet werden. Dazu werden sie in definierte Partikelklassen überführt, die korrespondierenden Randverteilungen bestimmt und nach der Korrektur um den Betrag der Mehrfachladungen eine 2D-Verteilung aufgespannt. Die einzelnen dazu notwendigen Schritte werden in den folgenden Unterkapiteln näher erläutert.

7.2.1 Diskretisierung der Größenklassen und Bestimmung der Randverteilungen

Das Vorgehen zur Bestimmung der Randverteilungen orientiert sich an klassischen 1D-Rückrechenverfahren, wie beispielsweise von Brunner [Bru07] ausführlich gezeigt. Ausgangspunkt für die Rückrechnung ist das Messsignal, Betriebsparameter, Umgebungsbedingungen und geometrischen Abmessungen der Klassierzelle. Das Messsignal besteht aus Partikelanzahlkonzentrationen, ermittelt durch den CPC, in Abhängigkeit der Spannung und der Rotationsfrequenz. Zur Bestimmung der Randverteilungen muss nur das jeweilige Randmesssignal berücksichtigt werden. Um eine Aussage zur Partikelkonzentration in Abhängigkeit einer Partikeleigenschaft, z.B. des Partikelmobilitätsdurchmessers, zu erhalten, muss auch hier eine Transformation stattfinden. Zur Überführung der Spannungen, respektive Rotationsfrequenzen, in die Partikelgrößendomäne wird diese zuvor diskretisiert. Wie in der Aerosolmesstechnik häufig angewendet, wird eine Diskretisierung über 64 Klassen pro Dekade vorgenommen, wobei diese dekadisch logarithmisch verteilt werden. Da der angestrebte Partikelgrößenmessbereich kleiner 1000 nm ist, ergeben sich 3 Dekaden zu je 64 Klassen. Daraus ergibt sich eine 2D-Rückrechendomäne von 192x192 Partikeleigenschaftsklassen. Für die jeweiligen Partikelgrößenklassen ($0 < j < 192$) ergeben sich die Grenzen sowie der mittlere Durchmesser zu:

$$\begin{aligned}
 D_{u,j} &= 10^{\frac{j-1}{64}} \\
 D_{m,j} &= 10^{\frac{j-0,5}{64}} \\
 D_{o,j} &= 10^{\frac{j}{64}}
 \end{aligned}
 \tag{7.27}$$

Mit dem Wissen über den Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Partikelmobilität und der Annahme von einfach geladenen Partikeln lassen sich diesen Durchmessern Mobilitäten zuweisen. Es ergeben sich so Mobilitätsklassen, welchen nun die Messsignale zugeordnet werden können. Wie bereits gezeigt, setzt sich das Messsignal aufgrund der Transferfunktion aus einem gewissen Partikelgrößenbereich zusammen, welcher ebenfalls bei der Zuteilung der Konzentrationsanteile in die einzelnen Partikelklassen berücksichtigt werden muss. Die von Brunner vorgeschlagene und auch hier verfolgte Idee basiert auf der gewichteten Zusammensetzung des Messsignals unter Berücksichtigung einer Detektionseffizienz. Dabei setzt sich die Partikelanzahlkonzentration innerhalb einer Klasse aus den Messsignalen unterschiedlicher Spannungen zusammen. Exemplarisch ist dieser Zusammenhang in Abbildung 7.1 verdeutlicht.

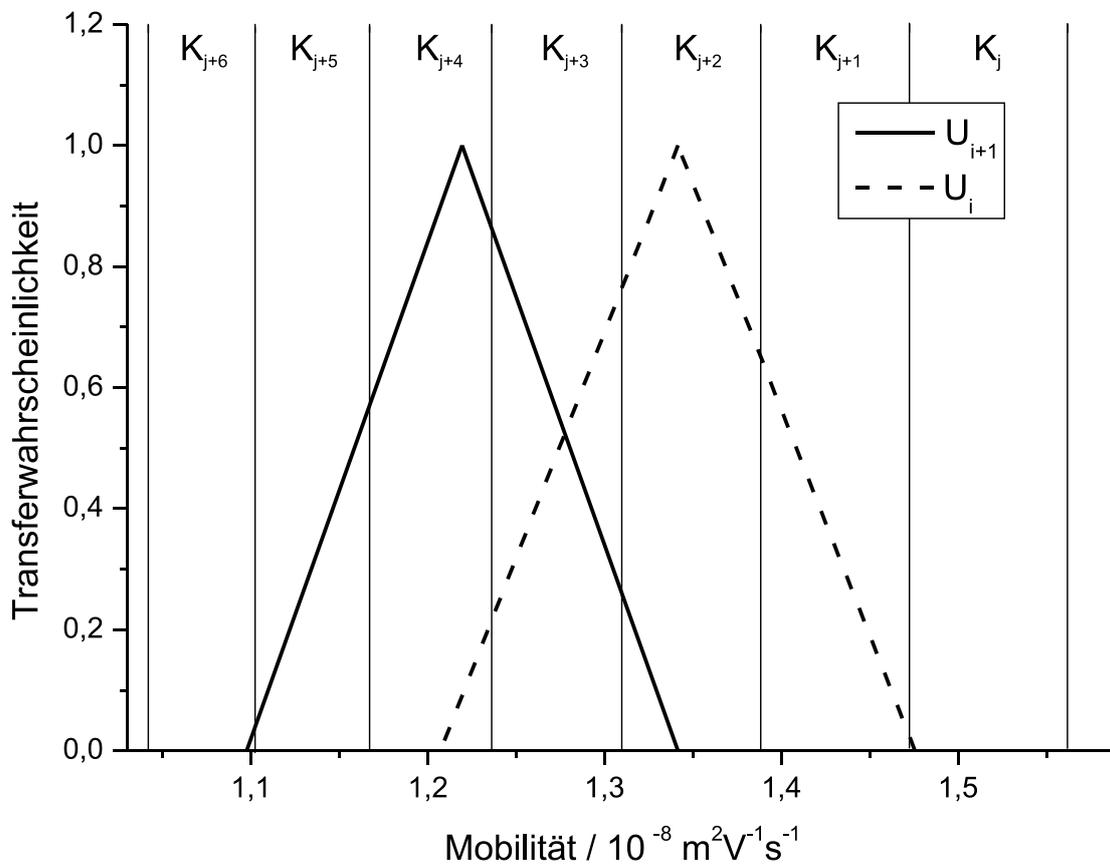


Abbildung 7.1: Veranschaulichung des Vorgehens zur Klasseneinteilung für überlagerte Spannungen

Die vom CPC ermittelte Anzahlkonzentration N_i in Abhängigkeit einer Spannung U_i bzw. Drehzahl n_i wird somit in mehrere Klassen aufgeteilt. Die Verteilung folgt den Flächenanteilen $a_{j,i}$ der Transferfunktion innerhalb einer Partikelklasse. Es gilt:

$$N_{j,i} = \frac{a_{j,i}}{a_i} \cdot N_i \quad (7.28)$$

Dabei repräsentiert $a_{j,i}$ den Anteil innerhalb der Klasse j und a_i die Gesamtfläche unterhalb der Transferfunktion für den Parameter (Spannung / Drehzahl) i . Für den vereinfachten Fall der dreieckigen Transferfunktion mit einer Transferwahrscheinlichkeit von 1 im Maximum ergibt sich die Fläche, mit der Halbwertsbreite β und der Breite der Transferfunktion ΔZ_i zu:

$$a_i = \Omega_i(Z_i) \cdot \Delta Z_i = \Omega_i(Z_i) \cdot Z_i \cdot \beta = 1 \cdot Z_i \cdot \beta = \Delta Z_i \quad (7.29)$$

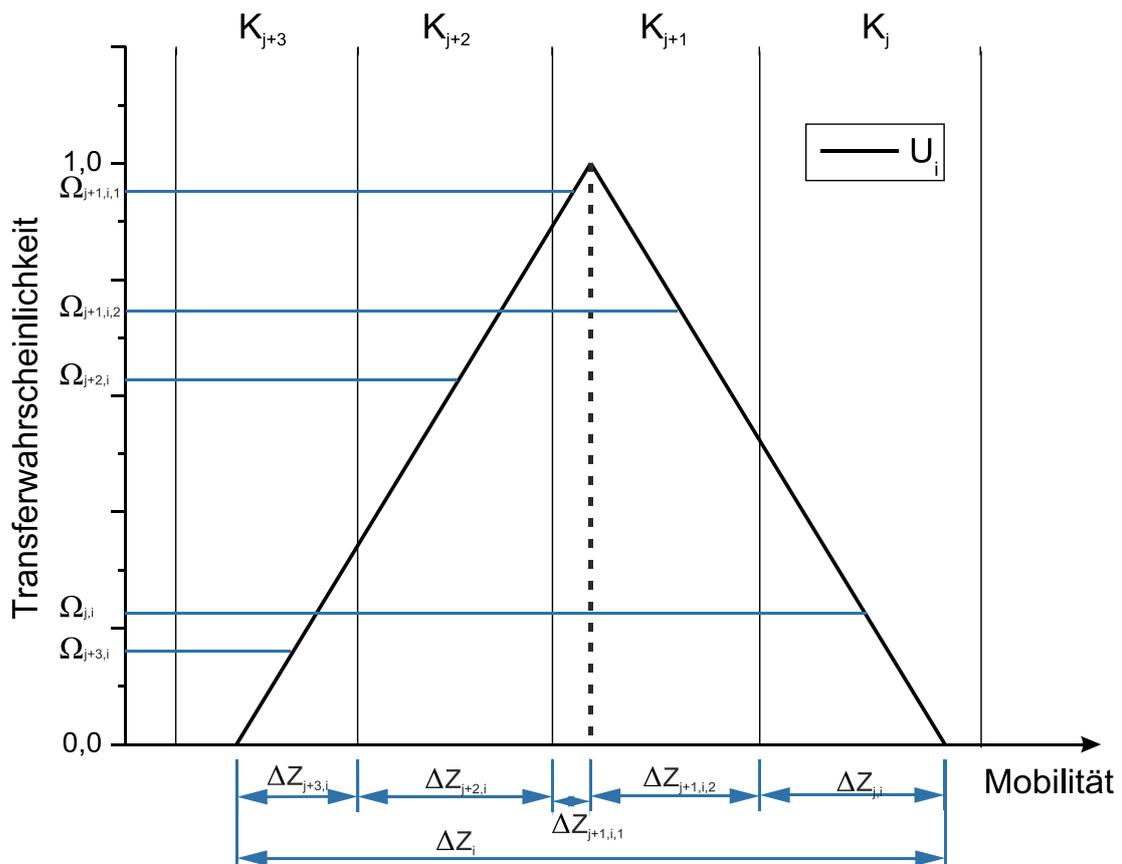


Abbildung 7.2: Veranschaulichung der unterschiedlichen Klassenanteile für eine Spannung

Analog lässt sich die anteilige Fläche $a_{j,i}$ innerhalb einer Klasse ebenfalls schnell durch geometrische Zusammenhänge ermitteln. Dazu muss die anteilige Breite sowie die Transferwahrscheinlichkeit $\Omega_i(Z_{j,i})$ in der Mitte der anteiligen Breite $\Delta Z_{j,i}$ des Größenintervalls K_j bestimmt werden.

$$a_{j,i} = \Omega_i(Z_{j,i}) \cdot \Delta Z_{j,i} \quad (7.30)$$

Während die anteilige Intervallbreite $\Delta Z_{j,i}$ für einen Parameter i schnell bestimmt ist, kann zur Bestimmung der Transferwahrscheinlichkeit der Strahlensatz genutzt werden. So ergibt sich die Transferwahrscheinlichkeit an beliebiger Stelle der dreieckigen Transferfunktion aus folgendem geometrischen Zusammenhang:

$$\frac{\Omega_i(Z_{j,i})}{\Omega_i(Z_i)} = \frac{\Delta Z_i - |Z_{j,i} - Z_i|}{\Delta Z_i} \quad \text{für } |Z_{j,i} - Z_i| \leq \Delta Z_i \quad (7.31)$$

Da die Transferfunktion in ihrem Maximum in dieser idealisierten Darstellung den Wert $\Omega_i(Z_i) = 1$ annimmt, ergibt sich für die Transferwahrscheinlichkeit an einer beliebigen Stelle:

$$\Omega_i(Z_{j,i}) = \frac{\Delta Z_i - |Z_{j,i} - Z_i|}{\Delta Z_i} \quad (7.32)$$

Je nach Lage der Transferfunktion (vgl. Abbildung 7.2) müssen zur Berechnung der Fläche $a_{j,i}$ verschiedene Fälle unterschieden werden. So kann die Transferfunktion in einer Klasse starten oder enden, eine Klasse komplett überdecken oder ihr Maximum in einer Klasse finden. Für den letzten Fall sind beide Teilflächen zu berücksichtigen. Aufgrund der unterschiedlichen Detektionswahrscheinlichkeit über dem Verlauf der Transferfunktion, repräsentiert die mittels Gleichung (7.28) auf die Klassen verteilte Konzentration nicht diejenigen am Eingang des Klassiergerätes. Vielmehr muss zur Ermittlung der korrigierten Anzahlkonzentration $N_{j,i}^\eta$ die Detektionseffizienz $\eta_{j,i}$ der Mitte der jeweiligen Klasse herangezogen werden. Es sei erwähnt, dass die Ladungsverteilung der Partikeln in diesem Schritt noch nicht berücksichtigt ist. Es gilt demnach:

$$N_{j,i}^\eta = \frac{N_{j,i}}{\eta_{j,i}} \quad (7.33)$$

Wobei sich die Detektionseffizienz $\eta_{j,i}$ in einer vereinfachten, idealisierten Annahme direkt aus der Transferwahrscheinlichkeit $\Omega(Z_{j,i})$ ergibt.

$$\eta_{j,i} = \Omega(Z_{j,i}) \quad (7.34)$$

Für bessere Schätzungen im realen Betrieb ist diese Annahme so zu erweitern, dass sowohl das partikelgrößenabhängige (kritischer Detektionsdurchmesser) als auch das konzentrationsabhängige (Koinzidenz) Detektionsvermögen des jeweiligen Zählprinzips berücksichtigt wird. Wie in Abbildung 7.1 ersichtlich, ist es möglich, dass sich die Transferfunktionen zweier Spannungen in einer Klasse überlagern. Dem abscehnenden Messprinzip geschuldet, können diese überlagerten Signale aufgrund der Schwankungen im Messsignal inkonsistente Aussagen zur Anzahlkonzentration in der Klasse hervorbringen. Dies resultiert aus den unterschiedlichen Transferwahrscheinlichkeiten, Messungenauigkeiten und Konzentrationschwankungen des Ausgangsaerosols. Da eine bloße Mittelung der verschiedenen Konzentrationsresultate innerhalb einer Klasse zu einer eher schlechten und fehleranfälligen Schätzung führen würde, sollte ein gewichteter Mittelwert N_j^η gebildet werden. Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass ein Konzentrationswert umso verlässlicher ist, je näher die Klasse an der Mitte der Transferfunktion liegt. In Analogie zu Abbildung 7.1 entspricht ein großer Flächenanteil ($a_{j+4,i+1}$) einer besseren Schätzung als ein kleiner Flächenanteil ($a_{j+4,i}$). Dieses Prinzip lässt sich mathematisch wie folgt berücksichtigen:

$$N_j^\eta = \frac{\sum_i N_{j,i}^\eta \cdot \xi_{j,i}}{\sum_i \xi_{j,i}} \quad (7.35)$$

Dabei setzt sich der Gewichtungsterm $\xi_{j,i}$ aus der Fläche $a_{j,i}$ und dem jeweiligen Deckungsgrad zusammen, wobei $Z_{o,j}$ die Mobilität an der oberen Klassengrenze und $Z_{u,j}$ an der unteren Klassengrenze repräsentiert.

$$\xi_{j,i} = a_{j,i} \cdot \frac{\Delta Z_{j,i}}{Z_{o,j} - Z_{u,j}} \quad (7.36)$$

7.2.2 Korrektur der Mehrfachladungsanteile

Wie bereits erwähnt, ist die Ladungsverteilung der Partikeln im bisherigen Vorgehen nicht berücksichtigt. Aus der Ladungsverteilung ergeben sich jedoch zwei Effekte, die zur Bestimmung der wahren Konzentration am Eingang des Klassiergerätes zu beachten sind. So ist es je nach Messprinzip möglich, dass ungeladene Partikeln sowie Partikeln einer der beiden Ladungspolaritäten im Klassiergerät komplett abgeschieden werden bzw. durchlaufen dieses unbeeinflusst mit dem Hüllluftstrom. Zudem besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass Partikeln mehrfach geladen sind. Dies ist insofern zu berücksichtigen, dass größere, mehrfach geladene Partikeln die gleiche Mobilität aufweisen können (vgl. Gleichung (2.9)) wie kleinere, einfach geladene Partikeln. Dies führt dazu, dass die

Messung mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch die zusätzlichen, mehrfach geladenen Partikeln verfälscht wird.

Dass nur ein gewisser Teil der Partikeln am Eingang des Klassiergerätes eine Einfachladung mit der Klassierpolarität aufweist, lässt sich bei Kenntnisstand der Ladungsverteilung in Abhängigkeit der Partikelgröße wie folgt berücksichtigen. Für die ladungskorrigierte (einfache Ladung) Anzahlkonzentration $N_j^{\eta c}$ gilt:

$$N_j^{\eta c} = \frac{N_j^{\eta}}{f_{C,1+}(D_{m,j})} \quad (7.37)$$

Wobei $f_{C,1+}(D_{m,j})$ in Abhängigkeit des mittleren Klassendurchmessers $D_{m,j}$ den Anteil der Partikeln angibt, welche einfach positiv geladenen sind. Wird der CMDA mit positiver Klassierspannung betrieben, so ist hier der Anteil der positiv geladenen Partikeln zu berücksichtigen. Die Bestimmung des Ladungszustandes ist in der Literatur ausführlich beschrieben und kann dem Anhang A3 entnommen werden.

Um das Messsignal um den Anteil der Mehrfachladungen zu bereinigen, ist zu überlegen, inwiefern sich die einzelnen Partikelklassen beeinflussen, wobei schon hier erwähnt sei, dass Klassen einer Mobilität nur durch Klassen kleinerer Mobilität beeinflusst werden können. In der Literatur finden sich beliebig komplexe Ansätze und Methoden, um dem Problem der Mehrfachladung gerecht zu werden. Ein sehr einfacher, anschaulicher Ansatz beruht auf einem gewichteten Abzug des Mehrfachladungsanteils in allen beeinflussten Klassen. Unter Annahme einer konstanten Konzentration innerhalb der Klassen führt dies zu folgendem Vorgehen: Es wird geprüft, ob sich die Grenzen der Klasse $l = j + x$ bei Mehrfachladung in einer der Klassen j befindet. Ist dies der Fall, wird die Klasse j um den Anteil der Mehrfachladung gewichtet und mit der Überdeckungsbreite korrigiert. Die korrigierte Partikelanzahlkonzentration $N_j^{\eta c,2}$ ergibt sich mit der Ladungswahrscheinlichkeit $f_{C,n}(D_{m,l}, n)$, den Mobilitäten Z und der Ladungszahl n zu:

$$N_j^{\eta c,2} = N_j^{\eta c} - N_l^{\eta c,2} \cdot f_{C,n}(D_{m,l}, n) \cdot \frac{\Delta Z_{n,j+1,l}}{n \cdot Z_{o,l} - n \cdot Z_{u,l}} \quad (7.38)$$

Die konsequente Befolgung dieses Vorgehens für alle Klassen und alle Ladungszustände n erlaubt die Aufstellung einer Mehrfachladungskorrekturmatrix M_{MC} , welche auch die Korrektur aus Gleichung (7.37) berücksichtigt. Es ergibt sich:

$$M_{MC,l,j,n} = \begin{cases} l < j & \text{nicht zu berücksichtigen} = 0 \\ l = j & n = 1 & f_{C,n}(D_{m,l}, 1) \\ l > j & n > 1 & \frac{\Delta Z_{n,j,l}}{n \cdot Z_{o,l} - n \cdot Z_{u,l}} \cdot f_{C,n}(D_{m,l}, n) \end{cases} \quad (7.39)$$

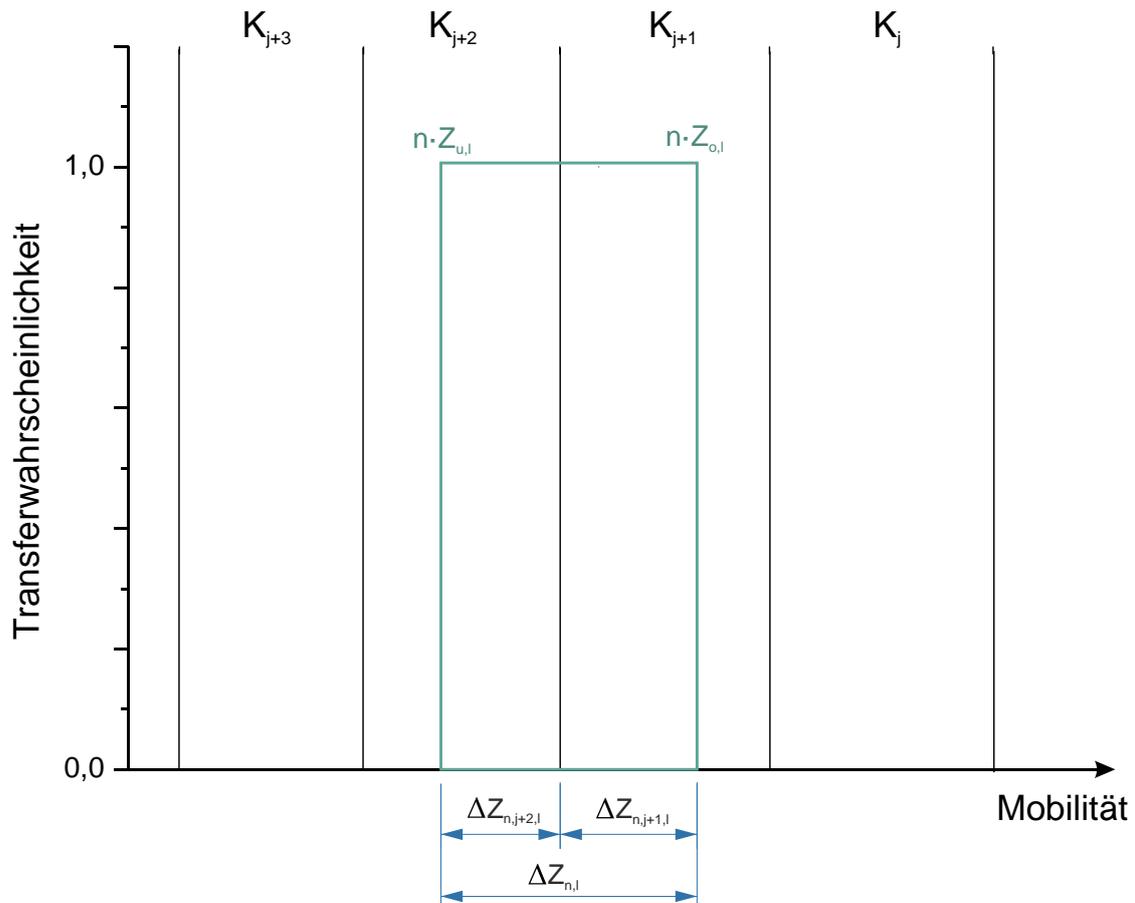


Abbildung 7.3: Veranschaulichung des Vorgehens zur Mehrfachladungskorrektur hinsichtlich der Klasseneinteilung

Die Aufstellung dieser Matrix erlaubt die automatisierte Subtraktion aller Fehlanteile innerhalb einer Klasse in einem einfachen Rechenschritt (vgl. Gleichung (7.43)). Ein weiterer sehr einfacher Ansatz basiert auf der Überlegung, welche Klassen im Klassiervorgang an sich durch die größere, mehrfach geladene Partikel mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit (vgl. Transferfunktion) beeinflusst werden. Prinzipiell müsste diese Überlegung für infinitesimal schmale Partikelklassen durchgeführt werden. Eine mehrfach geladene Partikel an der unteren Grenze einer Partikelklasse beeinflusst die Klassierung anders als eine der oberen Grenze. In der Praxis wird zur Berechnung in der Regel der mittlere Klassendurchmesser respektive die mittlere Klassenmobilität $Z_{m,j}$ verwendet. Der Breite der Klasse wird analog zum Vorgehen bei der Klasseneinteilung mittels einer dreieckigen Transferfunktion Rechenschaft getragen. Ist eine Partikel n -fach geladen, so weist sie eine n -fach höhere Mobilität $Z_{Cm,n,j}$ auf. Es gilt demnach:

$$Z_{Cm,n,j} = n \cdot Z_{m,j} \quad (7.40)$$

Die Transferbreite ergibt sich analog zur ursprünglichen Transferbreite der Klasse, da die Transferbreite durch die Betriebsparameter bedingt ist.

$$\Delta Z_{Cm,n,j} = \Delta Z_{m,j} = \beta \cdot Z_{m,j} \quad (7.41)$$

Werden Partikelklassen von der so gebildeten Transferfunktion überlagert, wird der zu korrigierende Konzentrationsanteil analog zum Vorgehen der Klasseneinteilung mittels der Überscheidungsflächen gewichtet. Für die Korrekturmatri-
x $M_{MC,l,j}$ ergibt sich analog zu Zusammenhang (7.39):

$$M_{MC,l,j} = \begin{cases} l < j & \text{nicht zu berücksichtigen} = 0 \\ l = j & n = 1 \quad f_{C,n+}(D_{m,l}, 1) \\ l > j & n > 1 \quad \frac{\Omega(Z_{Cm,n,j,l}) \cdot \Delta Z_{Cm,n,j,l}}{\Delta Z_{Cm,n,j}} \cdot f_{C,n+}(D_{m,l}, n) \end{cases} \quad (7.42)$$

Durch Verwendung eines Impaktors zur Vorabscheidung aller Partikeln oberhalb eines kritischen Durchmessers kann davon ausgegangen werden, dass die größte Klasse nur einfach geladene Partikeln enthält, da größere, mehrfachgeladene im Impaktor abgeschieden würden. Diese Annahme erlaubt es, die wahre Anzahlkonzentrationsverteilung $N_j^{\eta c^*}$ durch Rückwärtseinsetzen zu ermitteln. Beginnend mit der Klasse des größten Partikeldurchmessers werden die Ladungswahrscheinlichkeit berücksichtigt und Mehrfachladungen korrigiert. Mathematisch lässt sich dieses Vorgehen wie folgt ausdrücken:

$$N_j^{\eta c^*} = \begin{cases} \frac{N_j^\eta}{M_{MC,j,j}} & \text{für } j = j_{max} \\ \frac{N_j^\eta}{M_{MC,j,j}} - \frac{1}{M_{MC,j,j}} \cdot \sum_{l=j+1}^{j_{max}} M_{MC,l,j} \cdot N_l^\eta & \text{für } j < j_{max} \quad N_l^\eta > 0 \end{cases} \quad (7.43)$$

Die mit diesem einfachen und anschaulichen Ansatz ermittelte Partikelgrößenverteilung stellt die Grundlage für alle weiteren Inversionsschritte dar. Es sei erwähnt, dass ein analoges Vorgehen für den aerodynamischen Durchmesser erfolgen muss, um die zweite Randverteilung zu ermitteln. Hier müssen die Relaxationszeiten Berücksichtigung finden. Da die aerodynamische Klassierung gänzlich unabhängig vom Ladungszustand der Partikeln stattfindet, müssen nach der Klasseinteilung keine weiteren Korrekturen stattfinden.

7.2.3 Überführung in eine mehrdimensionale Dichteverteilung und Erzeugung der Inversionsmatrix

Zur weiteren Verwendung wird die Konzentrationsverteilung als Funktion des mobilitätsäquivalenten Durchmessers $N_{m,j}^{\eta c^*}$ in logarithmierte Dichteverteilungen überführt. Die logarithmische Darstellung weist den wesentlichen Vorteil auf, dass

die geometrisch gestaffelten Klassenbreiten in dieser Form alle gleich groß sind, was den Rechenaufwand begünstigt und die spätere Iteration wesentlich stabiler macht. Es gilt für die Dichteverteilung der Mobilitätsdomäne $q_{m,j}^{log}$:

$$q_{m,j}^{log} = \frac{N_{m,j}^{\eta_{C^*}}}{\log\left(\frac{D_{o,j}}{D_{u,j}}\right) \cdot \sum N_{m,j}^{\eta_{C^*}}} \quad (7.44)$$

Die Dichteverteilung der aerodynamischen Domäne $N_{ae,j}^{\eta^*}$ lässt sich analog aufstellen. Auch wenn die Randverteilungen eine wichtige Eigenschaft bei der iterativen Projektion im POCS-Verfahren darstellen, so ist eine 2D-Verteilung das Ziel der Inversion. Um dem POCS-Algorithmus eine Startverteilung zu geben, werden die beiden Randverteilungen miteinander multipliziert, um eine 2D-Verteilung von mobilitäts- und aerodynamischem Durchmesser zu erhalten:

$$q_{2D,k,l}^{log} = q_{m,k}^{log} \cdot q_{ae,l}^{log} \quad (7.45)$$

Aus dieser 2D-Dichteverteilung lässt sich unter Berücksichtigung der jeweiligen Klassenbreite eine 2D-Häufigkeitsverteilung $h_{2D,k,l}$ ableiten, welche sich über alle Einträge stets zu $Q_{2D}^{log} = 1$ aufsummiert. Es gilt:

$$h_{2D,k,l} = q_{2D,k,l}^{log} \cdot \log\left(\frac{D_{Mob,o,k}}{D_{Mob,u,k}}\right) \cdot \log\left(\frac{D_{ae,o,l}}{D_{ae,u,l}}\right) \quad (7.46)$$

$$Q_{2D}^{log} = \sum_{k,l} h_{2D,k,l} = 1 \quad (7.47)$$

Um die diskretisiert vorliegende Partikelgrößenverteilung, während der POCS-Iteration mit dem Messsignal vergleichen zu können, muss ein Zusammenhang zwischen den Partikelgrößenklassen und den Messparametern hergestellt werden. Dazu wird eine Inversionsmatrix A aufgestellt, die berücksichtigt welche Klassen innerhalb der 2D-Verteilung zu welchem Messsignal beitragen. Wie aus Gleichung (6.41) bekannt, müssen das Transferverhalten Ω , die Ladungswahrscheinlichkeit $f_{c,n}$ sowie die Klassenbreiten berücksichtigt werden. Es ergibt sich:

$$A(D_{mob,m}, D_{ae,m}, U, f_{rot}) = \sum_{n=1}^3 \Omega(D_{mob,m}, D_{ae,m}, n, U, f_{rot}, z) \cdot f_{c,n} \cdot \log\left(\frac{D_{mob,o}}{D_{mob,u}}\right) \cdot \log\left(\frac{D_{ae,o}}{D_{ae,u}}\right) \quad (7.48)$$

Dabei bildet sich die Transferfunktion gemäß der zuvor gezeigten Vorgehensweise (vgl. Kapitel 6.1.2). Unter Verwendung von stets gleichen Klassengrenzen sowie Messparametern kann diese Transfermatrix einmalig erzeugt und bei erneuter Verwendung eingelesen werden.

