

**Entwicklung eines Atmosphärendruck-Partikelmassenspektrometers
für die Charakterisierung von Partikelwachstumsprozessen
in Sprayflammen**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der
Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades
eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
Dr.-Ing.

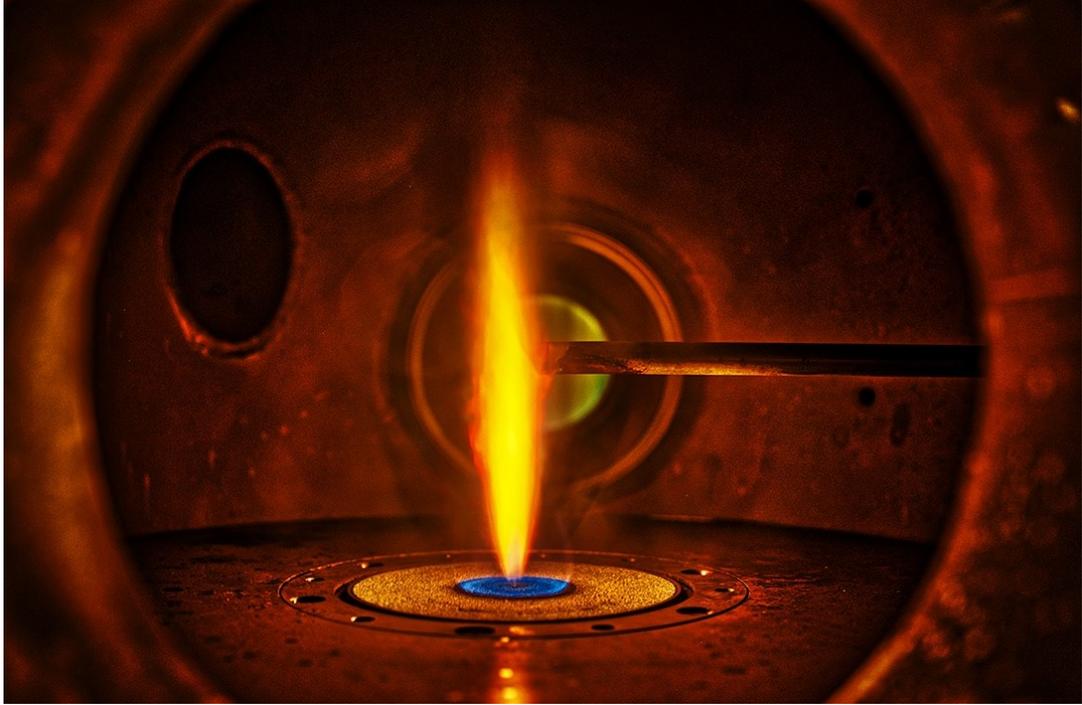
genehmigte Dissertation

von

Samer Suleiman
aus
Duisburg

Gutachter: Prof. Dr. Christof Schulz
Prof. Dr. Tina Kasper

Tag der mündlichen Prüfung: 08.05.2023



كل شيء يحدث لسبب

Alles geschieht aus einem bestimmten Grund

Für Amo Abed

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst die Entwicklung und Anwendung eines Atmosphärendruck-Partikelmassenspektrometers (AD-PMS) für die orts aufgelöste Charakterisierung von Partikelwachstumsprozessen innerhalb einer Atmosphärendruck-Sprayflamme. Dafür wurde ein bestehendes zweistufiges Niederdruck-Partikelmassenspektrometer (ND-PMS) durch eine zusätzlich Unterdruckkammer erweitert. Dadurch entstand eine kaskadenförmige Anreihung von drei eigenständig versorgten Unterdruckkammern, welche auch bei Atmosphärendruck betrieben werden können, und eine Reduzierung des Kammerdruckes bis zu einem Bereich von 1×10^{-6} mbar ermöglicht.

Des Weiteren wurde im Rahmen dieser Arbeit eine voll funktionsfähige Sprayflammsyntheseanlage aufgebaut und gemeinsam mit dem AD-PMS für die orts aufgelöste Charakterisierung in vertikaler und radialer Richtung mit Lineareinheiten versehen. Als Verbindungselement zwischen der Syntheseanlage und dem AD-PMS wurde eine Probenahmesonde mit integrierter Verdünnung verwendet, die mit Hilfe einer validierten Partikelquelle und fluiddynamischen Strömungssimulationen im Detail charakterisiert wurde.

Fluiddynamische Strömungssimulationen konnten für das AD-PMS zeigen, dass die Verwendung einer Probenahmesonde die Bildung eines Partikelfreistrahles am Ende einer Kapillar erschweren kann. Dieser Einfluss wurde mithilfe eines Schlierenaufbaus untersucht und in Abhängigkeit der Kapillarlänge genauer charakterisiert.

Detaillierte Betrachtungen der PMS-Geometrien führten zu einer Abschätzung von geeigneten Abständen innerhalb des AD-PMS. Des Weiteren konnte mithilfe eines simulierten PMS-Signals die mittlere Geschwindigkeit innerhalb des Partikelfreistrahles abgeschätzt werden.

Nach erfolgreicher Inbetriebnahme aller Komponenten wurde das Gesamtsystem mit Hilfe von zwei etablierten Charakterisierungsmethoden an einer laminaren nicht vorgemischten Flamme und an einer turbulenten Sprayflamme mit Erfolg auf Funktion überprüft.

Als Anwendungsbeispiele wurde die Untersuchung des Wachstums von Eisenoxid-Nanopartikeln in einem Sprayflammenreaktor gezeigt. Hierfür wurden Sprayflammsynthesen mit Eisen(III)nitrat-Nonahydrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) als Präkursor betrieben. Dabei wurden die Synthesen in den Lösungszusammensetzungen und in den molaren Präkursorkonzentrationen variiert und das Partikelwachstum wurde mit Hilfe des AD-PMS orts aufgelöst in vertikaler und horizontaler Richtung charakterisiert. Hierbei konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die Lösungsmittelzusammensetzung einen deutlichen Einfluss auf das Partikelwachstum innerhalb der verwendeten Sprayflamme haben kann.

Abstract

The present work describes the development and application of an atmospheric-pressure particle mass spectrometer (AD-PMS) for the locally resolved characterization of particle growth in atmospheric-pressure spray flames. For this purpose, an existing two-stage low-pressure particle mass spectrometer (ND-PMS) is extended by an additional low-pressure chamber. This resulted in a cascaded array of three independently supplied low-pressure chambers, which can also be operated at atmospheric pressure and allows a reduction of the chamber pressure up to a range of 1×10^{-6} mbar.

Furthermore, a full functional spray flame synthesis system was built and equipped with linear units together with the AD-PMS. This allows a locally resolved characterization in vertical and radial direction. A sampling probe with integrated dilution was used as a connecting element between the synthesis system and the AD-PMS, which is characterized in detail with the use of a validated particle source and fluid dynamic flow simulations.

Fluid dynamic flow simulations were able to show for the AD-PMS that the use of a sampling probe can complicate the formation of a particle free jet at the end of a capillary. This effect has been investigated in more detail as a function of the capillary length by using a schlieren setup.

Detailed studies of the PMS geometries resulted in an estimation of suitable distances within the AD-PMS. Furthermore, a simulated PMS signal was used to estimate the average velocity within the particle free jet.

After the implementation of all components, the overall system was successfully tested for operation using two established characterization methods on a laminar non-pre-mixed flame and on a turbulent spray flame.

As an application example, the investigation of the growth of iron oxide nanoparticles in a spray flame reactor was shown. For this purpose, spray flame syntheses were run Iron(III) nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) as precursor. The syntheses were varied in solution compositions and in molar precursor concentrations, and particle growth was characterized spatially resolved in the vertical and horizontal directions by using AD-PMS. It was successfully shown that the use of a different solvent composition can have a significant influence on the particle growth within the spray flame.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	4
Abstract	5
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	8
1 Einleitung.....	12
2 Grundlagen	14
2.1 Zerstäubung von Flüssigkeiten	14
2.2 Sprayflammsynthese von Nanopartikeln.....	16
2.3 Grundlagen der Nanopartikelsynthese	19
2.3.1 Homogene Nukleation	20
2.3.2 Koagulation	23
2.3.3 Koaleszenz	25
2.4 Partikelmassenspektrometrie	26
2.5 Freistrahlexpansion	30
2.6 Verdichtungsstöße in einem Freistrahel	33
2.7 Schlierenfotografie	35
3 Aufbau	37
3.1 Syntheseanlage.....	37
3.2 Brenner	39
3.2.1 Santoro-Brenner.....	39
3.2.2 SpraySyn-Brenner.....	41
3.3 Linearverschiebung des Brenners und der Probenahmesonde	43
3.4 Vakuumtechnische Betrachtung des Partikelmassenspektrometers	45
3.5 Probenahmesonde.....	54
4 Experimentelle Entwicklung des AD-PMS	62
4.1 Erste qualitative Inbetriebnahme des AD-PMS.....	62
4.2 Mach'sche Scheibe.....	66
4.3 Abschätzung der Intensität eines Partikelfreistrahls entlang des AD-PMS.....	72
4.4 Abschätzung der Partikelgeschwindigkeit im Freistrahel	77
4.5 Einfluss des geometrischen Aufbaus auf das Messsignal	79
4.6 Umformung des PMS-Messsignals in eine Partikelgrößenverteilung.....	83
4.7 Funktionstest des AD-PMS.....	87
4.7.1 Santoro-Flamme.....	87
4.7.2 Sprayflamme	89

5	Anwendung des AD-PMS zur Untersuchung des Wachstums von Eisenoxid-Nanopartikeln in einem Sprayflammenreaktor	92
5.1	<i>Vertikale Charakterisierung einer Sprayflamme in Abhängigkeit der Lösungsmittelzusammensetzung</i>	<i>93</i>
5.2	<i>Radiale Vermessung der Sprayflamme</i>	<i>95</i>
5.3	<i>Präkursorkonzentration</i>	<i>96</i>
6	Zusammenfassung	99
7	Literaturverzeichnis	102
8	Anhang	113
8.1	<i>Python-Skript zur Abschätzung der PMS-Geometrie</i>	<i>113</i>

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

AD-PMS	Atmosphärendruck-Partikelmassenspektrometer
CMD	Count Median Diameter
CPC	Condensation Particle Counter
DMA	Differentieller Mobilitätsanalysator
DP	Drehschieberpumpe
ELPI	Electrical Low-Pressure Impactor
EtOH	Ethanol
HAB	Höhe über dem Brenner
IBN	Inbetriebnahme
ICP-MS	Plasma-Massenspektrometrie
IUTA	Institut für Energie- und Umwelttechnik
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LES	Large-Eddy Simulation
MFC	Massenflussregler
NC	Normally Closed
ND-PMS	Niederdruck-Partikelmassenspektrometer
NST	Nanostrukturtechnik
PEG	Polyethylenglycol
PMS	Partikelmassenspektrometrie
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethoxysilan
TP	Turbomolekularpumpe
TR	Trapezgewindespindel
QMW	Quarzmikrowaage
2EHA	2-Ethylhexansäure

A	Konstanten
A	Querschnittsfläche
A_1	Monomergröße
A_g	Clustergröße
A_F	Spezifische Oberfläche
A_{Sk}	Skimmerquerschnittsfläche
a	Schallgeschwindigkeit
a	Kollisionsfläche
a	Beschleunigung
a_K	Abstand Kondensatorplatten

C_D	Strömungswiderstandskoeffizienten
C_f	Empfindlichkeit
c	Wärmekapazität
D	Diffusionskoeffizienten
D_{Sonde}	Außendurchmesser Probenahmesonde
D_T	Primärtropfendurchmesser
d	Durchmesser
d_S	Öffnungsdurchmesser Probenahmesonde
d_S	Charakteristische Größe
d	Abstand zur Mittelachse
d_D	Abstand des Detektors zur Mittelachse
E_Z	Zerstäubungsenergie
E	Elektrisches Feld
e	Elementarladungen
F_{el}	Elektrische Kraft
$F(\kappa)$	Normalisierte Verteilungsfunktion des Teilchenstromes
f	Reibungskoeffizienten
f_1	Frequenz Choppersystem
f	Frequenz
f	Brennweite
f_V	Rußvolumenanteil
f^L	Aufladewahrscheinlichkeit
G	Freie Enthalpie
G	Koeffizient
G	Fallbeschleunigung
g	Monomeranzahl
g^*	Kritische Clusterdurchmesser
h	Spezifische Enthalpie
I	Stromstärke
\dot{I}_0	Intensitätsstrom pro Steradian
Kn	Knudsenzahl
K_{PMS}	Geometriekonstante des PMS
k_B	Boltzmannkonstante
L	Strecke
l_{RP}	Abstand zwischen zwei el. Feldern im Choppersystem
l_{Lin}	Zurückgelegte Strecke hinter dem Ablenkkondensator
l_K	Länge Ablenkkondensator
M_{mol}	Molmasse
Ma	Machzahl
m	Masse

N_{AT}	Kristallabhängige Konstante
N	Teilchenzahl
\dot{N}	Teilchenstrom
N_{ij}	Kollisionsrate der Spezies i und j
n_i, n_j	Anzahlkonzentration der Spezies i und j
n	Ladungszahl
n	Brechungsindex
n_S	Brechungsindex der Schliere
p	Druck
q_{pV}	Durchfluss
q_{pV}^*	Maximaler Durchfluss
R	Allgemeine Gaskonstante
R	Auflösung
R_S	Abstand zum Ursprungsort
r	Radius
S	Nennsaugvermögen
S	Übersättigung
s_{\perp}	Abgelenkte Strecke
s	Spezifische Entropie
T	Temperatur
t	Zeit
U_A	Ablenkspannung
V	Volumen
v_i, v_j	Volumen der Spezies i und j
v	Strömungsgeschwindigkeit
v_M	Molekulares Volumen
v_P	Partikelgeschwindigkeit
v_{\perp}	Orthogonalen Geschwindigkeitskomponente
\dot{V}	Volumenstrom
v	Geschwindigkeit
\bar{v}_{N_2}	Mittlere Stickstoffgeschwindigkeit
We	Weberzahl
x_M	Abstand der Mach'schen Scheibe zur Austrittsfläche
$\langle x^2 \rangle$	Mittleres Verschiebungsquadrat
Z_P	Partikelenergie
α	Haftungskoeffizient
α_V	Verdampfungsgeschwindigkeit
β_K	Kondensationsfluss
$\beta(v_i, v_j)$	Kollisionsratenfunktion

γ_{OB}	Oberflächenspannung
ε	Abmagerungsfaktor
$\varepsilon_x, \varepsilon_y$	Lichtablenkung in x- und y-Richtung
ϑ_{\max}	Maximaler Ablenkwinkel
κ	Isentropenkoeffizienten
λ	Wellenlänge der Schwingung im Flüssigkeitsstrahl
λ_p	mittlere freie Weglänge
λ_R	Resonanzfrequenz
μ_F	Viskosität der Flüssigkeit
ξ	Druckverhältnis im kritischen Zustand
ρ_G	Dichte
σ	Wirkungsquerschnitt
σ	Durchmesser
σ_F	Oberflächenspannung
τ	Zeit
τ_K	Kollisionszeit
τ_S	Sinterzeit
φ	Ablenkwinkel
Ψ	Ausflussfunktion
Ω	Raumwinkel

1 Einleitung

Im Jahre 1959 zeigte Richard Feynman in seiner Rede „*There's plenty of room at the bottom*“ [1] die Möglichkeiten der extremen Miniaturisierung von technologisch nutzbaren Strukturen im Größenbereich von wenigen hundert Atomen auf und sprach offen die Einladung aus, eine damals noch unbekannte Welt der Nanotechnologie zu betreten. Seitdem sind die unterschiedlichsten naturwissenschaftlichen Fachbereiche dieser Einladung gefolgt und die Nanotechnologie befasst sich in einer großen Breite mit der Erzeugung, Verwendung und Charakterisierung von Systemen mit Strukturgrößen, welche mindestens in einer Dimension im Nanometerbereich (10^{-9} m) ausgedehnt sind. In dieser Größenordnung können Materialien im Vergleich zum Volumenmaterial veränderte Eigenschaften oder vollständig neue Funktionen [2], wie beispielsweise eine deutliche Absenkung des Schmelzpunktes oder die Magnetisierbarkeit von ursprünglich nicht magnetischen Materialien aufweisen [3, 4]. Solche Systeme können z.B. Transistoren mit einer Größe von wenigen Nanometern [5], ansteuerbare Dünnschichten aus Metalloxiden für intelligente Fensterapplikationen [6], Kohlenstoffnanoröhrchen für die Festigkeitssteigerung von Kompositmaterialien [7] oder Funktionsmaterialien für die Katalyse [8] sein. Besonders Nanopartikel sind für viele Anwendungen von großem Interesse, da sie in alle Raumrichtungen im Nanometerbereich ausgedehnt und ihre Eigenschaften durch die Partikelgröße einstellbar sind [9]. Nanopartikeln können entweder in der Flüssig- oder Gasphase erzeugt werden. Die Flüssigphasensynthese ermöglicht z.B. mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses [10] oder durch eine gezielte Fällung [11] die Synthese von Partikeln mit hoher Kristallinität und schmaler Partikelgrößenverteilung. Dieses Syntheseverfahren kann aber nur mit größerem Aufwand industriell skaliert werden. Des Weiteren kann dieses Verfahren für die Herstellung nanopartikulärer Pulver o.ä. von Nachteil sein, da die Partikeloberfläche in der Regel mit Tensiden oder Vergleichbarem verunreinigt ist, welche nachträglich entfernt werden müssen [12]. Im Vergleich dazu erlaubt die Gasphasensynthese eine kontrollierbare Herstellung von nanopartikulären Pulvern in kontinuierlichen Strömungsprozessen auch im industriellen Maßstab wie z.B. Industrieruß, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 und andere oxidische Nanopartikeln [13, 14]. Unabhängig von der Art der Gasphasensynthese werden Ausgangsstoffe, welche die gewünschten Zielelemente enthalten, sogenannte Präkursoren, bei hoher Temperatur in Monomere zerlegt und anschließend durch einen definierten Temperaturgradienten über Nukleation und Partikelwachstum kontrolliert zu den Produkten umgesetzt [15, 16]. Dabei kann die erforderliche Energie mithilfe eines Plasmas, eines Ofens oder durch eine Flamme bereitgestellt werden [17].