7.3 Glättung der Verteilungen

Für natürliche und auch künstliche Aerosole ist charakteristisch, dass ihre Anzahldichteverteilung einer relativ glatten Verteilung entspricht. Dies lässt sich durch das statistisch normalverteilte Auftreten von Agglomerationseffekten, Wachstum, heterogene Ablagerungen oder Kondensationseffekte begründen. Demnach ist es legitim, das Vorliegen einer glatten Verteilung in erster Näherung auch für die mittels Inversion erhaltenen Dichteverteilungen anzunehmen. Ein Glättungsschritt während der Inversion kann demnach dazu beitragen, die wahre Größenverteilung schneller iterativ zu rekonstruieren. In dieser Arbeit wird ein simpler Ansatz zur Glättung der ein- und zweidimensionalen Verteilungen gewählt. So wird ein Gleichungssystem aufgestellt, welches das Konzept einer Umverteilung zur Glättung verfolgt. So kann aus einem nicht glatten Vektor $q_{Ausgang}$ ein glatter Lösungsvektor q_{glatt} erzeugt werden, indem folgendes Gleichungssystem gelöst wird, wobei G einer Glättungsmatrix entspricht:

$$q_{Ausgang} = G \cdot q_{glatt} \quad (7.49)$$

Dabei ist die Glättungsmatrix so aufgebaut, dass sich jede Komponente des neuen Lösungsvektors aus fünf gewichteten Einträgen des nicht glatten Vektors zusammensetzt. Um die Glättungsmatrix aufzustellen, kann folgendem Schema gefolgt werden: Es wird eine Bandmatrix D verwendet, welche nur in der Hauptdiagonalen sowie den beiden rechten Nebendiagonalen besetzt ist. Sie hat die nachfolgende Form, wobei die Anzahl der Spalten der Anzahl der Komponenten im Lösungsvektor entspricht, während die Anzahl der Zeilen um zwei kleiner ist:

$$D = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (7.50)$$

Die Glättungsmatrix G bildet sich im Anschluss wie folgt, wobei I die Einheitsmatrix repräsentiert und der Faktor λ_G die Möglichkeit gibt, die Stärke der Glättung zu justieren:

$$G = I + \lambda_G \cdot D^T \cdot D \quad (7.51)$$

Exemplarisch beeinflusst so die i -te Komponente des alten Vektors sowohl die i -te Komponente des neuen Vektors als auch die beiden Komponenten davor ($i-1$; $i-2$) und dahinter ($i+1$; $i+2$). Es gilt in einer nicht zusätzlich verstärkten Glättung:

$$q_{Ausgang,i} = 1 \cdot q_{glatt,i-2} + (-4) \cdot q_{glatt,i-1} + 7 \cdot q_{glatt,i} + (-4) \cdot q_{glatt,i+1} + 1 \cdot q_{glatt,i+2} \quad (7.52)$$

Werden diese Beziehungen für alle Komponenten des Vektors gebildet, ergibt sich ein bestimmtes Gleichungssystem, welches sich einfach lösen lässt und zur Glättung des Vektors und somit auch zur Glättung der Dichteverteilung führt. Dieses Vorgehen führt zu einer Dominanz der Hauptdiagonalen bei faktorialisierbarer Gewichtung der Nebendiagonalen. Eine eindimensionale Verteilung lässt sich direkt nach diesem Schema glätten, während eine zweidimensionale Verteilung ein mehrschrittiges Verfahren durchlaufen muss. Dazu wird die 2D-Verteilung in einen pseudo 1D-Vektor überführt und nach dem ersten Glättungsdurchlauf entsprechend ihrer Dimension wieder in eine Matrix überführt, diese transponiert und wieder in einen pseudo 1D-Vektor überführt, welcher dann nach obigem Schema erneut geglättet werden kann. Im Anschluss an die zweidimensionale Glättung ist der Vektor wieder in die ursprüngliche Matrix Form zu bringen. Eine Glättung kann sowohl innerhalb als auch im Anschluss an die Iteration durchgeführt werden. Innerhalb des Iterationsschrittes werden so Ausreißer weggeglättet, was zum schnelleren Konvergieren führt, während eine Glättung am Ende des Inversionsalgorithmus die Verteilung final glättet. Es sollte jedoch beachtet werden, dass ein Eingriff in die POCS-Iteration auf diesem Wege dazu führen kann, dass die Wirksamkeit vorheriger Iterationsschritte durch die Glättung reduziert werden kann. Ziel ist es, die Intensität der Glättung so zu wählen, dass deren Auswirkung innerhalb der Fehlergrenzen einer soft-linearen POCS-Bedingung liegt.

7.4 Überführung des Inversionsergebnisses in weitere Eigenschaftsdomänen

Aus der im Inversionsschritt erhaltenen 2D-Verteilung von aerodynamischem Durchmesser D_{ae} und mobilitätsäquivalentem Durchmesser D_{mob} können, wie in Kapitel 2.3.2 gezeigt, weitere Eigenschaften abgeleitet werden. Die grundlegende abzuleitende Eigenschaft ist der volumenäquivalente Durchmesser D_v , aus welchem sich wiederum weitere Eigenschaften ableiten lassen. Der Zusammenhang zwischen aerodynamischem, mobilitätsäquivalentem und volumenäquivalentem Durchmesser ist in Anhang A2 ersichtlich. Da die Verteilungen im Anschluss an die Inversion jedoch nicht stetig, sondern diskretisiert vorliegen, muss die gesamte Partikelgrößendomäne transponiert werden. Dies bedeutet, dass für jeden Eintrag

der 2D-Verteilung aus aerodynamischem und mobilitätsäquivalentem ein oberer und unterer volumenäquivalenter Durchmesser bestimmt werden kann. Es ergeben sich der obere sowie der untere volumenäquivalente Durchmesser für einen Eintrag mit der Einheitsdichte ρ_0 , der Partikeldichte ρ_p sowie den Cunningham Faktoren Cu zu:

$$D_{v,o,l,k} = \sqrt[3]{\frac{D_{ae,o,l}^2 \cdot D_{mob,o,k} \cdot \rho_0 \cdot Cu(D_{mob,o,k})}{\rho_p \cdot Cu(D_{ae,o,l})}} \quad (7.53)$$

Und analog:

$$D_{v,u,l,k} = \sqrt[3]{\frac{D_{ae,u,l}^2 \cdot D_{mob,u,k} \cdot \rho_0 \cdot Cu(D_{mob,u,k})}{\rho_p \cdot Cu(D_{ae,u,l})}} \quad (7.54)$$

Prinzipbedingt überlagern sich die errechneten oberen und unteren Durchmesser in der 2D-Verteilung deutlich, wodurch der Transponierungsschritt notwendig wird. Die aus der Inversion resultierenden Werte der 2D-Dichteverteilung müssen demnach in die Klassen einer neuen Eigenschaftsdomäne eingeteilt werden. Eine Möglichkeit dies zu tun, basiert auf der bereits gezeigten Vorgehensweise der gewichteten Klasseneinteilung (vgl. Kapitel 7.2.1). Dabei werden die Klassen der transponierten Dimension üblicherweise ebenfalls dekadisch logarithmisch verteilt. Zur Einteilung der verschiedenen Dichten in eine Klasse wird erneut das Vorgehen der gewichteten Aufteilung (vgl. Mehrfachladungskorrektur Kapitel 7.2.2) genutzt. Wird dieses Vorgehen konsequent in Abhängigkeit einer der beiden Primäreigenschaften durchgeführt, ergibt sich eine neue, transponierte 2D-Verteilung.

7.5 Inversionsschema und Abbruchkriterium

Alle zuvor gezeigten Einzelschritte sind für die Überprüfung der Leistungsfähigkeit der vorgestellten Inversionsmethode in eine definierte Reihenfolge zu bringen. Dabei sei erwähnt, dass während der POCS-Schleife einzelne Randbedingungen auch mehrfach in einem Schleifendurchlauf Anwendung finden können, um physikalisch unmögliche Werte zu korrigieren, bevor diese an den nächsten Projektionsschritt übergeben werden. Die folgende Auflistung verdeutlicht das hier gewählte Vorgehen.

1. Definition der globalen Geräteparameter (geometrische Abmessungen und Strömungsparameter) (vgl. Abschnitt 7.2.1)

2. Einlesen der Messwertmatrix mit korrelierenden Spannungen und Drehzahlen (vgl. Abschnitt 7.2.1)
3. Aufspannen einer 2D-Rückrechendomäne aus Mobilitätsdurchmesser und volumenäquivalentem Durchmesser (üblicherweise 64 Klassen pro Dekade, für das hier angedachte Messverfahren sind 3 Dekaden ausreichend) (vgl. Abschnitt 7.2.1)
4. Bestimmung der Klassenbreiten (vgl. Abschnitt 7.2.1)
5. Einlesen der 2D-Messwertmatrix, Konzentration als Funktion der Spannung und Drehzahl (vgl. Abschnitt 7.2.1)
6. Optionales Überlagern der Messwerte mit Rauschen im Fall von künstlich erzeugten Daten. (vgl. Abschnitt 0)
7. Bestimmung der Randverteilung des Mobilitätsdurchmessers (vgl. Abschnitt 7.2.1)
8. Korrektur der Detektionseffizienz für die Randverteilung des Mobilitätsdurchmessers (vgl. Abschnitt 7.2.1)
9. Einlesen oder Berechnen der Ladungsverteilung nach Wiedensohler (vgl. Anhang A3)
10. Mehrfachladungskorrektur der Mobilitätsrandverteilung (vgl. Abschnitt 7.2.2)
11. Bestimmung der Gesamtpartikelkonzentration unter Berücksichtigung von Mehrfachladung und Detektionseffizienz (vgl. Abschnitt 7.2.2)
12. Bestimmung der Randverteilung des aerodynamischen Durchmessers (vgl. Abschnitt 7.2.2)
13. Korrektur der Detektionseffizienz für die Randverteilung des aerodynamischen Durchmessers (vgl. Abschnitt 7.2.2)
14. Überführung in Verteilungen mit logarithmischer Klasseneinteilung (vgl. Abschnitt 7.2.37.2.2)
15. Erzeugung einer 2D-Verteilung durch Multiplikation der beiden gewichteten logarithmischen Randverteilungen und auch der einzelnen Klassenbreiten als Anfangsschätzung (vgl. Abschnitt 7.2.37.2.2)
16. Berechnen der Kernelmatrix (vgl. Abschnitt 7.2.37.2.2)
17. Start der POCS-Iteration mit folgenden Iterationsschritten: (vgl. Abschnitt 7.1 & 7.1.17.2.2)
 - 17.1 Prüfe und korrigiere Summenverteilung
 - 17.2 Prüfe und korrigiere Nichtnegativität
 - 17.3 Prüfe und korrigiere Randverteilung Mobilitätsdurchmesser

- 17.4 Prüfe und korrigiere Summenverteilung
 - 17.5 Prüfe und korrigiere Nichtnegativität
 - 17.6 Prüfe und korrigiere Randverteilung aerodynamischer Durchmesser
 - 17.7 Prüfe und korrigiere Summenverteilung
 - 17.8 Prüfe und korrigiere Nichtnegativität
 - 17.9 Prüfe und korrigiere Fehler über den Datenpunkt
 - 17.10 Prüfe und korrigiere Summenverteilung
 - 17.11 Prüfe und korrigiere Nichtnegativität
 - 17.12 Glätte in beiden Dimensionen (vgl. Abschnitt 7.3)
 - 17.13 Prüfe, ob Abbruchkriterium erfüllt und starte falls nötig bei 17.1 (vgl. Abschnitt 7.5.1)
18. Transponierung der Verteilung zu anderen dispersen Größen oder Merkmalen (vgl. Abschnitt 7.4)
19. Rücktransformation der Dichteverteilung in eine Konzentrationsverteilung (vgl. Abschnitt 7.4)

7.5.1 Definition des Abbruchkriteriums

Um den Rechenaufwand gering zu halten und gleichzeitig, belastbare Ergebnisse zu gewährleisten, muss ein Abbruchkriterium definiert werden, welches erlaubt, die POCS-Iteration zu abubrechen und die invertierten Messdaten auszugeben. Die einfachste Form eines Abbruchkriteriums basiert darauf, zu prüfen, ob der Fehler in den einzelnen Iterationsschritten so klein ist, dass in keinem der Iterationsschritte eine relevante Änderung an der Verteilung vorgenommen wird. Dies würde bedeuten, dass die Iteration konvergiert und die gefundene Verteilung allen Randbedingungen ausreichend genau genügt. Sind die tolerierbaren Einzelfehler gut gewählt, kann diese Methode zu Erfolg führen. Wird die Messkurve mit der oben geschilderten Methode erzwungen künstlich geglättet, lassen sich Fehler in den Randgebieten der Verteilungen jedoch nicht vermeiden. Dies kann insbesondere während der Korrektur der 2D-Verteilung auf Basis der Randverteilungen zu einem höheren Fehlereintrag führen. Wenn die Fehlertoleranz für diese spezielle Randbedingung deshalb höher gewählt wird, leidet die Qualität des Iterationsschrittes. Eine Möglichkeit, um die Iteration trotz lokaler Fehlerüberschreitung abubrechen, ist die (gewichtete) Aufsummierung der Einzelfehler während eines Iterationsdurchlaufes. Ein Vergleich dieser Aufsummierung in Abhängigkeit der Durchlaufanzahl der Iteration erlaubt es ebenfalls, ein Abbruchkriterium zu definieren. Ändert sich der kumulierte Fehler nur noch unwesentlich im Vergleich

zu einer gewissen Anzahl an Vorläufern, so kann davon ausgegangen werden, die beste erreichbare Lösung gefunden zu haben. Es sollte dabei jedoch beachtet werden, dass in diesem Fall nicht immer eine konvergierende Lösung vorliegen muss. Sollte auch diese Methode nicht zum Erfolg führen, kann die Schleife nach einer vorab definierten Anzahl an Durchläufen abgebrochen werden. Dies sollte jedoch nur passieren, wenn die Messdaten stark fehlerbehaftet oder ungültige Nutzereingaben getätigt worden sind.

7.6 Ergebnisse der Methode

Um den entwickelten Inversionsalgorithmus auf seine Funktionsweise zu prüfen, werden, mangels vorliegender physikalischer Messdaten, unterschiedliche fiktive 2D-Partikelgrößenverteilungen numerisch nach dem CDMA-Prinzip klassiert und anschließend durch den Algorithmus rücktransformiert. Exemplarisch werden hier zwei der herausforderndsten Fälle angenommen, sowohl eine doppelt bimodale Verteilung als auch eine langgezogene, monomodale Verteilung. Allen Fällen liegen die in Tabelle 7.1 spezifizierten Betriebsparameter, Stoffeigenschaften sowie Inversionsparameter zugrunde. Zur Ermittlung der Projektionsoperatoren der einzelnen Datenpunkte wird vor dem Projektionsschritt aus dem Lösungsvektor und der Kernmatrix eine Transferantwort berechnet. Aus der Abweichung der Transferantwort zur Messwertverteilung wird der Projektionsoperator des einzelnen Datenpunktes berechnet. Da das Messsignal für eine Kombination aus Spannung und Drehzahl durch mehrere Einträge des Lösungsvektors beeinflusst ist, wird nach einmaliger Berechnung der Abweichung nacheinander auf alle betroffenen Datenpunkte des Lösungsvektors projiziert. Dies ermöglicht eine wesentlich robustere Inversion. Die aus diesem Vorgehen resultierende Überprojektion wird durch einen kleinen Relaxationsoperator kompensiert. Das Ziel der Untersuchungen ist die Überprüfung des Inversionserfolgs für die verschiedenen Konstellationen. Zudem soll die Robustheit des Algorithmus gegenüber Rauschen und Messfehlern bewertet werden. Für Letzteres wird den fiktiven Messdaten vor der Übertragung an das Inversionsprogramm mittels nachfolgender Methode ein künstliches Rauschen aufgeprägt.

Tabelle 7.1: Auflistung der verwendeten Betriebsparameter und Stoffeigenschaften zur Validierung der Inversionsroutine

Bezeichnung	Formelzeichen	Wert	Einheit
Hüllluftvolumenstrom	q_{sh}	3	l/min
Zugeführter Aerosolstrom	q_a	0,3	l/min
Klassierter Aerosolstrom:	q_s	0,3	l/min
Außenradius	R_a	50	mm
Innenradius	R_i	45	mm
Länge der Klassierzone	L	400	mm
Partikeldichte	ρ	1000	kg/m^3
Luftviskosität	η	18,077	μPas
Mittlere freie Weglänge	λ	66,5	nm
Skalierungsparameter Poisson	γ_0	1E17	
Skalierungsparameter Gauß	γ_1	1	-
Fehler Randverteilungen	δ_{Rand}	$\frac{q_{Rand,i}}{20}$	-
Fehler Integral	δ_{Summe}	0,05	-
Fehler Datenpunkt	δ_{Punkt}	$\frac{(b_i + A_{i,k,l} x_{k,l})}{50} + 0,001$	
Relaxationsparameter Datenpunkt	Λ_{Daten}	0,02	-
Relaxationsparameter Randverteilungen	$\Lambda_{Randvertl.}$	1	-

7.6.1 Vorgehen zum künstlichen Aufprägen eines Rauschens

Um den Inversionsalgorithmus auf Anfälligkeit gegenüber Rauschen, welches im realen Messprozess zu erwarten ist, zu erproben, muss die Möglichkeit bestehen, die nach der idealen Theorie berechneten Daten mit einem Rauschen zu überlagern. Dazu wird in dieser Arbeit eine Kombination aus Poisson- und Gaußschem Rauschen verwendet. Die Amplitude des Poisson-Rauschens orientiert sich an den kumulierten Gesamtwerten, also hier der gemessenen Gesamtanzahl aller Partikeln im originalen Messspektrum, und setzt diese ins Verhältnis zu jedem einzelnen Messwert. Dahingegen bezieht sich das Gaußsche Rauschen lediglich auf den Maximalwert und kann als Hintergrundrauschen verstanden werden, welches beispielsweise das elektrische Rauschen des Partikelzählers gut beschreibt. Die Impulsamplitude eines TSI 3010 Kondensationspartikelzähler kann bis zu 1 Volt betragen, während der elektrische Rauschpegel bei etwa 10 Millivolt liegt [TSI02; Bor02]. Es ergibt sich ein Signal-Rausch-Verhältnis von 20:1. Da es innerhalb einer zweidimensionalen Messwertverteilung zu sehr vielen Messwerteinträgen und somit einer sehr hohen Gesamtkonzentration kommt, wird auch für das Poisson-Rauschen $\sigma_{Poisson}$ ein Skalierungsfaktor γ_0 eingeführt, welcher das Rauschen zusätzlich verstärken kann. Für das Poisson-Rauschen gilt somit, wobei N_i die gemessene Anzahlkonzentration in Abhängigkeit der Betriebsparameter o_i und N_{total} die aufsummierte Gesamtkonzentration über alle Messwerte ist:

$$\sigma_{Poisson,i} = \sqrt{\frac{1}{N_{total}} \cdot N_i(o_i) \cdot \gamma_0} \quad (7.55)$$

Für das Gaußsche Rauschen $\sigma_{Gaussian}$ folgt mit dem Skalierungsfaktor γ_1 daraus:

$$\sigma_{Gaussian} = \max(\sigma_{Poisson} \cdot \gamma_1) \quad (7.56)$$

Das Gesamtrauschen wird wie folgt zusammengesetzt:

$$\sigma_{Noise,i} = \sqrt{\sigma_{Poisson,i}^2 + \sigma_{Gaussian}^2} \quad (7.57)$$

Im Anschluss wird es als statistischer Fehler zu den Messwerten N_i addiert, dabei ist u eine Zufallszahl zwischen 0 und 1:

$$N_{Noise,i} = N_i + u \cdot \sigma_{Noise,i} \quad (7.58)$$

Da das Aufbringen eines Rauschens laut den physikalischen Grundgegebenheiten einer Konzentrationsverteilung nur ganzzahlige, nicht negative Werte hervorbringen darf, muss dies durch eine Normierung verhindert werden. Ein mögliches Vorgehen lautet:

$$N_{Noise,j} = \max[\text{round}(N_{Noise,i}), 0] \quad (7.59)$$

Mit den so erhaltenen, numerisch generierten Messdaten kann geprüft werden, inwiefern der Algorithmus auf Imperfektionen reagiert.

7.6.2 Doppelt bimodale Verteilung

In einem ersten Schritt wird eine doppelt bimodale Partikelanzahlverteilung (vgl. Abbildung 7.4) mit mittleren volumenäquivalenten Durchmessern von 200 nm und 450 nm sowie mittleren Mobilitätsdurchmessern von 350 nm und 650 nm und einer Klassenbreite von 1 nm erzeugt. Die Überführung dieser ursprünglichen Verteilung in eine Verteilung mit 64 geometrisch verteilten Klassen pro Dekade erlaubt einen Vergleich zum späteren Inversionsergebnis. Die überführte Verteilung ist in Abbildung 7.5 ersichtlich. Wird diese Ausgangspartikelgrößenverteilung laut Theorie des CDMA numerisch klassiert, ergibt sich eine zweidimensionale Konzentrationsverteilung als Funktion der Spannung sowie der Rotationsfrequenz, wobei Ladungszustände bis 3-fach positiv/negativ berücksichtigt werden. Dabei ist sowohl für die numerische Klassierung als auch den späteren Realbetrieb zu beachten, dass die Klassiergrößen Spannung und Rotationsfrequenz so zu wählen sind, dass der gesamte Klassierbereich abgedeckt ist. Die Transferfunktionen zwischen zwei aufeinanderfolgenden Spannungen, respektive Drehzahlen, müssen aneinander angrenzen oder sich überlappen. Eine Überlappung ist nicht problematisch, da während der Inversion eine Gewichtung der einzelnen Klassiersignale unter Berücksichtigung der Detektionseffizienz stattfindet, wie in Kapitel 7.2.1 gezeigt.

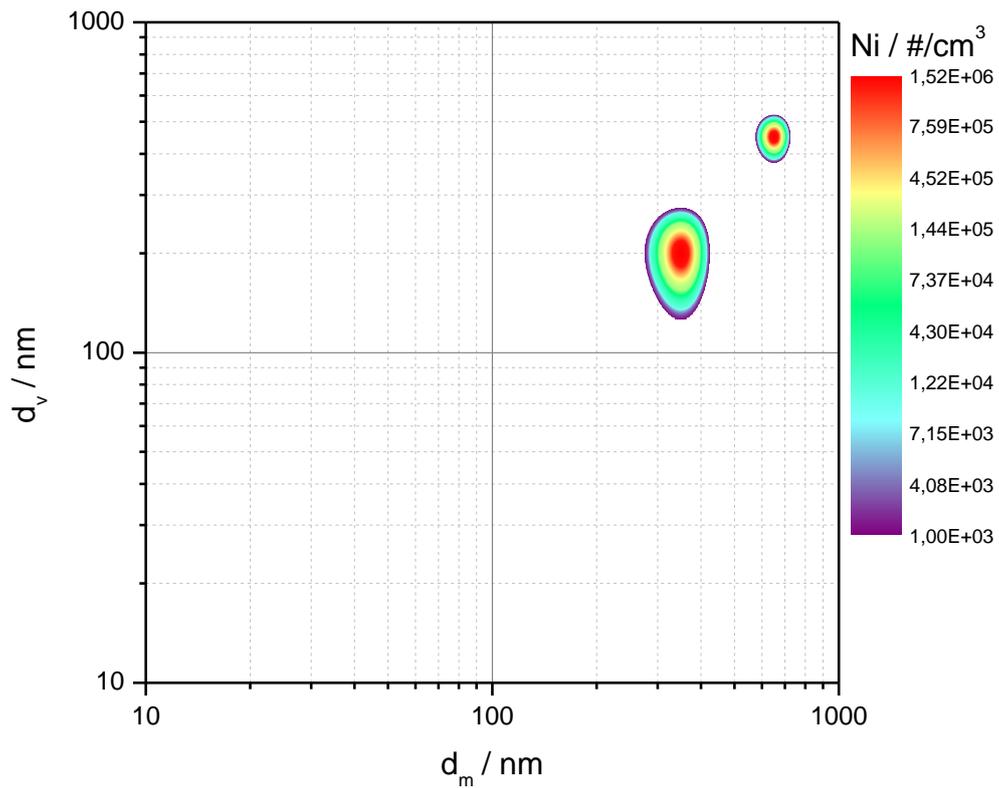


Abbildung 7.4: Angenommene bimodale Ausgangspartikelgrößenverteilung

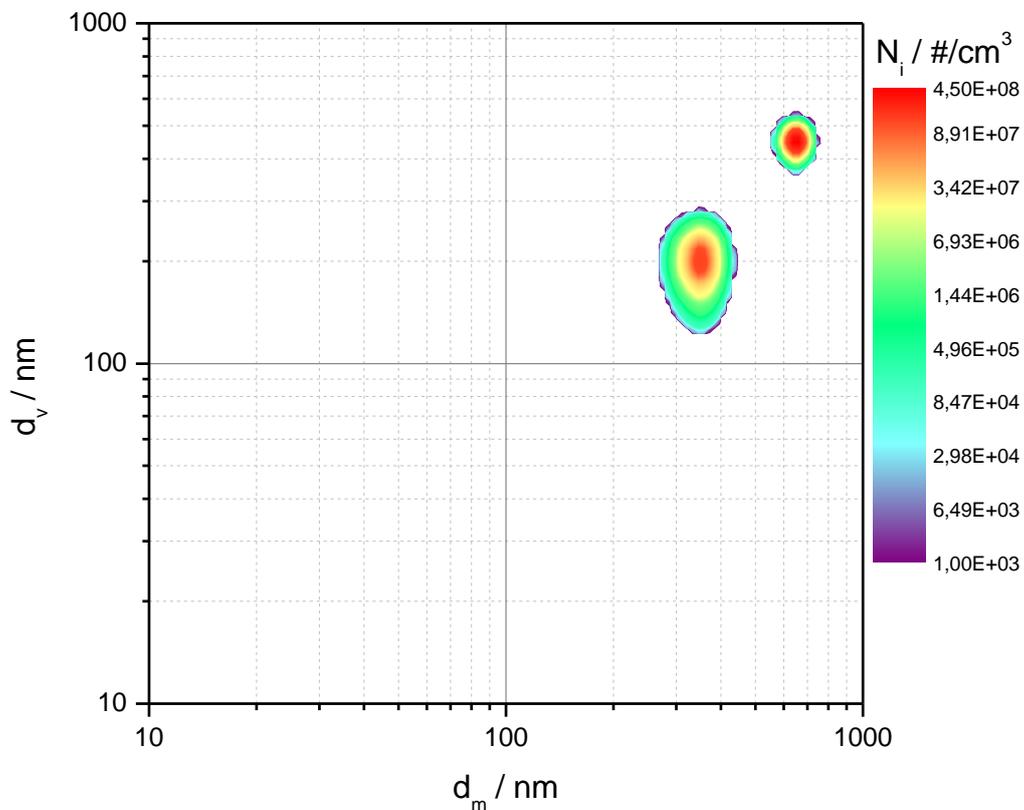


Abbildung 7.5: Überführte bimodale Ausgangspartikelgrößenverteilung mit je 64 Klassen pro Dekade

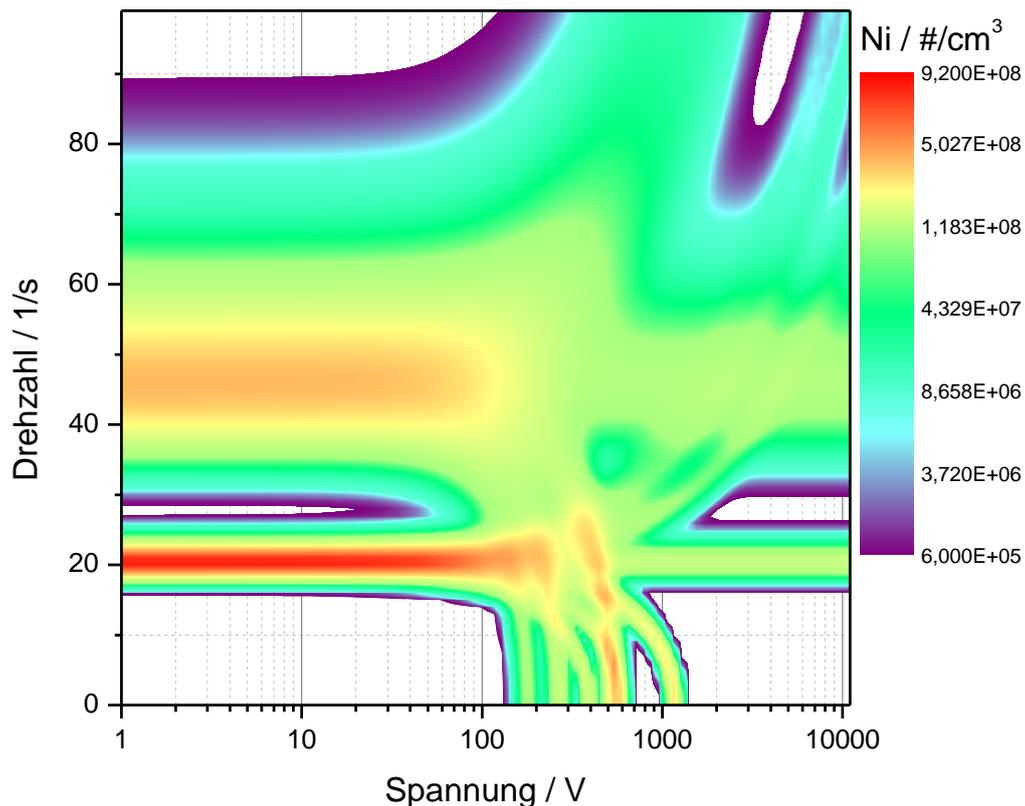


Abbildung 7.6: *Ergebnis der numerischen Berechnung der zu erwartenden 2D-Messwert-Verteilung einer bimodalen Ausgangsverteilung*

In der hier gezeigten Berechnung wird die Drehzahl um je 1/s erhöht, während die Spannung um das 1,1-fache der vorherigen Spannung erhöht wird. Das Ergebnis der numerischen Klassierung und somit die Datenbasis für die Problemstellung der Inversion ist in Abbildung 7.6 ersichtlich. Da dieser vollständige Scan in einer realen Messung in einer extrem langen Messzeit resultieren würde, muss in weiterführenden Untersuchungen betrachtet werden, wie viele Stützstellen der im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigte Algorithmus tatsächlich zur belastbaren Inversion benötigt. Neben der zweidimensionalen Verteilung müssen auch alle weiteren zur Berechnung der Kernmatrix notwendigen Betriebs- und Klassierparameter an den Inversionsalgorithmus übergeben werden. Im ersten Schritt des Algorithmus werden aus der zweidimensionalen Messwertverteilung die beiden Randverteilungen bestimmt. Die Ausgangskonzentrationen (vgl. Abbildung 7.7 und Abbildung 7.8) lassen sich leicht aus der Messwertmatrix entnehmen. Diese so gefundenen Konzentrationen in Abhängigkeit der Klassiergrößen sind in Eigenschaftsverteilungen mit wiederum geometrisch verteilten Klassen zu überführen. Diese Einteilung erfolgt nach dem in Kapitel 7.2.1 gezeigten Vorgehen. Es ergeben sich demnach Anzahlkonzentrationsverteilungen als Funktion der jeweiligen Äquivalentdurchmesser. Wie in Abbildung 7.10 ersichtlich, ist die Verteilung des Mobilitätsdurchmessers aufgrund der Mehrfachladungsanteile noch stark fehlerbehaftet, weshalb diese in einem weiteren Schritt korrigiert werden muss.