Eine spezielle Variante der flammenbasierten Gasphasensynthese ist die Sprayflammsynthese. Sie ermöglicht die Verwendung von preisgünstigen und gut erhältlichen Nitrat-, Carbonat- oder Sulfatverbindungen und damit die Verarbeitung von annähernd allen Elementen des Periodensystems [18]. Dafür werden die Präkursoren in organischen Lösungsmitteln gelöst, zerstäubt und typischerweise bei Atmosphärendruck verbrannt [19]. Durch diesen Vorteil ist eine Synthese im industriellen Maßstab, insbesondere auch von Multielementoxid-Nanopartikeln in einer sehr großen Variation möglich und damit eine gezielte Wahl der Produktzusammensetzung z.B. für die Katalyse [20], Brennstoffzellentechnik [21] oder Batterietechnik [22].

Um die Synthese von maßgeschneiderten oxidischen Partikeln in Sprayflammen gezielt steuern und ggf. skalieren zu können, ist eine Charakterisierung der Bildungsprozesse innerhalb der Sprayflamme sehr wichtig. Dadurch können Informationen bzgl. der Präkursorbereitstellung und der Partikelbildung innerhalb der Sprayflamme gewonnen und ein besseres Verständnis zum Wachstumsprozess während der Sprayflammsynthese aufgebaut werden. In

der Regel erfolgt die Untersuchung des Sprayflammenprozesses durch eine Ex-situ-Analyse der erzeugten Materialien, durch In-situ-Charakterisierung von Partikeln und Reaktionsbedingungen oder durch Inline-Probenahme. Als Beispiele für eine Ex-situ-Charakterisierung kann die zeitliche und lokal definierte thermophoretische Probenahme [23, 24] und für eine In-situ-Charakterisierung die laserbasierte optische Diagnostik [25] genannt werden. Inline-Verfahren schließen die Entnahme und direkte Analyse von Aerosolproben mit einer Sonde ein. Dabei kann die Probenahmesonde mit konventioneller Aerosolmesstechnik wie z.B. SMPS-Systemen (engl. scanning mobility particle sizer) kombiniert werden [26-28]. Dafür muss die Sonde besonders für die Verwendung innerhalb von Flammen temperaturbeständig oder wassergekühlt sein und sollte die entnommene Probe nach der Entnahme in ihrem Zustand schnellstmöglich konservieren können. [29, 30].

Eine weitere Möglichkeit der unmittelbaren Konservierung des Zustands eines reagierenden Aerosols im Reaktor ist die Expansion der Probe ins Vakuum und die Bildung eines Freistrahls. Durch die Freistrahlbildung wird die mittlere freie Weglänge innerhalb der partikelbeladenen Gasprobe schlagartig in den freimolekularen Bereich verschoben und damit weitere Reaktionen unterbunden [31]. Diese Methode wird in der Regel für massenspektrometrische Anwendungen wie z.B. der Quadrupol-, Flugzeit- oder für die Partikelmassenspektrometrie (PMS) verwendet. Die PMS erlaubt eine hohe Auflösung von Partikelmassen [32] und ist ein ideales Werkzeug für die Inline-Charakterisierung von Partikelwachstumsprozessen innerhalb und entlang einer Flamme. Das bisherige Hauptanwendungsfeld der PMS liegt in der Charakterisierung von Partikelgrößenverteilungen innerhalb von vorgemischten Niederdruckflammen bis ≤ 100 mbar [33-38]. Ihr konventioneller Aufbau besteht aus einem zweistufigem Vakuumsystem nach Roth und Hospital [39]. Für das PMS werden in der Flamme geladene Partikel infolge der Expansion zu einem Partikelfreistrahls beschleunigt und mit Hilfe eines Plattenkondensators in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie und aufgeprägten Ladung auf einen festpositionierten Ladungsdetektor gelenkt. Wird diese Art der Partikelmesstechnik mit einer verstellbaren Probenentnahme innerhalb einer Flamme positioniert, kann eine orts aufgelöste Bestimmung der Partikelgrößenverteilung innerhalb von Flammen realisiert werden [32].

Da ein konventionelles Niederdruck-Partikelmassenspektrometer (ND-PMS) nur für Reaktor-kammerdrücke ≤ 100 mbar ausgelegt ist, kann solch ein Aufbau für die Untersuchung von Atmosphärendruck-Sprayflammen nicht direkt angewendet werden. Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung und Anwendung eines Atmosphärendruck-Partikelmassenspektrometers (AD-PMS) für die orts aufgelöste Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen innerhalb einer Atmosphärendruck-Sprayflamme. Dafür wird ein bestehendes ND-PMS für die unmittelbare Anwendung bei Atmosphärendruck detailliert ausgelegt und modifiziert. Des Weiteren wird im Rahmen dieser Arbeit eine voll funktionsfähige Sprayflammsyntheseanlage aufgebaut und gemeinsam mit dem AD-PMS für die orts aufgelöste Charakterisierung in vertikaler und radialer Richtung mit Lineareinheiten versehen. Als Verbindungselement zwischen der Syntheseanlage und dem AD-PMS wird eine Probenahmesonde mit integrierter Verdünnung verwendet, die mit Hilfe einer validierten Partikelquelle und fluiddynamischen Strömungssimulationen charakterisiert wird. Nach erfolgreicher Inbetriebnahme aller Komponenten wird das Gesamtsystem mit Hilfe von zwei etablierten Charakterisierungsmethoden an einer laminaren nicht vorgemischten Flamme und an einer turbulenten Sprayflamme auf Funktion überprüft. Abschließend werden Synthesen zur Untersuchung des Partikelwachstums in einem Sprayflammenreaktor mittels AD-PMS für unterschiedliche Lösungsmittelzusammensetzungen und Präkursorkonzentrationen orts aufgelöst charakterisiert.

2 Grundlagen

2.1 Zerstäubung von Flüssigkeiten

Der Begriff der Zerstäubung beschreibt die Zerteilung einer Flüssigkeit innerhalb einer Gasphase und findet ihre Anwendung beispielsweise in der Lackiertechnik, in der Brandbekämpfung oder in der Verbrennung [40]. Der Effekt der Zerstäubung ist die Erhöhung der spezifischen Oberfläche A_F einer Flüssigkeit mit einer Oberflächenspannung σ_F . Dies kann nur durch Einbringen von Energie E_Z

$$E_Z = \sigma_F A_F \quad (1)$$

erfolgen. Diese Energie kann mithilfe einer Zerstäuberdüse an die Flüssigkeit übertragen werden. Obwohl die Geometrien und die Funktionsweisen solcher Düsen sehr vielfältig [41] sind, können Zerstäuberdüsen im Wesentlichen in zwei Gruppen, in Ein- und Zweistoffdüsen, unterteilt werden.

Während bei einer Einstoffdüse die Energie zur Bildung einer neuen Grenzfläche durch den Einsatz von hohen Betriebsdrücken oder durch geometriebedingte Erzeugung von Turbulenz [42] bereitgestellt wird, erfolgt bei der Zweistoffdüse die Flüssigkeitszerteilung mit Hilfe der kinetischen Energie eines Dispersionsgases. Unabhängig von der Düsenform erfolgt die Zerteilung der Flüssigkeit durch einen hohen Geschwindigkeitsunterschied zwischen Flüssigkeit und Dispersionsgas. Der Vorteil von solchen pneumatischen Zerstäubern ist, dass die notwendige Zerstäubungsenergie im Wesentlichen über die Relativgeschwindigkeit v_R zwischen dem Gas und der Flüssigkeit bestimmt wird. Dies erlaubt im Vergleich zu einer Einstoffdüse eine Zerstäubung bei geringeren Betriebsdrücken und größeren Öffnungsdurchmessern. Damit ist eine Zweistoffdüse unempfindlicher gegenüber Verstopfungen und in der Lage, beispielsweise auch flüssige Metalle zu zerstäuben [43].

Unabhängig von der Art der Düse erfolgt die Zerstäubung in zwei Phasen, die nach den Büchern von Lefebvre [40] und Ashgriz [44] als maßgebliche Quellen wie folgt erklärt werden kann:

Die erste Phase der Zerstäubung wird als Primärzerfall bezeichnet und beschreibt den Strahlzerfall durch die Einbringung von Energie in einen geschlossenen Flüssigkeitsstrahl. Abbildung 1a–c illustrieren mit der Injektion eines Flüssigkeitsstrahls mit dem Durchmesser d_0 die wesentlichen Mechanismen des Primärzerfalls. Aufgrund von unterschiedlichen Geschwindigkeiten zwischen der Flüssigkeit und dem Gas werden durch Scherkräfte Störungen in der Flüssigkeit induziert. Abhängig von den Geschwindigkeitsunterschiede können diese Störungen durch unterschiedliche Mechanismen in die Flüssigkeit eingebracht werden. Erfolgt die Injektion mit sehr geringen Geschwindigkeiten (A) kommt es zu einem Primärzerfall durch Rayleigh-Instabilität. Diese Instabilität beschreibt eine achsensymmetrische Schwingung des Strahls und wird durch die Wechselwirkung zwischen der durch die Scherkräfte induzierten Störung und der Oberflächenspannung σ_F der Flüssigkeit verursacht. Zu Beginn ist die Störung gering und die Wellenlänge λ der Schwingung beeinträchtigt den Flüssigkeitsstrahl kaum. Sie wächst aber mit steigender Länge des Primärstrahles an und beginnt ab $\lambda_{\min} \geq \pi d_0$ den Strahl zu destabilisieren. Wird eine Resonanzfrequenz λ_R

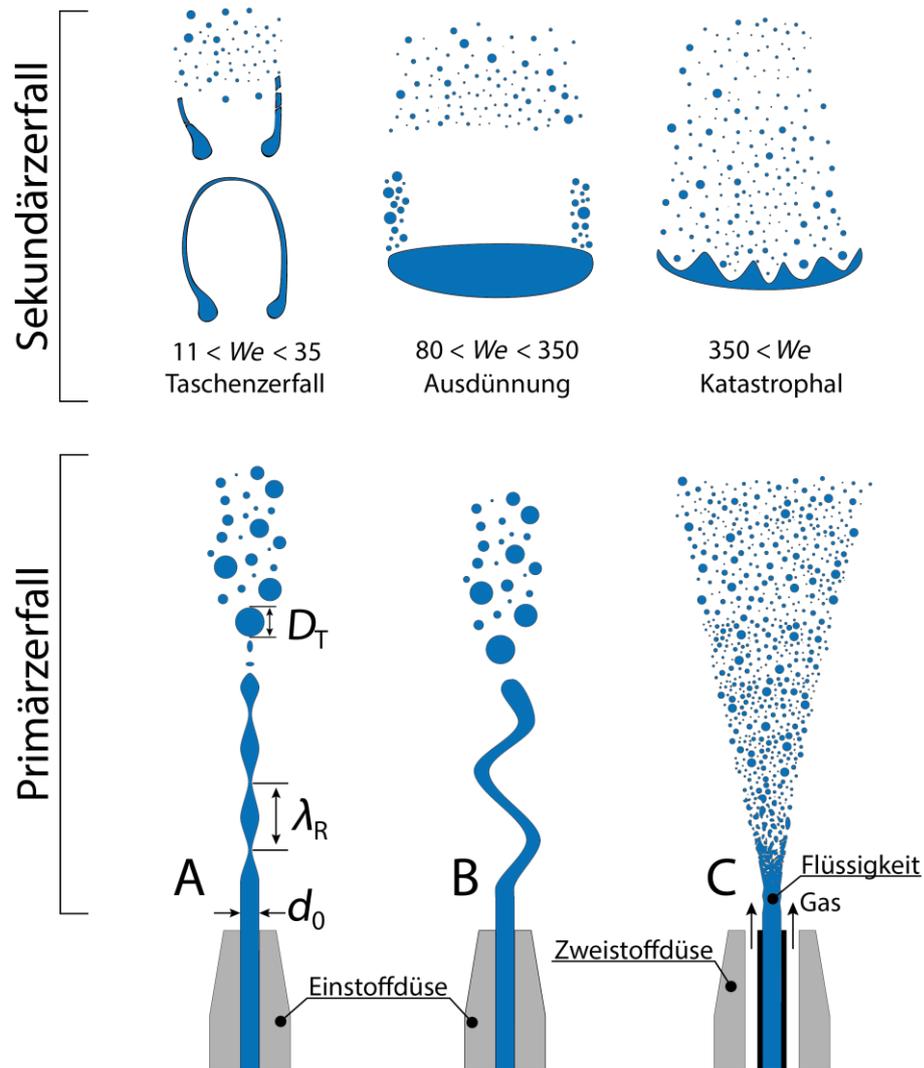


Abbildung 1: Illustration der Zerstäubung einer Flüssigkeit in kleinere Tropfen durch den Primär- und Sekundärzerfall nach Lefebvre [40] und Ashgriz [44]. Abhängig von der Geschwindigkeit erfolgt der Primärzerfall durch Rayleigh-Instabilität (A), einen wellenförmigen Zerfall (B) oder eine schlagartige Zerstäubung (C). Der Sekundärzerfall erfolgt in Abhängigkeit der Weber-Zahl We durch einen Taschenzerfall, eine Ausdünnung der Primärtropfen oder katastrophal. Die entstandenen Sekundärtropfen sind stabil und können nicht weiter zerteilt werden.

$$\lambda_R = \sqrt{2}\pi d_0 \left(1 + 3 \frac{3\mu_F}{\sqrt{\rho_F \sigma_F d_0}} \right)^{0.5} \quad (2)$$

für eine Flüssigkeit mit der Viskosität μ_F und Dichte ρ_F erreicht, zerfällt der Strahl in Primärtropfen mit einem Durchmesser D_T .

$$D_T = 1,92 d_0 \quad (3)$$

Erfolgt die Injektion hingegen bei nicht vernachlässigbaren Geschwindigkeitsunterschieden, werden die Scherkräfte zwischen Flüssigkeit und Gas immer wichtiger. Dabei ändert sich der

Primärzerfall von einem achsensymmetrischen in einen wellenförmigen Zerfall (B) oder zu einer schlagartigen Zerstäubung (C).

Nachdem der Strahl durch den Primärzerfall erfolgreich zerlegt worden ist, folgt eine weitere Zerteilung des Primärtropfens in kleinere stabile und nicht mehr teilbare Sekundärtropfen. Dieser Prozess wird als Sekundärzerfall bezeichnet und beschreibt entweder die Wechselwirkung mit der Strömungsumgebung (Aerodynamisches Zerteilung), zweier Tropfen (Tropfenkollision), oder mit einer Wand (Wandimpaktierung). Die letzten beiden genannten Wechselwirkungen werden in dieser Arbeit nicht genauer beschrieben und es wird auf die oben genannte Literatur verwiesen.

Abhängig von der Weber-Zahl We

$$We = \frac{\rho_G v_R^2 D_T}{\sigma_F} \quad (4)$$

kann mit der Gasdichte ρ_G , der Relativgeschwindigkeit v_R , dem Primärtropfendurchmesser D_T und der Oberflächenspannung σ_F der Flüssigkeit die aerodynamischen Zerteilung der Primärtropfen in kleinere Sekundärtropfen durch einen Taschenzerfall ($11 < We < 35$), durch Ausdünnung ($80 < We < 350$), aus einer Kombination der beiden Mechanismen ($35 < We < 80$) oder katastrophal ($We > 350$) erfolgen. Der maximale Durchmesser

$$d_{T,\max} = \frac{8\sigma_F}{C_D \rho_G v_R^2} \quad (5)$$

der Sekundärtropfen $d_{T,\max}$ ist neben den in Gleichung (4) aufgezeigten Variablen auch von dem Strömungswiderstandskoeffizienten C_D der Primärtropfen abhängig.