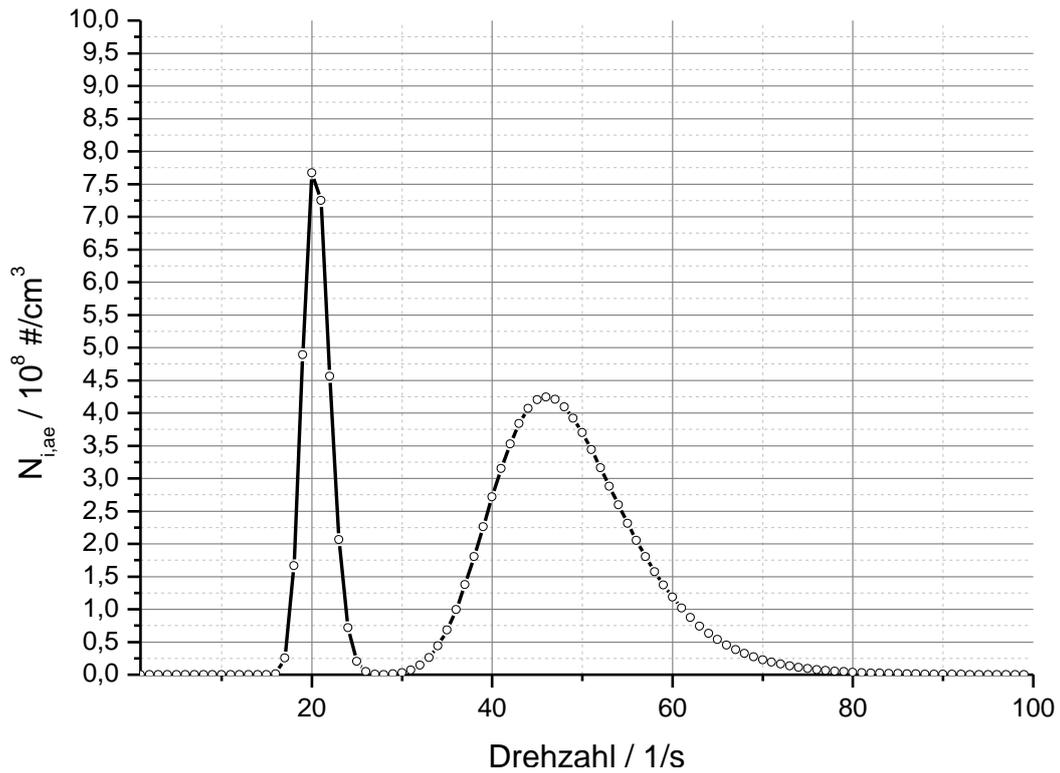


Abbildung 7.7: Berechnung der erwarteten Randverteilung für eine Messung bei $U = 0\text{ V}$ als Funktion der Drehzahl

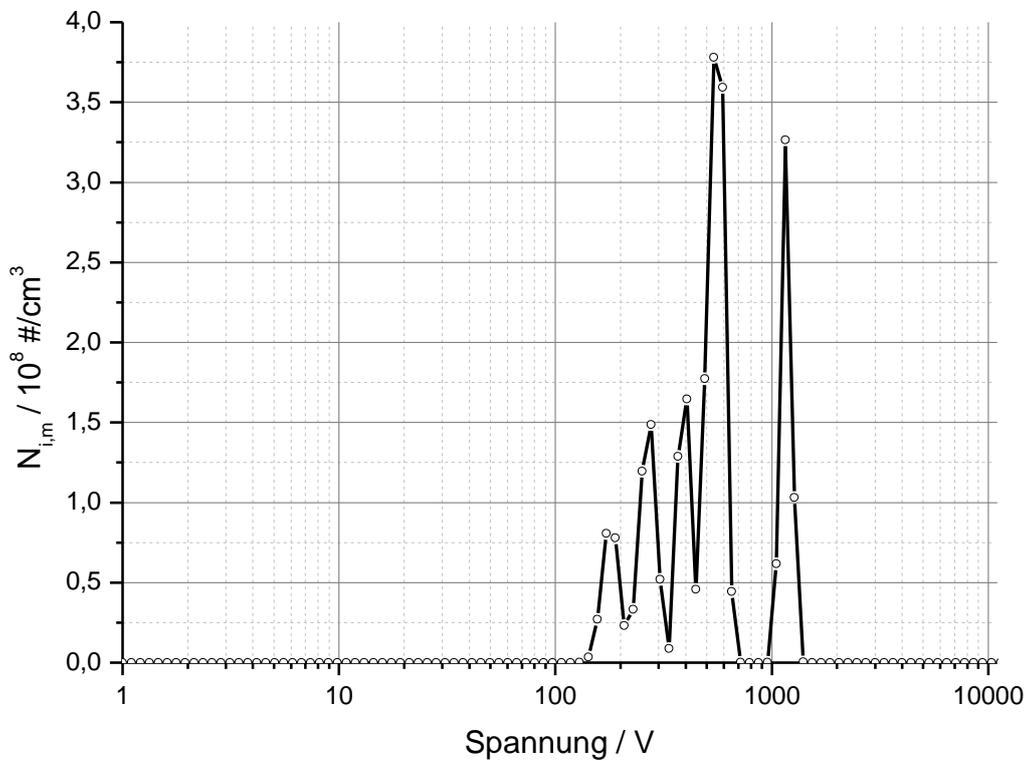


Abbildung 7.8: Berechnung der erwarteten Randverteilung für eine Messung bei $\omega = 0\text{ s}^{-1}$ als Funktion der Spannung

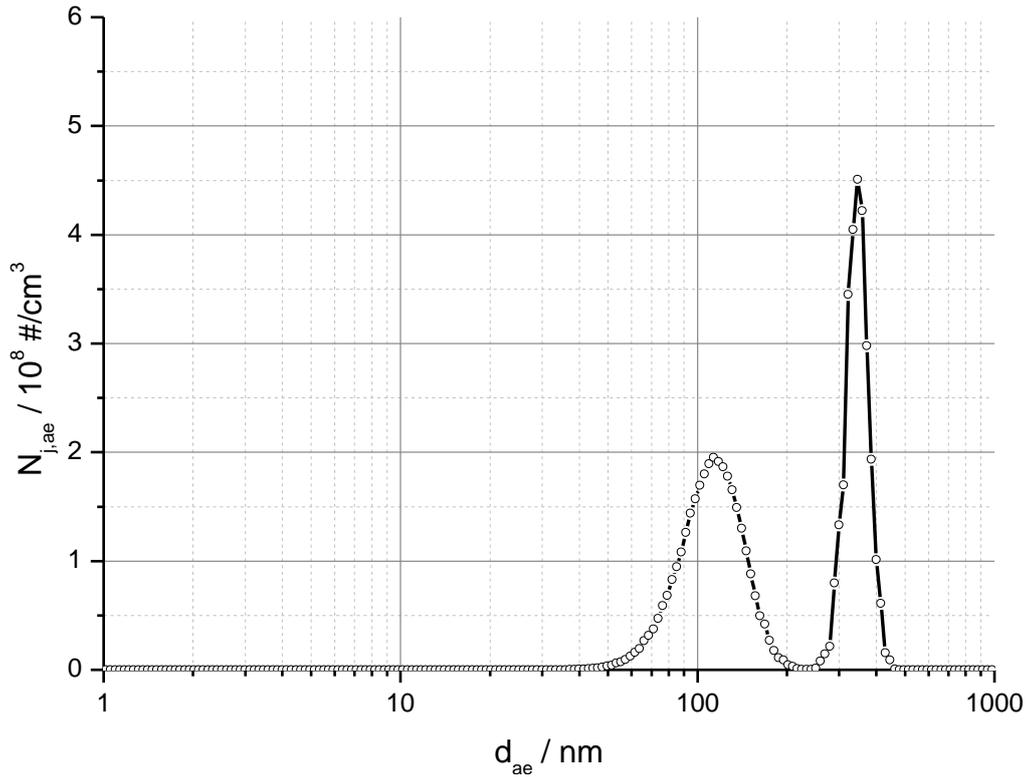


Abbildung 7.9: *Inversion der bimodalen Randverteilung des aerodynamischen Durchmessers*

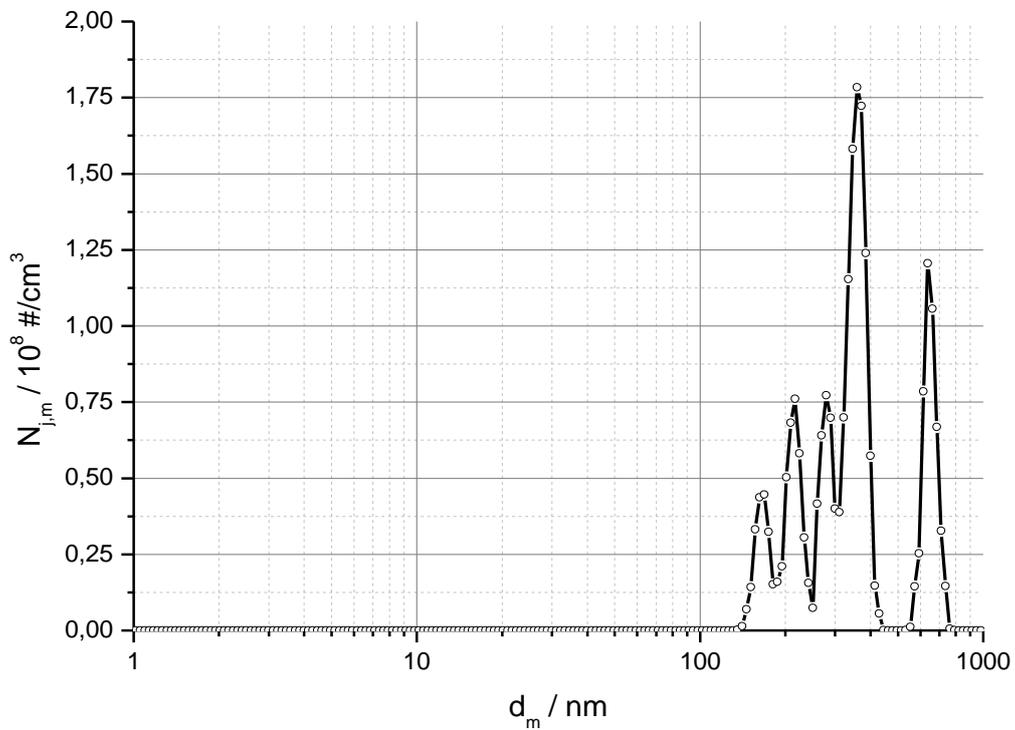


Abbildung 7.10: *Inversion der Randverteilung des Mobilitätswertes der bimodalen Verteilung ohne Mehrfachladungskorrektur*

Dies kann auf unterschiedliche Weisen mit unterschiedlichen Komplexitätsniveaus geschehen. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein sehr einfaches Vorgehen gewählt, welches in späteren Untersuchungen durch komplexere Verfahren ersetzt werden sollte. Aufgrund des simplen Vorgehens und der Einteilung des ursprünglichen Signals in Klassen zeigt die Verteilung nach Mehrfachladungskorrektur (vgl. Abbildung 7.11) immer noch leichte Ungenauigkeiten. Diese werden zum jetzigen Zeitpunkt jedoch toleriert, da solche Imperfektionen ein realitätsnahes Phänomen darstellen und ohne den Ersatz der ursprünglichen Verteilung durch approximiertere, glatte Verteilungen nicht zu vermeiden sind. Für die weiteren Inversionsschritte ist es vorteilhaft, diese Konzentrationsverteilungen in logarithmische Dichteverteilungen zu überführen, da dies eine normierte Skalierung bietet. Die logarithmische Form weist zudem den wesentlichen Vorteil auf, dass alle geometrisch verteilten Klassen die gleiche Breite in der logarithmischen Domäne annehmen. Dies verhindert eine Ungleichgewichtung während der einzelnen POCS-Projektionsschritte. Die eindimensionalen Dichteverteilungen sind in Abbildung 7.12 und Abbildung 7.13 gezeigt.

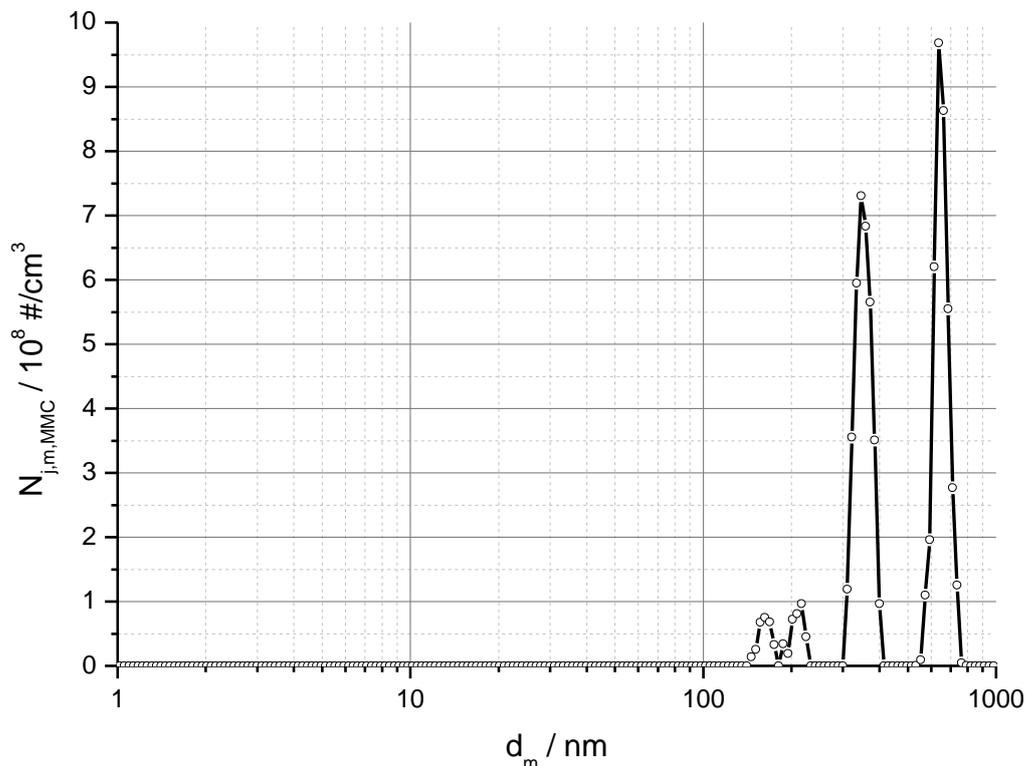


Abbildung 7.11: Inversion der Randverteilung des Mobilitätswertes der bimodalen Verteilung nach durchgeführter Mehrfachladungskorrektur

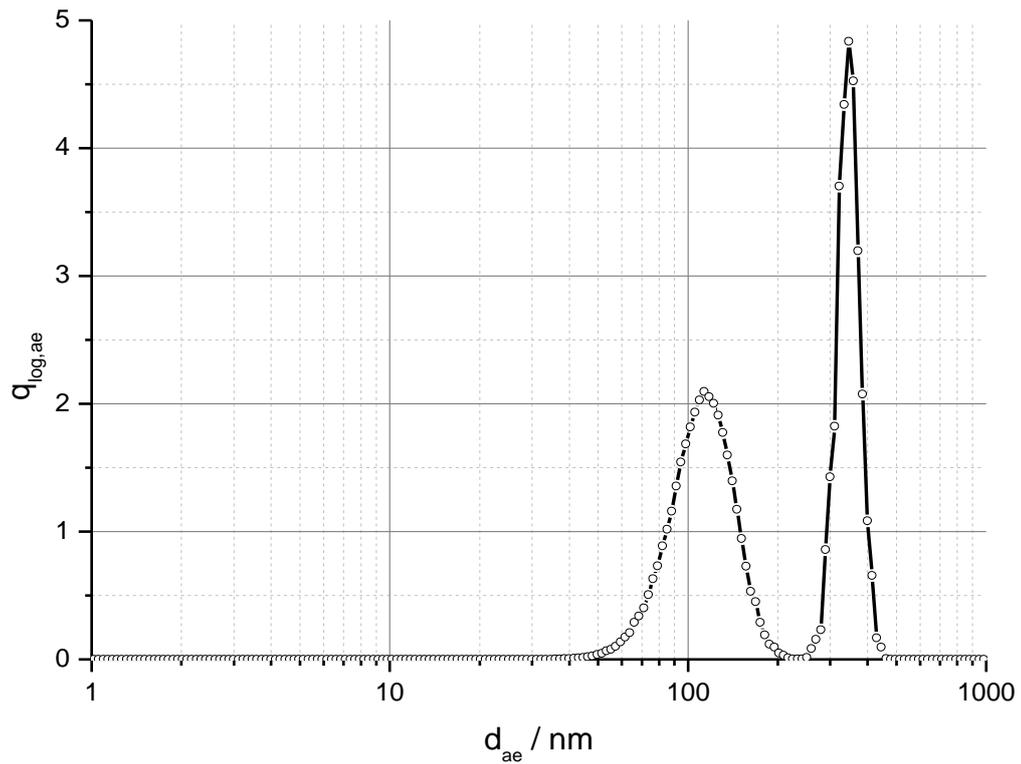


Abbildung 7.12: Inversion der bimodalen Anzahldichteverteilung des aerodynamischen Durchmessers

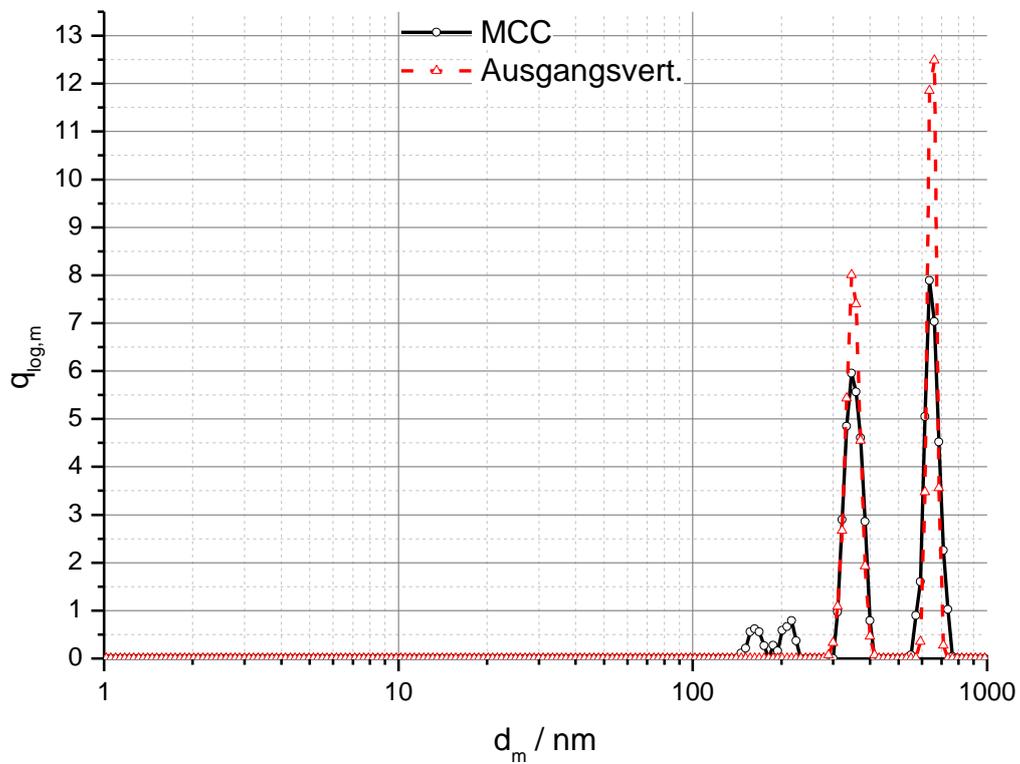


Abbildung 7.13: Inversion der Anzahldichteverteilung des Mobilitätswertes der bimodalen Verteilung

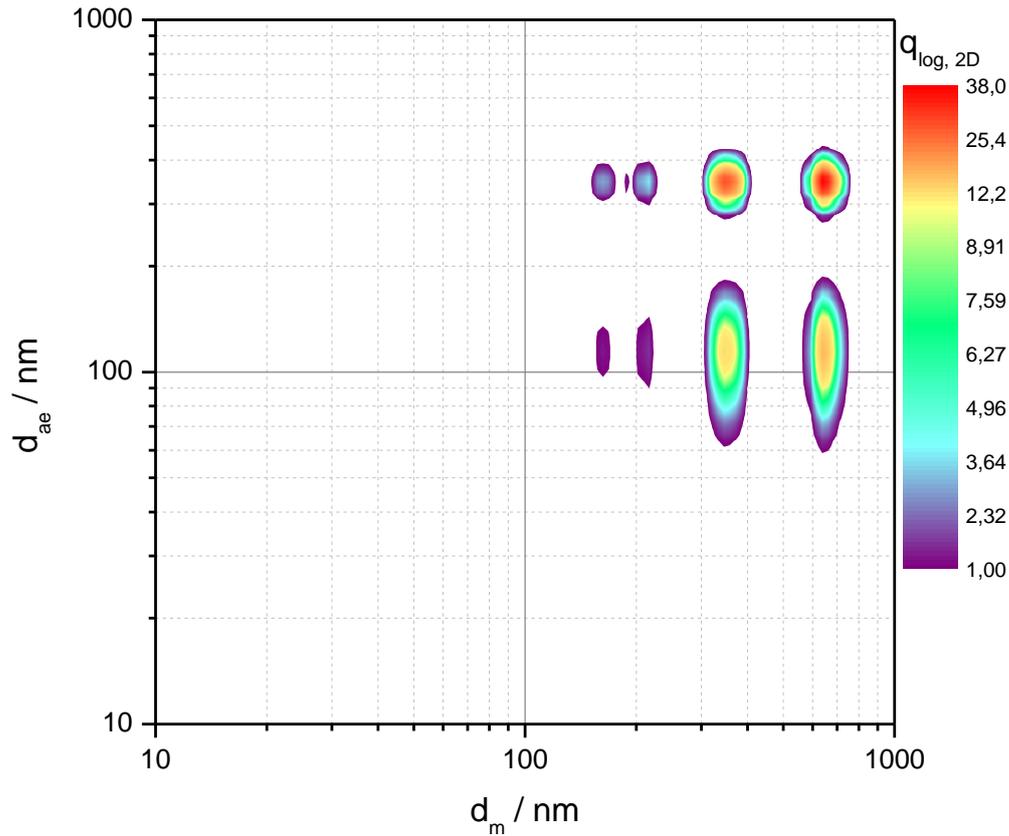


Abbildung 7.14: Inversion der 2D-Dichteverteilung der bimodalen Verteilung; Initialer Lösungsvektor der POCS-Iteration als Anfangsschätzung

Durch Multiplikation der beiden Dichteverteilungen lässt sich eine zweidimensionale Dichteverteilung (vgl. Abbildung 7.14) erzeugen, welche als initialer Lösungsvektor des POCS-Algorithmus dient. Ziel des POCS-Algorithmus ist, diese Verteilung iterativ durch Projektion auf Randbedingungen so abzuändern, dass eine zweidimensionale Verteilung gefunden wird, die konsistent mit allen Randbedingungen ist und somit einen möglichen Lösungsvektor darstellt. Wird der Lösungsvektor nach dem zu Beginn dieses Kapitels vorgestellten Vorgehen iterativ auf die in Kapitel 7.1.1 gezeigten Randbedingungen projiziert, ergibt sich ein Lösungsvektor. In Abbildung 7.15 ist deutlich zu erkennen, dass sich, wie in der Ursprungsverteilung vorgeben, zwei deutliche Primärpeaks ergeben. Für diese Inversion wurden 50 Iterationen durchgeführt. Eine Auftragung der normierten Fehler als Funktion der Anzahl der Iterationen zeigt, dass nach 50 Iterationen keine wesentliche Optimierung mehr zu erwarten ist. Weitere Iterationsschritte sind ab diesem stationären Wert nicht mehr zielführend, da Änderungen im Lösungsvektor durch nachfolgende Iterationsschritte revidiert werden. Es ist somit eine optimierte Lösung für das vorliegende Set an Randbedingungen gefunden.

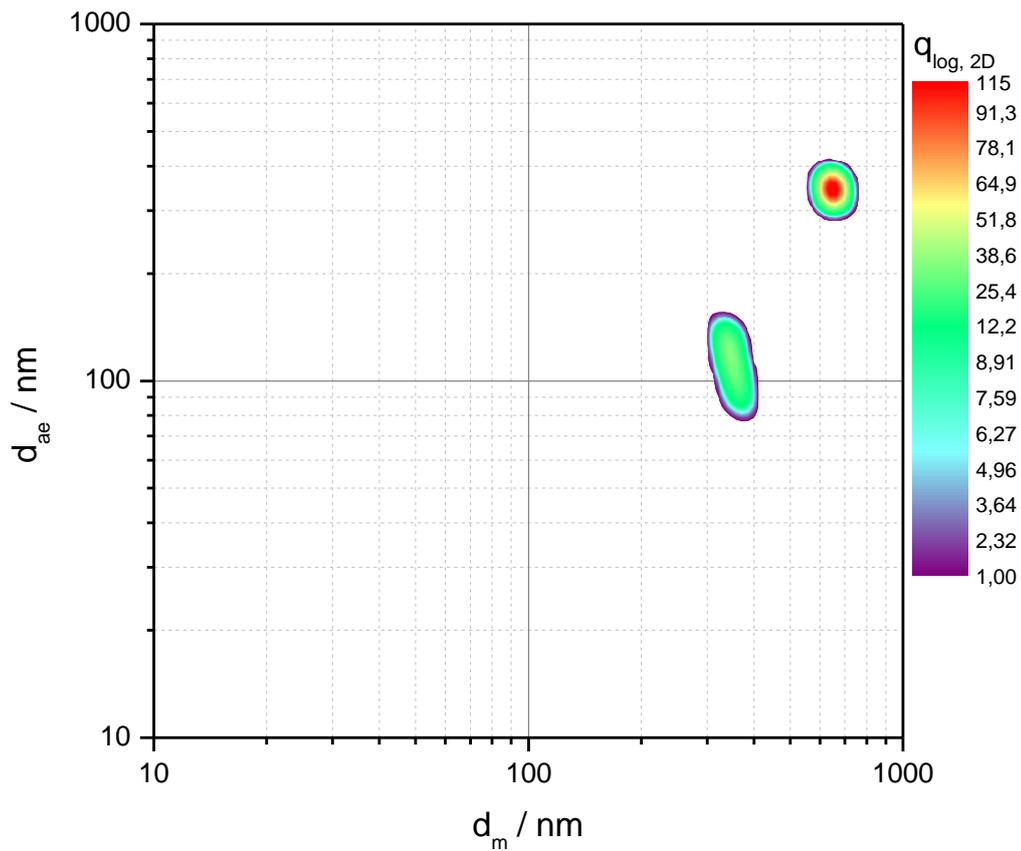


Abbildung 7.15: Finaler Lösungsvektors der POCSS-Iteration als Ergebnis der Inversion für die bimodale Verteilung

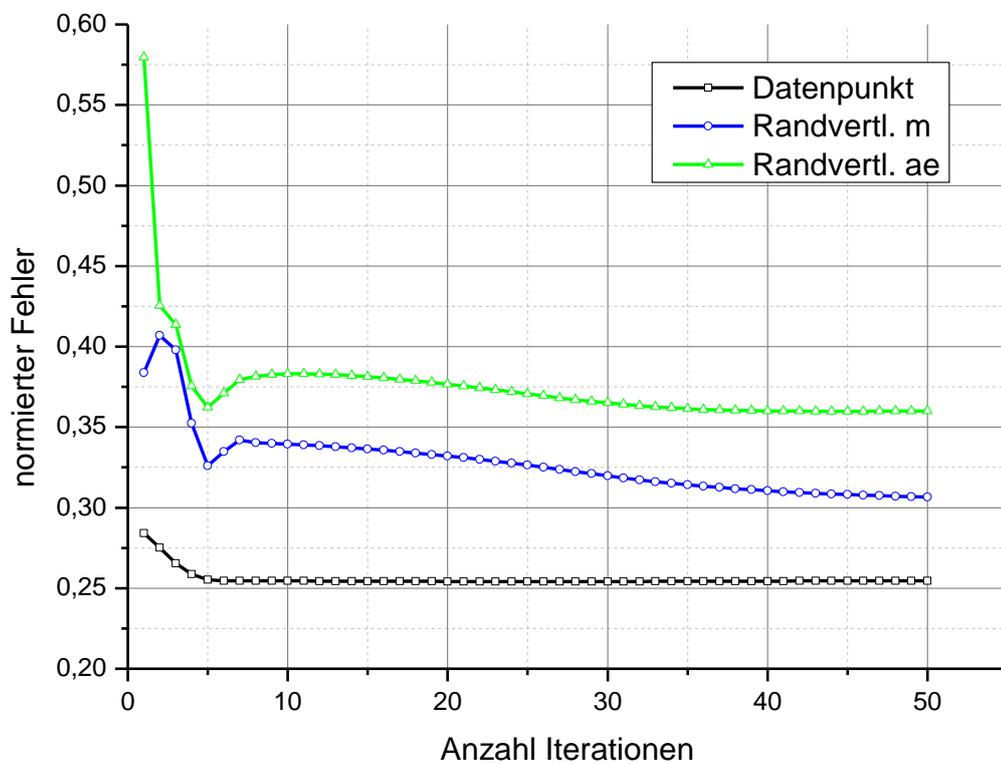


Abbildung 7.16: Normierter Fehler als Funktion der Iterationsdurchläufe für die Inversion der bimodalen Verteilung

Wie bereits erwähnt, lässt sich die gefundene Verteilung in weitere Eigenschaftsverteilungen transponieren. Zum Abgleich mit der Ursprungsverteilung wird die aerodynamische Domäne des Lösungsvektors und somit der Zielverteilung in die volumenäquivalente Domäne (vgl. Abbildung 7.17) transponiert. Es zeigt sich, dass die beiden primären Inversionspeaks mit der Ursprungsverteilung übereinstimmen. Die Rücktransformation in eine Konzentrationsverteilung (vgl. Abbildung 7.18) lässt zudem erkennen, dass auch die absoluten Konzentrationen gut rekonstruiert werden können. Neben diesen Peaks existieren weitere kleinere Peaks, welche in der Darstellung der Dichteverteilung aufgrund von Skalierungseffekten nicht dargestellt werden und auf eine nicht perfekte Mehrfachladungskorrektur und Imperfektionen im Algorithmus zurückzuführen sind. Diese sollten sich durch komplexere Mehrfachladungsroutinen oder einer Umstellung der Iterationsschritte minimieren oder ganz verhindern lassen. Es wird zudem erwartet, dass die Optimierung von Fehlergrenzen, Relaxationsparametern und der Abfolge der einzelnen Iterationsschritte zur Minimierung dieses Fehlbetrags beitragen werden. Neben der Verbesserung der Mehrfachladungskorrektur stellt die Durchführung einer Parameterstudie zur Weiterentwicklung und Optimierung des Algorithmus die nächste durchzuführende Maßnahme dar.

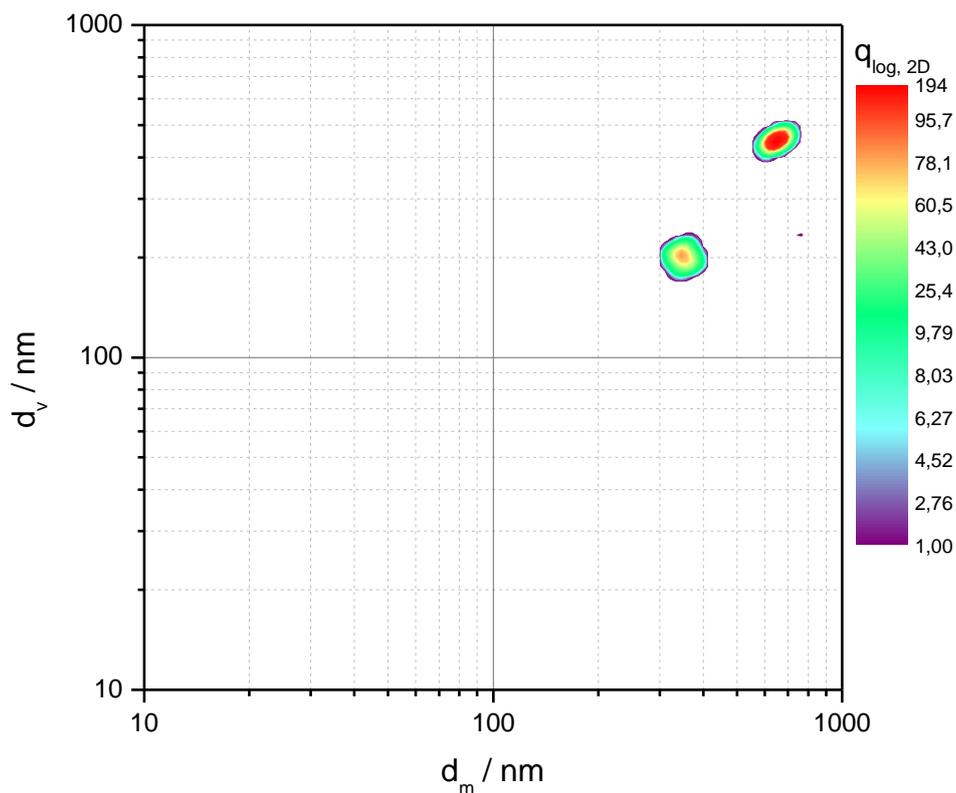


Abbildung 7.17: Aus der invertierten Verteilung transponierte bimodale Anzahldichteverteilung

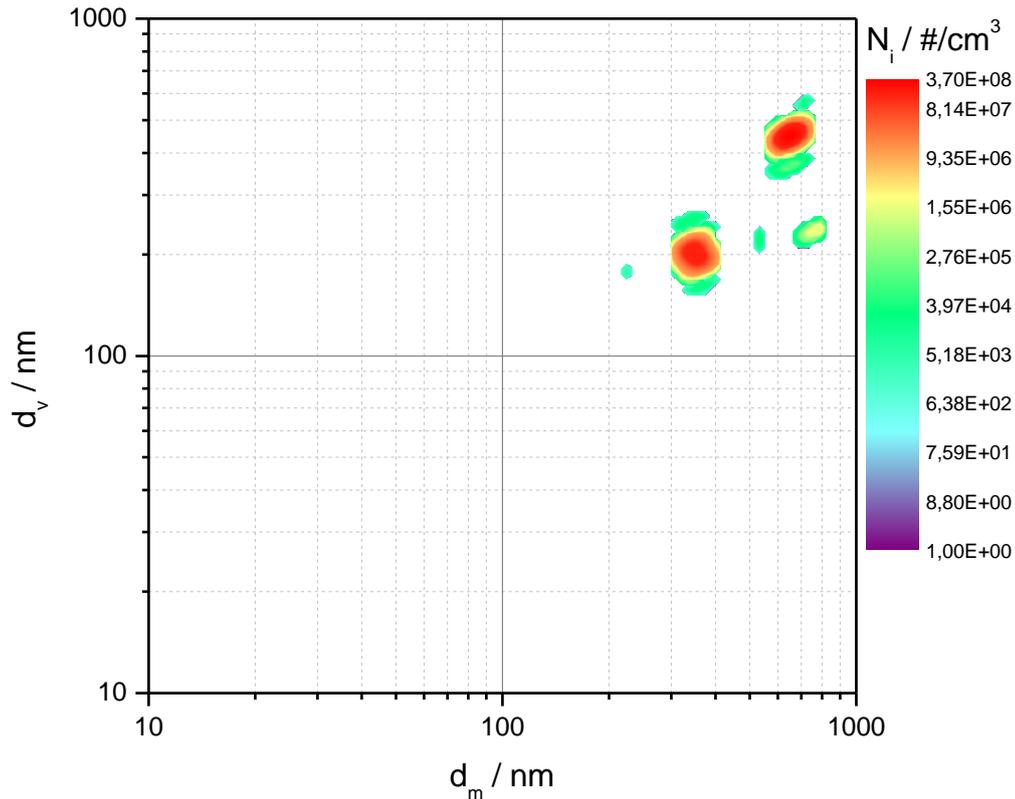


Abbildung 7.18: Aus der invertierten Verteilung transponierte bimodale Konzentrationsverteilung

7.6.3 Breite monomodale Verteilung

Analog zum Vorgehen für den bimodalen Fall, soll hier das Verhalten des Algorithmus bei Vorliegen einer breiten monomodalen Verteilung diskutiert werden. Während die Peaks schmaler bimodaler Verteilungen eindeutig zu identifizieren sind, ist die genaue Verteilung einer sehr breiten Verteilung schwerer zu rekonstruieren, da hier der Einfluss der Mehrfachladungskorrektur einen noch wesentlicheren Stellenwert einnimmt. Für breite Verteilungen ist es insbesondere wichtig, dass die Ränder der Verteilung gut rekonstruiert werden. Abbildung 7.19 zeigt die klassierte Ausgangspartikelgrößenverteilung und Abbildung 7.20 das resultierende Klassiersignal.

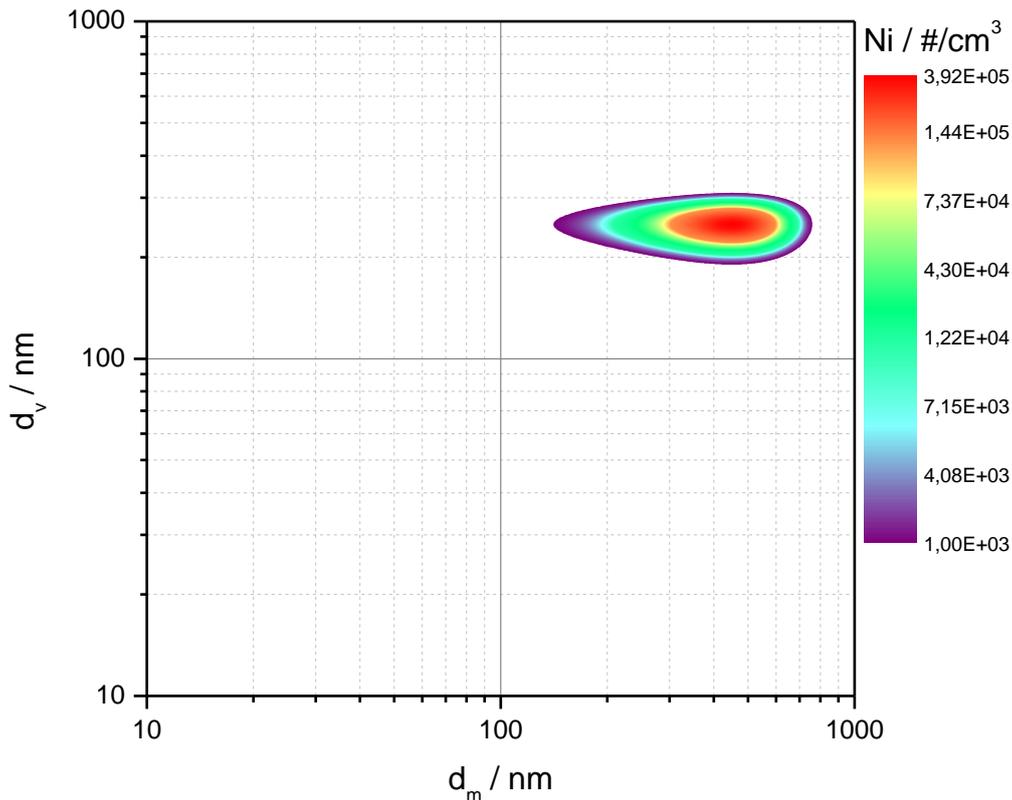


Abbildung 7.19: Aus der angenommenen Verteilung überführte monomodale Ausgangspartikelgrößenverteilung mit 64 Klassen pro Dekade

Aus dem Klassiersignal ergeben sich die in Abbildung 7.21 und Abbildung 7.22 gezeigten Dichteverteilungen. Auch hier zeigt ein Vergleich zur ursprünglichen, fiktiv klassierten Dichteverteilung, dass die implementierte Mehrfachladungskorrektur fehlerbehaftet ist. Aus den beiden Randverteilungen lässt sich so wiederum eine initiale zweidimensionale Dichteverteilung aufspannen (vgl. Abbildung 7.23), welche als Ausgangsverteilung der Iteration dient. Abbildung 7.24 präsentiert das Ergebnis der Inversion nach 50 Durchläufen. Erwartungsgemäß wird eine monomodale Verteilung gefunden.

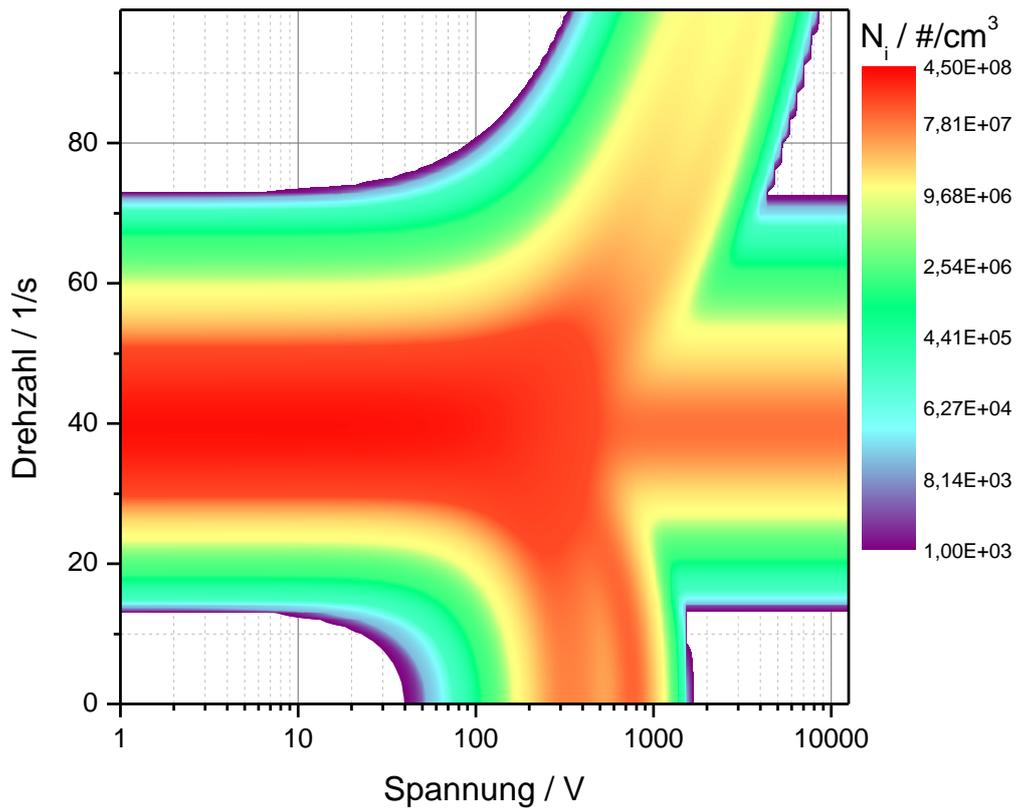


Abbildung 7.20: Ergebnis der numerischen Berechnung der zu erwartenden 2D-Messwert-Verteilung einer monomodalen Ausgangsverteilung

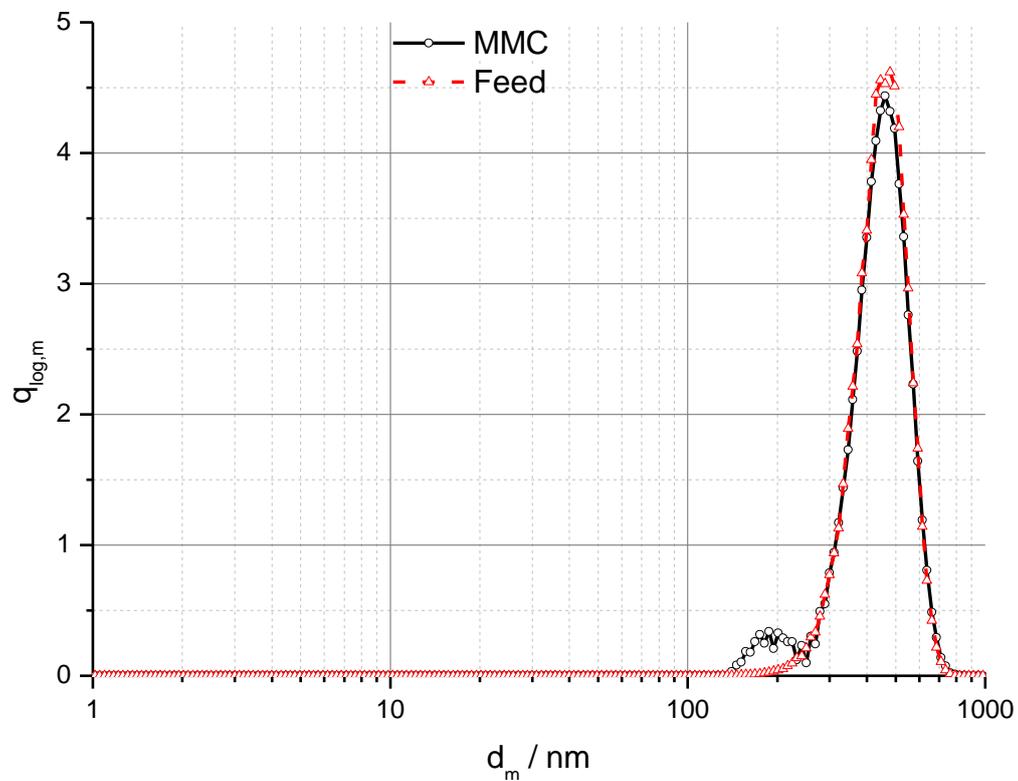


Abbildung 7.21: Inversion der Anzahldichteverteilung des Mobilitätsdurchmessers; monomodale Verteilung

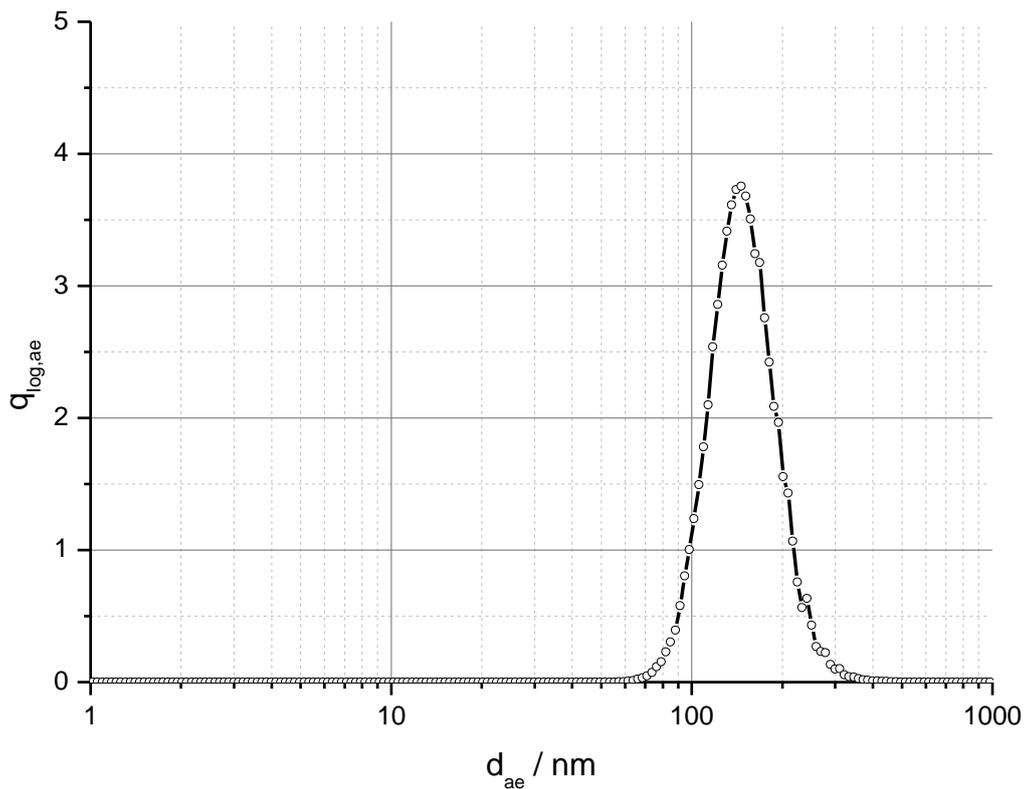


Abbildung 7.22: Inversion der Anzahldichteverteilung des aerodynamischen Durchmessers; monomodale Verteilung

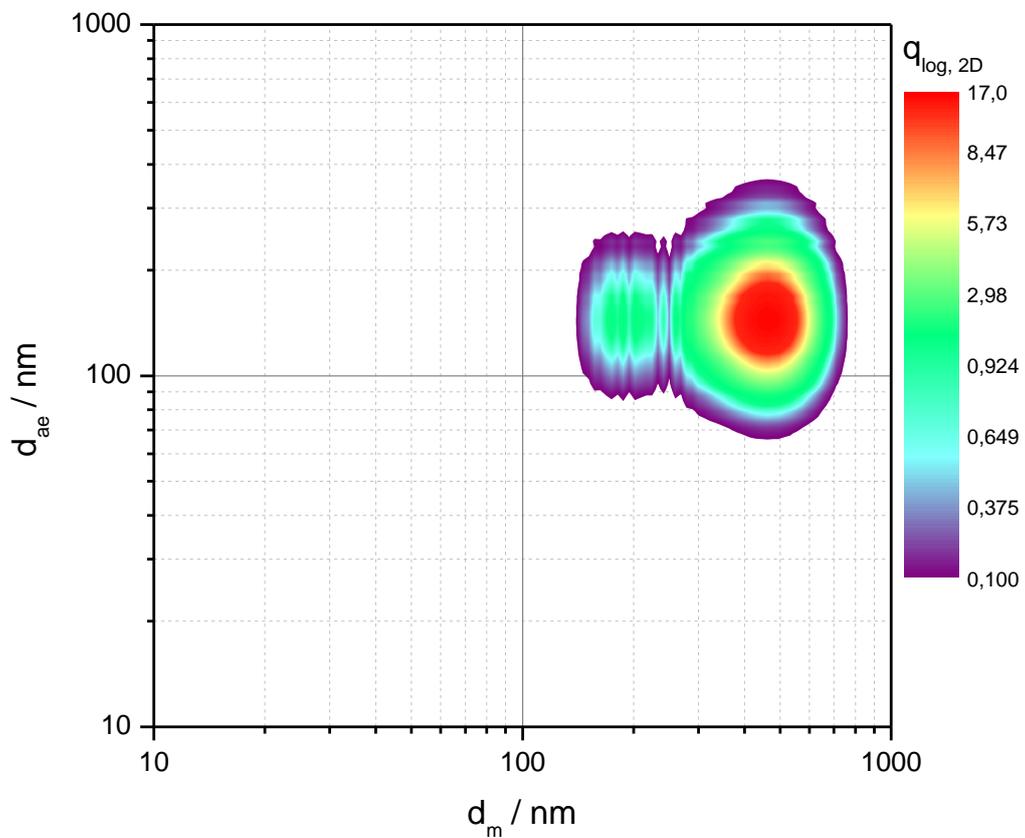


Abbildung 7.23: 2D-Anzahldichteverteilung der monomodalen Verteilung; Initialer 2D-Lösungsvektor der POCS-Iteration als Anfangsschätzung

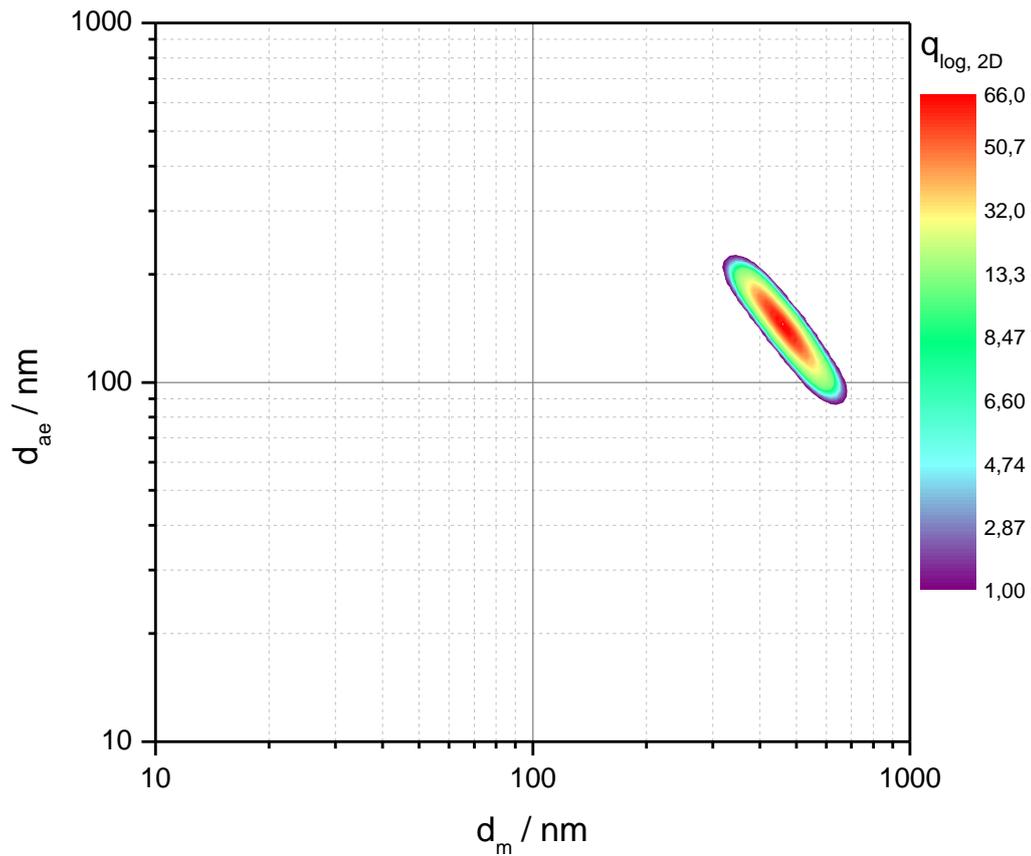


Abbildung 7.24: Finaler Lösungsvektors der POCS-Iteration als Ergebnis der Inversion für die monomodalen Verteilung

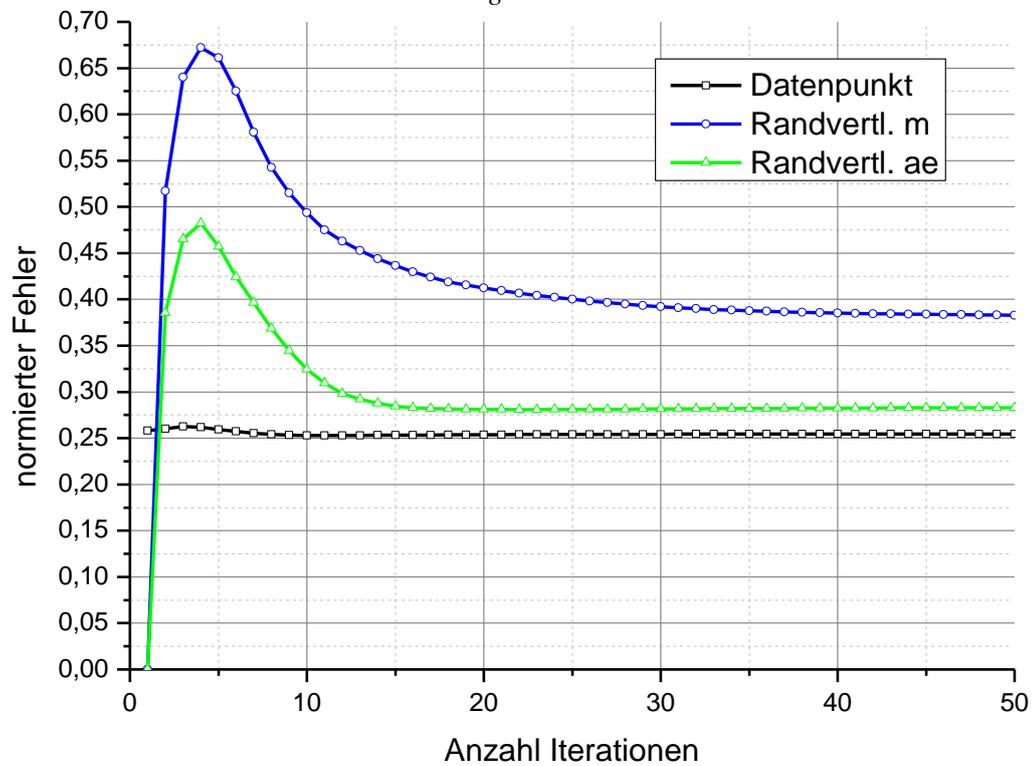


Abbildung 7.25: Normierter Fehler als Funktion der Iterationsdurchläufe für die Inversion der monomodalen Verteilung

Die Betrachtung der Fehlerverläufe (vgl. Abbildung 7.25) zeigt, dass auch in diesem Fall nach 40 Durchläufen ein Fehleroptimum und somit die beste Lösung gefunden wird. Durch Transponierung lässt sich die invertierte Dichteverteilung wiederum in eine Konzentrationsverteilung (vgl. Abbildung 7.26) überführen.