2.2 Sprayflammsynthese von Nanopartikeln

Die Sprayflammsynthese beschreibt die Synthese von Nanopartikeln mithilfe einer Sprayflamme. Ihr Ursprung liegt in der Gasflammsynthese, ein bewährtes und industriell genutztes Verfahren zur Herstellung von z.B. Industrieruß, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 und anderen oxidischen Nanopartikeln [14]. Die Limitierung der großindustriell angewendeten Gasflammsynthese liegt in der Wahl der verwendbaren Präkursoren. Als Präkursor wird ein Ausgangsstoff bezeichnet, welches für die Synthese das erforderliche Zielelement aufweist und in gasförmiger, flüssiger oder fester Form vorliegen kann. Für die Gasflammsynthese muss der Präkursor gasförmig vorliegen oder einen hohen Dampfdruck aufweisen. Dadurch wird die Auswahl der für eine Synthese zur Verfügung stehenden Elementen deutlich eingeschränkt. Darüber hinaus sind viele der verwendbaren Präkursoren teuer oder schwer handhabbar, da sie beispielsweise häufig nur in Form von Chlor- oder Fluorverbindungen (z.B. AlCl_3 oder WF_6) verfügbar sind [18].

Die Sprayflammsynthese greift die Limitierung der etablierten Gasflammsynthese auf und ermöglicht die Verarbeitung von annähernd allen Elementen durch die Auflösung von nicht flüchtigen Präkursoren. Dafür werden Metallsalze wie Nitrate, Carbonate oder Sulfate in organischen Lösungsmitteln gelöst und anschließend für die Synthese zerstäubt. Teoh et

al. haben eine detaillierte Auflistung von möglichen Präkursoren für die Sprayflammsynthese zusammengestellt [18].

In der Literatur wird bei der Sprayflammsynthese überwiegend zwischen der Verwendung von Präkursor-Lösungsmittelgemischen mit niedriger und mit hoher Enthalpie unterschieden. Für die Synthese bei Gemischen mit einer niedrigen Enthalpie ist die Bildung einer selbsterhaltenden Flamme während der Synthese kaum möglich. Dies macht eine externe Energiequelle, wie z.B. eine vorgemischte Flamme, ein Heißwand- oder ein Plasmareaktor für die Partikelbildung notwendig [45]. Der zwingende Einsatz einer externen Energiequelle erlaubt aber gleichzeitig die sauerstofffreie Synthese – die aber dann als Sprühpyrolyse bezeichnet wird – von hochkristallinen metallischen [46] oder legierten [47] Partikeln.

Kommt es in einer sauerstoffhaltigen Umgebung zu einer Zerstäubung eines Präkursor-Lösungsmittelgemisches mit hoher Verbrennungsenthalpie (z.B. Ethanol, o-Xylol als Lösungsmittel), so wird nur eine Zündquelle benötigt und die Synthese wird mit einer selbsterhaltenden Sprayflamme durchgeführt. Die Flammentemperaturen können abhängig vom verwendeten Lösungsmittel Temperaturen von bis zu 2800 K erreichen [18]. Umhüllt wird die Sprayflamme meist von einem Schleiergas aus Stickstoff oder Luft. Sie dient neben der Stabilisierung der Flammen auch dem schnellen Abtransport der Partikel und bildet gemeinsam mit der Sprayflamme einen hohen Temperaturgradienten [48]. Dabei erlaubt die Kombination aus hohen Flammentemperaturen und einem hohen Temperaturgradienten die Synthese von hochkristallinen Strukturen [49-51] oder metastabilen Materialsystemen [52] mit einer hohen spezifischen Oberfläche. Diese Art der Synthese wurde erstmals von Sokolowski et al. im Jahre 1977 vorgestellt und wird in Abbildung 2 rechts am Beispiel des SpraySyn-Brenners (Abschnitt 3.2.2) dargestellt [53].

Während der Sprayflammsynthese können Partikel sowohl durch einen Gas-zu-Partikel- als auch durch einen Tropfen-zu-Partikel-Mechanismus erzeugt werden. Wie Abbildung 2 links schematisch darstellt, geht beim Gas-zu-Partikel-Mechanismus ein Tropfen vollständig in die Gasphase über bevor sich Nanopartikel bilden. Die erforderliche schnelle Verdampfung kann durch weitere Zerteilungsprozesse (siehe Abschnitt 2.1) unterstützt werden. Dabei kommt es in der Gasphase zu einer starken Übersättigung der partikelbildenden Spezies und Nanopartikel können durch homogene Nukleation entstehen (siehe Abschnitt 2.3).

Im Fall des Tropfen-zu-Partikel-Mechanismus kommt es zu einer Nanopartikelbildung durch Fällungsprozesse aufgrund von Übersättigung und Reaktionen des Präkursors während des Verdampfens und Aufheizens im Tropfen. Dieser Vorgang führt in der Regel zur Bildung von mikroporösen Partikeln [28] oder Partikeln mit Durchmessern von mehreren hundert Nanometern [54]. Findet die Partikelbildung primär an der Tropfenoberfläche statt, erfolgt vorrangig die Synthese von Hohlkugeln [55]. Dieser Prozess kann beispielsweise durch die Zugabe eines Benetzungsmittels wie Polyethylenglycol (PEG) in die Präkursorlösung begünstigt werden. Mit dieser Zugabe kommt es zu einer Stabilisierung der Tropfen und die Synthese läuft überwiegend an der Tropfenoberfläche ab. Dabei werden sich Metallionen durch den Sauerstoff des PEGs komplexiert und bilden gemeinsam eine Schalenstruktur aus. So konnten Hohlkugeln aus Al_2O_3 [56] oder TiO_2 [57] in Sprayflammen erzeugt werden.

In der Gasphasensynthese können ebenfalls Nanopartikel mit Kern-Schale-Strukturen, dotierte Nanopartikel, janusartige Nanopartikel oder geschlossene Partikelschichten hergestellt werden. Als partikuläre Kern-Schale-Strukturen werden Systeme bezeichnet, die einen Kern und eine geschlossene Kernummantelung aus zwei verschiedenen Materialien besitzen. Solche Strukturen werden z.B. bei emittierenden oder photokatalytischen Materialien für die Passivierung [58], Biokompatibilität [59] oder für die Bildung einer partikulären

Raumladungszone bei Halbleitermaterialien verwendet [60]. Die Synthese von Kern-Schale-Strukturen erfolgt noch in der Gasphase und kann durch die Bildung eines Komposits (z.B. NiO-TiO₂) mit anschließender Phasenseparation innerhalb der Flamme [61] oder mit Hilfe einer Beschichtungsdüse (beispielsweise für eine Beschichtung mit SiO₂) oberhalb der Flamme erfolgen [62-64].

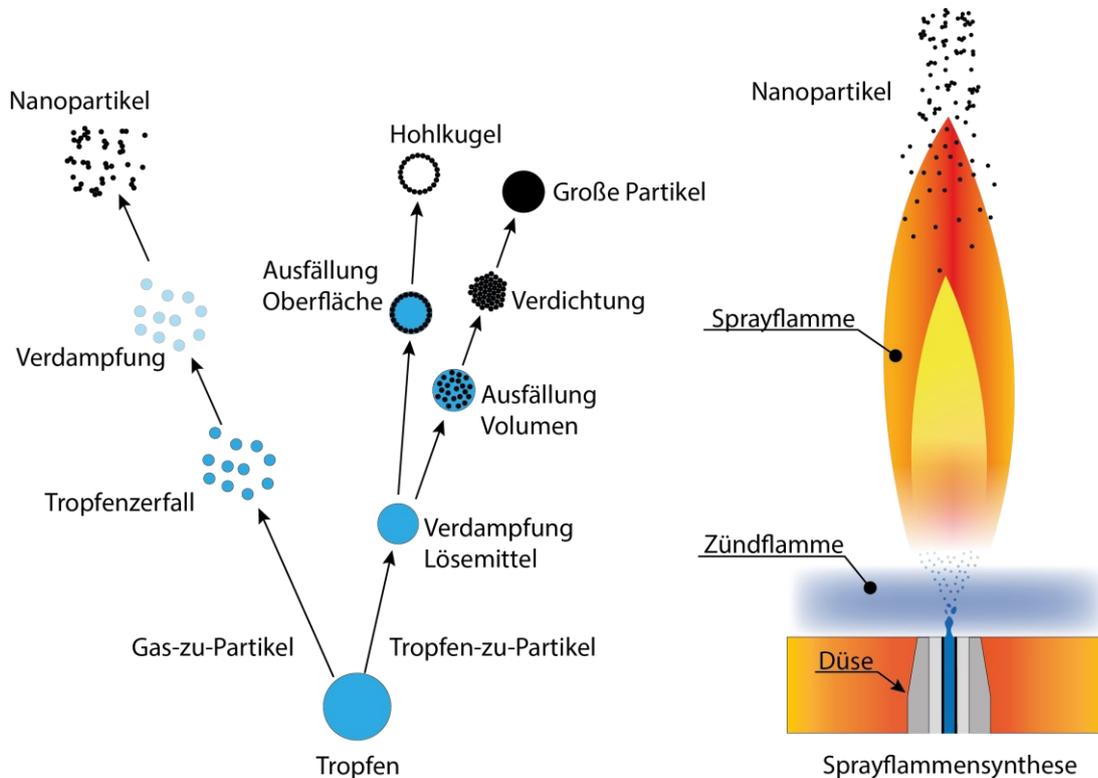


Abbildung 2: Rechts: Beispiel einer Nanopartikelsynthese durch eine Sprayflamme [65]. Das Präkursor-Lösungsmittelgemisch wird durch eine Düse zerstäubt und entzündet sich mit Hilfe einer Zündflamme unmittelbar zu einer Sprayflamme. Links: Schematische Darstellung einer Partikelbildung durch einen Gas-zu-Partikel- oder Tropfen-zu-Partikel-Mechanismus innerhalb der Sprayflamme nach Purwanto et al. [66].

Wie oben aufgelistet, können dotierte Nanopartikel direkt aus der Sprayflamme synthetisiert werden. Hierbei wird als Dotierung von Nanopartikeln die Zugabe eines zusätzlichen Elementes in einer geringen Stoffmengenkonzentration auf oder in den Partikel bezeichnet. Anwendung findet die Dotierung beispielsweise in der Beeinflussung von Spektren emittierender Materialien [67] oder in der Manipulation von elektrischen [68] oder katalytischen Eigenschaften von Perowskiten [69] oder Edelmetallen [70]. Dabei erfolgt die Dotierung in der Gasphase und kann durch die Anlagerung auf der Partikeloberfläche [71] oder durch Substitution [72] innerhalb der Sprayflamme durchgeführt werden. Des Weiteren ist eine Dotierung oberhalb der Sprayflamme durch die Zugabe des Dotierstoffes [73] oder durch die angewinkelte Anordnung von zwei zueinander gerichteten Sprayflammen möglich [74].

Als Janus-artige Nanopartikel werden partikuläre Komposite mit zwei oder mehr Oberflächeneigenschaften bezeichnet. Ihre Anwendung finden sie beispielsweise durch die Kombination von plasmonischen und magnetischen Nanopartikeleigenschaften für die Markierung und Manipulation von Zellen [75]. Auch in der Krebstherapie können sie eingesetzt werden. Hierbei werden Tumore durch die Kombination von photothermischen und magnetischen Nanopartikeleigenschaften zu Beginn visualisiert und anschließend durch absorbiertes Licht bis zur Zerstörung erhitzt [76].

Neben der generellen Möglichkeit, janusartige Nanopartikel zu synthetisieren, kann auch die Morphologie dieser Nanopartikel in der Sprayflamme kontrolliert werden. Zhao et al. konnte durch den Einsatz von Eisen(III)-acetylacetonat ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) und Tetraethoxysilan (TEOS) in Methanol unter der Verwendung einer Einstoffdüse die Synthese von sphärischen Fe_2O_3 - SiO_2 -Partikeln direkt in einer Sprayflamme zeigen [77]. Lovell et al. konnte die Synthese von sphärischen Si-CeZr-Partikel mit Hilfe einer Sprayflamme zeigen [78]. Neben der Synthese von sphärischen Partikeln sind auch nicht sphärische janusartige Strukturen möglich. Hier gelang es Choi et al. durch die Verwendung von SnSO_4 und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in destilliertem Wasser in einer sehr heißen Diffusionsflamme (über 2500 °C) die Synthese von Janus-artigen Strukturen aus sphärischem CuO und stäbchenförmigen SnO_2 [79].

Mithilfe der Sprayflammsynthese ist ebenfalls die Herstellung von geschlossenen Partikelschichten möglich. Dabei wird die Sprayflamme auf die zu beschichtende Fläche gerichtet und die synthetisierten Partikeln werden dann durch Thermophorese auf der Oberfläche abgeschieden. Die Schicht kann aufgrund von Partikelagglomerationen oder -aggregationen porös [27] oder durch die Anhebung des Dispersionsgases geschlossen sein. Hier konnten Karageorgakis et al. [80] neben der Wahl des Lösungsmittels auch durch die Variation des Dispersionsgases die Zerstäubung des Präkursor-Lösungsmittelgemisches gezielt beeinflussen und so homogene geschlossene Partikelschichten erzeugen.

Darüber hinaus können poröse Schichten auch durch eine thermische Nachbehandlung nach der Deposition [81] oder während der Synthese [82] in ihrer Porosität kontrolliert verändert werden. Anwendungen solcher geschlossener partikulärer Schichten können z.B. in der Gas-sensorik [83, 84], in der Katalyse [85], bei der Oberflächenfunktionalisierung in einem Rolle-zu-Rolle-Prozess [86] oder in der antibakteriellen Beschichtung von Textilien [87] gefunden werden. In der Regel erfolgt die Beschichtung flächendeckend, sie kann aber auch strukturiert erfolgen. So konnten Kühne et al. durch den Einsatz einer Schattenmaske die Partikeldeposition auf einem vorgefertigten Schaltkreis gezielt strukturieren und so gassensitive Schichten auf einem funktionsfähigen Mikrosensor erzeugen [88].

2.3 Grundlagen der Nanopartikelsynthese

Das Ziel der Nanopartikelsynthese ist die Herstellung von Partikeln im Nanometerbereich und kann im Top-down- oder im Bottom-up-Verfahren erfolgen. Als Top-down-Verfahren werden solche Verfahren bezeichnet, die durch eine Bearbeitung eines größeren Festkörpers Partikeln im Nanometermaßstab erzeugen können. Diese Verfahren können beispielsweise das Mahlen von Festkörpern [89, 90], die Verwendung von nanostrukturierten Stempeln [91, 92] oder mit Hilfe der klassischen Lithographie sein [93]. Bei den beiden letzten genannten Beispielen werden die Partikel zu Beginn durch einen Stempel oder der Lithographie strukturiert und anschließend mit Hilfe einer Opferschicht voneinander getrennt. Typische Partikelgrößen im Top-down-Verfahren liegen im Bereich von mehreren hundert Nanometern für den Mahlprozess [90] oder durch den Einsatz von seriellen Strukturierungs- und Ätzprozesse bei 50 nm und größer [92, 93].

Ein ideales Verfahren für die gezielte Synthese von Partikeldurchmessern im Bereich von ca. 1 bis 10 nm [94] ist das Bottom-up-Verfahren. Dieses Verfahren kann in der Flüssig- oder Gasphase erfolgen und beschreibt die Partikelbildung durch einen Wachstumsprozess. Im folgenden werden die hier gezeigten Bildungsprozesse für die Gasphase genauer beschrieben. An dieser Stelle wird für einen genaueren Einblick in die Flüssigphasensynthese auf die Quellen [95-97] verwiesen.

Einen Überblick zu den Bildungsprozessen im Bottom-up-Verfahren kann in Anlehnung an Gurav et al. [17] mit Abbildung 3 wiedergegeben werden. Zu Beginn jeder Synthese steht das herzustellende Materialsystem in Form eines Präkursors zur Verfügung und wird mit Hilfe von Energie in Monomere des herzustellenden Materials zerlegt. Bei ausreichender Übersättigung nukleieren die Monomere anfänglich zu Clustern und können durch Koagulation oder Oberflächenwachstum zu Partikeln heranwachsen. Abhängig vom Temperaturgradienten können die entstandenen Partikeln durch Koaleszenz Agglomerate oder Aggregate ausbilden oder ihre Einzelmorphologie beibehalten.

Im Folgenden werden die Merkmale der homogenen Nukleation, der Koagulation und der Koaleszenz überwiegend gemäß den Büchern „Smoke, Dust and Haze“ von Friedlander [98] und „Aerosol Technology“ von Hinds [94] im Detail beschrieben.

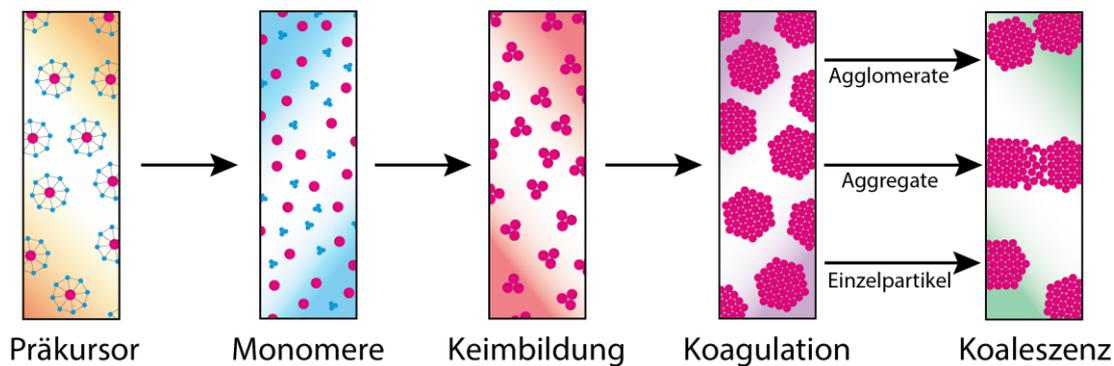


Abbildung 3: Partikelbildungsprozess im Bottom-up-Verfahren nach Gurav et al. [17].

2.3.1 Homogene Nukleation

Die homogene Nukleation oder Keimbildung beschreibt den Übergang der Monomere von der Gas- in die feste Phase durch Kondensation und ist der erste Prozess in der Partikelbildung. Damit eine Spezies aus der Gasphase kondensieren kann, muss die Spezies in einen übersättigten Zustand überführt werden. Dabei kann die Übersättigung S

$$S = \frac{p}{p_s(T)} \quad (6)$$

durch die Anhebung des Partialdruckes p der Spezies über den temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck p_s erreicht werden. In der Praxis wird diese Übersättigung durch die Bereitstellung einer ausreichend hohen Präkursorkonzentration und durch einen sinkenden Temperaturgradienten im zeitlichen Verlauf realisiert.

Durch die Übersättigung befindet sich das System im Ungleichgewicht und strebt durch die Ausbildung von Nuclei bzw. Keimen (homogene Nukleation) oder durch die Kondensation auf vorhandene Nuclei (heterogene Nukleation) ein Gleichgewicht an. Diese Bestrebung fördert das Wachstum von Clustern A_g , die im Sinne der Gasphasensynthese einen Zusammenschluss aus g Monomeren mit der Größe A_1 darstellen. Sie besitzen keine definierten Oberflächeneigenschaften, können diese aber mit steigender Clustergröße A_g partiell ausbilden. Die Cluster sind auch im untersättigten Fall ($S < 1$) existent und in ihrer Größe gleichverteilt, befinden sich aber in einem Gleichgewichtszustand

$$A_g \rightleftharpoons A_{g-1} + A_1 \quad (7)$$

Von Größenzunahme und -abnahme und können daher nicht zu Partikeln heranwachsen. Das Gleichgewicht bedeutet im Detail, dass ein Cluster eine gleichzeitige Kondensation und eine Verdampfung von Monomeren erfährt. Dieser Zusammenhang kann unter der Annahme von sphärischen Clustern mit β_K für den Kondensationsfluss, α_V für die Verdampfungsgeschwindigkeit, a als Kollisionsfläche und der Teilchenzahl N wie folgt definiert werden:

$$\beta_K a_{g-1} N_{g-1} = \alpha_V a_g N_g \quad (8)$$

Der Kondensationsfluss von Monomeren auf ein Cluster

$$\beta_K = \frac{p}{\sqrt{2\pi m_M k_B T}} \quad (9)$$

ist von der molekularen Masse m_M , der Temperatur T und im Wesentlichen vom Partialdruck p der Monomere in der Gasphase abhängig. Für die Verdampfung der Monomere aus einem Cluster heraus

$$\alpha_V = \frac{p_S}{\sqrt{2\pi m_M k_B T}} \exp\left(\frac{4 \gamma_{OB} v_M}{d_P k_B T}\right) \quad (10)$$

spielt neben der Masse und der Temperatur der Durchmesser d_P des Clusters bzw. angehenden Partikels eine wichtige Rolle. Dabei bestimmt der Durchmesser die Oberflächenkrümmung, welche den Dampfdruck um das Cluster herum beeinflusst und kann mit Hilfe der Kelvingleichung

$$\ln \frac{p}{p_S} = \ln S = \frac{4 \gamma_{OB} v_M}{RT d_P} \quad (11)$$

mit γ_{OB} als Oberflächenspannung und v_M als molekulares Volumen genauer formuliert werden. Die Kelvingleichung zeigt, dass kleinere Partikeln eher zur Verdampfung neigen und für den Erhalt bzw. Wachstum eine höhere Übersättigung erforderlich ist [99].

Als qualitatives Beispiel zeigt Abbildung 4 die Clusteranzahl von Wasser in Abhängigkeit der Monomeranzahl für unterschiedliche Werte von S . Befindet sich das System im untersättigten Zustand ($S \leq 1$) ist das System im Gleichgewicht und die Anzahl der Cluster, die auch im untersättigten Zustand vorhanden sind, sinkt monoton mit ihrer Größe. Wird das System

übersättigt ($S > 1$), so sinkt die Clusteranzahl bis zu einer kritischen Größe ab und beginnt erneut mit der Größe zu steigen. Dieser Punkt wird als kritischer Keimdurchmesser d_p^*

$$d_p^* = \frac{4 \gamma_{OB} v_M}{k_B T \ln S} \quad (12)$$

bezeichnet und beschreibt den Zeitpunkt einer überwiegenden Kondensationsflussgeschwindigkeit durch eine ausreichende Übersättigung von Monomeren im System. Im Umkehrschluss bedeutet dies auch, dass alle Clustergrößen unterhalb der kritischen Größe eher zu einer Verdampfung tendieren und am Wachstum von Clustern oberhalb von d_p^* beteiligt sind.

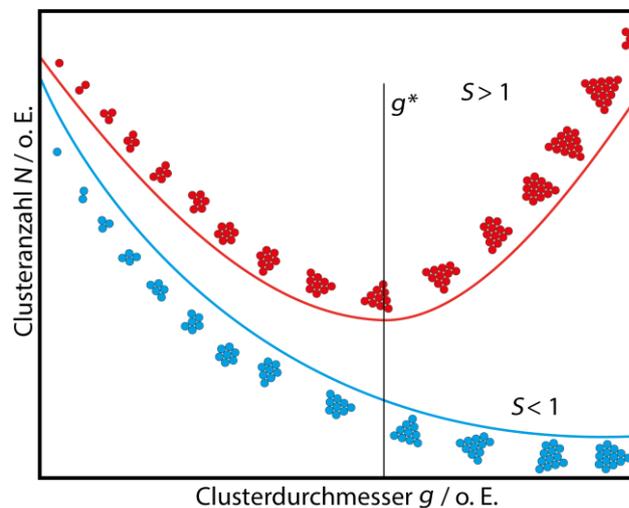


Abbildung 4: Größenverteilung von homogen nukleierten Wasserclustern in Abhängigkeit der Sättigung S gemäß Friedlander et al. [98].

Die Bildung eines kritischen Keimradius r^* kann auch mit Hilfe der freien Enthalpie G bzw. mit der Änderung der freien Enthalpie

$$\Delta G = 4\pi \gamma_{OB} r^2 - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho k_B T \ln S \quad (13)$$

im Prozess der homogenen Nukleation veranschaulicht werden [100]. Abbildung 5 zeigt beispielhaft die Änderung der freien Enthalpie ΔG in Abhängigkeit vom Partikelradius r für eine homogene Nukleation von Wasser. Durch die Übersättigung beginnt ein Cluster durch die Anlagerung von Monomeren sein Volumen zu vergrößern, da das System mit r^3 einen energetisch günstigeren Zustand einnehmen kann. Dies kann aber nur erfolgen, wenn eine neue Oberfläche durch einen Energieeinsatz in Abhängigkeit von r^2 gebildet wird. Daraus folgt, dass das System bis zum kritischen Radius r^* einen endergonen Prozess durchlaufen muss, aber dann der exergonische Anteil überwiegt und das System in ein stabiles Partikelwachstum übergeht.

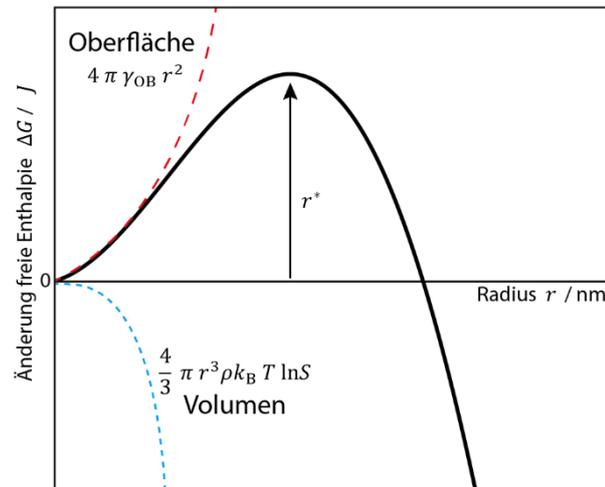


Abbildung 5: Partikelbildung in Abhängigkeit der freien Enthalpie G gemäß Bakhtar et al. [100].

2.3.2 Koagulation

Die Koagulation ist neben der Kondensation ein weiterer Prozess im Partikelwachstum und wird im Wesentlichen durch die Kollision von zwei oder mehr Partikeln beschrieben [98]. Die Triebkraft der Koagulation ist die Minimierung der Oberfläche und die Bildung neuer Bindungen. Dies kann erfolgen indem die Partikel durch Diffusion zueinander geführt werden und wird durch die Stokes–Einstein-Beziehung mit dem Diffusionskoeffizienten D

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2t} = \frac{k_B T}{f} \quad (14)$$

genauer definiert. Dabei beschreibt in Gleichung (14) f den Reibungskoeffizienten und $\langle x^2 \rangle$ das mittlere Verschiebungsquadrat über die Zeit t . Der Reibungskoeffizient f ist maßgeblich von der mittleren freien Weglänge

$$\lambda_p = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p} \quad (15)$$

abhängig. In Gleichung (15) beschreibt σ den Wirkungsquerschnitt der beteiligten Moleküle und p den Druck. Besitzen die Partikeln im Vergleich zu ihrem Partikeldurchmesser d_p eine geringe mittlere freie Weglänge ($d_p \gg \lambda_p$), so befindet sich das System im Kontinuumsbereich und der Reibungskoeffizient

$$f_K = 3\pi\mu d_p \quad (16)$$

hängt mit μ als dynamische Viskosität linear von d_p ab.

Wird die mittlere freie Weglänge durch eine Druckreduzierung erhöht, verliert das System immer stärker seine viskosen Eigenschaften und geht kontinuierlich in den freimolekularen

Strömungsbereich über. Da dieser Übergang nicht abrupt stattfindet, muss der Reibungskoeffizient f_C

$$f_C = \frac{3\pi\mu d_P}{C}, \quad C = 1 + Kn \left(A_1 + A_2 \exp\left(\frac{-A_3 d_P}{\lambda_P}\right) \right) \quad (17)$$

im Übergangsbereich durch den Cunningham-Faktor C korrigiert werden. Dies erfolgt durch eine Interpolation von f_K mithilfe der Knudsen-Zahl Kn

$$Kn = \frac{2 \lambda_P}{d_P} \quad (18)$$

und den experimentell bestimmten Konstanten A_1 bis A_3 (für Details siehe Quelle [101]). Wird die mittlere freie Weglänge weiter vergrößert ($d_P \ll \lambda_P$), so befindet sich das System im Bereich der freimolekularen Strömung und der Reibungskoeffizient f_M folgt der kinetischen Theorie von Epstein[98, 102]:

$$f_M = \frac{2}{3} d_P^2 \rho_G \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m_G}} \left[1 + \frac{\pi\alpha}{8} \right] \quad (19)$$

Der direkte Vergleich mit Gleichung (16) zeigt, dass im freimolekularen Bereich der Reibungskoeffizient sich mit d_P^2 ändert und damit vom Partikeldurchmesser stärker beeinflusst wird als im Kontinuumsbereich. In Gleichung (19) beschreibt ρ_G und m_G die Dichte und die Masse des umgebenen Gases und α den Haftungskoeffizienten, der die Haftungswahrscheinlichkeit des Gases auf der Partikeloberfläche beschreibt.

Da die Koagulation eine Kollision von zwei oder mehr Teilchen darstellt, kann diese anhand der Kollisionsrate N_{ij}

$$N_{ij} = \beta(v_i, v_j) n_i n_j \quad (20)$$

der Spezies i und j genauer beschrieben werden. In Gleichung (20) beschreiben n_i und n_j die Anzahlkonzentration von Partikeln mit einem Volumen v der entsprechenden Spezies. Der Term $\beta(v_i, v_j)$

$$\beta(v_i, v_j) = 2\pi(D_i d_{Pi} + D_i d_{Pj} + D_j d_{Pi} + D_j d_{Pj}) \quad (21)$$

beschreibt die Kollisionsratenfunktion mit D als Diffusionskoeffizient der jeweiligen Spezies.

Ein genauer Blick auf Gleichung (21) zeigt, dass mögliche Größenunterschiede zwischen den Spezies einen Einfluss auf die Kollisionsrate haben. Unter der Annahme von $d_{Pj} > d_{Pi}$ gilt gemäß Gleichung (14) für kleinere Spezies eine höhere Beweglichkeit als für größere Spezies

($D_i < D_j$). Der genaue Vergleich zeigt, dass die Kombination $D_i d_{p_j}$ einen größeren Einfluss auf die Kollisionsrate ausübt als die Kombination $D_j d_{p_i}$ oder die größenzugehörigen Elemente ($D_i d_{p_i}$, $D_j d_{p_j}$) der Gleichung (21). Im Detail bedeutet dies, dass die Kombination aus einem großen Partikeldurchmesser bzw. einer großen Kollisionsfläche und einer hohen Beweglichkeit der kleinen Partikeln im Wesentlichen die Kollisionsrate bestimmen und das Wachstum von größeren Partikeln auf Kosten der kleineren gefördert wird.

2.3.3 Koaleszenz

Die Koaleszenz beschreibt die Verschmelzung von zwei oder mehreren Partikeln oder Tropfen nach einer Kollision. Die Triebfeder in der Koaleszenz ist die Reduzierung der Oberfläche und wird für Partikel durch Sinterung erreicht. Abhängig von ihrer Fernordnung kann der Sinterprozess durch viskoses Fließen für amorphe Systeme und für kristalline Systeme durch Volumen-, Oberflächen- und Grenzdifusion und Verdampfung und Kondensation beschrieben werden [103].

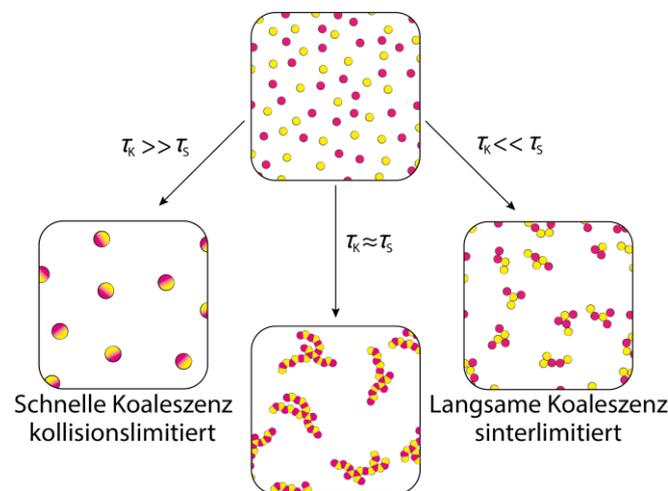


Abbildung 6: Partikelwachstum einer bestehenden Partikelgrößenverteilung durch Koaleszenz. Abhängig von der Kollisionszeit τ_K und Sinterzeit τ_S erfolgt das Wachstums kollisions- oder sinterlimitiert. Abbildung gemäß Friedlander et al. [98].

Je nach Temperatur, Druck und Anzahlkonzentration in der Synthese kann die Koaleszenz unterschiedlich ablaufen und wird in Abbildung 6 schematisch dargestellt. Ausgehend von einer undefinierten Partikelanzahlkonzentration kann in Abhängigkeit der Kollisionszeit τ_K und der Sinterzeit τ_S die Koaleszenz schnell oder langsam ablaufen. Ist τ_K sehr viel höher als τ_S ($\tau_K \gg \tau_S$), so können die Partikel bei Kontakt instantan vollständig versintern und bilden schon vor der nächsten Kollision sphärische Partikel mit größerem Durchmesser aus. Dieser Zustand wird als schnelle Koaleszenz beschrieben und ist ein kollisionslimitierter Prozess. Verlängert sich hingegen die Sinterzeit gegenüber der Kollisionszeit sehr stark ($\tau_K \ll \tau_S$), wird von einer langsamen Koaleszenz gesprochen. In diesem sinterlimitierten Prozess läuft die Sinterung zweier Partikeln sehr langsam oder gar nicht ab und es bilden sich weiche Agglomerate aus. Die Partikel innerhalb eines weichen Agglomerats sind aufgrund von van der Waals-Kräften recht lose miteinander verbunden und können leicht voneinander getrennt werden. Liegen τ_K und τ_S in der gleichen Größenordnung ($\tau_K \approx \tau_S$) kommt es zu einer Bildung von Aggregaten bzw. harten Agglomeraten. Dabei setzt der Sinterprozess nach der Kollision zügig ein, kann aber nicht vollständig abgeschlossen werden und es bilden sich Aggregate mit einer fraktalen Dimension aus.

2.4 Partikelmassenspektrometrie

Die Partikelmassenspektrometrie (PMS) wurde in der gezeigten Bauweise erstmals von Roth und Hospital vorgestellt und basiert im Wesentlichen auf den Arbeiten von Homann und Wolf [104-106]. Als maßgebliche Quellen für dieses Kapitel sind die Dissertationen von Hospital und Lee zu nennen [107, 108].