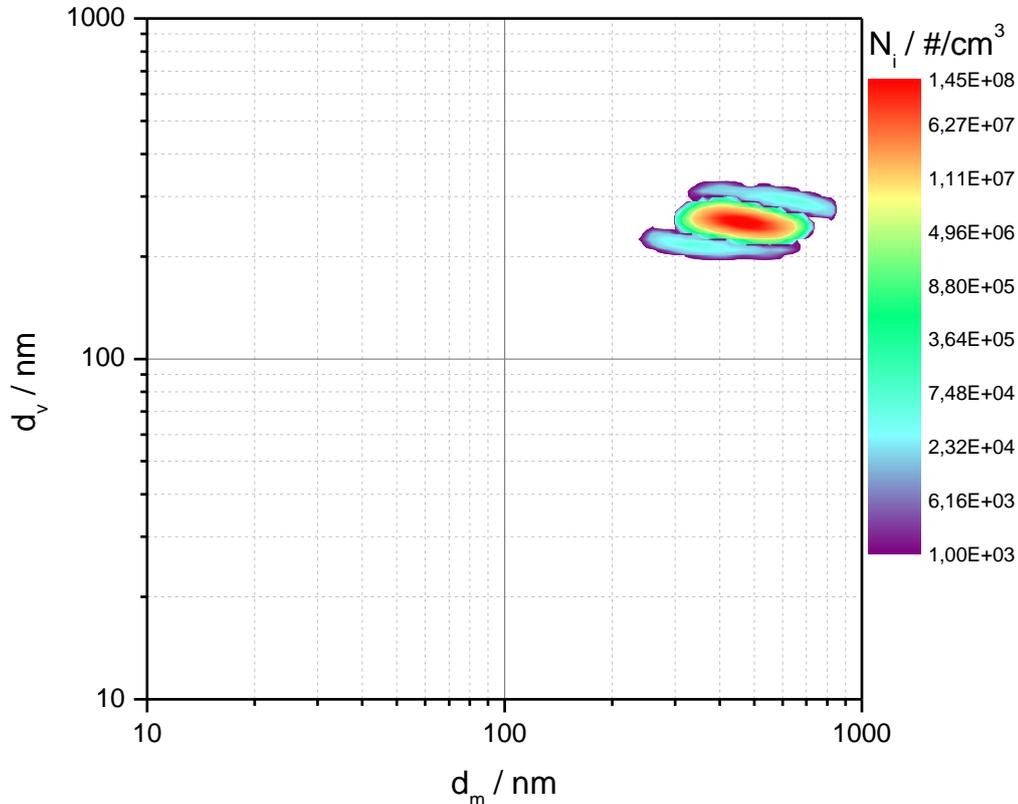


Abbildung 7.26: Aus der invertierten Verteilung transponierte monomodale Anzahlkonzentrationsverteilung

Ein Vergleich mit der Ausgangsverteilung macht deutlich, dass die Inversion in der volumenäquivalenten Ebene gut Ergebnisse liefert, es in der Mobilitätsdomäne aber zu Abweichungen im Randbereich kommt. Durch die Wahl der gegenwärtigen Inversionsparameter sowie der Abfolge der Inversionsschritte scheint der Fehler über den Datenpunkt zu stark gewichtet zu sein, weshalb die Peaks über die Ränder der Verteilung dominieren. Ein Vergleich mit der ursprünglichen Randverteilung des Mobilitätsdurchmessers (vgl. Abbildung 7.21 gestrichelte Kurve) macht jedoch auch deutlich, dass diese Abweichungen nur klein sind. Da die Dichteverteilung in den Randbereichen fehlerbehaftet ist, wird auch die Konzentration im Maximum des Kurvenverlaufs leicht überbewertet. Ein Glättungsschritt oder das Überlagern einer normalverteilten Kurve würde diese Ungenauigkeiten kompensieren. Zusammenfassend lässt sich jedoch anmerken, dass der Algorithmus das Vermögen hat, auch sehr breite monomodale Verteilungen in zufriedenstellender Weise zu invertieren.

7.6.4 Stabilität gegenüber Rauschen

Abschließend soll der Algorithmus auf seine Anfälligkeit gegenüber Rauschen untersucht werden. Dazu werden die fiktiven Messdaten der zuvor gezeigten bimodalen Verteilung mit einer Kombination aus Poisson- und Gaußschem Rauschen überlagert. Abbildung 7.27 zeigt exemplarisch den dem Messsignal überlagerten, verstärkenden Anteil des Rauschens. Aus dem positivem sowie einem negativen Rauschanteil, ergibt sich die in Abbildung 7.28 gezeigte Messdatenverteilung. Vergleichen mit der ursprünglichen Messdatenverteilung (vgl. Abbildung 7.6) zeigen sich deutliche Störeinflüsse von bis zu 8,5 % des Maximalwertes ergeben. Unsystematische sprunghafte Verzerrungen dieser Höhe sind im realen Setup nicht zu erwarten, und stellen daher eine Worst-Case Betrachtung dar. Auch wenn Kondensationskernpartikelzähler, aufgrund ihrer photometrischen Messweise im Bereich der hohen Konzentrationen, gewisse Messungenauigkeiten aufweisen, ist dies als systematischer Messfehler zu werten, welcher die Stabilität des Algorithmus nicht beeinflusst. Abbildung 7.29 verdeutlicht den Einfluss des Rauschens auf die Randverteilung als Funktion der Spannung. Auch hier ist eine unsystematische Zu- und Abnahme in der Kurve zu erkennen. Die Darstellung der korrespondierenden Dichteverteilung (vgl. Abbildung 7.30) zeigt jedoch, dass der Gesamteinfluss auf die Randverteilungen nur gering ist.

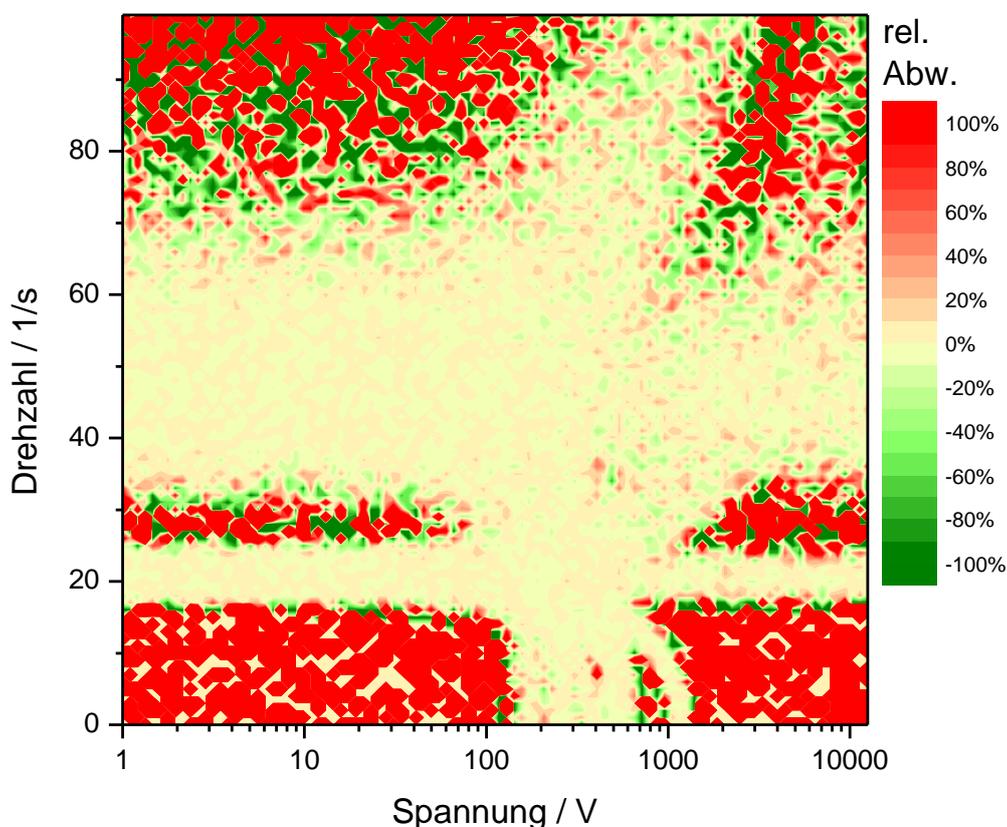


Abbildung 7.27: Dem Ergebnis der numerischen Berechnung der bimodalen 2D-Messwert-Verteilung (vgl. Abbildung 7.6) aufgeprägter relativer Rauschanteil

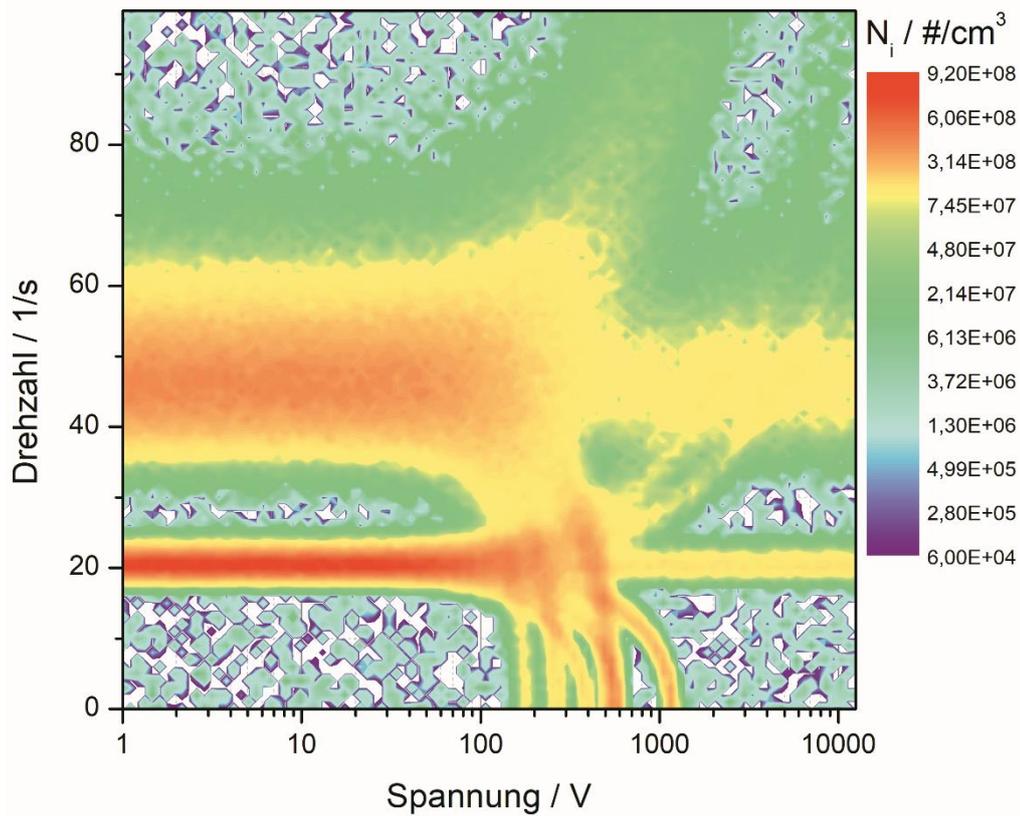


Abbildung 7.28: Ergebnis der numerischen Berechnung der zu erwartenden 2D-Messwert-Verteilung einer durch Rauschen überlagerten Ausgangsverteilung

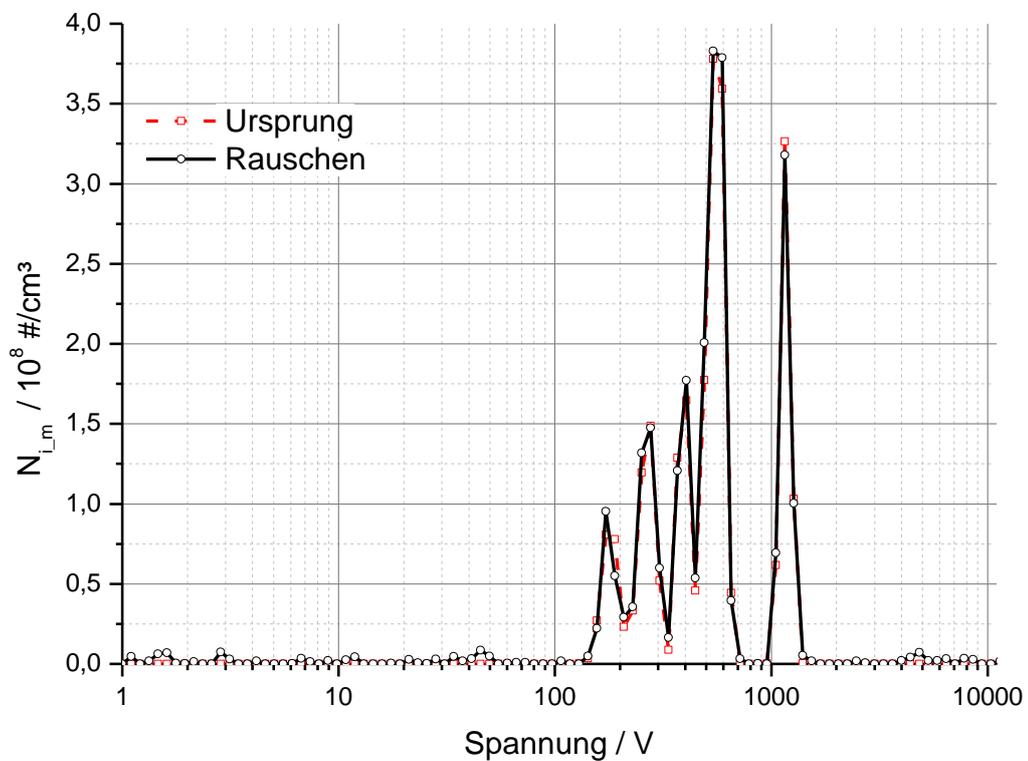


Abbildung 7.29: Berechnung der erwarteten Randverteilung bei überlagertem Rauschen für eine Messung bei $\omega = 0 \text{ s}^{-1}$

Dies liegt darin begründet, dass das Rauschen statistisch positiv und negativ verteilt ist, und bei der Überführung der Anzahlkonzentrationen aus der Messwertebene in die Eigenschaftsdomäne, mehrere Messwerte in einer Klasse zusammengefasst werden, wodurch das statistische Rauschen teilweise, aber nicht vollständig kompensiert wird. Wesentlich stärker bemerkbar wird der Effekt des Rauschens dort, wo zuvor keine Partikeln detektiert wurden. An diesen Stellen können nur positive Effekte Einfluss nehmen, da negative Partikelkonzentrationen weder physikalisch sinnvoll noch messtechnisch möglich sind. In diesen Bereichen kommt es daher bei der Überführung in die Partikeleigenschaftsdomäne zur Überlagerung von nur positiven Rauschanteilen, und somit zu einer wesentlichen Beeinflussung der Randverteilung. Hinzu kommt, dass die Rauschanteile durch die Mehrfachladungskorrektur berücksichtigt werden und der Gesamteinfluss somit verstärkt wird. Für die Randverteilung des aerodynamischen Durchmessers gelten die gleichen Annahmen und Gegebenheiten. Die Überlagerung von Rauschen führt demnach zu einer stark geänderten initialen 2D-Eigenschaftsverteilung (vgl. Abbildung 7.31), welche an den Inversionsalgorithmus übergeben wird. Die Fehlerverläufe in Abbildung 7.25 zeigen, dass auch eine gestörte Messdatenverteilung nach wenigen Inversionsdurchläufen zu einem stationären Fehler konvergiert. Weitere Inversionsdurchläufe scheinen den Gesamtfehler noch leicht zu minimieren, wobei dies mit einer langen Iterationszeit erkauft wird, und nur unwesentliche Verbesserungen zu erwarten sind.

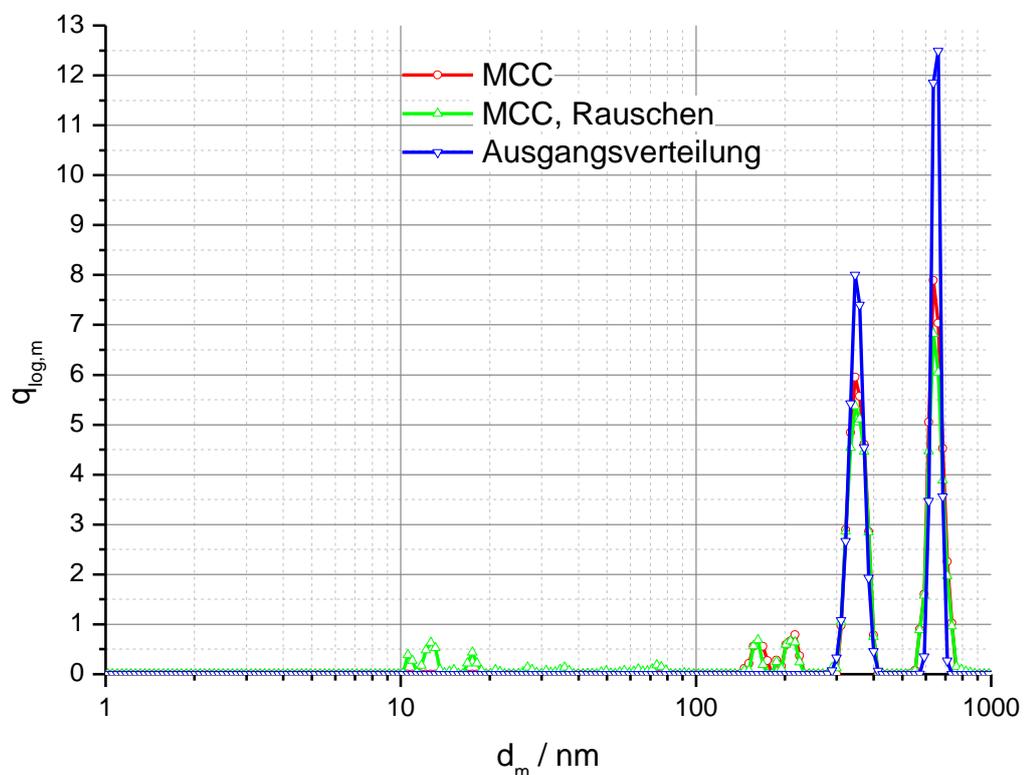


Abbildung 7.30: Inversion der Anzahldichteverteilung des Mobilitätswertes bei überlagertem Rauschen

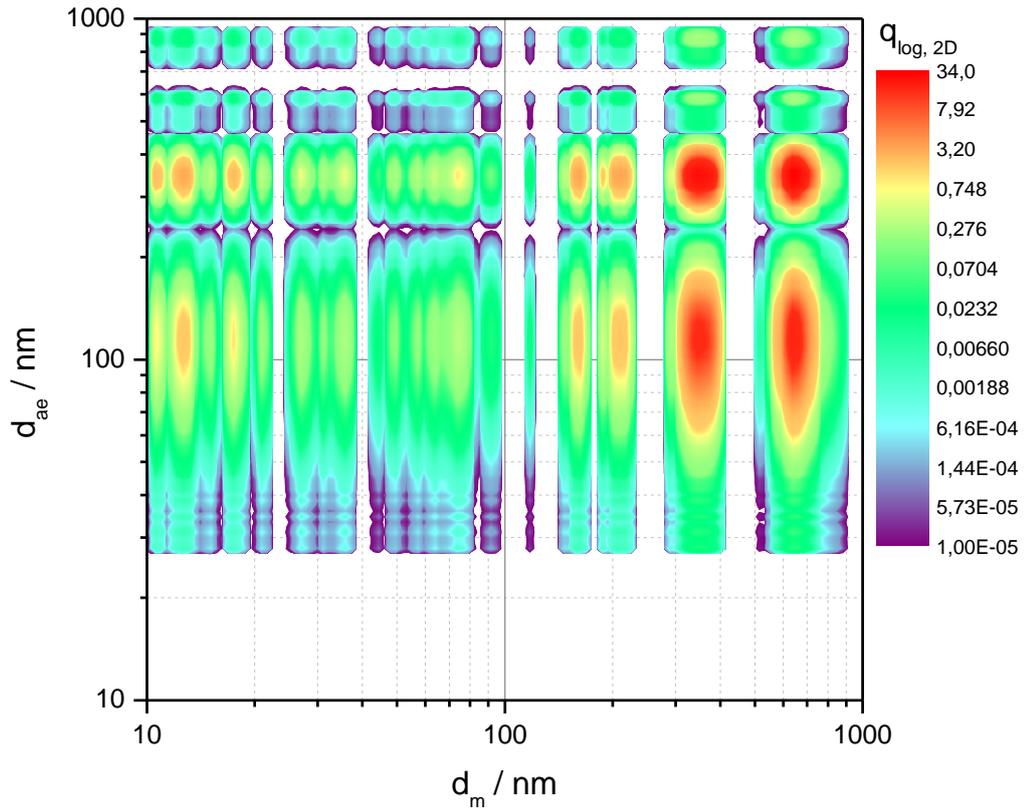


Abbildung 7.31: 2D-Anzahldichteverteilung der Verteilung bei überlagertem Rauschen; Initialer 2D-Lösungsvektor der POCS-Iteration als Anfangsschätzung

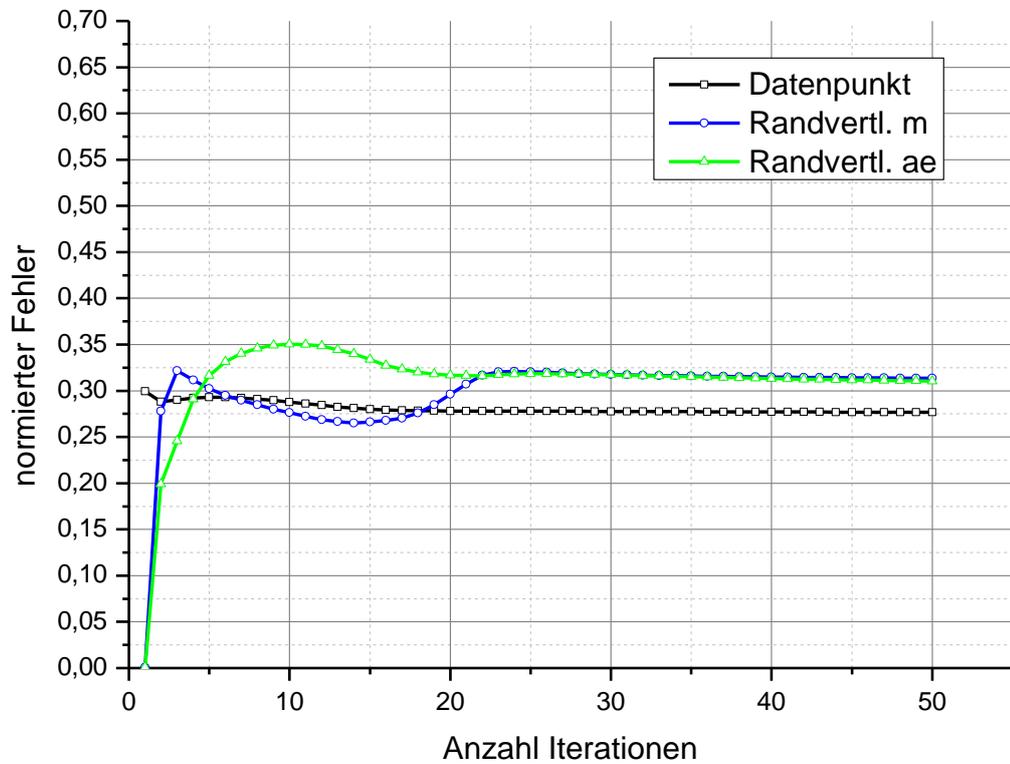


Abbildung 7.32: Normierter Fehler als Funktion der Iterationsdurchläufe für die Inversion bei überlagertem Rauschen

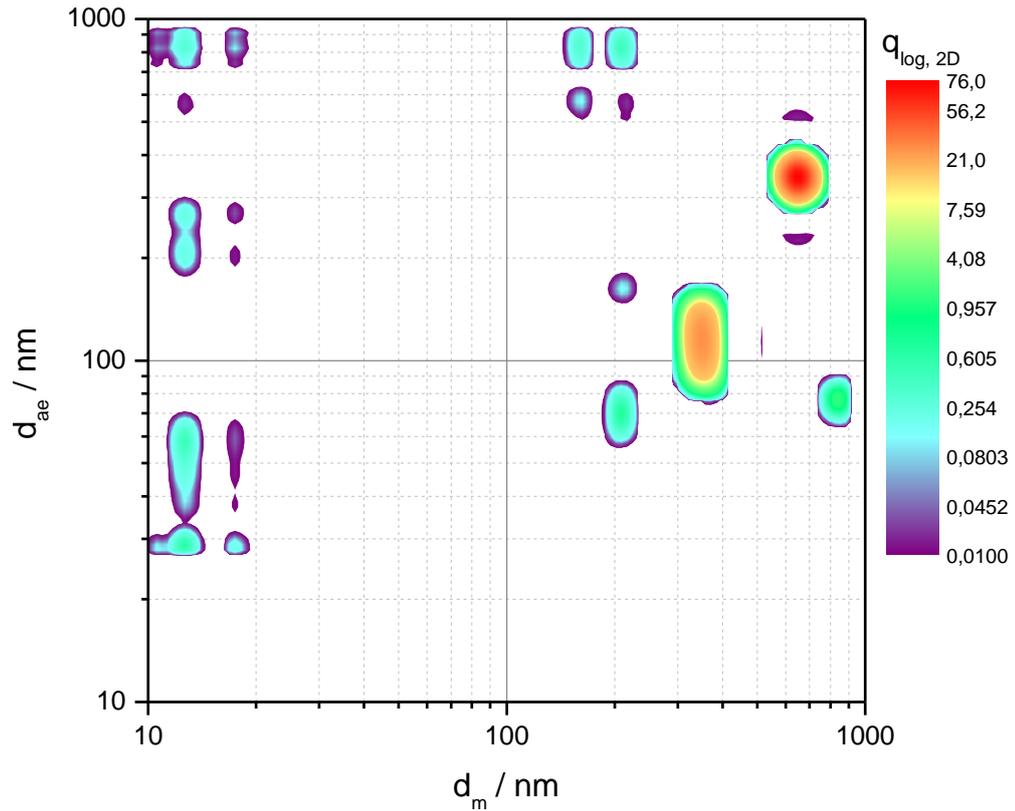


Abbildung 7.33: Finaler Lösungsvektors der POCS-Iteration als Ergebnis der Inversion bei überlagertem Rauschen