Das Grundprinzip des PMS hat einerseits Analogien zur Massenspektrometrie zur Auftrennung von molekularen Spezies, andererseits aber auch zu einem sehr etablierten System der Partikelmesstechnik, dem SMPS (engl. scanning mobility particle sizer). In beiden Verfahren werden geladene Teilchen abhängig von ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis in einem elektrischen Feld abgelenkt und anschließend in ihrer Anzahl bzw. Ladung erfasst. Dennoch unterscheiden sie sich deutlich voneinander: Im SPMS erfolgt die Partikelklassierung im Kontinuumsbereich und damit wird die Ablenkung der Partikel im elektrischen Feld durch die Konkurrenz mit Stößen mit umgebenden Gasteilchen beeinflusst. Die Separation erfolgt demnach gemäß eines „Mobilitätsdurchmessers“ der vom Wirkungsquerschnitt der Teilchen im Gasmedium abhängt. Im PMS werden dagegen Partikel in den freimolekularen Bereich beschleunigt (Abschnitt 2.5) und dann aus einem Partikelfreistrahl im Hochvakuum nach ihrer kinetischen Energie klassiert [109].

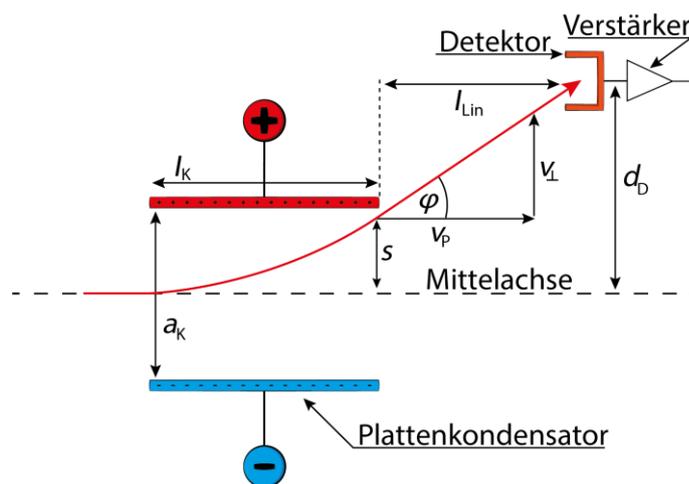


Abbildung 7: Wirkprinzip der Ablenkung von geladenen Partikeln in einem Plattenkondensator mit der Länge l_K und dem Plattenabstand a_K auf einen Detektor. Der Detektor wird mit einem Abstand d_D zur Mittelachse und mit einem Abstand l_{Lin} zum Plattenkondensator positioniert.

Grundvoraussetzung einer erfolgreichen Messung ist die Existenz von geladenen Partikeln. Für die PMS an Flammen wird die Tatsache genutzt, dass die Partikel schon in der Flamme mit hoher Wahrscheinlichkeit geladen werden. Dies kann in der Flamme durch die Wechselwirkungen mit Ionen und Elektronen, durch Thermo- oder Chemiionisation erfolgen [110-112]. Erfolgt eine Messung von nicht flammensynthetisierten bzw. nicht geladenen Partikeln, so müssen diese gezielt aufgeladen werden. Dies erfolgt durch eine direkte Ionisierung der Partikel oder durch Anhaftung von ionisierten Gasmolekülen an der Partikeloberfläche und kann beispielsweise durch radioaktive Strahlung, Koronaentladung oder durch Photoelektronen realisiert werden [113-115].

Bei der Partikelmassenspektrometrie werden die geladenen Partikel nach der Probenahme auf die Geschwindigkeit v_p in den freimolekularen Bereich beschleunigt und mittig durch

einen Plattenkondensator geleitet. An diesem zentralen Element der Messtechnik wird ein homogenes elektrisches Feld E angelegt und die geladenen Partikeln mit der Ladungszahl n an Elementarladungen e erfahren entsprechend ihrer Polarität eine elektrische Kraft F_{el}

$$F_{\text{el}} = n e E \quad (22)$$

in Richtung der Kondensatorplatte entgegengesetzter Polarität. Dabei erfahren die Partikeln mit der Masse m_{p} entlang des elektrischen Feldes eine Beschleunigung a

$$a = \frac{n e E}{m_{\text{p}}} \quad (23)$$

und werden im Kondensator innerhalb der Zeit τ mit der orthogonalen Geschwindigkeitskomponente v_{\perp}

$$v_{\perp} = a \tau = \frac{n e E}{m_{\text{p}}} \tau \quad (24)$$

von der Mittelachse um die Strecke s_{\perp}

$$s_{\perp} = \frac{1}{2} a \tau^2 = \frac{1}{2} \frac{n e E}{m_{\text{p}}} \tau^2 \quad (25)$$

abgelenkt. Da im freimolekularen Bereich die Partikeln nur vom Kondensator abgelenkt werden, verlassen diese den Kondensator mit einem Ablenkwinkel φ

$$\tan \varphi = \frac{v_{\perp}}{v_{\text{p}}} = \frac{n e E}{m_{\text{p}} v_{\text{p}}} \tau \quad (26)$$

und setzen ihre Bewegung gradlinig fort. Da die Partikeltrajektorien nicht mehr parallel zur Mittelachse sind, entfernen sich die Partikeln in Abhängigkeit der zurückgelegten Strecke s_{\perp} , dem Ablenkwinkel φ und der Strecke l_{Lin} mit einem Abstand d

$$d = s_{\perp} + l_{\text{Lin}} \tan \varphi \quad (27)$$

immer weiter von der Mittelachse des Kondensators. Dieser Abstand kann genutzt werden, um die abgelenkten Partikel mit Hilfe eines Detektors zu erfassen und kann als Abstand d_{D} durch das Einsetzen von Gleichung (25) und (26) in Gleichung (27)

$$d_D = \frac{1}{2} \frac{n e E}{m_P} \tau^2 + l_{\text{Lin}} \frac{n e E}{m_P v_P} \tau \quad (28)$$

bestimmt werden.

Um den Einfluss der Zeit τ und des elektrischen Feldes E genauer zu definieren, können diese in Abhängigkeit der Geometrie beschrieben werden. So beschreibt τ die Verweilzeit

$$\tau = \frac{l_K}{v_P} \quad (29)$$

der Partikeln innerhalb des Kondensators und kann in Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeit v_P und der Länge der Kondensatorplatte l_K beschrieben werden. Da die Partikel durch einen Plattenkondensator abgelenkt werden, ist das homogene elektrische Feld E in einem Plattenkondensator

$$E = \frac{U_A}{a_K} \quad (30)$$

abhängig von der angelegten Ablenkspannung U_A und dem Abstand a_K zwischen den Kondensatorplatten. Werden Gleichung (29) und (30) in Gleichung (28) eingesetzt, so kann der Abstand d_D

$$d_D = \frac{1}{2} \frac{n e U_A}{m_P a_K} \frac{l_K^2}{v_P^2} + l_{\text{Lin}} l_K \frac{n e U_A}{m_P a_K v_P^2} \quad (31)$$

bzw. die abgelenkte Partikelmasse m_P

$$m_P = \frac{1}{2} \frac{n e U_A}{a_K d_D} \frac{l_K^2}{v_P^2} + l_{\text{Lin}} l_K \frac{n e U_A}{a_K d_D v_P^2} \quad (32)$$

in Abhängigkeit von Ablenkspannung U_A , der Partikelgeschwindigkeit v_P und der Geometrie des Partikelmassenspektrometers ausgedrückt werden. Da die Geometrie im Betrieb nicht verändert wird, können alle Geometriewerte in eine Konstante K_{PMS}

$$K_{\text{PMS}} = \frac{1}{a_K d_D} \left(\frac{1}{2} l_K^2 + l_K l_{\text{Lin}} \right) \quad (33)$$

zusammengefasst werden. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete PMS besitzt eine Konstante $K_{\text{PMS}} = 210,6$ und wird in Abbildung 8 mit ihren Maßen genauer aufgezeigt.

Die Partikelgeschwindigkeit wird im PMS mithilfe eines elektrischen Choppers bestimmt. Da in dieser Arbeit dieses Systems nicht eingesetzt und die Geschwindigkeit auf eine andere Weise bestimmt wurde (Abschnitt 4.4), wird im Sinne der Vollständigkeit die reguläre Geschwindigkeitsbestimmung in einer verkürzten Form beschrieben. Für eine detaillierte Beschreibung wird auf die Dissertationen von Hospital und Lee verwiesen [107, 108].

Das Choppersystem besteht aus zwei elektrischen Feldern orthogonal zum Molekularstrahl mit einem zu einander fest definiertem Abstand l_{RP} . Das Potential der Felder liegt oberhalb der Partikelenergie Z_P

$$Z_P = \frac{m_P v_P^2}{n e} \quad (34)$$

der Partikel im Freistrah und ist dadurch in der Lage, die geladenen Partikel im Molekularstrahl in ihrer Trajektorie so zu beeinflussen, dass sie den Detektor nicht erreichen. Um die Geschwindigkeit bestimmen zu können, werden bei einer konstanter Ablenkspannung U_A , bei der Partikel mit dem PMS detektiert werden, beide elektrischen Felder mit einer variablen Rechteckfrequenz gleichzeitig ein- und ausgeschaltet und das PMS-Signal in Abhängigkeit der angelegten Frequenz detektiert. Durch das frequenzabhängige Blocken und Freigeben des Partikelstrahls entsteht eine periodische Änderung des Detektorstromes. Mit der bekannten Strecke l_{RP} und der Frequenz f_I des Messsignals kann die mittlere Geschwindigkeit

$$v_p = 2 l_{RP} f_I \quad (35)$$

der Partikel im Freistrah bestimmt werden.

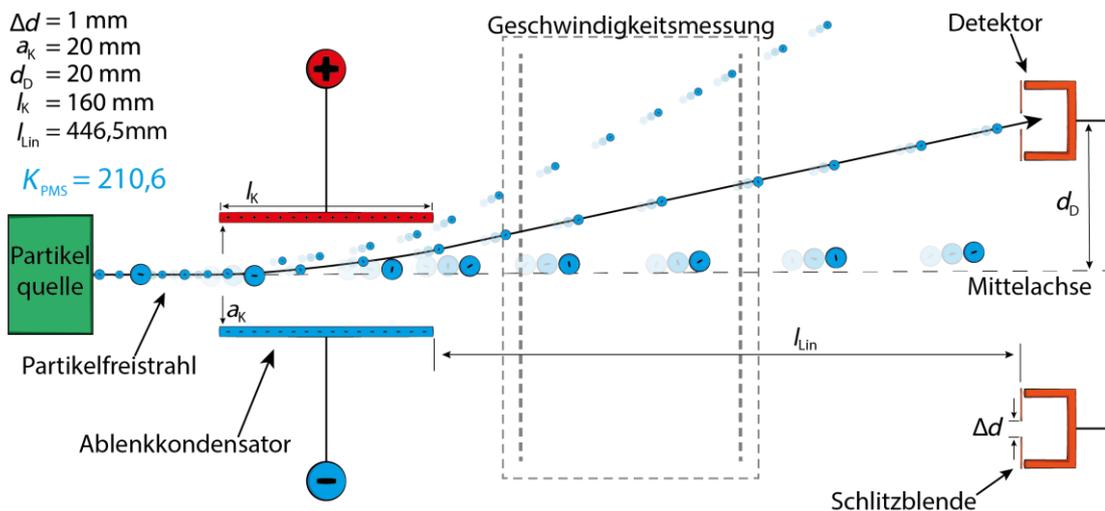


Abbildung 8: Geometrischer Aufbau des Partikelmassenspektrometers. Geladene Partikel werden zentral in einen Ablenkcondensator geleitet und entsprechend ihrer Polarität auf einen Detektor abgelenkt. Abhängig von der angelegten Ablenkspannung gelangen Partikel mit einem definierten Masse-zu-Ladungsverhältnis auf den Detektor, leichtere oder schwerere Partikel verfehlen diesen. Durch die Variation der Ablenkspannung kann eine Partikelmassenverteilung bzw. bei bekannter Partikeldichte und -Geschwindigkeit eine Partikelgrößenverteilung bestimmt werden.

2.5 Freistrahlexpansion

Als Freistrah wird eine gerichtete Strömung in eine komplett freie Umgebung bezeichnet. Seine Anwendung findet der Freistrah nicht nur in einem Knatterboot [116], sondern auch in der technisch anspruchsvollen Auslegung von Strahl- und Raketentriebwerken für die Luft- und Raumfahrt [117] oder bei der Dimensionierung von Treibmittelpumpen für die Vakuumerzeugung [118]. Darüber hinaus kann ein Freistrah auch im Rahmen eines Schadensfalles unkontrolliert durch das Platzen einer Hochdruckleitung [119] oder kontrolliert durch die gezielte Betätigung eines Sicherheitsventiles entstehen [120]. In diesem Kapitel wird die Bildung eines Freistrahles basierend auf der Literatur von Shapiro [121] und Zucker [122] beschrieben.

Neben der Aufgabe, physikalische Arbeit zu verrichten oder Massenströme möglichst schnell abzuführen, kann ein Freistrah auch in der Massenspektrometrie verwendet werden. Erstmals wurde die Methode zur Erzeugung von hochintensiven Molekularstrahlen mit Hilfe einer Freistrahlexpansion von Kantowitz et al. im Jahre 1951 vorgestellt [123, 124]. Dabei wird die zu untersuchende Spezies durch eine Düse oder Kapillare in ein Vakuum expandiert und die mittlere freie Weglänge der Spezies nimmt sehr stark zu. Dadurch verschiebt sich der Strömungsbereich der zu untersuchenden Spezies von einer Kontinuumsströmung in den Bereich der freimolekularen Strömung. Dieser Bereich ermöglicht im Gegensatz zu den viskosen Eigenschaften der Kontinuumsströmung eine Separation der zu untersuchenden Spezies, da die Spezies durch die Verlängerung der mittleren freien Weglänge voneinander isoliert werden und nur noch mit der Wand wechselwirken können.

Damit der freimolekulare Strömungsbereich überhaupt erreicht werden kann, muss im Fall einer isentropen Strömung eines perfekten Gases ein kritisches Druckverhältnis

$$\frac{p_1}{p_0} = \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}} \quad (36)$$

zwischen dem Druck im Reservoir p_0 und dem Umgebungsdruck p_1 erreicht oder unterschritten werden. Dabei kann das kritische Druckverhältnis nur durch den Isentropenkoeffizienten κ

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v}, \quad (37)$$

beeinflusst werden. In Gleichung (37) beschreibt c_p die isobare und c_v die isochore Wärmekapazität. Der kritische Zustand einer Strömung ist erreicht, wenn die Strömungsgeschwindigkeit v gleich der Schallgeschwindigkeit a

$$a = \sqrt{\kappa \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\kappa \frac{R T}{M_{\text{mol}}}} \quad (38)$$

ist bzw. die Strömung eine Machzahl

$$Ma = \frac{v}{a} \quad (39)$$

$Ma = 1$ erreicht. In Gleichung (38) beschreibt ρ die Dichte, M_{mol} die Molmasse und T die Temperatur des perfekten Gases und R die allgemeine Gaskonstante. Erst wenn die Strömung kritisch wird bzw. den sonischen Strömungsbereich ($Ma = 1$) erreicht, kann das Gas durch eine Erweiterung der Querschnittsfläche A in den Überschall- bzw. supersonischen Bereich überführt werden.

Dieser Zusammenhang liegt in der Thermodynamik begründet und kann wie folgt erklärt werden: Ausgehend von einem abgeschlossenen System und einer eindimensionalen Strömung unter adiabaten, verlust- und arbeitsfreien Bedingungen, reduziert sich der erste Hauptsatz mit h_0 als Ausgangsenthalpie auf

$$h_0 = h + \frac{v^2}{2} \quad (40)$$

bzw. in ihrer differentiellen Form auf

$$0 = dh + v dv \leftrightarrow dh = -v dv \quad (41)$$

Da die Strömung adiabatisch und somit auch isentrop ($ds = 0$) ist, kann der Zusammenhang

$$T ds = dh - \frac{dp}{\rho} \leftrightarrow dh = \frac{dp}{\rho} \quad (42)$$

verwendet werden. Wird Gleichung (42) in Gleichung (41) eingesetzt

$$dp = -\rho v dv \quad (43)$$

so wird klar, dass der Druck und die Geschwindigkeit miteinander direkt gekoppelt sind. Diese Relation bedeutet, dass die Reduzierung des Druckes p , einen direkten Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit v zur Folge hat.

Wird Gleichung (43) in die differentielle Form der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{dA}{A} + \frac{dv}{v} = 0 \quad (44)$$

eingesetzt und dabei berücksichtigt, dass für eine isentrope Strömung der Zusammenhang

$$a^2 = \frac{dp}{d\rho} \quad (45)$$

für die Schallgeschwindigkeit a gilt, so können mit Gleichung (39), (43) und (44) folgende Ausdrücke gefunden werden:

$$dp = \rho v^2 \left(\frac{1}{1 - Ma^2} \right) \frac{dA}{A} \quad (46)$$

$$\frac{dv}{v} = - \left(\frac{1}{1 - Ma^2} \right) \frac{dA}{A} \quad (47)$$

Gleichung (46) und (47) zeigen, dass die Zu- bzw. Abnahme der Querschnittsfläche A in Abhängigkeit von Ma unterschiedliche Auswirkungen auf den Druck bzw. auf die Strömungsgeschwindigkeiten hat. So bewirkt beispielsweise eine Zunahme von A im subsonischen Bereich ($Ma < 1$) einen Anstieg von p und eine gleichzeitige Reduzierung von v , aber oberhalb der Schallgeschwindigkeit ($Ma > 1$) führt zu einer direkten Umkehr von Druck und Geschwindigkeit.

Genau dieser Zusammenhang wird für die Erzeugung der freimolekularen Strömungsbedingungen genutzt. Durch den ausreichend hohen Druckunterschied zwischen den Bereichen vor und hinter der Düse bzw. der Kapillare wird das kritische Druckverhältnis erreicht und die Strömung in der Düse bzw. in der Kapillare nimmt einen kritischen Zustand an. Wird die kritische Strömung unmittelbar in eine Vakuumkammer expandiert, erfährt die Strömung im Vergleich zum Durchmesser der Düsen bzw. Kapillare eine schlagartige Erweiterung der Querschnittsfläche A . Dadurch wird das Gas in den supersonischen Bereich beschleunigt und die mittlere freie Weglänge wird deutlich angehoben.

Obwohl der gezeigte Zusammenhang eine Überschallströmung ermöglicht, kann v nicht beliebig gesteigert werden. Gleichung (40) zeigt, dass die eigentliche Triebkraft der Strömungsgeschwindigkeit von der Änderung der spezifischen Enthalpie

$$h_0 - h = c_p(T_0 - T) = \frac{R}{M_{\text{mol}}} \frac{\kappa}{\kappa - 1} (T_0 - T) \quad (48)$$

und damit von der Temperatur T abhängt. Durch die Expansion kühlt das Gas ausgehend von einer Anfangstemperatur T_0 herunter und reduziert damit die thermische Enthalpie des Systems. Nach dem ersten Hauptsatz ist diese Reduzierung nur durch eine Anhebung der Strömungsgeschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{2 R}{M_{\text{mol}}} \left(\frac{\kappa}{\kappa - 1} \right) (T_0 - T)} \quad (49)$$

realisierbar und die maximal mögliche Gasgeschwindigkeit ist damit durch die größtmögliche Abkühlung des Gases limitiert.

2.6 Verdichtungsstöße in einem Freistrah

Verdichtungsstöße sind sprunghafte Änderungen der Strömungsbedingungen innerhalb eines kleinen Volumens. Sie entstehen, wenn ein kompressibles Fluid im Überschall eine Änderung der Strömungsbedingungen erfährt und anschließend bestrebt ist, ein Gleichgewicht zu erreichen. Die Änderungen können sehr vielfältig und komplex sein, so kann beispielsweise ein Strömungshindernis, eine Umlenkung, ein Druckanstieg oder das Kondensieren von Feuchtigkeit im Fluid zu einem Verdichtungsstoß führen [121].

Je nach Anwendung kann ein Stoß hinderlich oder elementar für die Anwendung sein. In der Luft- und Raumfahrt kann die Position eines Verdichtungsstoßes den Schub eines Triebwerkes mindern [125], bei fest verbauten Triebwerken den Schub sogar lenken [126] oder Treibstoff gezielt entzünden [127, 128]. Die definierte Erzeugung von Verdichtungsstößen wird auch in der Untersuchung von Reaktionskinetiken verwendet. In einem Stoßwellenrohr wird durch eine definierte Gasexpansion eine Stoßwelle gebildet und Gasgemische werden in kurzer Zeit für die Analyse auf sehr hohe Temperaturen erhitzt [129, 130].

In der Massenspektrometrie spielen Verdichtungsstöße eine wesentliche Rolle. Sie limitieren den Bereich der freimolekularen Strömung und können, vergleichbar mit Anwendungen in einem Stoßwellenrohr, die zu untersuchende Spezies durch den hohen Gradienten in Temperatur und Druck ggf. beeinflussen [118, 131, 132]. Dabei wird durch die Expansion eines Gases aus einer kritischen Düse oder Kapillare in den Unterdruck ein Freistrah erzeugt – der auch als unterexpandierter Freistrah bezeichnet wird – und die zu untersuchende Spezies wird in den freimolekularen Bereich beschleunigt. Dabei erfährt der Freistrah eine plötzliche Querschnittsvergrößerung und der Strahl wird wegen des Druckverhältnisses ξ im kritischen Zustand zwischen dem statischen Düsendruck p_D und dem Umgebungsdruck p_U

$$\xi = \frac{p_D}{p_U} \left(\frac{\kappa + 1}{2} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}} \quad (50)$$

rotationssymmetrisch aufgeweitet [121, 133]. Durch diese Aufweitung wird die kritische Strömung über eine Austrittskante gelenkt. Dies hat zur Folge, dass ausgehend von der Kante ein Fächer von mehreren Druckwellen induziert werden. Die um eine Kante gelenkte Überschallströmung wird Prandtl–Meyer-Strömung genannt und besitzt einen maximalen Ablenkwinkel

$$\vartheta_{\max} = \frac{\pi}{2} \left(\sqrt{\frac{\kappa + 1}{\kappa - 1}} - 1 \right), \quad (51)$$

der nur vom Isentropenkoeffizienten κ und somit von der Gasart abhängt [134]. Im Zuge der Umlenkung pflanzen sich die induzierten Druckwellen innerhalb des Strahles mit Schallgeschwindigkeit fort. Wie in Abbildung 9 dargestellt, wandern die Druckwellen, indem sie zu Beginn expandieren, an der Strahlgrenzfläche reflektiert werden und anschließend wieder komprimieren. Dabei können die Druckwellen im Zuge der Expansion und Kompression miteinander interferieren und bei entsprechend starker Interferenz einen Verdichtungsstoß induzieren.

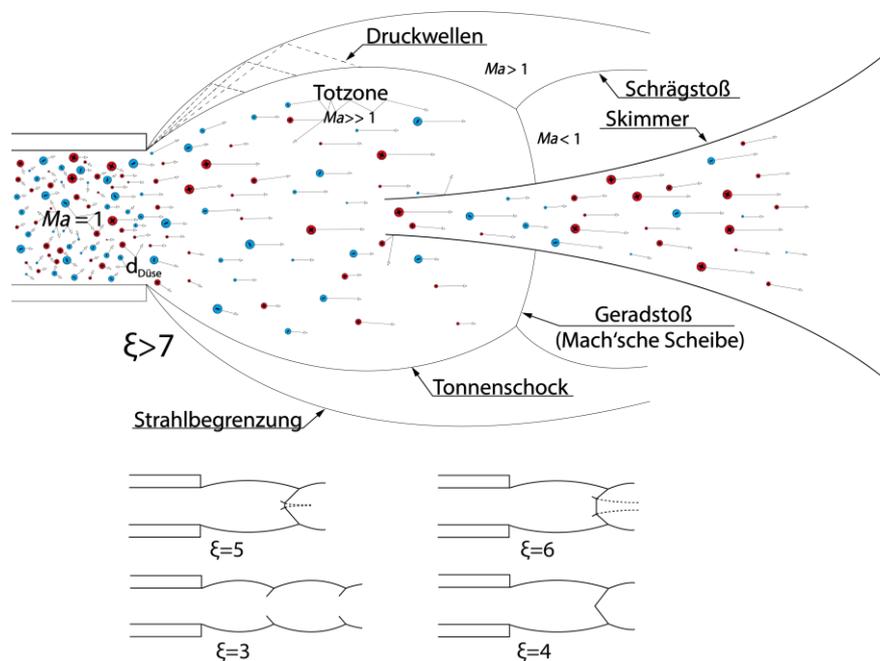


Abbildung 9: Illustration eines Verdichtungsstoßes innerhalb eines Freistrahls in Abhängigkeit der Druckdifferenz nach Miller [136] und Pack [133]. Mit steigender Druckdifferenz vor und hinter einer Düse bzw. Kapillare mit einem Durchmesser $d_{\text{Düse}}$ bilden sich anfänglich periodisch schräge Verdichtungsstöße ($3 \leq \xi \leq 4$) mit einer Achsensymmetrie aus. Steigt die Differenz weiter, löst sich die Symmetrie und ein senkrechter Verdichtungsstoß (Mach'sche Scheibe) entsteht. Für sehr hohe Druckdifferenzen ($\xi > 7$) ist die Mach'sche Scheibe dominierend und es bildet sich nur eine Strahlzelle in Form eines sogenannten Tonnenschocks aus.

Abhängig von ξ können sich unterschiedliche Stoßstrukturen ausbilden. Bei kleinen Druckverhältnissen ($\xi \leq 3$) bilden sich periodisch wiederholend schräge Verdichtungsstöße aus und ragen nur partiell in das Strahlvolumen. Mit steigendem Druckverhältnis ($3 \leq \xi \leq 4$) wandern die schrägen Verdichtungsstöße zur Achsenmitte und bilden beim Erreichen der Achse eine geschlossene, achsensymmetrische Strahlzelle aus. Da ein schräger Verdichtungsstoß nur einen geringen Druckanstieg zur Folge hat, befindet sich der Freistrahls auch hinter der ersten Strahlzelle im supersonischen Bereich und bildet stromabwärts periodisch weitere Strahlzellen aus.

Steigt das Druckverhältnis ($4 \leq \xi \leq 7$) weiter an, löst sich die Achsensymmetrie und ein rotationssymmetrischer senkrechter Verdichtungsstoß wird gebildet. Dieser Stoß wird als

Mach'sche Scheibe bezeichnet und bewirkt im Gegensatz zu einem schrägen Stoß ein Abbremsen des Fluides in den subsonischen Strömungsbereich. Da sich der subsonische Bereich nur partiell hinter der Mach'schen Scheibe ausbildet, wird das Fluid in den Überschall beschleunigt und weitere Strahlzellen können sich ausbilden. Für sehr hohe Druckverhältnisse ($\xi \geq 7$) ist die Mach'sche Scheibe dominierend und es bildet sich nur eine Strahlzelle in Form eines Tonnenschocks aus. In diesem Fall wird die Strömung vollständig vom supersonischen in den subsonischen Bereich abgebremst [121, 133, 135].

Abhängig vom Druckverhältnis kann die Druckwelleninterferenz einen störungsfreien Bereich zwischen dem Anfangsort der Expansion und der Mach'schen Scheibe erzeugen, welche auch als Totzone (engl. „Zone of Silence“) bezeichnet wird. Innerhalb der Totzone herrschen freimolekulare Bedingungen, die aufgrund der starken Verlängerung der mittleren freien Weglängen (Abschnitt 2.5) in idealer Weise weitere Reaktionen im extrahierten Gasmedium unterdrücken (einfrieren). Um dieses Gasmedium in ein Massenspektrometer überführen zu können, wird eine konisch geformte Düse, auch Skimmer genannt, innerhalb der Totzone platziert. Dadurch kann das Gas innerhalb des Öffnungsquerschnittes des Skimmers direkt aus der Totzone extrahiert und im freimolekularen Bereich auf weiter reduzierte Drücke expandiert werden. Dafür ist die Länge der Totzone ein wichtiges Kriterium für die Positionierung des Skimmer und kann mit der Länge x_M

$$x_M = \frac{2}{3} d_{\text{Düse}} \sqrt{\frac{p_0}{p_1}}, \quad (52)$$

die den Abstand der Mach'schen Scheibe zur Austrittsfläche beschreibt genauer definiert werden. Die Länge x_M kann mit Gleichung (52) abgeschätzt werden, dabei beschreibt $d_{\text{Düse}}$ dem Durchmesser einer Düse bzw. einer Kapillare und p_0 und p_1 den Druck vor und hinter der Düse bzw. der Kapillare [137, 138].

2.7 Schlierenfotografie

Als Schlieren werden lokal begrenzte Bereiche in einem homogenen Fluid bezeichnet, die im Vergleich zu ihrer Umgebung einen anderen Brechungsindex (in der Regel wegen einer anderen Dichte) aufweisen. Schlieren wurden erstmals von Robert Hooke im Jahre 1665 erwähnt und ihre Visualisierung wird in der Forschung und Entwicklung für die optische Beobachtung von Schockwellen, Strömungsfeldern und Verbrennungsvorgängen verwendet [139-141].

Für die Visualisierung von Schlieren wird die Änderung des Brechungsindex n

$$n = \rho G + 1 \quad (53)$$

eines Fluids in Abhängigkeit seiner Dichte ρ und dem Koeffizienten G gezielt genutzt [142]. Der Koeffizienten G stammt aus der Gladstone–Dale-Relation und beschreibt die wellenlängen- und temperaturabhängige optische Dichte eines Fluides oder Fluidgemisches [143]. Wird ein Fluidvolumen mit dem Brechungsindex n_0 mit Licht beliebiger Wellenlänge in

z-Richtung durchstrahlt, so kommt es auf der optischen Achse entlang der Strecke L im Bereich der Schlieren mit dem Brechungsindex n_S

$$\varepsilon_x = \frac{L}{n_0} \frac{\partial n_S}{\partial x}, \quad \varepsilon_y = \frac{L}{n_0} \frac{\partial n_S}{\partial y} \quad (54)$$

zu einer richtungsabhängigen Ablenkung ε_x und ε_y [142].

Diese Ablenkungen kann mit Hilfen eines Doppellinsen-Aufbaus nach Toepler [144] sichtbar gemacht werden und wurde wie in Abbildung 10 illustriert für diese Arbeit verwendet. Eine LED-Taschenlampe (Ledlenser P7R) mit einem Lichtstrom von 1000 lm (Herstellerangabe) wird mit einer Irisblende versehen und dient als Punktquelle. Das Licht der Punktquelle wird von einer plankonvexen Linse (Brennweite $f = 75$ mm) kollimiert und durch eine Vakuumkammer geleitet. Hinter der Kammer wird das Licht von einer weiteren plankonvexen Linse ($f = 300$ mm) auf eine horizontal angeordnete Messerschneide fokussiert und mit einer handelsüblichen Spiegelreflexkamera erfasst.

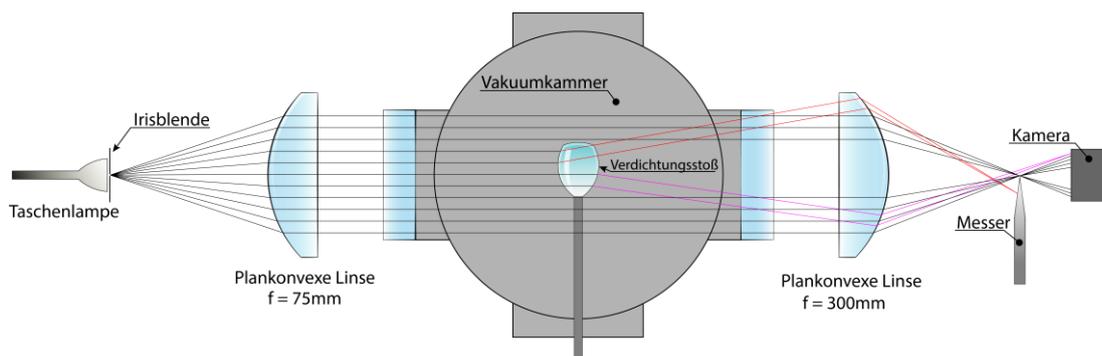


Abbildung 10: Abbildung eines Doppellinsen-Schlierenaufbaus nach Toepler. Ausgehend von einer Punktquelle wird über zwei plankonvexe Linsen kollimiertes Licht durch eine Vakuumkammer geleitet, auf eine Messerschneide fokussiert und von einer Kamera erfasst. Durch Verdichtungsstöße induzierte Dichteänderungen lenken das kollimierte Licht ab, werden abhängig vom Winkel auf oder über die Messerschneide gelenkt und erzeugen ein Helligkeitsgradienten. Illustration in Anlehnung an Settles et al. [144].

Kommt es innerhalb des kollimierten Strahlenganges zu einer Änderung der Gasdichte, beispielsweise durch einen Verdichtungsstoß, so kommt es wie oben beschrieben auch zu einer örtlich begrenzten Änderung des Brechungsindex n_S . Diese Änderung führt dazu, dass der Strahlengang abgelenkt wird und im Gegensatz zum unveränderten Teil nicht mehr auf die Messerschneide fokussiert wird. Dabei kann in Abhängigkeit der Auslenkung der Strahlengang entweder auf das Messer oder über die Messerschneide abgelenkt werden. Das Ergebnis ist die Visualisierung der Schlieren in Form von helleren und dunkleren Bereiche, die durch die Kamera erfasst werden [142].

3 Aufbau

Dieses Kapitel beschreibt die Auslegung und den Aufbau aller Komponenten, die für die Synthese von Nanopartikeln und deren Charakterisierung notwendig sind. Zu Beginn wird im Abschnitt 3.1 der Aufbau und die Funktion der Syntheseanlage für die Erzeugung von Nanopartikeln aus der Sprayflamme beschrieben. In Abschnitt 3.2 werden die eingesetzten Brennersysteme als wichtiges Element der Syntheseanlage im Detail beschrieben. Dabei werden die Funktionsweisen des Santoro-Brenners (Abschnitt 3.2.1) und des SpraySyn-Brenners (Abschnitt 3.2.2) als Partikelquellen der verwendeten Ruß- und Eisenoxid-Nanopartikel genauer erläutert.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist mit Hilfe eines Partikelmassenspektrometers eine Sprayflamme bei Atmosphärendruck orts aufgelöst zu charakterisieren. Hierfür ist eine definierte Positionierung der Flamme, eine repräsentative Probenahme innerhalb der Flamme und die unmittelbare Auswertung der entnommenen Probe wichtig. Für die Ortsabhängigkeit der Charakterisierung erfolgt eine Positionierung mit Hilfe von zwei entkoppelten Lineareinheiten, welche in Abschnitt 3.3 genauer beschrieben werden. Die vakuumtechnische Auslegung des Atmosphärendruck-Partikelmassenspektrometers wird in Abschnitt 3.4 genauer beschrieben und Abschnitt 3.5 stellt mit der detaillierten Beschreibung der Probenahmesonde den Abschluss dieses Kapitels dar.