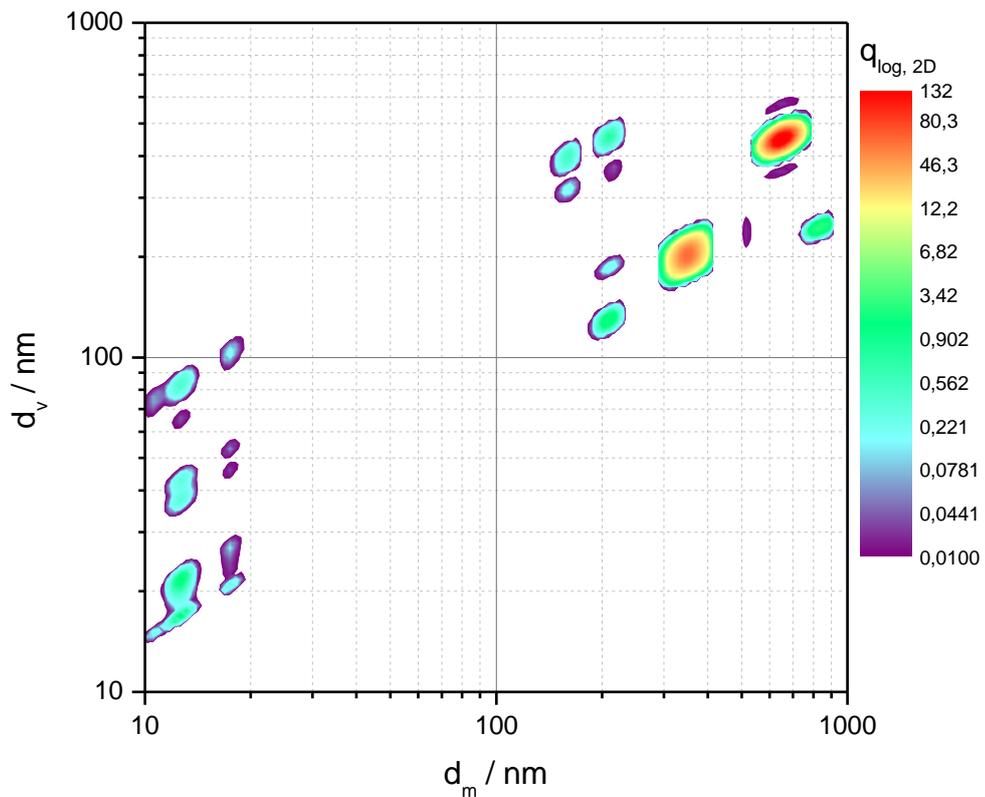


Abbildung 7.34: Transponierte Dichteverteilung bei überlagertem Rauschen

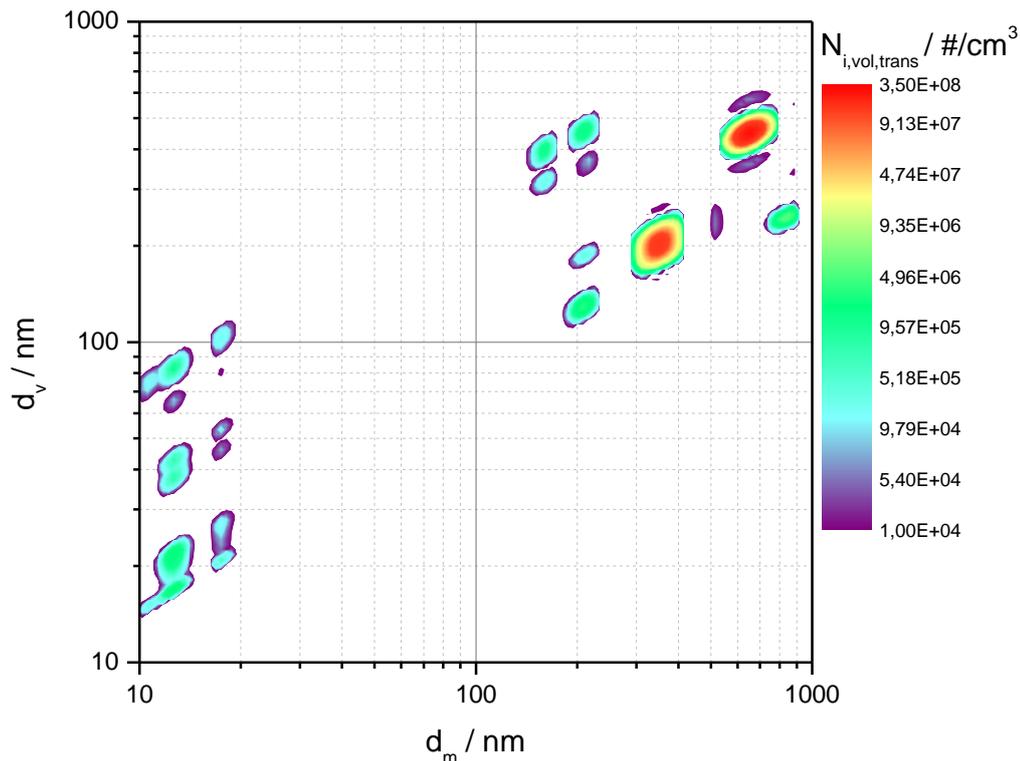


Abbildung 7.35: Aus der invertierten Verteilung transponierte Anzahlhäufigkeitsverteilung bei überlagertem Rauschen

Abbildung 7.33 bis Abbildung 7.35 zeigen das Ergebnis der Inversion nach fünfzig Iterationsschritten des Algorithmus. Neben den beiden primären Peaks, finden sich weitere, fehlerbehaftete kleinere Peaks, welche dem Rauschen und der Mehrfachladungskorrektur geschuldet sind. Es lässt sich jedoch festhalten, dass diese zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die primären Peaks sind und das Gesamtergebnis der Inversion gut ist. Die Existenz dieser Peaks verdeutlicht zum einen, dass die Inversion auch sensibel auf kleinere Peaks reagiert und diese sicher rekonstruiert, aber auch, dass die Qualität der Inversion stark von der Qualität der Randverteilungen beeinflusst wird. Durch die strenge Anwendung der alternierenden Projektion auf die gegebenen Randbedingungen, führen Fehler in den Randverteilungen zwangsläufig zu Fehlern im Inversionsergebnis. Dem Finden der Randverteilungen sollte daher in weiterführenden Arbeiten besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Arbeitet der Algorithmus auch mit stark verunreinigten Messdaten unter Verwendung der verrauschten Randverteilungen schon gut, so ergibt ein Inversionsdurchlauf mit verrauschter Messdatenverteilung unter Verwendung nicht verrauschter Randverteilungen ein Inversionsergebnis, welches sich nicht merklich vom Ergebnis einer nicht verrauschten Inversion unterscheidet. Schlussfolgernd werden zwar die Randbedingungen durch eine Überlagerung von Rauschanteilen beeinflusst, die Inversionsroutine an sich jedoch nicht merklich. Durch die hohe Anzahl an Stützstellen werden lokale Fehler und Ungenauigkeiten als auch physikalisch wenig sinnhafte Werte gut kompensiert. Dies spricht erneut für die Verwendung der POCS-Iteration für komplexe, schlecht gestellte Systeme.

7.7 Diskussion der Methode

Die vorangegangenen Untersuchungen machen deutlich, dass der vorliegende Inversionsalgorithmus auch schlecht gestellte zweidimensionale mathematische Systeme in guter Näherung erfolgreich löst. Die iterative Projektion des Lösungsvektors auf unterschiedliche Randbedingungen erlaubt es nach wenigen Iterationsdurchläufen, eine optimierte Lösung zu finden. So lassen sich einfache, und auch komplexe Messdaten in Eigenschaftsverteilungen transponieren. Im Vorfeld des eigentlichen POCS-Algorithmus werden die Messdatenverteilung sowie die korrelierenden Betriebsparameter eingelesen und so verarbeitet, dass Randverteilungen gebildet werden können. Die Verteilung der Messwerte in Klassen und anschließende Überführung der Randverteilungen in Dichteverteilungen ermöglicht es, diese als Randbedingungen für den POCS-Algorithmus zu verwenden. Die Domäne der logarithmischen Dichteverteilungen birgt dabei den wesentlichen Vorteil, dass alle Klassen die gleiche Breite (1D) respektive die gleiche Fläche (2D) aufweisen. Dies vereinfacht nachfolgende Rechenoperationen ungemein. Neben den Randverteilungen wird aus den Betriebsparametern im Vorfeld die Kernelmatrix berechnet, welche die Messwertdomäne mit der Inversionsdomäne verknüpft. Die Kernelmatrix erlaubt es so, den Lösungsvektor mit den Messdaten zu verknüpfen und Fehleinträge zu identifizieren. Aus den Randverteilungen lässt sich durch Multiplikation ein initialer Lösungsvektor definieren, welcher gemeinsam mit den Randbedingungen und der Kernelmatrix an den eigentlichen Algorithmus übergeben wird. Die Leistungsfähigkeit der Inversionsmethode wird in dieser Arbeit anhand einer doppelt bimodalen Verteilung mit und ohne Verzerrung durch Rauschen als auch an einer sehr breiten Verteilung demonstriert. In allen drei Fällen zeigen sich gute bis zufriedenstellende Ergebnisse. So wird die Lage der Primärpeaks in beiden Dimensionen richtig gefunden. Auch die rekonstruierten Anzahlkonzentrationen entsprechen nahezu der vorgegebenen Verteilung. In der derzeitigen Ausführungsform ist die Qualität des Inversionsergebnisses jedoch noch sehr stark von der Qualität der Randverteilungen abhängig. Durch die im Algorithmus verwendete harte Projektion des Zielvektors auf die Randbedingungen führen Fehler in den Randverteilungen zwangsläufig zu Fehlern im Inversionsergebnis. In den Testreihen wird dies fehlerbehafteten Mehrfachladungskorrekturen und einer Verzerrung der Randverteilung aufgrund von Rauschen deutlich. Es kommt somit zu Artefakten, die die Inversion beeinflussen. Unter diesem Gesichtspunkt kommt der Wahl der Fehlergrenzen ein besonderes Augenmerk zu. Gegenwärtig werden die Fehlergrenzen für die einzelnen Datenpunkte der Randbedingung mit einem festen Faktor aus der Ursprungsverteilung bestimmt. Eine Kombination aus lokalen und globalen Fehlergrenzen sollte die Qualität der Inversion in fortführenden Arbeiten wesentlich verbessern. Dabei sind globale Fehlergrenzen allgemeingültig, während lokale für spezielle Bereiche (wie z.B. Randzonen einer Verteilung) gesonderte Anforderungen stellen. Neben diesen korrigierenden Maßnahmen sollten auch Maßnahmen ergriffen werden, die grundlegende

Verbesserungen erwirken. Insbesondere sollte der in dieser Arbeit verwendete, sehr einfache Ansatz zur Mehrfachladungskorrektur durch einen komplexeren Ansatz mit Glättungseigenschaften oder vordefinierten Verteilungsfunktionen gewählt werden. In der Aerosolmesstechnik werden die Messdaten häufig durch logarithmisch normalverteilte Kurvenverläufe approximiert. In dieser Arbeit wurden grundlegende Untersuchungen durchgeführt, weshalb auf diesen Ansatz verzichtet wurde. Es zeigte sich zudem in den Versuchsreihen, dass insbesondere die Randbereiche der Verteilungen nicht sauber rekonstruiert werden. Obwohl die Abweichungen dort zwar absolut klein sind, sollte dies dennoch optimiert werden. Durch alternative Glättungsverfahren oder das Überlagern von vordefinierten Verteilungen sollte die Rekonstruktionsgenauigkeit in den Randbereichen wesentlich verbessert werden können. Weiterführend sollte untersucht werden, inwiefern das hier vorgeschlagene Inversionsschema hinsichtlich einer Umorientierung der einzelnen Inversionsschritte optimiert werden kann. Besonders die Projektion auf einzelne Datenpunkt ist sehr aufwendig und wenig strukturiert. So wird derzeit erst auf alle Punkte nacheinander projiziert, bevor ein neuer Zielvektor bestimmt wird. Die gezielte Projektion auf einzelne Stützstellen könnte das Inversionsverfahren wesentlich beschleunigen auch die Qualität der Lösung verbessern. Positiver Nebeneffekt wäre, dass auch der reine Messaufwand reduziert würde, wenn kein vollständiger Scan über beide Messwertdomänen erfolgen müsste. Zusammenfassend darf gesagt werden, dass der vorliegende Inversionsalgorithmus auch in seiner derzeitigen Form geeignet ist, komplexe zweidimensionale Problemstellungen zu lösen. Im Vergleich zu strengen numerischen Methoden bietet die POCS-Methode den Vorteil, dass trotz Messungenauigkeit und einem breiten Fehlerspektrum eine zuverlässige Lösung gefunden wird.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Als Teilaspekt der vorliegenden Arbeit wird die definierte Synthese kugelförmiger Teilchen in einem Heißwandreaktor untersucht. Dazu wird ein Heißwandreaktor so modifiziert, dass sphärische Partikeln größer 100 nm mit einem Massenausstoß im Bereich g/h synthetisiert werden können. Es zeigt sich, dass insbesondere die präzise Kontrolle über die Temperatur-Verweilzeit-Historie eine Grundvoraussetzung für den Syntheseerfolg ist. Um das Syntheseziel dieser Arbeit zu erreichen, ist eine lange Verweildauer in der heißen Zone des Reaktors zu gewährleisten, um eine vollständige Reaktion des Präkursors sicherzustellen und ein Wachstum der Partikeln zu erlauben. Dabei können die Partikeln sowohl durch Kondensationseffekte als auch durch Agglomeration mit anschließendem Sintern in der heißen Zone wachsen. Je länger die Partikeln in der heißen Zone verweilen, desto größer werden sie. Es ist jedoch zu beachten, dass die maximale Größe der Partikeln durch die Geschwindigkeit der Sinterkinetik begrenzt ist. Agglomerieren zwei große Nanopartikeln, kann dies dazu führen, dass diese unvollständig versintern und daraus resultierend nicht-sphärische Partikeln die Syntheszone des Reaktors verlassen. Neben der langen Verweilzeit in der heißen Zone ist eine möglichst schlagartige Abkühlung der Partikeln bei Verlassen der Syntheszone ein weiterer wichtiger Schritt zur Sicherstellung des Erhalts der Sphärizität. Da die Sinterzeit mit abnehmender Partikeltemperatur stark zunimmt, führen Agglomerationseffekte während der Abkühlung dazu, dass es zur partiellen Versinterung, dem sogenannten „Necking“, kommt. In dieser Arbeit wird das schlagartige Abkühlen realisiert, indem mittels einer wassergekühlten und isolierten Sonde ein hoher Volumenstrom an kalter Quenchluft zugeführt wird. Die Zuführung von Quenchluft erwirkt nicht nur eine rasche Abkühlung des Aerosols, sondern resultiert ebenfalls in einer Verdünnung der Partikeln, also einer Reduzierung der Partikelanzahlkonzentration pro Volumenelement, wodurch Agglomerationsvorgänge minimiert werden können. Es zeigt sich, dass eine Quenchluftzufuhr im Verhältnis von 1:1 zum Synthesevolumenstrom ausreichend ist, um den Reaktor rapide abzukühlen und Agglomeration weitgehend zu verhindern. Eine bildgebende Untersuchung der synthetisierten Partikeln zeigt, dass diese vereinzelt und zumeist sphärisch vorliegen. Auf umfängliche Parameterstudien zur Bestimmung der Anwendungsgrenzen des vorgestellten Aufbaus muss in dieser Arbeit verzichtet werden, da kein geeignetes Charakterisierungsverfahren zur Verfügung steht, um den Syntheseerfolg kurzfristig zu beurteilen. Die durchgeführten bildgebenden Verfahren sind aufwändig und teuer. Neben der definierten Synthese von Aerosolen wird im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht, inwiefern sich das Agglomerationsverhalten manipulieren lässt. Dazu wird das synthetisierte Aerosol in zwei Teilströme gesplittet und jeweils gegensätzlich unipolar in einem Korona-Umfeld aufgeladen. In Abhängigkeit des Ladungszustandes der Partikeln kann, der Theorie entsprechend, ein stark erhöhtes Agglomerationsverhalten beobachtet

werden. Bildgebende Verfahren zeigen, dass die agglomerierten Partikeln kettenförmige, aber auch kompakte Strukturen annehmen. Finden die Agglomerationschritte schneller statt als die Rekombination der Oberflächenladung zweier agglomerierter Partikeln, sollte die Ausbildung eines Dipols die Ausformung von Kettenstrukturen begünstigen. Aufgrund fehlender Onlinecharakterisierungstechniken ist zudem fraglich, ob die Partikeln in dieser Form im Aerosol vorliegen oder beim Abscheiden auf die Tragstruktur zur bildgebenden Untersuchung entstanden sind. Sobald Möglichkeiten zur leistungsstarken Onlinecharakterisierung komplexer Aerosole hinsichtlich Formeigenschaften verfügbar sind, sollten sowohl ausführliche Parameterstudien zur Aerosolsynthese im vorgestellten Heißwandreaktoraufbau als auch zur Beeinflussung des Agglomerationsverhaltens durchgeführt werden, um die Ergebnisse dieser Arbeit zu validieren und Anwendungsgrenzen zu erweitern.

Der erste Teil dieser Arbeit zeigt, dass die mangelhafte Verfügbarkeit geeigneter Charakterisierungsverfahren hinsichtlich komplexer Aerosoleigenschaften die systematische Erforschung der Kinetiken und Wechselwirkungen von Aerosolen limitieren. Daher beschäftigt sich ein weiterer Teil dieser Arbeit mit der Konzeptionierung und Evaluierung eines neuartigen Messaufbaus zur mehrdimensionalen Charakterisierung von gasgetragenen Nanopartikeln. Insbesondere Aussagen zu Formeigenschaften der Partikeln sollen mit dem neuen Messkonzept zugänglich gemacht werden. Das erdachte Messprinzip erlaubt, Zentrifugalkräfte und elektrische Feldkräfte so zu kombinieren, dass eine vollständige zweidimensionale Eigenschaftsverteilung aus aerodynamischem und mobilitätsäquivalentem Durchmesser gefunden werden kann. Es werden zwei verschiedene Designs, der Radial Centrifugal DMA und der Centrifugal DMA, betrachtet und numerisch untersucht. Das Transferverhalten der beiden Messgeräte wird unter idealisierten Bedingungen abgeleitet und analysiert. Erwartungsgemäß zeigen sich unter Vernachlässigung von Diffusionseffekten dreieckige Transferfunktionen mit entsprechenden Halbwertsbreiten. Da das Konzept des RCDMA eine vollständige Entkopplung der beiden Eigenschaftsgrößen erlaubt, wird dieses Messkonzept in Form eines Prototyps konstruktiv ausgearbeitet und aufgebaut. Um die gefundene Transferfunktion experimentell zu validieren, wird eine vereinfachte Messanordnung, bestehend aus den Schritten Aerosolerzeugung, Einstellen des Ladungsgleichgewichtes, Fraktionscut mit dem RCDMA und Analyse des selektierten Partikelensembles mit einem SMPS-System, aufgebaut. Die zur Validierung notwendigen sphärischen Testpartikeln werden in der Flüssigphase auf zwei verschiedenen Routen erzeugt. So werden Polystyrolatexpartikeln und auch Siliziumdioxidpartikeln in unterschiedlicher Größe erzeugt. Es stellt sich heraus, dass trotz sauberen Arbeitens und hoher Reinheit der Edukte in jedem Fall mit Residualpartikeln zu rechnen ist. Die experimentelle Charakterisierung des Prototyps zeigt deutliche Schwächen des umgesetzten Designs. Es wird vermutet, dass primär Leckagevolumenströme sowie eine ungleichmäßige Aerosolverteilung in der Messkammer

für die schlechte Performance im statischen Betrieb verantwortlich sind. Im dynamischen Betrieb werden im relevanten Drehzahlbereich dauerhaft Partikeln unabhängig von der angelegten Spannung detektiert. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass es innerhalb des Klassierspaltes zu Strömungsinstabilitäten und Wirbelbildung kommt, was sich allerdings für das vorliegende Klassierprinzip verbietet. Aufgrund der erheblichen Schwachstellen im Design und der auftretenden Strömungsinstabilitäten werden der Prototyp und das Messprinzip verworfen, da die Tendenz für diese Art der Strömungsführung als zu stark erscheint. Da mit dem Messprinzip des AAC schon gezeigt worden ist, dass diese Art Aufbau die axiale Durchströmung einer koaxialen Zylinderanordnung bei gleichzeitiger radialer Partikelbewegung erlaubt, ohne dass es zu instabilen Strömungen kommt, sollte für zukünftige Prototypen der Ansatz des CDMA weiterverfolgt werden. Mit diesem sind dann erneut das Transferverhalten zu untersuchen und die Anwendungsgrenzen zu bestimmen. Welche Partikeldurchmesser schlussendlich klassiert werden können, wird durch unterschiedliche Effekte limitiert. Kleine und somit leichte Partikeln lassen sich nur schwer durch Zentrifugalkräfte beeinflussen. Es ist somit generell zu erwarten, dass die maximal aufbringbare Zentrifugalkraftkomponente die untere Anwendungsgrenze definieren wird. Große Partikeln hingegen weisen nur eine kleine elektrische Mobilität auf, weshalb hohe Feldstärken benötigt werden, um die Partikeln abzulenken. Da Luft nicht beliebig durchschlagfest ist und gegebenenfalls Raumladungseffekte zu berücksichtigen sind, limitiert die Geometrie der Klassierzelle die maximal mögliche Feldstärke und somit auch die Anwendungsgrenze nach oben. Kleine Partikeln sind zudem größtenteils nicht geladen (vgl. Ladungsverteilung in 187A3), woraus im CPC eine schlechte Detektionseffizienz resultiert. Dies hat zur Folge, dass die Gesamtmessung statistisch fehleranfällig wird. Liegen wenig geladene Partikeln im Fokus der Untersuchung, sollte anstelle des CPC ein FCE verwendet werden, da dies auch kleinere Partikelkonzentrationen geladener Partikeln sicher detektiert.

Schlussendlich wird im letzten Teil dieser Arbeit ein Messdateninversionsansatz vorgestellt und untersucht, inwiefern dieser sich zur Lösung der vorliegenden Problemstellung, also der Inversion einer zweidimensionalen Messwertverteilung in eine zweidimensionale Eigenschaftsverteilung, eignet. Für die in dieser Arbeit erdachten und konzeptionierten Messprinzipen bedeutet dies, dass die zweidimensionale Messwertverteilung aus Spannung und Drehzahl in die zweidimensionale Eigenschaftsverteilung aus aerodynamischem und mobilitätsäquivalentem Durchmesser transformiert wird. Aus dieser können dann weitere Eigenschaften wie beispielsweise die Masse der Partikeln abgeleitet werden. Da keine realen Messdaten vorhanden sind, werden numerisch fiktive Daten erzeugt, mit einem Rauschen versehen und an den Inversionsalgorithmus übergeben. Zu Beginn des Algorithmus werden die Messpunkte in feste, geometrisch verteilte Klassen einsortiert, bevor die Randverteilungen bestimmt werden und in der Mobilitätsdomäne eine Mehrfachladungskorrektur durchgeführt wird. Die Ergebnisse zeigen, dass der Anteil

an Mehrfachladungen nahezu vollständig korrigiert werden kann. Zwecks einfacherer Handhabung im Verlauf der Iteration werden die Randverteilungen in logarithmische Dichteverteilungen überführt, aus welchen eine zweidimensionale Dichteverteilung erzeugt werden kann. Diese wird an den POCS-Algorithmus übergeben, welcher die 2D-Dichteverteilung, welche hier als Lösungsvektor fungiert auf verschiedene Randbedingungen projiziert. Es zeigt sich in unterschiedlichen Versuchsreihen, dass der vorliegende Algorithmus komplexe zweidimensionale Problemstellungen zuverlässig lösen kann. Dabei ist die Qualität der vorliegenden Randbedingungen, insbesondere der Randverteilungen, maßgeblich für die Qualität des Inversionsergebnisses. Es ist daher wichtig, die Randverteilungen sorgfältig zu bestimmen, um ein aussagekräftiges Gesamtergebnis zu ermöglichen. Im Verlauf der Untersuchungen wurden unterschiedliche Optimierungspotentiale ersichtlich, welche in weiterführenden Arbeiten Berücksichtigung finden sollten. Durch das aufwendige alternierende Projizieren des Lösungsvektors auf die unterschiedlichen Randbedingungen ist das Verfahren wesentlich aufwendiger als ein strenges numerische Verfahren. Für komplexe, schlecht gestellte Systeme bietet die Methode jedoch den Vorteil, dass immer eine optimierte Lösung gefunden wird, selbst wenn die Gleichungssysteme des numerischen Ansatzes unterbestimmt, unlösbar, unendlich oder überbestimmt sind und somit keine oder keine eindeutige Lösung existiert. Soll die Inversionsmethode an realen Problemstellungen erprobt werden, so ist die ermittelte Transferfunktion des jeweiligen Messkonzeptes mit den jeweiligen Diffusionseinflüssen in der Kernmatrix zu hinterlegen. Zudem sind die größenabhängigen Detektionseffizienzen des Kondensationskeimzählers sowie Leitungsverluste zu berücksichtigen, um Informationen über die tatsächlichen Partikelkonzentration am Eingang des Messgerätes zu erhalten. Zudem lassen sich der aerodynamische sowie der Mobilitätsdurchmesser dazu verwenden, weitere Eigenschaften abzuleiten. Dazu müssen geeignete Transponierungsansätze gefunden und implementiert werden.

Zusammenfassend können im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Beiträge zum besseren Allgemeinverständnis von nanopartikulären Aerosolteilchen geleistet werden. So wird erstmals ein Heißwandreaktor genutzt, um sphärische Nanopartikeln mit einem mittleren Mobilitätsdurchmesser selbst bis 100 Nanometer mit einer Massenausbeute in der Größenordnung von wenigen Gramm pro Stunde zu synthetisieren. Zudem wird ein neuartiges Messverfahren entwickelt und beschrieben, welches es vermag, die vollständige gekoppelte Verteilung von zwei Eigenschaftsgrößen in einem kompakten Gerät aufzunehmen. Dies ermöglicht für komplexe Aerosole ein besseres Verständnis von Zusammenhängen zwischen den einzelnen dispersen Eigenschaften. Es wird zudem ein Inversionsverfahren vorgestellt, welches den POCS-Algorithmus erstmals auf eine zweidimensionale Problemstellung anwendet. Auch wenn hier nur ein grundlegender Funktionsnachweis erbracht wird, ist die Methode eine valide Alternative zu etablierten Verfahren.