3.1 Syntheseanlage

Das grundlegende Wirkprinzip der Sprayflammsynthese von Partikeln kann vereinfacht wie folgt dargestellt werden: In einer Reaktorkammer wird unter definierten Bedingungen eine Sprayflamme gezündet und Nanopartikel werden erzeugt. Diese Nanopartikel werden mit Hilfe von zugeführten Gasströmen (z.B. Druckluft) in Form eines Aerosols abtransportiert, abgekühlt und letztendlich auf einen Faserfilter abgeschieden.

Obwohl dieser Prozess auf den ersten Blick einfach erscheint, ist für eine sichere und definierte Nanopartikelsynthese eine komplexe Syntheseanlage notwendig. Solch eine Syntheseanlage wurde im Rahmen dieser Arbeit vollständig neu aufgebaut. Abbildung 11 zeigt ein vereinfachtes R&I-Fließbild (Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild) des neu aufgebauten Reaktors.

Das zentrale Element der Syntheseanlage stellt eine dreiteilige geschlossene Reaktorkammer aus Edelstahl dar und sie wird aus einer Reaktorhaube, einer Hauptkammer und einer Brenneraufnahme zusammengesetzt. Durch die von unten an die Hauptkammer montierten Brenneraufnahme ist die Verwendung eines höhenverstellbaren Brenners möglich (Abschnitt 3.2) und die Reaktorkammer kann mit Hilfe einer Drehschieberpumpe ($200 \text{ m}^3/\text{h}$) in einem Druckbereich zwischen Atmosphärendruck und 100 mbar abs. betrieben werden. Der Synthesedruck wird mit Hilfe einer Druckregelung in Form eines Regelkreises auf den gewünschten Prozessdruck gehalten. Dieser Regelkreis wird durch einen PID-Regler, einen kapazitiven Druckaufnehmer (P1) und einen Massenflussregler (MFC 6) realisiert. Hierbei wird mit Hilfe von P1 der aktuelle Prozessdruck (Istwert) erfasst und mit dem gewünschte Prozessdruck (Sollwert) verglichen. Kommt es zu einer Abweichung zwischen dem Soll- und Istwert, so korrigiert der PID-Regler durch die Steuerung von MFC 6 den Prozessdruck auf den Sollwert. Die Korrektur erfolgt durch die kontrollierte Zugabe von Druckluft in die Reingasseite. Dabei wird durch die Zugabe dieses zusätzlichen Gases die effektive Saugleistung der Pumpe auf der Rohgasseite ohne eine aktive Drosselung gezielt beeinflusst.

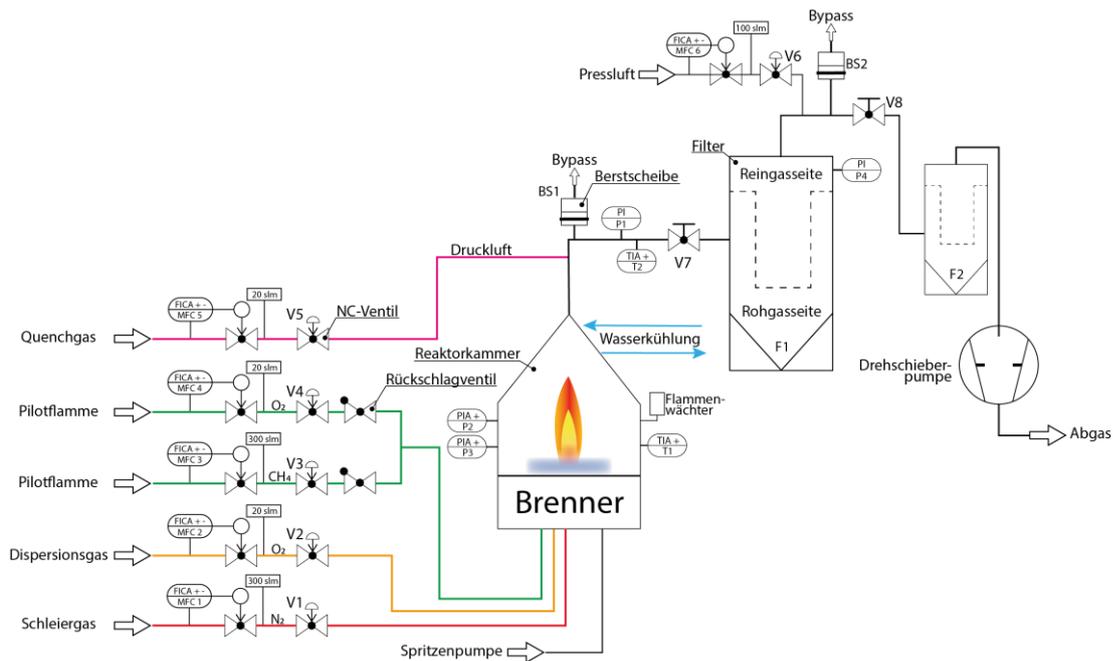


Abbildung 11: Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild der Sprayflammen-Syntheseanlage. Mit der Zugabe von Prozessgasen zum Betrieb der Pilotflamme (links) und einem flüssigem Präkursor über die Spritzenpumpe erfolgt die Partikelsynthese durch eine Zerstäube des Präkursors und dessen Verbrennung innerhalb der Reaktorkammer. Das dadurch entstandene Aerosol wird mit Hilfe eines Quenchgases (Druckluft) abgekühlt und anschließend auf einen Filter abgeschieden. Mehrere Komponenten wie Druckaufnehmer, Thermoelemente, Berstscheiben und ein Flammenwächter wurden auf Basis einer sorgfältig ausgearbeiteten Sicherheitsbetrachtung verbaut und sorgen für einen sicheren Betrieb der Anlage.

Um eine stabile Druckregelung sicherzustellen, ist eine kontrollierte Zugabe des zusätzlichen Gases möglichst nahe am Filter wichtig. Erfolgt die Zugabe weiter entfernt, so kann die PID-Regelung nur träge auf mögliche rohgasseitige Druckänderungen reagieren und dadurch einen instationären Betriebszustand der Syntheseanlage provozieren. Für eine gezielte Partikelsynthese ist eine definierte Zugabe aller beteiligten Präkursoren notwendig. Die Präkursoren werden in geeigneten Lösungsmitteln gelöst und von zwei gekoppelten Spritzenpumpen kontinuierlich in den Reaktor gefördert. Die für eine Nanopartikelsynthese und Abtransport benötigten Gase werden durch eine zentrale Gasversorgung bereitgestellt und von Massenflussreglern (MFC 1 bis MFC 5) entsprechend den Synthesebedingungen dosiert. Um im Störfall schnellstmöglich einen sicheren Betriebszustand zu erreichen, sind sämtliche Gasleitungen mit NC-Magnetventilen (engl. Normally Closed; V1 bis V6) versehen. Diese Ventile sind im nicht aktiven Zustand geschlossen und unterbrechen bei einer automatischen oder manuellen Notabschaltung die Zufuhr sämtlicher Synthesegase. Dadurch kommt es bei einer gleichbleibenden Saugleistung der Pumpe zu einem schlagartigen Stopp des eingebrachten Gesamtvolumenstromes und die Anlage kann damit unmittelbar in den sicheren Unterdruckzustand überführt werden.

Da eine automatische Abschaltung aus unterschiedlichen Gründen induziert werden kann, ist die Syntheseanlage mit mehreren Sensoren ausgestattet. Zwei Thermoelemente wachen über die Temperaturen der Reaktoroberfläche (T1) und des Reaktorabgasstromes (T2) und helfen bei einer Temperaturüberschreitung zum Schutz der Dichtungselemente und des Filters F1 eine Abschaltung einzuleiten. Damit es nicht zur Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre durch unverbrannte Gase und Lösungsmittel in der Reaktorkammer kommt, überwacht ein auf UV-Strahlung sensibler Flammenwächter die Sprayflamme und löst beim

Erlöschen der Flamme eine Abschaltung aus. Die redundant aufgebauten Druckaufnehmer P2 und P3 erkennen (z.B. durch Ausfall der Pumpe) einen Überdruck in der Anlage und lösen bei einem Überdruck von 250 mbar eine Abschaltung der Gasversorgung aus. Wenn der Druck in der Kammer wider Erwarten weiter ansteigt, wird die Berstscheibe BS1 als passives Sicherheitselement bei einem Überdruck von 500 mbar ausgelöst und der Überdruck kann durch eine Bypassleitung sicher abgeführt werden. Falls sich ein Überdruck im Filtergehäuse F1 aufgebaut, kann dieser durch die Berstscheibe BS2 abgeführt werden.

Neben den Sicherheitselementen, die eine Abschaltung der Gasversorgung erzwingen, sind weitere Sicherheitsmaßnahmen getroffen worden. So ist die verwendete Reaktorhaube wassergekühlt und schützt den Dichtring, welcher zwischen Reaktorhaube und Hauptkammer verwendet wird, vor einer thermischen Zerstörung. Eine Detektion der Druckdifferenz zwischen der Rohgasseite (P1) und der Reingasseite (P4) bringt Aufschluss über die Filterbelastung und kann einen möglichen Filterbruch anzeigen. Im Falle eines Filterbruches ist vor der Pumpe ein zusätzlicher Filter (F2) verbaut und schützt diese vor einer Partikelkontamination. Leitungen mit der Gefahr eines Flammenrückschlages werden mit Flammensperren gesichert. Die in Abbildung 11 gezeigten Handventile V 7 und V 8 ermöglichen eine Absperrung der Wasserkühlung und einzelner Abschnitte der Anlage, z.B. für eine Impulsreinigung oder notwendige Wartungsarbeiten an der Syntheseanlage.

3.2 Brenner

3.2.1 Santoro-Brenner

Um das Partikelmassenspektrometer von der Probenahme bis zur Auswertung auf seine richtige Funktionsweise überprüfen zu können, ist ein Referenzsystem in Form einer bekannten und reproduzierbaren Partikelquelle wichtig. Der Santoro-Brenner verwendet eine laminare nichtvorgemischte Flamme (Santoro-Flamme) aus einem Ethen/Luft-Gemisch und eignet sich aufgrund der detaillierten Flammencharakterisierung aus zahlreichen Publikationen in der Rußforschung und Verbrennungsdiagnostik als reproduzierbares Referenzsystem. Der von Santoro et al. im Jahre 1983 erstmals genauer beschriebene nichtvorgemischten Brenner [145] wurde für die Vergleichbarkeit von unterschiedlichen rußenden Flammen genauer untersucht [146]. Hierbei konnten die Santoro-Flamme als reproduzierbares Referenzsystem in Bezug auf Partikelgrößenverteilung, Rußvolumenanteil und Gastemperatur bestätigt werden und unterstreicht die Wahl dieser Flamme als Referenzsystem für diese Arbeit.

Der in dieser Arbeit verwendete Santoro-Brenner wird in Abbildung 12 rechts gezeigt und besitzt als zentrales Element ein mittig positioniertes Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 10 mm. Dieses Rohr wird mit einem konstanten Ethen-Volumenstrom von 0,231 slm versorgt, welcher sich an Luft zu einer Diffusionsflamme entzündet und durch einen rotationssymmetrischen Luft-Volumenstrom (Hüllgas) von 43 slm stabilisiert wird. Um laminare Strömungsbedingungen zu schaffen, wird das Hüllgas vor dem Ausströmen durch eine rundförmige keramische Wabenstruktur mit einem Außendurchmesser von 110 mm und einer quadratischen Wabenkantenlänge von 1 mm geführt.

Analog zu den Vergleichsmessungen in Schulz et al. wird für den verwendeten Brenner auf einer Höhe von 50 mm über dem Brenner ein Anzahl-Median-Durchmesser *CMD* (engl. Count Median Diameter) von 29,3 nm angegeben [146]. Zur Überprüfung der referenzierten Partikelgrößenverteilung wurde die Santoro-Flamme durch eine manuelle Bestimmung der Partikelgröße mit Hilfe von TEM-Proben direkt aus der Flamme validiert. Dafür wurde in der Zusammenarbeit mit dem Institut für Energie- und Umwelttechnik IUTA auf der Höhe von

50 mm über dem Brenner ein TEM-Grid mit Hilfe einer pneumatisch betriebenen Probenahme auf der Mittelachse der Flamme positioniert und thermophoretisch beschichtet.

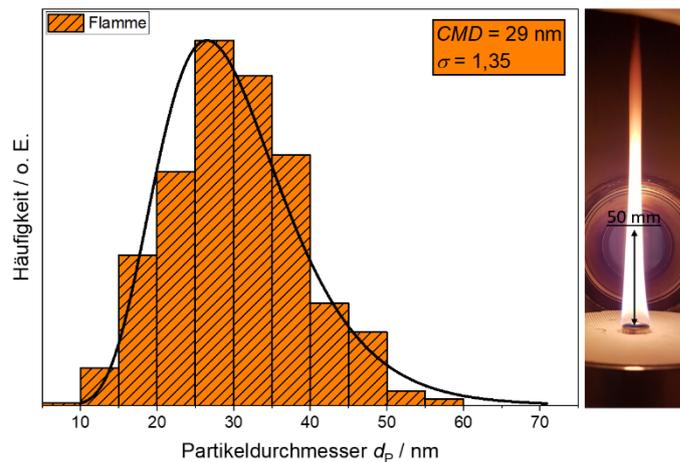


Abbildung 12: Links: Histogramm (Orange) einer TEM-Aufnahme für Partikel aus der Santoro-Flamme, entnommen mit Hilfe des Probenahmesystems mit Shutterfunktion. Die Auswertung erfolgte durch eine Anpassung an einer Log-Normalverteilung (Schwarz). Rechts: Foto der betriebenen Santoro-Flamme innerhalb des Reaktors.

Um die Exposition des TEM-Grids räumlich auf die Mittelachse der Flamme beschränken zu können, wurde wie in Abbildung 13 schematisch dargestellt ein gut erprobtes Probenahmesystem mit einer Shutterfunktion verwendet [147]. Hierbei wird das TEM-Grid auf ein beweglich gelagertes Element im inneren eines Probenahmesystems positioniert und mit Hilfe eines Pneumatikzylinders in Richtung der Flamme beschleunigt. Kurz vor der Flammenmittelachse wird das System durch Anschlagen des Kolbens an der Endposition abrupt abgebremst und das bewegliche Element wird aufgrund der Massenträgheit aus dem Probenahmesystem bis zur Flammenmittelachse heraus bewegt. Durch die späte Exposition des Grids ist die integrale Deposition auf die Auslenkung des inneren Halters beschränkt und ermöglicht dadurch eine lokal definierte Probenahme innerhalb der Flamme. Um neben der lokal definierten auch eine zeitlich kontrollierte Exposition zu erreichen, wird das bewegliche Element durch eine Feder abgebremst und nach Erreichen der Endposition wieder in das Innere des Probenahmesystems zurück beschleunigt. Die Federkonstante und das Gewicht des beweglichen Elements sind frei wählbar, sodass mit der Variation der beiden Elemente die Expositionszeit definiert werden kann.

Mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera wurde die Endposition des TEM-Grids auf die Mittelachse des Brenners justiert und eine einfache Expositionszeit von 14 ms bestimmt. Vorversuche haben gezeigt, dass die einmalige Exposition zu einer geringen Partikeldeposition führt und eine repräsentative Deposition von Partikeln auf dem TEM-Grid damit nicht möglich war. Aus diesem Grund wurde die Probenahme auf einer Höhe von 50 mm über dem Brenner mehrfach wiederholt, sodass die TEM-Grids jeweils in Summe 140 ms in der Flamme exponiert wurden. Die in Abbildung 12 gezeigte Auswertung der entsprechenden TEM-Aufnahmen ergab einen CMD der Primärpartikeln von 29 nm und deckt sich sehr gut mit den Ergebnissen von Schulz et al. [146]. Diese gute Übereinstimmung lässt den Schluss zu, dass auch die von Schulz et al. genannten Werte für eine Flammentemperatur von 1600 K und einer Rußvolumenanteil $f_v = 3,7 \text{ ppm}$ auf den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Brenner zutreffen. Diese werden deshalb im Laufe dieser Arbeit für die nachfolgenden Auswertungen verwendet.