Literaturverzeichnis

- [Abe00] ABE, A. (Hrsg.), ALBERTSSON, A.-C. (Hrsg.), CANTOW, H.-J. (Hrsg.), DUŠEK, K. (Hrsg.), EDWARDS, S. (Hrsg.), HÖCKER, H. (Hrsg.), JOANNY, J.-F. (Hrsg.), KAUSCH, H.-H. (Hrsg.), KOBAYASHI, T. (Hrsg.), LEE, K.-S. (Hrsg.), MCGRATH, J.E. (Hrsg.), MONNERIE, L. (Hrsg.), STUPP, S.I. (Hrsg.), SUTER, U.W. (Hrsg.), THOMAS, E.L. (Hrsg.), WEGNER, G. (Hrsg.), YOUNG, R.J. (Hrsg.): *Biopolymers · PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites* (Advances in Polymer Science, 153). Springer. Berlin, Heidelberg. (2000).
- [Abe15] ABEGGLEN, M.; DURDINA, L.; BREM, B.T.; WANG, J.; RINDLISBACHER, T.; CORBIN, J.C.; LOHMANN, U.; SIERAU, B.: Effective density and mass–mobility exponents of particulate matter in aircraft turbine exhaust: Dependence on engine thrust and particle size. *Journal of Aerosol Science* **88**. (2015), 135-147
- [Adl17] ADLER, J.; ÖKTEM, O.: Solving ill-posed inverse problems using iterative deep neural networks. *Inverse Problems* **33**. (2017) 12, 124007
- [Aga81] AGARWAL, J.K.; REMIARZ, R.J.: Development of an aerodynamic particle size analyzer. *Contract Report No. 210-80-0080, U.S. Dept. Health, Education and Welfare*. (1981).
- [Akh94] AKHTAR, M.K.; VEMURY, S.; PRATSINIS, S.E.: Competition between TiCl_4 hydrolysis and oxidation and its effect on product TiO_2 powder. *AIChE J.* **40**. (1994) 7, 1183-1192
- [Aku06] AKURATI, K.K.; BHATTACHARYA, S.S.; WINTERER, M.; HAHN, H.: Synthesis, characterization and sintering of nanocrystalline titania powders produced by chemical vapour synthesis. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**. (2006) 10, 2248-2254
- [Al 09] AL ZAITONE, B.; SCHMID, H.-J.; PEUKERT, W.: Simulation of structure and mobility of aggregates formed by simultaneous coagulation, sintering and surface growth. *Journal of Aerosol Science* **40**. (2009) 11, 950-964
- [Alf04] ALFARRA, M.R.; COE, H.; ALLAN, J.D.; BOWER, K.N.; BOUDRIES, H.; CANAGARATNA, M.R.; JIMENEZ, J.L.; JAYNE, J.T.; GARFORTH, A.A.; LI, S.-M.; WORSNOP, D.R.: Characterization of urban and rural organic particulate in the Lower Fraser Valley using two Aerodyne

- Aerosol Mass Spectrometers. *Atmospheric Environment* **38**. (2004) 34, 5745-5758
- [All04] ALLAN, J.D.; DELIA, A.E.; COE, H.; BOWER, K.N.; ALFARRA, M.R.; JIMENEZ, J.L.; MIDDLEBROOK, A.M.; DREWNICK, F.; ONASCH, T.B.; CANAGARATNA, M.R.; JAYNE, J.T.; WORSNOP, D.R.: A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *Journal of Aerosol Science* **35**. (2004) 7, 909-922
- [Arm02] ARMENDARIZ, A.J.; LEITH, D.: Concentration measurement and counting efficiency for the aerodynamic particle sizer 3320. *Journal of Aerosol Science* **33**. (2002) 1, 133-148
- [Bar86] BARON, P.A.: Calibration and Use of the Aerodynamic Particle Sizer (APS 3300). *Aerosol Science and Technology* **5**. (1986) 1, 55-67
- [Bau14] BAU, S.; BÉMER, D.; GRIPPARI, F.; APPERT-COLLIN, J.-C.; THOMAS, D.: Determining the effective density of airborne nanoparticles using multiple charging correction in a tandem DMA/ELPI setup. *J Nanopart Res* **16**. (2014) 10
- [Bet86] BETSCH, R.J.: Parametric analysis of control parameters in MOCVD. *Journal of Crystal Growth* **77**. (1986) 1-3, 210-218
- [Bir97] BIRMILI, W.; STRATMANN, F.; WIEDENSOHLER, A.; COVERT, D.; RUSSELL, L.M.; BERG, O.: Determination of Differential Mobility Analyzer Transfer Functions Using Identical Instruments in Series. *Aerosol Science and Technology* **27**. (1997) 2, 215-223
- [Bla19] BLATTMANN, C.O.; PRATSINIS, S.E.: Nanoparticle Filler Content and Shape in Polymer Nanocomposites. *KONA* **36**. (2019) 0, 3-32
- [Bor02] BORGGRÄFE, P.; TRAMPE, A.; FISSAN, H.: Measurement Science and Technology 100 year anniversary Measurement Science and Technology logo. Purpose-led Publishing logo. Quantitative characterization of noise in the measurement chain of an optical particle counter. *Meas. Sci. Technol* **Volume 13**. (February 2002) Number 4, 445
- [Bro15] BROßELL, D.; VALENTI, M.; BEZANTAKOS, S.; SCHMIDT-OTT, A.; BISKOS, G.: The Nano-Particle Mass Classifier (Nano-PMC): Development, Characterization, and Application for Determining the Mass, Apparent Density, and Shape of Particles with Masses Down to the Zeptogram Range. *Aerosol Science and Technology* **49**. (2015) 7, 495-507
- [Bro04] BROUWER, D.H.; GIJSBERS, J.H.J.; LURVINK, M.W.M.: Personal exposure to ultrafine particles in the workplace: exploring sampling

- techniques and strategies. *The Annals of occupational hygiene* **48**. (2004) 5, 439-453
- [Bru38] BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**. (1938) 2, 309-319
- [Bru07] BRUNNER, J.: *Partikelmessungen (Größenverteilung und Anzahl) mit einem SMPS: Grundlagen und Auswerteverfahren*. Zürich. (März 2007).
- [Bur15] BURGER, D.: *Herstellung, Modifikation und Analyse sterisch stabiler, fluorierter Modellkolloide in wässriger Dispersion*. Dissertation an Albert-Ludwigs-Universität. (2015).
- [Can07] CANAGARATNA, M.R.; JAYNE, J.T.; JIMENEZ, J.L.; ALLAN, J.D.; ALFARRA, M.R.; ZHANG, Q.; ONASCH, T.B.; DREWNICK, F.; COE, H.; MIDDLEBROOK, A.; DELIA, A.; WILLIAMS, L.R.; TRIMBORN, A.M.; NORTHWAY, M.J.; DECARLO, P.F.; KOLB, C.E.; DAVIDOVITS, P.; WORSNOP, D.R.: Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass spectrometry reviews* **26**. (2007) 2, 185-222
- [Cha07] CHAMPION, J.A.; KATARE, Y.K.; MITRAGOTRI, S.: Particle shape: a new design parameter for micro- and nanoscale drug delivery carriers. *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society* **121**. (2007) 1-2, 3-9
- [Cha08] CHAN, H.-K.: What is the role of particle morphology in pharmaceutical powder aerosols? *Expert opinion on drug delivery* **5**. (2008) 8, 909-914
- [Cha89] CHANG, C.J.; SCHULER, C.A.; HUMPHREY, J.A.C.; GREIF, R.: Flow and Heat Transfer in the Space Between Two Corotating Disks in an Axisymmetric Enclosure. *Journal of Heat Transfer* **111**. (1989) 3, 625-632
- [Cha14] CHARVET, A.; BAU, S.; Paez Coy, Natalia Estefania; BÉMER, D.; THOMAS, D.: Characterizing the effective density and primary particle diameter of airborne nanoparticles produced by spark discharge using mobility and mass measurements (tandem DMA/APM). *J Nanopart Res* **16**. (2014) 5
- [Che07] CHEN, B.T.; CHENG, Y.S.; YEH, H.C.: Performance of a TSI Aerodynamic Particle Sizer. *Aerosol Science and Technology* **4**. (2007) 1, 89-97
- [Che97] CHEN, D.-R.; PUI, D.Y.H.: Numerical modeling of the performance of differential mobility analyzers for nanometer aerosol measurements. *Journal of Aerosol Science* **28**. (1997) 6, 985-1004

- [Che98] CHEN, D.-R.; PUI, D.Y.H.; HUMMES, D.; FISSAN, H.; QUANT, F.R.; SEM, G.J.: Design and evaluation of a nanometer aerosol differential mobility analyzer (Nano-DMA). *Journal of Aerosol Science* **29**. (1998) 5-6, 497-509
- [Cho06] CHOI, J.G.; PARK, K.Y.: Effect of reaction atmosphere on particle morphology of TiO₂ produced by thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide. *J Nanopart Res* **8**. (2006) 2, 269-278
- [Col04] COLLINS, D.R.; COCKER, D.R.; FLAGAN, R.C.; SEINFELD, J.H.: The Scanning DMA Transfer Function. *Aerosol Science and Technology* **38**. (2004) 8, 833-850
- [Cov90] COVERT, D.S.; HEINTZENBERG, J.; HANSSON, H.-C.: Electro-optical Detection of External Mixtures in Aerosols. *Aerosol Science and Technology* **12**. (1990) 2, 446-456
- [Dan02] DANIELSSON, Ö.; FORSBERG, U.; HENRY, A.; JANZÉN, E.: Investigation of the temperature profile in a hot-wall SiC chemical vapor deposition reactor. *Journal of Crystal Growth* **235**. (2002) 1-4, 352-364
- [DeC04] DECARLO, P.F.; SLOWIK, J.G.; WORSNOP, D.R.; DAVIDOVITS, P.; JIMENEZ, J.L.: Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology* **38**. (2004) 12, 1185-1205
- [Dic07] DICK, W.D.; ZIEMANN, P.J.; MCMURRY, P.H.: Multiangle Light-Scattering Measurements of Refractive Index of Submicron Atmospheric Particles. *Aerosol Science and Technology* **41**. (2007) 5, 549-569
- [Dic15] DICKAU, M.; JOHNSON, T.; THOMSON, K.; SMALLWOOD, G.; S. OLFERT, J.: Demonstration of the CPMA-Electrometer System for Calibrating Black Carbon Particulate Mass Instruments. *Aerosol Science and Technology* **49**. (2015) 3, 152-158
- [Dje17] DJENADIC, R.; WINTERER, M.: Control of nanoparticle agglomeration through variation of the time-temperature profile in chemical vapor synthesis. *J Nanopart Res* **19**. (2017) 2, 192
- [Dob87] DOBBINS, R.A.; MEGARIDIS, C.M.: Morphology of flame-generated soot as determined by thermophoretic sampling. *Langmuir* **3**. (1987) 2, 254-259
- [Doc94] DOCKERY, D.W.; POPE, C.A.: Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual review of public health* **15**. (1994) 1, 107-132

- [Dum04] DUMINICA, F.-D.; MAURY, F.; SENOCQ, F.: Atmospheric pressure MOCVD of TiO₂ thin films using various reactive gas mixtures. *Surface and Coatings Technology* **188-189**. (2004), 255-259
- [Eer03] EERIKÄINEN, H.; WATANABE, W.; KAUPPINEN, E.I.; AHONEN, P.P.: Aerosol flow reactor method for synthesis of drug nanoparticles. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **55**. (2003) 3, 357-360
- [Eha96] EHARA, K.; HAGWOOD, C.; COAKLEY, K.J.: Novel method to classify aerosol particles according to their mass-to-charge ratio—Aerosol particle mass analyser. *Journal of Aerosol Science* **27**. (1996) 2, 217-234
- [Fis96] FISSAN, H.; HUMMES, D.; STRATMANN, F.; BÜSCHER, P.; NEUMANN, S.; PUI, D. Y. H.; CHEN, D.: Experimental Comparison of Four Differential Mobility Analyzers for Nanometer Aerosol Measurements. *Aerosol Science and Technology* **24**. (1996) 1, 1-13
- [Fis14] FISSAN, H.; RISTIG, S.; KAMINSKI, H.; ASBACH, C.; EPPLE, M.: Comparison of different characterization methods for nanoparticle dispersions before and after aerosolization. *Anal. Methods* **6**. (2014) 18, 7324
- [Fla99] FLAGAN, R.C.: On Differential Mobility Analyzer Resolution. *Aerosol Science and Technology* **30**. (1999) 6, 556-570
- [For79] FORREST, S.R.; WITTEN, T.A.: Long-range correlations in smoke-particle aggregates. *J. Phys. A: Math. Gen.* **12**. (1979) 5, L109-L117
- [Fri00] FRIEDLANDER, S.K.: *Smoke, dust, and haze: Fundamentals of aerosol dynamics* Oxford Univ. Press. New York, Oxford. (2000) (Topics in chemical engineering).
- [Fuc75] FUCHS, N.A.: Sampling of aerosols. *Atmospheric Environment (1967)* **9**. (1975) 8, 697-707
- [Gel06] GELLER, M.; BISWAS, S.; SIOUTAS, C.: Determination of Particle Effective Density in Urban Environments with a Differential Mobility Analyzer and Aerosol Particle Mass Analyzer. *Aerosol Science and Technology* **40**. (2006) 9, 709-723
- [Gou16] GOUDELI, E.; GRÖHN, A.J.; PRATSINIS, S.E.: Sampling and dilution of nanoparticles at high temperature. *Aerosol Science and Technology* **50**. (2016) 6, 591-604
- [Gra17] GRAVES, B.M.; KOCH, C.R.; OLFERT, J.S.: Morphology and volatility of particulate matter emitted from a gasoline direct injection engine

- fuelled on gasoline and ethanol blends. *Journal of Aerosol Science* **105**. (2017), 166-178
- [Gri03] GRIEBEL, D.: *Fluoreszente, hybride Nanosensoren auf Silicatbasis für die Bioanalytik*. Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades Julius-Maximilians-Universität Würzburg. (2003).
- [Gub67] GUBIN, L.G.; POLYAK, B.T.; RAIK, E.V.: The method of projections for finding the common point of convex sets. *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics* **7**. (1967) 6, 1-24
- [Gul04] GULIK VAN, C.; MARIJNISSEN, J.C.M.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J.A.; SCHMIDT-OTT, A.: Measuring diesel soot with a scanning mobility particle sizer and an electrical low-pressure impactor: performance assessment with a model for fractal-like agglomerates. *Journal of Aerosol Science* **35**. (2004) 5, 633-655
- [Gun56] GUNN, R.; WOESSNER, R.H.: Measurements of the systematic electrification of aerosols. *Journal of Colloid Science* **1956**. (1956) 3, 254-259
- [Gur93] GURAV, A.; KODAS, T.; PLUYM, T.; XIONG, Y.: Aerosol Processing of Materials. *Aerosol Science and Technology* **19**. (1993) 4, 411-452
- [Gys09] GYSEL, M.; MCFIGGANS, G.B.; COE, H.: Inversion of tandem differential mobility analyser (TDMA) measurements. *Journal of Aerosol Science* **40**. (2009) 2, 134-151
- [Hei02] HEINTZENBERG, J.; OKADA, K.; LUO, B.P.: Distribution of optical properties among atmospheric submicrometer particles of given electrical mobilities. *J. Geophys. Res.* **107**. (2002) D11, AAC 2-1–AAC 2-9
- [Hei04] HEINTZENBERG, J.; OKADA, K.; TRAUTMANN, T.; HOFFMANN, P.: Modeling of the signals of an optical particle counter for real non-spherical particles. *Appl. Opt.* **43**. (2004) 31, 5893
- [Her78] HERING, S.V.; FLAGAN, R.C.; FRIEDLANDER, S.K.: Design and evaluation of new low-pressure impactor. I. *Environ. Sci. Technol.* **12**. (1978) 6, 667-673
- [Hil91] HILLAMO, R.E.; KAUPPINEN, E.I.: On the Performance of the Berner Low Pressure Impactor. *Aerosol Science and Technology* **14**. (1991) 1, 33-47
- [Hoc01] HOCKER, T.; ARANOVICH, G.L.; DONOHUE, M.D.: Adsorption-Energy Distribution of Heterogeneous Surfaces Predicted by Projections onto Convex Sets. *Journal of colloid and interface science* **238**. (2001) 1, 167-176

- [Hol05] HOLUNGA, D.M.; FLAGAN, R.C.; ATWATER, H.A.: A Scalable Turbulent Mixing Aerosol Reactor for Oxide-Coated Silicon Nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**. (2005) 16, 6332-6341
- [Hül11] HÜLSER, T.; SCHNURRE, S.M.; WIGGERS, H.; SCHULZ, C.: Gas-Phase Synthesis of Nanoscale Silicon as an Economical Route towards Sustainable Energy Technology. *KONA* **29**. (2011) 0, 191-207
- [Hum96] HUMMES, D.; NEUMANN, S.; FISSAN, H.; STRATMANN, F.: Experimental Determination of the Transfer Function of a Differential Mobility Analyzer (DMA) in the nanometer size range. *Part. Part. Syst. Charact.* **13**. (1996) 5, 327-332
- [Hun82] HUNT, J.R.: Self-similar particle-size distributions during coagulation: theory and experimental verification. *J. Fluid Mech.* **122**. (1982) -1, 169
- [Hyd16] HYDE, E.D.E.R.; SEYFAEE, A.; NEVILLE, F.; MORENO-ATANASIO, R.: Colloidal Silica Particle Synthesis and Future Industrial Manufacturing Pathways: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**. (2016) 33, 8891-8913
- [Int08] INTRA, P.; TIPPAYAWONG, N.: An overview of differential mobility analyzers for size classification of nanometer-sized aerosol particles. *Songklanakarinn J. Sci. Technol.* **30**. (2008) 2, 243-256
- [Int09] INTRA, P.; TIPPAYAWONG, N.: Progress in unipolar corona discharger designs for airborne particle charging: A literature review. *Journal of Electrostatics* **67**. (2009) 4, 605-615
- [Isk03] ISKANDAR, F.; GRADON, L.; OKUYAMA, K.: Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol. *Journal of colloid and interface science* **265**. (2003) 2, 296-303
- [Jär14] JÄRVINEN, A.; AITOMAA, M.; ROSTEDT, A.; KESKINEN, J.; YLI-OJANPERÄ, J.: Calibration of the new electrical low pressure impactor (ELPI+). *Journal of Aerosol Science* **69**. (2014), 150-159
- [Jay00] JAYNE, J.T.; LEARD, D.C.; ZHANG, X.; DAVIDOVITS, P.; SMITH, K.A.; KOLB, C.E.; WORSNOP, D.R.: Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. *Aerosol Science and Technology* **33**. (2000) 1-2, 49-70
- [Jia11] JIANG, J.; ATTOUI, M.; HEIM, M.; BRUNELLI, N.A.; MCMURRY, P.H.; KASPER, G.; FLAGAN, R.C.; GIAPIS, K.; MOURET, G.: Transfer Functions and Penetrations of Five Differential Mobility Analyzers for Sub-2 nm Particle Classification. *Aerosol Science and Technology* **45**. (2011) 4, 480-492

- [Jim03] JIMENEZ, J.L.: Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *J. Geophys. Res.* **108**. (2003) D7
- [Joh13] JOHNSON, T.J.; Symonds, Jonathan P. R.; OLFERT, J.S.: Mass–Mobility Measurements Using a Centrifugal Particle Mass Analyzer and Differential Mobility Spectrometer. *Aerosol Science and Technology* **47**. (2013) 11, 1215-1225
- [Kas07] KASPER, G.: Dynamics and Measurement of Smokes. I Size Characterization of Nonspherical Particles. *Aerosol Science and Technology* **1**. (2007) 2, 187-199
- [Kel92] KELLY, W.P.; MCMURRY, P.H.: Measurement of Particle Density by Inertial Classification of Differential Mobility Analyzer–Generated Monodisperse Aerosols. *Aerosol Science and Technology* **17**. (1992) 3, 199-212
- [Ken90] KENNETH WOLFENBARGER, J.; SEINFELD, J.H.: Inversion of aerosol size distribution data. *Journal of Aerosol Science* **21**. (1990) 2, 227-247
- [Kes92] KESKINEN, J.; PIETARINEN, K.; LEHTIMÄKI, M.: Electrical low pressure impactor. *Journal of Aerosol Science* **23**. (1992) 4, 353-360
- [Kim07] KIM, S.H.; MULHOLLAND, G.W.; ZACHARIAH, M.R.: Understanding ion-mobility and transport properties of aerosol nanowires. *Journal of Aerosol Science* **38**. (2007) 8, 823-842
- [Kim05] KIM, S.H.; ZACHARIAH, M.R.: In-flight size classification of carbon nanotubes by gas phase electrophoresis. *Nanotechnology* **16**. (2005) 10, 2149-2152
- [Kir09] KIRCHHOF, M.: *Sinterkinetik nanoskaliger Partikel*. Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2008Verl. Dr. Hut. München. (2009) (Verfahrenstechnik).
- [Kir12] KIRCHHOF, M.J.; FÖRSTER, H.; SCHMID, H.-J.; PEUKERT, W.: Sintering kinetics and mechanism of vitreous nanoparticles. *Journal of Aerosol Science* **45**. (2012), 26-39
- [Kir04] KIRCHHOF, M.J.; SCHMID, H.-J.; PEUKERT, W.: Reactor system for the study of high-temperature short-time sintering of nanoparticles. *Review of Scientific Instruments* **75**. (2004) 11, 4833-4840
- [Kle00] KLEEMAN, M.J.; SCHAUER, J.J.; CASS, G.R.: Size and Composition Distribution of Fine Particulate Matter Emitted from Motor Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* **34**. (2000) 7, 1132-1142

- [Knu75] KNUTSON, E.O.; WHITBY, K.T.: Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. *Journal of Aerosol Science* **6**. (1975) 6, 443-451
- [Kod88a] KODAS, T.T.; ENGLER, E.M.; LEE, V.Y.; JACOWITZ, R.; BAUM, T.H.; ROCHE, K.; PARKIN, S.S.P.; YOUNG, W.S.; HUGHES, S.; KLEDER, J.; AUSER, W.: Aerosol flow reactor production of fine Y₁ Ba₂ Cu₃ O₇ powder: Fabrication of superconducting ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **52**. (1988) 19, 1622-1624
- [Kod88b] KODAS, T.T.; FRIEDLANDER, S.K.: Design of tubular flow reactors for monodisperse aerosol production. *AIChE J.* **34**. (1988) 4, 551-557
- [Kör10] KÖRMER, R.; JANK, M.P.M.; RYSEL, H.; SCHMID, H.-J.; PEUKERT, W.: Aerosol synthesis of silicon nanoparticles with narrow size distribution—Part 1: Experimental investigations. *Journal of Aerosol Science* **41**. (2010) 11, 998-1007
- [Köy97] KÖYLÜ, Ü.Ö.; MCENALLY, C.S.; ROSNER, D.E.; PFEFFERLE, L.D.: Simultaneous measurements of soot volume fraction and particle size / microstructure in flames using a thermophoretic sampling technique. *Combustion and Flame* **110**. (1997) 4, 494-507
- [Koz05] KOZEMPEL, S.: *Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation - Monomer-lösungszustand und Teilchenbildung*. Dissertation Universität Potsdam. (2005).
- [Kru98] KRUIS, F.E.; FISSAN, H.; PELED, A.: Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications—a review. *Journal of Aerosol Science* **29**. (1998) 5-6, 511-535
- [Kum17] KUMAR, S.K.; BENICEWICZ, B.C.; VAIA, R.A.; WINEY, K.I.: 50th Anniversary Perspective : Are Polymer Nanocomposites Practical for Applications? *Macromolecules* **50**. (2017) 3, 714-731
- [La 90] LA FERNANDEZ DE MORA, J.; HERING, S.V.; RAO, N.; MCMURRY, P.H.: Hypersonic impaction of ultrafine particles. *Journal of Aerosol Science* **21**. (1990) 2, 169-187
- [Lai72] LAI, F.S.; FRIEDLANDER, S.K.; PICH, J.; HIDY, G.M.: The self-preserving particle size distribution for Brownian coagulation in the free-molecule regime. *Journal of colloid and interface science* **39**. (1972) 2, 395-405
- [Lal06a] LALL, A.A.; FRIEDLANDER, S.K.: On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions by electrical mobility analysis: I. Theoretical analysis. *Journal of Aerosol Science* **37**. (2006) 3, 260-271

- [Lal08] LALL, A.A.; RONG, W.; MÄDLER, L.; FRIEDLANDER, S.K.: Nanoparticle aggregate volume determination by electrical mobility analysis: Test of idealized aggregate theory using aerosol particle mass analyzer measurements. *Journal of Aerosol Science* **39**. (2008) 5, 403-417
- [Lal06b] LALL, A.A.; SEIPENBUSCH, M.; RONG, W.; FRIEDLANDER, S.K.: On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions by electrical mobility analysis: II. Comparison of measurements and theory. *Journal of Aerosol Science* **37**. (2006) 3, 272-282
- [Lem05] LEMMETTY, M.; KESKINEN, J.; MARJAMÄKI, M.: The ELPI Response and Data Reduction II: Properties of Kernels and Data Inversion. *Aerosol Science and Technology* **39**. (2005) 7, 583-595
- [Lie03] LIENERT, B.R.; PORTER, J.N.; SHARMA, S.K.: Aerosol Size Distributions from Genetic Inversion of Polar Nephelometer Data*. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **20**. (2003) 10, 1403-1410
- [Lin15] LIN, J.Q.; LI, X.K.; YANG, W.L.; LI, Z.Z.; LU, S.J.; LEI, Q.Q.: The effects of nanoparticles with different shapes on the interface bond energy in a polyimide/KTa_{0.5}Nb_{0.5}O₃ composite. *Materials Research Innovations* **19**. (2015) sup5, S5-292-S5-295
- [Lu99] LU, Y.; FAN, H.; STUMP, A.; WARD, T.L.; RIEKER, T.; BRINKER, C.J.: Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles. *Nature* **398**. (1999) 6724, 223-226
- [Mar04] MARICQ, M.M.; XU, N.: The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motor vehicle exhaust. *Journal of Aerosol Science* **35**. (2004) 10, 1251-1274
- [Mar06] MARICQ, M.M.; XU, N.; CHASE, R.E.: Measuring Particulate Mass Emissions with the Electrical Low Pressure Impactor. *Aerosol Science and Technology* **40**. (2006) 1, 68-79
- [Mar00] MARJAMÄKI, M.; KESKINEN, J.; CHEN, D.-R.; PUI, D.Y.H.: PERFORMANCE EVALUATION OF THE ELECTRICAL LOW-PRESSURE IMPACTOR (ELPI). *Journal of Aerosol Science* **31**. (2000) 2, 249-261
- [Mar87] MARKOWSKI, G.R.: Improving Twomey's Algorithm for Inversion of Aerosol Measurement Data. *Aerosol Science and Technology* **7**. (1987) 2, 127-141
- [Mas19] MASLAR, J.E.; KIMES, W.A.; SPERLING, B.A.; KANJOLIA, R.K.: Characterization of bubbler performance for low-volatility liquid precursor delivery. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **37**. (2019) 4, 41506

- [Mat07] MATSUI, I.; FUJIMORI, H.: Morphology-controlled TiO₂ Nanoparticle Synthesis via Aerosol-assisted Vapor-phase Reactions. *Chem. Lett.* **36**. (2007) 1, 80-81
- [May01] MAYER, B.; COLLINS, C.C.; WALTON, M.: Transient analysis of carrier gas saturation in liquid source vapor generators. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **19**. (2001) 1, 329-344
- [McM00] MCMURRY, P.: A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment* **34**. (2000) 12-14, 1959-1999
- [McM02] MCMURRY, P.H.; WANG, X.; PARK, K.; EHARA, K.: The Relationship between Mass and Mobility for Atmospheric Particles: A New Technique for Measuring Particle Density. *Aerosol Science and Technology* **36**. (2002) 2, 227-238
- [Md09] MD, I.A.; BHATTACHARYA, S.S.: Effect of process parameters on the chemical vapour synthesis of nanocrystalline titania. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**. (2009) 7, 79801
- [Meh03] MEHLER, C.: *Charakterisierung heterogener Feststoffoberflächen durch Erweiterung eines dielektrischen Kontinuumsmodells*. Dissertation Technische Universität München. (2003).
- [Meh02] MEHLER, C.; KLAMT, A.; PEUKERT, W.: Use of COSMO-RS for the prediction of adsorption equilibria. *AIChE J.* **48**. (2002) 5, 1093-1099
- [Mom15] MOMENIMOVAHED, A.; OLFERT, J.S.: Effective Density and Volatility of Particles Emitted from Gasoline Direct Injection Vehicles and Implications for Particle Mass Measurement. *Aerosol Science and Technology* **49**. (2015) 11, 1051-1062
- [Mue03] MUELLER, R.; MÄDLER, L.; PRATSINIS, S.E.: Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis. *Chemical Engineering Science* **58**. (2003) 10, 1969-1976
- [Nak01] NAKASO, K.; FUJIMOTO, T.; SETO, T.; SHIMADA, M.; OKUYAMA, K.; LUNDEN, M.M.: Size Distribution Change of Titania Nano-Particle Agglomerates Generated by Gas Phase Reaction, Agglomeration, and Sintering. *Aerosol Science and Technology* **35**. (2001) 5, 929-947
- [Nao01] NAOE, H.; OKADA, K.: Mixing properties of submicrometer aerosol particles in the urban atmosphere—with regard to soot particles. *Atmospheric Environment* **35**. (2001) 33, 5765-5772
- Nat24 National Institutes of Health; Open Source Project: *imageJ*, <https://imagej.net/> (2024)

- [Not12] NOTTHOFF, C.; SCHILLING, C.; WINTERER, M.: Gas temperature measurements inside a hot wall chemical vapor synthesis reactor. *The Review of scientific instruments* **83**. (2012) 11, 114904
- [Oka03] OKADA, K.; HEINTZENBERG, J.: Size distribution, state of mixture and morphology of urban aerosol particles at given electrical mobilities. *Journal of Aerosol Science* **34**. (2003) 11, 1539-1553
- [Olf05] OLFERT, J.S.: A Numerical Calculation of the Transfer Function of the Fluted Centrifugal Particle Mass Analyzer. *Aerosol Science and Technology* **39**. (2005) 10, 1002-1009
- [Olf07] OLFERT, J.S.; SYMONDS, J.P.R.; COLLINGS, N.: The effective density and fractal dimension of particles emitted from a light-duty diesel vehicle with a diesel oxidation catalyst. *Journal of Aerosol Science* **38**. (2007) 1, 69-82
- [Pag09] PAGELS, J.; KHALIZOV, A.F.; MCMURRY, P.H.; ZHANG, R.Y.: Processing of Soot by Controlled Sulphuric Acid and Water Condensation—Mass and Mobility Relationship. *Aerosol Science and Technology* **43**. (2009) 7, 629-640
- [Par15] PARK, H.K.; PARK, K.Y.: Control of Particle Morphology and Size in Vapor-Phase Synthesis of Titania, Silica and Alumina Nanoparticles. *KONA* **32**. (2015) 0, 85-101
- [Par03] PARK, K.; CAO, F.; KITTELSON, D.B.; MCMURRY, P.H.: Relationship between Particle Mass and Mobility for Diesel Exhaust Particles. *Environ. Sci. Technol.* **37**. (2003) 3, 577-583
- [Par08] PARK, K.; DUTCHER, D.; EMERY, M.; PAGELS, J.; SAKURAI, H.; SCHECKMAN, J.; QIAN, S.; STOLZENBURG, M.R.; WANG, X.; YANG, J.; MCMURRY, P.H.: Tandem Measurements of Aerosol Properties—A Review of Mobility Techniques with Extensions. *Aerosol Science and Technology* **42**. (2008) 10, 801-816
- [Par04a] PARK, K.; KITTELSON, D.B.; MCMURRY, P.H.: Structural Properties of Diesel Exhaust Particles Measured by Transmission Electron Microscopy (TEM): Relationships to Particle Mass and Mobility. *Aerosol Science and Technology* **38**. (2004) 9, 881-889
- [Par 04b] PARK, K.; KITTELSON, D.B.; MCMURRY, P.H.: Structural Properties of Diesel Exhaust Particles Measured by Transmission Electron Microscopy (TEM): Relationships to Particle Mass and Mobility. *Aerosol Science and Technology* **38**. (2004) 9, 881-889
- [Par04c] PARK, K.; KITTELSON, D.B.; ZACHARIAH, M.R.; MCMURRY, P.H.: Measurement of Inherent Material Density of Nanoparticle Agglomerates. *Journal of Nanoparticle Research* **6**. (2004) 2/3, 267-272

- [Par01] PARK, K.Y.; ULLMANN, M.; SUH, Y.J.; FRIEDLANDER, S.K.: Nano-particle Microreactor: Application to Synthesis Of Titania by Thermal Decomposition of Titanium Tetraisopropoxide. *J Nanopart Res* **3**. (2001) 4, 309-319
- [Pet03] PETERS, T.M.; LEITH, D.: Concentration measurement and counting efficiency of the aerodynamic particle sizer 3321. *Journal of Aerosol Science* **34**. (2003) 5, 627-634
- [Pfe16] PFEIFFER, N.: *Herstellung von größenkontrollierten, modifizierten SiO₂-Partikeln nach Stöber und ihr Einfluss auf das tribologische Verhalten von Epoxidharz-Kompositen*. Dissertation Universität Kaiserslautern. (2016).
- [Pra98] PRATSINIS, S.E.: Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Progress in Energy and Combustion Science* **24**. (1998) 3, 197-219
- [Raw16a] RAWAT, V.K.; BUCKLEY, D.T.; KIMOTO, S.; LEE, M.-H.; FUKUSHIMA, N.; HOGAN, C.J.: Two dimensional size–mass distribution function inversion from differential mobility analyzer–aerosol particle mass analyzer (DMA–APM) measurements. *Journal of Aerosol Science* **92**. (2016), 70-82
- [Raw16b] RAWAT, V.K.; BUCKLEY, D.T.; KIMOTO, S.; LEE, M.-H.; FUKUSHIMA, N.; HOGAN, C.J.: Two dimensional size–mass distribution function inversion from differential mobility analyzer–aerosol particle mass analyzer (DMA–APM) measurements. *Journal of Aerosol Science* **92**. (2016), 70-82
- [Reg17] REGISTER, R.A.: A "Layered Look" for Spherical Nanoparticles in Semicrystalline Polymers. *ACS central science* **3**. (2017) 7, 689-691
- [Ris06] RISTIMÄKI, J.; KESKINEN, J.: Mass Measurement of Non-Spherical Particles: TDMA-ELPI Setup and Performance Tests. *Aerosol Science and Technology* **40**. (2006) 11, 997-1001
- [Ris02] RISTIMÄKI, J.; VIRTANEN, A.; MARJAMÄKI, M.; ROSTEDT, A.; KESKINEN, J.: On-line measurement of size distribution and effective density of submicron aerosol particles. *Journal of Aerosol Science* **33**. (2002) 11, 1541-1557
- [Rog07] ROGAK, S.N.; FLAGAN, R.C.; NGUYEN, H.V.: The Mobility and Structure of Aerosol Agglomerates. *Aerosol Science and Technology* **18**. (2007) 1, 25-47
- [Ros96] ROSELL-LLOMPART, J.; LOSCERTALES, I.G.; BINGHAM, D.; LA FERNÁNDEZ DE MORA, J.: Sizing nanoparticles and ions with a short differential mobility analyzer. *Journal of Aerosol Science* **27**. (1996) 5, 695-719

- [Ruf08] RUFF, A.: *Metallkomplex-modifizierte Kieselgelpartikel - Synthese und Charakterisierung von Stöber-SiO₂-Materialien und Co-Schiff-Basen-Komplexen für deren Modifizierung*. Diplomarbeit Eberhard-Karls-Universität Tübingen. (2008).
- [Ruh] Ruhrland Stopfbüchspackungen GmbH: *calcium-magnesium-silicate-packing (CMS)*
- [Sch06a] SCHMID, H.-J.; AL-ZAITONE, B.; ARTELT, C.; PEUKERT, W.: Evolution of the fractal dimension for simultaneous coagulation and sintering. *Chemical Engineering Science* **61**. (2006) 1, 293-305
- [Sch07] SCHMID, O.; KARG, E.; HAGEN, D.E.; WHITEFIELD, P.D.; FERRON, G.A.: On the effective density of non-spherical particles as derived from combined measurements of aerodynamic and mobility equivalent size. *Journal of Aerosol Science* **38**. (2007) 4, 431-443
- [Sch88a] SCHMIDT-OTT, A.: New approaches to in situ characterization of ultrafine agglomerates. *Journal of Aerosol Science* **19**. (1988) 5, 553-563
- [Sch90] SCHMIDT-OTT, A.; BALTENSPERGER, U.; GÄGGELER, H.W.; JOST, D.T.: Scaling behaviour of physical parameters describing agglomerates. *Journal of Aerosol Science* **21**. (1990) 6, 711-717
- [Sch88b] SCHMIDT-OTT, A.: In situ measurement of the fractal dimensionality of ultrafine aerosol particles. *Appl. Phys. Lett.* **52**. (1988) 12, 954-956
- [Sch06b] SCHNEIDER, J.; WEIMER, S.; DREWNICK, F.; BORRMANN, S.; HELAS, G.; GWAZE, P.; SCHMID, O.; ANDREAE, M.O.; KIRCHNER, U.: Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles. *International Journal of Mass Spectrometry* **258**. (2006) 1-3, 37-49
- [Sco61] SCOTT, D.W.; MESSERLY, J.F.; TODD, S.S.; GUTHRIE, G.B.; HOSSENLOPP, I.A.; MOORE, R.T.; OSBORN, A.; BERG, W.T.; MCCULLOUGH, J.P.: HEXAMETHYLDISILOXANE: CHEMICAL THERMODYNAMIC PROPERTIES AND INTERNAL ROTATION ABOUT THE SILOXANE LINKAGE 1. *J. Phys. Chem.* **65**. (1961) 8, 1320-1326
- [Sei00] SEIFRIED, S.; WINTERER, M.; HAHN, H.: Nanocrystalline Titania Films and Particles by Chemical Vapor Synthesis. *Chem. Vap. Deposition* **6**. (2000) 5, 239-244
- [Sha12] SHAPIRO, M.; VAINSHTEIN, P.; DUTCHER, D.; EMERY, M.; STOLZENBURG, M.; KITTELSON, D.B.; MCMURRY, P.H.: Characterization of

- agglomerates by simultaneous measurement of mobility, vacuum aerodynamic diameter and mass. *Journal of Aerosol Science* **44**. (2012), 24-45
- [Shi09] SHIN, W.G.; MULHOLLAND, G.W.; KIM, S.C.; WANG, J.; EMERY, M.S.; PUI, D.Y.H.: Friction coefficient and mass of silver agglomerates in the transition regime. *Journal of Aerosol Science* **40**. (2009) 7, 573-587
- [Sio99] SIOUTAS, C.: Evaluation of the Measurement Performance of the Scanning Mobility Particle Sizer and Aerodynamic Particle Sizer. *Aerosol Science and Technology* **30**. (1999) 1, 84-92
- [Sip20] SIPKENS, T.A.; OLFERT, J.S.; ROGAK, S.N.: Inversion methods to determine two-dimensional aerosol mass-mobility distributions: A critical comparison of established methods. *Journal of Aerosol Science* **140**. (2020), 105484
- [Ski99] SKILLAS, G.; BURTSCHER, H.; SIEGMANN, K.; BALTENSBERGER, U.: Density and Fractal-like Dimension of Particles from a Laminar Diffusion Flame. *Journal of colloid and interface science* **217**. (1999) 2, 269-274
- [Ski98a] SKILLAS, G.; KÜNZEL, S.; BURTSCHER, H.; BALTENSBERGER, U.; SIEGMANN, K.: High fractal-like dimension of diesel soot agglomerates. *Journal of Aerosol Science* **29**. (1998) 4, 411-419
- [Ski98b] SKILLAS, G.; KÜNZEL, S.; BURTSCHER, H.; BALTENSBERGER, U.; SIEGMANN, K.: High fractal-like dimension of diesel soot agglomerates. *Journal of Aerosol Science* **29**. (1998) 4, 411-419
- [Slo07] SLOWIK, J.G.; CROSS, E.S.; HAN, J.-H.; KOLUCKI, J.; DAVIDOVITS, P.; WILLIAMS, L.R.; ONASCH, T.B.; JAYNE, J.T.; KOLB, C.E.; WORSNOP, D.R.: Measurements of Morphology Changes of Fractal Soot Particles using Coating and Denuding Experiments: Implications for Optical Absorption and Atmospheric Lifetime. *Aerosol Science and Technology* **41**. (2007) 8, 734-750
- [Smo95] SMOLÍK, J.; MORAVEC, P.: Gas phase synthesis of fine silica particles by oxidation of tetraethylorthosilicate vapour. *Journal of Materials Science Letters* **14**. (1995) 6, 387-389
- [Sta92] STARK, H.; OLSEN, E.T.: Projection-based image restoration. *J. Opt. Soc. Am. A* **9**. (1992) 11, 1914
- [Sta98] STARK, H.; YANG, Y.: *Vector space projections: A numerical approach to signal and image processing, neural nets, and optics* Wiley. New York. (1998) (Wiley series in telecommunications and signal processing).

- [Sta02] STARK, W.J.; PRATSINIS, S.E.: Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles. *Powder Technology* **126**. (2002) 2, 103-108
- [Ste94] STEIN, S.W.; TURPIN, B.J.; CAI, X.; HUANG, P.-F.; MCMURRY, P.H.: Measurements of relative humidity-dependent bounce and density for atmospheric particles using the DMA-impactor technique. *Atmospheric Environment* **28**. (1994) 10, 1739-1746
- [Stö68] STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E.: Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science* **26**. (1968) 1, 62-69
- [Sto88] STOLZENBURG, M.R.: *An Ultrafine Aerosol Size Distribution System*. Dissertartion University of Minnesota. (1988).
- [Stu47] STULL, D.R.: Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds. *Ind. Eng. Chem.* **39**. (1947) 4, 517-540
- [Swi03] SWIHART, M.T.: Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **8**. (2003) 1, 127-133
- [Taj13] TAJIMA, N.; SAKURAI, H.; FUKUSHIMA, N.; EHARA, K.: Design Considerations and Performance Evaluation of a Compact Aerosol Particle Mass Analyzer. *Aerosol Science and Technology* **47**. (2013) 10, 1152-1162
- [Tav14a] TAVAKOLI, F.: *Aerodynamic Aerosol Classifier*. PhD Thesis University of Alberta. (2014).
- [Tav13] TAVAKOLI, F.; OLFERT, J.S.: An Instrument for the Classification of Aerosols by Particle Relaxation Time: Theoretical Models of the Aerodynamic Aerosol Classifier. *Aerosol Science and Technology* **47**. (2013) 8, 916-926
- [Tav14b] TAVAKOLI, F.; OLFERT, J.S.: Determination of particle mass, effective density, mass–mobility exponent, and dynamic shape factor using an aerodynamic aerosol classifier and a differential mobility analyzer in tandem. *Journal of Aerosol Science* **75**. (2014), 35-42
- [Tig24] TIGGES, L.: *Zur bipolaren Aufladung und definierten Synthese von nanoskaligen Aerosolen*. Dissertation Universität Paderborn (2024).
- [Tru84] TRUSSELL, H.; CIVANLAR, M.: The feasible solution in signal restoration. *IEEE Trans. Acoust., Speech, Signal Process.* **32**. (1984) 2, 201-212
- [Tsa02] TSANTILIS, S.; KAMMLER, H.K.; PRATSINIS, S.E.: Population balance modeling of flame synthesis of titania nanoparticles. *Chemical Engineering Science* **57**. (2002) 12, 2139-2156

- [Tsa04] TSANTILIS, S.; PRATSINIS, S.E.: Soft- and Hard-Agglomerate Aerosols Made at High Temperatures. *Langmuir* **20**. (2004) 14, 5933-5939
- [TSI02] TSI Incorporated: *Model 3010 Condensation Particle Counter Instruction Manual*. (August 2002).
- [Two75] TWOMEY, S.: Comparison of constrained linear inversion and an iterative nonlinear algorithm applied to the indirect estimation of particle size distributions. *Journal of Computational Physics* **18**. (1975) 2, 188-200
- [Vie07] VIEL, B.: *Strukturierte Kolloidpartikel für ultrahydrophobe, schmutzabweisende Oberflächen*. Dissertation TU Darmstadt. (2007).
- [Vit03] VITAL, A.; KLOTZ, U.; GRAULE, T.; MUELLER, R.; KAMMLER, H.K.; PRATSINIS, S.E.: Synthesis of Spherical, Non-Aggregated Silica Nanoparticles. In: Gogotsi Y.G., Uvarova I.V. (eds) *Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications*. In: *Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, 1568-2609, 102)*. (Hrsg.: GOGOTSI Y.G., UVAROVA I.V.) Springer Netherlands, Dordrecht. (2003).2003, 203-210
- [Vou01] VOUTILAINEN, A.; KOLEHMAINEN, V.; KAIPIO, J.P.: Statistical inversion of aerosol size measurement data. *Inverse Problems in Engineering* **9**. (2001) 1, 67-94
- [Wan87] WANG, H.-C.; JOHN, W.: Particle Density Correction for the Aerodynamic Particle Sizer. *Aerosol Science and Technology* **6**. (1987) 2, 191-198
- [Wan90] WANG, S.C.; FLAGAN, R.C.: Scanning Electrical Mobility Spectrometer. *Aerosol Science and Technology* **13**. (1990) 2, 230-240
- [Wan08] WANG, Y.: An efficient gradient method for maximum entropy regularizing retrieval of atmospheric aerosol particle size distribution function. *Journal of Aerosol Science* **39**. (2008) 4, 305-322
- [Wan06a] WANG, Y.; FAN, S.; FENG, X.; YAN, G.; GUAN, Y.: Regularized inversion method for retrieval of aerosol particle size distribution function in $W(1,2)$ space. *Applied optics* **45**. (2006) 28, 7456-7467
- [Wan06b] WANG, Z.; YUAN, Z.; ZHOU, E.: Influence of temperature schedules on particle size and crystallinity of titania synthesized by vapor-phase oxidation route. *Powder Technology* **170**. (2006) 3, 135-142
- [Weg02] WEGNER, K.; STARK, W.J.; PRATSINIS, S.E.: Flame-nozzle synthesis of nanoparticles with closely controlled size, morphology and crystallinity. *Materials Letters* **55**. (2002) 5, 318-321

- [Wie88] WIEDENSOHLER, A.: An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science* **19**. (1988) 3, 387-389
- [Wie10] WIEDENSOHLER, A.; BIRMILI, W.; NOWAK, A.; SONNTAG, A.; WEINHOLD, K.; MERKEL, M.; WEHNER, B.; TUCH, T.; PFEIFER, S.; FIEBIG, M.; FJÄRAA, A.M.; ASMI, E.; SELLEGRI, K.; DEPUY, R.; VENZAC, H.; VILLANI, P.; LAJ, P.; AALTO, P.; OGREN, J.A.; SWIETLICKI, E.; ROLDIN, P.; WILLIAMS, P.; QUINCEY, P.; HÜGLIN, C.; FIERZ-SCHMIDHAUSER, R.; GYSEL, M.; WEINGARTNER, E.; RICCOBONO, F.; SANTOS, S.; GRÜNING, C.; FALON, K.; BEDDOWS, D.; HARRISON, R.M.; 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. de: Particle mobility size spectrometers: Harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* **3**. (2010) 6, 5521-5587
- [Wig01] WIGGERS, H.; STARKE, R.; ROTH, P.: Silicon Particle Formation by Pyrolysis of Silane in a Hot Wall Gasphase Reactor. *Chem. Eng. Technol.* **24**. (2001) 3, 261-264
- [Wil80] WILSON, J.C.; LIU, B.Y.H.: Aerodynamic particle size measurement by laser-doppler velocimetry. *Journal of Aerosol Science* **11**. (1980) 2, 139-150
- [Win91] WINKLMAYR, W.; REISCHL, G.P.; LINDNER, A.O.; BERNER, A.: A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm. *Journal of Aerosol Science* **22**. (1991) 3, 289-296
- [Win04] WINSCHEL, R.: *Sulfinsäurederivate als Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation*. Dissertation, Universität Hamburg. (2004).
- [Wit81] WITTEN, T.A.; SANDER, L.M.: Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon. *Phys. Rev. Lett.* **47**. (1981) 19, 1400-1403
- [Wor05] WORLITSCHKEK, J.; HOCKER, T.; MAZZOTTI, M.: Restoration of PSD from Chord Length Distribution Data using the Method of Projections onto Convex Sets. *Part. Part. Syst. Charact.* **22**. (2005) 2, 81-98
- [Wul03] WULED LENGGORO, I.; ITOH, Y.; IIDA, N.; OKUYAMA, K.: Control of size and morphology in NiO particles prepared by a low-pressure spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin* **38**. (2003) 14, 1819-1827

- [Yee89] YEE, E.: On the interpretation of diffusion battery data. *Journal of Aerosol Science* **20**. (1989) 7, 797-811
- [Yli10] YLI-OJANPERÄ, J.: Improving the Nanoparticle Resolution of the ELPI. *Aerosol Air Qual. Res.* (2010).
- [Yoo03] YOON, J.D.; PARK, K.Y.; JANG, H.D.: Comparison of Titania Particles Between Oxidation of Titanium Tetrachloride and Thermal Decomposition of Titanium Tetraisopropoxide. *Aerosol Science and Technology* **37**. (2003) 8, 621-627
- [Zel06] ZELENYUK, A.; CAI, Y.; IMRE, D.: From Agglomerates of Spheres to Irregularly Shaped Particles: Determination of Dynamic Shape Factors from Measurements of Mobility and Vacuum Aerodynamic Diameters. *Aerosol Science and Technology* **40**. (2006) 3, 197-217
- [Zha14] ZHANG, J.; CHEN, D.: Differential Mobility Particle Sizers for Nanoparticle Characterization. *J. Nanotechnol. Eng. Med.* **5**. (2014) 2, 20801
- [Zha07] ZHANG, S.-H.; AKUTSU, Y.; RUSSELL, L.M.; FLAGAN, R.C.; SEINFELD, J.H.: Radial Differential Mobility Analyzer. *Aerosol Science and Technology* **23**. (2007) 3, 357-372

Studentische Arbeiten

Die nachstehend aufgeführten studentischen Arbeiten wurden im Kontext der vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik der Universität Paderborn angefertigt. Die Definition der Zielsetzung, die Bearbeitung sowie die Auswertung, Interpretation und Visualisierung von Ergebnissen erfolgten unter wissenschaftlicher Anleitung des Betreuers David Rasche oder im Falle der eigenen Masterarbeit, durch Lena Tigges. Die erzielten Ergebnisse sind zum Teil in die Dissertation eingeflossen.

- [Göb17] GÖB, A.; Rasche D. (Betreuer): *Herstellung monodisperser, sphärischer Siliciumdioxid Partikeln im Nanometerbereich mit anschließender Überführung in die Gasphase*. Projektarbeit Universität Paderborn. (2017).
- [Hop17] HOPPE, A.; Rasche D. (Betreuer): *Simulation der Strömungsbedingungen in einem radialen DMA unter Berücksichtigung überlagerter Rotationsbewegungen*. Bachelorarbeit Universität Paderborn. (2017)
- [Jäg17] JÄGER, F.; Rasche D. (Betreuer): *Einfluss von elektrischen Ladungen auf die Agglomerationswahrscheinlichkeit von Nanopartikeln*. Bachelorarbeit Universität Paderborn. (2017).
- [Kni19] KNIEPKAMP, M.; Rasche D. (Betreuer): *Konzipierung und Evaluierung einer Syntheseroute zur Herstellung von PSL-Partikeln in der flüssigen Phase*. Studienarbeit Universität Paderborn. (2019).
- [Ras14] RASCHE, D.; Tigges L. (Betreuer): *Inbetriebnahme und Charakterisierung einer Partikelsynthese-Anlage*. Masterarbeit Universität Paderborn. (2014).

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.

Anhang

Inhaltsverzeichnis

A1 Nachweis des Integrationsschrittes CDMA.....	184
A2 Herleitung aerodynamischer Durchmesser	186
A3 Bestimmung des Ladungszustandes nach Wiedensohler.....	187

A1 Nachweis des Integrationsschrittes CDMA

Da das Zeigen von langen, aufwändigen Berechnungen und mathematischen Nachweisen den Lesefluss dieser Arbeit stören würde, werden diese für interessierte Leser hier im Anhang gezeigt. Ausgehend von der Bewegungsgleichung des CDMA soll ein Term für die radiale Lage einer Aerosolpartikel in Abhängigkeit der axialen Lauflänge gefunden werden. Die Ausgangsgleichung ergibt sich wie folgt (vgl. Gleichung (6.11)):

$$\frac{dr}{dy} = \left(\tau_p \cdot \omega^2 \cdot r + \frac{Z_p \cdot U}{r \cdot \ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right) \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)} \quad (A1.1)$$

Durch partielle Integration nach Trennung der Variablen folgt:

$$y(r) = \left[\frac{\ln\left(\left| \tau_p \cdot \omega^2 \cdot r^2 + \frac{Z_p \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right| \right)}{2 \cdot \tau_p \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)}} \right]_{R_{ein}}^r \quad (A1.2)$$

Umstellen und Auflösen ergibt:

$$\begin{aligned} y(r) \cdot 2 \cdot \tau_p \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{\dot{V}} &= \ln\left(\left| \tau_p \cdot \omega^2 \cdot r^2 + \frac{Z_p \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right| \right) \\ &- \ln\left(\left| \tau_p \cdot \omega^2 \cdot R_{ein}^2 + \frac{Z_p \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right| \right) \end{aligned} \quad (A1.3)$$

Nach den mathematischen Grundlagen des natürlichen Logarithmus gilt:

$$y(r) \cdot 2 \cdot \tau_p \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{\dot{V}} = \ln\left(\frac{\left| \tau_p \cdot \omega^2 \cdot r^2 + \frac{Z_p \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right|}{\left| \tau_p \cdot \omega^2 \cdot R_{ein}^2 + \frac{Z_p \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right|} \right) \quad (A1.4)$$

Aus Auflösen des Logarithmus und Umstellen folgt:

$$\left(\tau_P \cdot \omega^2 \cdot R_{ein}^2 + \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right) e^{y(r) \cdot 2 \cdot \tau_P \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{\bar{v}}} = \tau_P \cdot \omega^2 \cdot r^2 + \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \quad (A1.5)$$

Weiterhin:

$$\begin{aligned} & \left(\tau_P \cdot \omega^2 \cdot R_{ein}^2 e^{y(r) \cdot 2 \cdot \tau_P \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{\bar{v}}} + \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} e^{y(r) \cdot 2 \cdot \tau_P \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{\bar{v}}} \right) \\ & = \tau_P \cdot \omega^2 \cdot r^2 + \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \end{aligned} \quad (A1.6)$$

Umstellen ergibt:

$$\begin{aligned} & \left(\tau_P \cdot \omega^2 \cdot R_{ein}^2 e^{y(r) \cdot 2 \cdot \tau_P \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{\bar{v}}} - \tau_P \cdot \omega^2 \cdot r^2 \right) \\ & = \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} - \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} e^{y(r) \cdot 2 \cdot \tau_P \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{\bar{v}}} \end{aligned} \quad (A1.7)$$

Und weiter:

$$\tau_P \cdot \omega^2 \cdot r^2 = \left(\tau_P \cdot \omega^2 \cdot R_{ein}^2 + \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right) e^{y \cdot 2 \cdot \tau_P \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)}} - \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \quad (A1.8)$$

Erneutes Umstellen und Reduzieren ergibt die gesuchte Lösung (vgl. Gleichung (6.12)):

$$r(y) = \sqrt{\frac{\left(\tau_P \cdot \omega^2 \cdot R_{ein}^2 + \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)} \right) e^{y \cdot 2 \cdot \tau_P \cdot \omega^2 \cdot \frac{\pi \cdot (R_a^2 - R_i^2)}{(q_{sh} + q_a)}} - \frac{Z_P \cdot U}{\ln\left(\frac{R_a}{R_i}\right)}}{\tau_P \cdot \omega^2}} \quad (A1.9)$$

A2 Herleitung aerodynamischer Durchmesser

Der aerodynamische Durchmesser entspricht laut Definition dem Durchmesser einer sphärischen Partikel, welche eine Standarddichte $\rho_{ae} = 1000 \text{ kg/m}^3$ besitzt und die gleiche Sinkgeschwindigkeit wie die betrachtete Partikel aufweist. Mathematisch lässt sich dieser Zusammenhang wie folgt beschreiben:

$$w_s = w_{s,ae} \quad (\text{A2.1})$$

Annahme der Sinkgeschwindigkeit nach Stokes führt zu:

$$\frac{\Delta\rho \cdot d_v^3 \cdot g \cdot Cu(d_h)}{18 \cdot \eta \cdot d_h} = \frac{\Delta\rho_{ae} \cdot d_{ae}^2 \cdot g \cdot Cu(d_{ae})}{18 \cdot \eta} \quad (\text{A2.2})$$

Vereinfachen ergibt:

$$\frac{\rho \cdot d_v^3 \cdot Cu(d_h)}{d_h} = \rho_{ae} \cdot d_{ae}^2 \cdot Cu(d_{ae}) \quad (\text{A2.3})$$

Umstellen führt demnach zu:

$$d_{ae}^2 = \frac{d_v^3}{d_h} \cdot \frac{\rho}{\rho_{ae}} \cdot \frac{Cu(d_h)}{Cu(d_{ae})} \quad (\text{A2.4})$$

A3 Bestimmung des Ladungszustandes nach Wiedensohler

Aerosole weisen die Eigenschaft auf, dass ein Teil der fein verteilten Partikeln als Ladungsträger fungieren und diese somit selbst geladen sind. Dabei ist der Ladungszustand nicht vordefiniert und hängt von einer Vielzahl äußerer Einflüsse ab. Da das Prinzip der elektrischen Mobilitätsklassierung jedoch darauf beruht, dass sich geladene Partikeln im elektrischen Feld bewegen, ist der Ladungszustand ein wichtiges Kriterium zur Klassierung der Partikeln. Um die Partikeln in einen definierten Ladungszustand zu versetzen, indem es einem großen Angebot an bipolaren Ionen gleicher Konzentration ausgesetzt wird. Kann eine ausreichende Verweilzeit der Aerosolpartikeln innerhalb der bipolaren Ionen Ionen realisiert werden, so stellt sich ein Ladungsgleichgewicht ein. Die bipolaren Ionen können mittels radioaktiver- oder Röntgenstrahlung erzeugt werden. Die Aerosolpartikeln werden in der Ionenatmosphäre mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit einfach oder aber auch mehrfach aufgeladen. Sie können also mehrere Ladungen tragen. Mit welcher Wahrscheinlichkeit eine Partikel einfach oder mehrfach geladen wird, hängt primär von ihrer Größe ab. Für radioaktive Strahlungsquellen stellt Wiedensohler [Wie88] einen empirischen Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Ladungszustand für bis zu zweifach geladene Partikeln auf. Er findet folgenden Zusammenhang für die Ladungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Partikelgröße ($1 \text{ nm} < d_p < 1000 \text{ nm}$):

$$f(n) = 10^{\left[\sum_{i=1}^5 a_i(n) \cdot \left(\log\left(\frac{d_p}{\text{nm}}\right)^i \right) \right]} \quad (\text{A3.1})$$

Die Wiedensohlerkoeffizienten können der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle A 3.1: Originale, nicht korrigierte Wiedensohlerkoeffizienten [Wie88].

$a_i(n)$	$n = -2$	$n = -1$	$n = -0$	$n = 1$	$n = 2$
a_0	-26,3328	-2,3197	-0,0003	-2,3484	-44,4756
a_1	35,9044	0,6175	-0,1014	0,6044	79,3772
a_2	-21,4608	0,6201	0,3073	0,48	-62,89
a_3	7,0867	-0,1105	-0,3372	0,0013	26,4492
a_4	-1,3088	-0,126	0,1023	-0,1553	-5,748
a_5	0,1051	0,0297	-0,0105	0,032	0,5049

Für mehr als zweifach geladene Partikeln wird in der Regel ein von Gunn [Gun56] abgeleitetes Modell verwendet. Mit dem Verhältnis der Ionenbeweglichkeit $Z_{i+}/Z_{i-} = 0,875$ nach Wiedensohler gilt:

$$f(n) = \frac{e}{\sqrt{4\pi^2\epsilon_0 d_p kT}} \exp \frac{-\left[n - \frac{2\pi\epsilon_0 d_p kT}{e^2} \ln\left(\frac{Z_{i+}}{Z_{i-}}\right)\right]^2}{2 \frac{2\pi\epsilon_0 d_p kT}{e^2}} \quad (\text{A3.2})$$

Abbildung A 3.1 zeigt die mit den obigen Gleichungen berechnete Ladungswahrscheinlichkeit als Funktion des Mobilitätsdurchmessers.

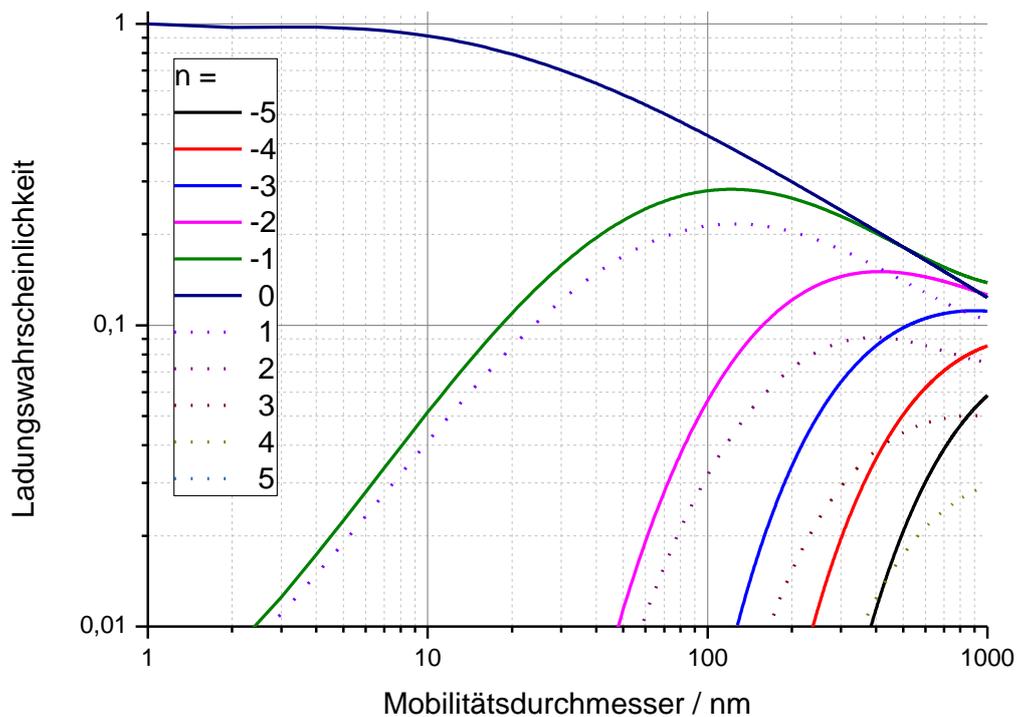


Abbildung A 3.1: Darstellung der Ladungswahrscheinlichkeit als Funktion des Mobilitätsdurchmessers nach Wiedensohler und Gunn.