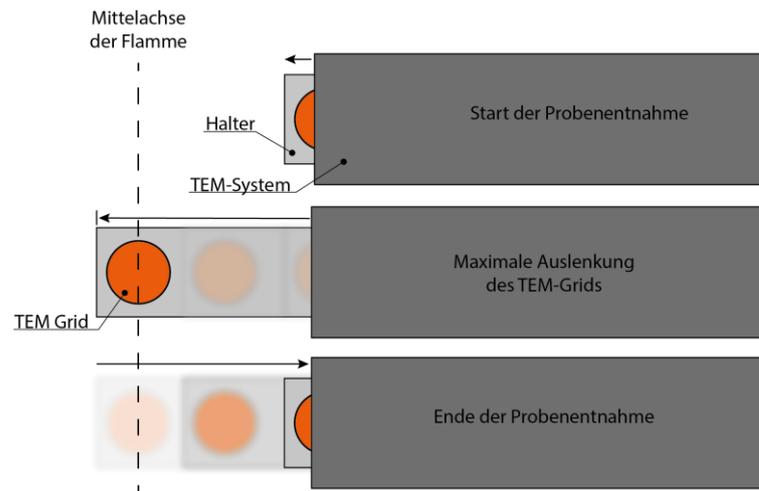


Abbildung 13: Schematische Darstellung des thermophoretischen Probenahmesystems mit Shutterfunktion nach Kunze et al. [147, 148]. Mit Hilfe eines Pneumatikzylinders wird das Probenahmesystem (von rechts kommend) in die Reaktormitte beschleunigt und kurz vor der Flamme durch den Anschlag des Kolbens an der Endposition schlagartig gestoppt. Ein im inneren des Probenahmesystems gelagertes Gewicht wird durch die Massenträgheit weiterbewegt und schiebt das TEM-Grid aus der Ruheposition in die Flamme (oben). Eine Feder bremst das Gewicht ab und beschleunigt es nach Erreichen der Endposition wieder zurück (Mitte und unten). Die Wahl der Federkraft und die Masse des Gewichtes definieren die Expositionszeit des TEM-Grids in der Flamme. Die Position und die Expositionszeit des TEM-Grids werden mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeits-Kamera kontrolliert.

3.2.2 SpraySyn-Brenner

Der SpraySyn-Brenner ist im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogrammes SPP 1980 entwickelt worden und hatte zum Ziel eine standardisierte und vergleichbare Sprayflammsynthese entwickeln. Der folgende Abschnitt ist in Teilen der Veröffentlichung [149] entnommen. Der eigene Beitrag zu dieser Veröffentlichung bestand in der Mitentwicklung und der Inbetriebnahme des SpraySyn-Brenners.

Die hier gezeigte Konfiguration basiert auf den Arbeiten des von Kammler et al. [150] entwickelten „flame spray pyrolysis“-Brenners. Wie in Abschnitt 2.2 erwähnt, wird ein mit Präkursoren enthaltende Sprayflamme durch eine Pilotflamme gezündet bzw. aufrechterhalten. Im Aufbau von Kammler et al. wird diese Pilotflamme über einen Ringspalt bereitgestellt und muss für die Vermeidung von Flammenrückschlägen sehr schmal gehalten werden. Diese feinen Maße können aufgrund von Fertigungstoleranzen und thermischen Materialausdehnung die für die Standardisierung der Sprayflamme notwendige Symmetrie stören. Zusätzlich kommt hinzu, dass der schmale Ringspalt fluiddynamische Simulationen sehr aufwändig macht. Der Grund dafür ist, dass durch die geringen Maße des Ringspalt es für die Simulation notwendige Gesamtnetz an diesen Stellen stark verfeinert werden muss. Die Konsequenz ist eine starke Reduzierung der Einzelschrittweite der Simulation und eine Verlängerung der benötigten Rechendauer. Um diese Probleme zu vermeiden, wurde der Ringspalt durch eine flache, an einer porösen Sintermetallscheibe stabilisierte Pilotflamme ersetzt und wird in Abbildung 4a gezeigt.

Eine poröse Sintermetallscheibe aus Bronze (Abbildung 4b, orange) ermöglicht ein rotationsymmetrisches und homogenes laminares Ausströmen der Gase für die Pilotflamme im Zentrum der Scheibe (lila) und dass sie umgebende Schleiergas (hellblau). Die Pilotflamme ist eine vorgemischte Methan-Sauerstoff-Flamme und brennt flach um die zentral positionierte Zweistoffdüse. Um ein rotationsymmetrisches und gleichmäßiges Ausströmen des

Schleiergases zu erreichen, wird das Schleiergas durch ein Strömungsleitblech (gelb) geführt. Dieses ringförmige Strömungsleitblech bildet einen Verteilungskanal und hat 20 äquidistante Schlitze mit einer Gesamtquerschnittsfläche, die unterhalb der Querschnittsfläche der Zuleitung liegt. Dadurch wird innerhalb des Verteilungskanals ein leichter Überdruck erzeugt und ein gleichmäßiges Ausströmen des Schleiergases durch alle Schlitze bewirkt. Die Gase der Pilotflamme und des Schleiergases sind unterhalb der porösen Sintermetallscheibe durch eine Graphitdichtung (Schwarz, quadratisch) voneinander getrennt. Diese Trennung ermöglicht einen stufenlosen Übergang in den Ausströmgeschwindigkeiten, die im Bereich von 3,7 m/s für die Pilotflamngase und 0,64 m/s für das Schleiergas liegen. Dadurch können unerwünschte Schereffekte vermieden und der Simulationsaufwand minimiert werden.

Das Spray wird mit Hilfe einer austauschbaren Zweistoffdüse mit externer Mischung (grau) im Zentrum des Brenners erzeugt. Das flüssige Präkursoren-Lösungsmittelgemisch wird über eine zentrale Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,4 mm bereitgestellt und rotationsymmetrisch mit Sauerstoff als Dispersionsgas (hellgrün) umströmt. Die hohen Unterschiede in den relativen Geschwindigkeiten zwischen dem Gemisch und dem Dispersionsgas erzwingen einen Primär- und Sekundärzerfall (Abschnitt 2.2) und erzeugen das erwünschte Spray [151]. Um das Spray rotationsymmetrisch auszurichten, kann die Position der Kapillare mithilfe von drei Mikrometerschrauben auf der Unterseite des Brenners sowohl in der Höhe als auch in der radialen Position justiert werden. Die Präkursoren-Lösung wird über zwei wechselseitig arbeitende Spritzenpumpen gefördert und ermöglicht eine unterbrechungsfreie Förderung mit einer variablen Förderstromrate von 0,1 bis 5 ml/min.

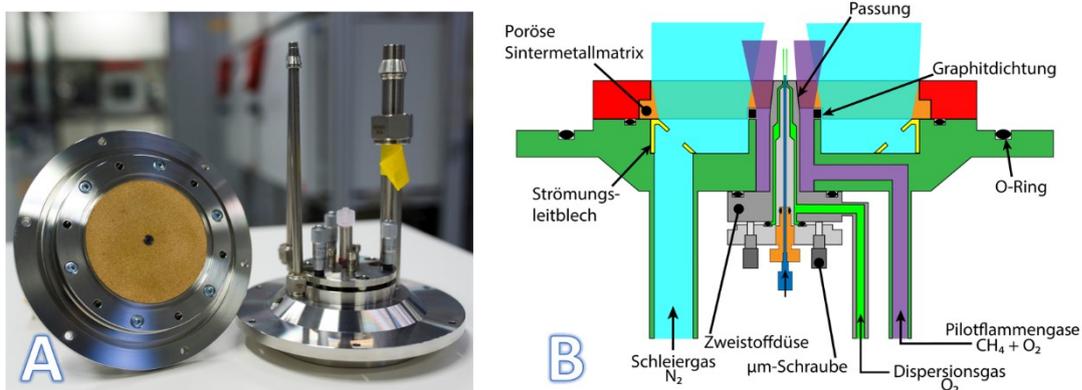


Abbildung 14: Links (A): Foto des SpraySyn-Brenners im zusammengebauten Zustand. Rechts (B): Schnittbild des SpraySyn-Brenners. Durch eine Zweistoffdüse mit externer Mischung wird das flüssige Präkursor-Lösungsmittelgemisch mit Hilfe des Dispersionsgases zerstäubt und durch eine Pilotflamme zu einer Sprayflamme entzündet.

Der SpraySyn-Brenner ist modular aufgebaut und kann mit nur einem Innensechskantschlüssel vollständig zerlegt werden. Alle Komponenten können einfach gereinigt und eventuell beschädigte Komponenten ersetzt werden. Durch die modulare Bauweise kann der Brenner sehr schnell auf Basis neuer Erkenntnisse modifiziert werden. Um eine ungewollte Leckage oder eine Ansammlung von brennbaren Gasen und Gasgemischen zwischen den Komponenten zu verhindern, werden die einzelnen Komponenten des Brenners durch diverse O-Ringe und einer Flachdichtung aus Graphit abgedichtet. Der Brenner hat einen Außendurchmesser von 140 mm und kann mit sechs Schrauben an die Unterseite einer geschlossenen Reaktor-kammer gasdicht angeschlossen werden. Um einen optischen Zugang zu Brenneroberfläche und Düse zu ermöglichen, wurden der atmosphärenseitige Dichtring und der Lochkreis für

die Montage nach außen verlagert und abgesenkt. Unabhängig von der Montageposition sind alle Anschlüsse und Mikrometerschrauben von der Brennerunterseite zugänglich.

3.3 Linearverschiebung des Brenners und der Probenahmesonde

Um das Partikelwachstum entlang einer Sprayflamme genauer untersuchen zu können, ist eine orts aufgelöste Probenahme in der Flamme notwendig. Unter der Annahme einer rotationssymmetrischen Sprayflamme reduziert sich der Gesamtaufwand auf die mittlere Schnittebene der Sprayflamme und damit auf eine Verstellmöglichkeit in vertikaler und horizontaler Richtung. Dafür wurden beide Verstellmöglichkeiten unabhängig voneinander aufgebaut und wie in Abbildung 15 mit einer jeweils eigenständigen Lineareinheit realisiert.

Die Ortsauflösung in vertikaler Richtung erfolgt innerhalb des Synthesereaktors durch eine Höhenverstellung des kompletten Brenners. Der Brenner bildet gemeinsam mit einer Höhenverstelleinheit und einer festen Verrohrung im Inneren der Verstelleinheit ein geschlossenes Modul. Dadurch kann die komplette vertikale Höhenverstellung inklusive eines funktionsfähigen Brenners in wenigen Schritten an den Reaktor montiert werden und den kompletten Rüstprozess stark vereinfachen.

Als zentrales Element der Höhenverstelleinheit dient ein beweglicher Membranbalgflansch der Firma COMVAT. Dieser Flansch ist mit einer atmosphärenseitig montierten Trapezgewindespindel mit einer Steigung von 4 mm versehen und ermöglicht während des Synthesebetriebes eine vertikale Verstellung des Brenners in beiden Richtungen. Der Membranbalgflansch wird mit Hilfe eines ISO-K-Adapterflansches an die Unterseite des Synthesereaktors montiert und erlaubt durch die unterseitige Montage einer Gasdurchführung an den Membranbalgflansch eine vollständige Abdichtung des Reaktors.

Das Innere des Membranbalgflansches nimmt eine Haltekonstruktion des Brenners auf. Diese besitzt eine Gesamtlänge von 531 mm, wird fest mit der Gasdurchführung verbunden und erlaubt bei einem vollständigen Zusammenziehen des Membranbalgflansches die Positionierung der Brenneroberfläche auf die Reaktormitte. Durch das Auseinanderziehen des Membranbalgflanschen kann die Brenneroberfläche von der Reaktormitte bis zu 130 mm nach unten verschoben werden, so dass die Sprayflamme entlang ihrer Höhe auf die Reaktormitte positioniert werden kann. Damit kann bei einer auf die Reaktormitte fest positionierte Probenahmesonde (mit einem Außendurchmesser D_{Sonde} und einer konzentrischen, rotationssymmetrischen Sondenöffnung) die Sprayflamme durch eine Abwärtsbewegung der Brenneroberfläche in einem Bereich von $\frac{D_{\text{Sonde}}}{2} \leq HAB \leq 130$ mm über dem Brenner charakterisiert werden.

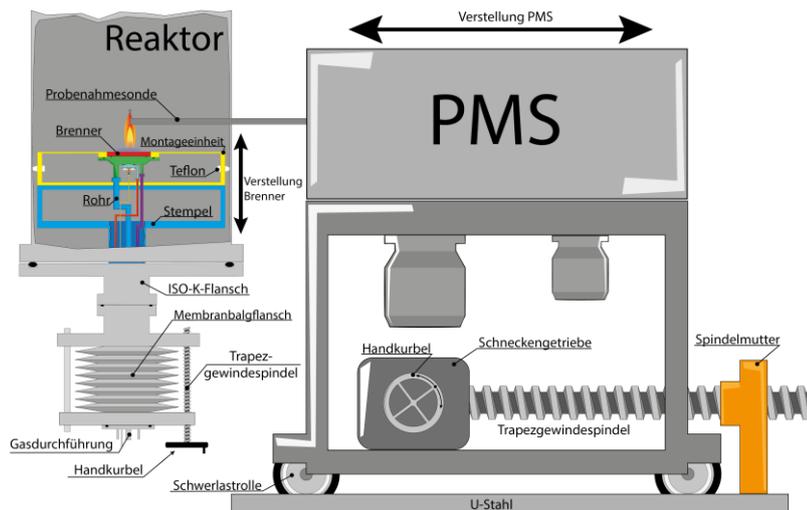


Abbildung 15: Lineareinheiten zur vertikalen (links) und horizontalen (rechts) Positionierung der Probenahmesonde. Die horizontale Verschiebung erfolgt durch die Bewegung der gesamten PMS-Anlage. Die vertikale Positionierung erfolgt durch die Höhenverstellung des Brenners im Inneren des Reaktors.

Die Haltekonstruktion des Brenners wird durch drei gegen die Reaktorwand gerichtete Teflonelemente (weiß) stabilisiert und kann in einen Stempel (hellblau) und in eine Montageeinheit (gelb) unterteilt werden. Die Montageeinheit ist von unten frei zugänglich und ermöglicht den einfachen Zugang zu Rohrelementen und den Justierschrauben des Brenners. Der Brenner wird von der Unterseite an der Montageeinheit befestigt und schließt für einen ungestörten optischen Zugang auf die Brenneroberfläche bündig mit der Oberseite der Montageeinheit ab. Die Gasversorgung des Brenners wird durch eine starre Verrohrung zwischen dem Brenner und der Gasdurchführung im Inneren des Stempels und durch eine flexible Edelstahlleitung zwischen der Gasdurchführung und der laborseitigen Gasversorgung ermöglicht.

Die Verstellung in horizontaler Richtung erfolgt durch eine Verschiebung der Probenahmesonde entlang der Reaktormittelebene. Hierfür wird die komplette PMS-Einheit durch eine Lineareinheit relativ zum Reaktor bewegt. Da die ganze PMS-Einheit mit ihrem hohen Eigengewicht und zwei Turbomolekularpumpen verfahren wird, darf die Lineareinheit (Gesamtgewicht von 1000 kg) nur mit einer maximalen Beschleunigung von 0,5 G ($4,905 \text{ m/s}^2$) bewegt werden. Übersteigt die Beschleunigung diesen Wert, besteht die Gefahr, dass die gelagerten Rotorblätter der Turbomolekularpumpen bei voller Drehlaufzahl die Innenwand des Pumpengehäuses berühren und dadurch zerstört werden.

Dabei ist das hohe Eigengewicht sehr wichtig: Es muss im Falle eines schlagartigen Abstopps der Turbomolekularpumpen – durch Hineinfallen von großen Fremdkörpern – eine hohe Impulslast kompensieren können und dabei das Drehmoment abfangen, um eine Rotationsbewegung der ganzen PMS-Einheit zu verhindern. Um dieses hohe Gewicht verfahren zu können, wurde die PMS-Einheit auf vier Schwerlastrollen gelagert und mit Hilfe von U-Stahlprofilen in horizontaler Richtung geführt. Die Hauptelemente der horizontalen Linearführung sind ein Schneckengetriebe und eine Trapezgewindespindel mit einer Hublänge von 1000 mm. Der maximal mögliche Hub wurde bewusst größer als die Anforderungen der Probenahme gewählt, um das PMS für eine bessere Zugänglichkeit in eine Wartungsposition fahren zu können. Die selbsthemmende Trapezgewindestange besitzt eine Steigung von 6 mm und ist zwischen dem Schneckengetriebe und einer fixierten Spindelmutter aus Rotguss gelagert. Das Schneckengetriebe besitzt ein Untersetzungsverhältnis von 7:1 und wird über eine Handkurbel angetrieben.

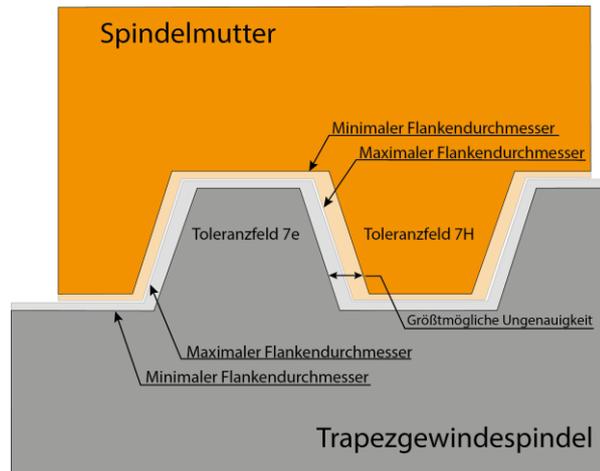


Abbildung 16: Schnittbild des Gleitlagers für die Positionierung der Probenahmesonde bestehend aus Trapezgewindespindel (grau) und Trapezgewindemutter (orange). Aufgrund der Toleranzfelder der Spindel und der Spindelmutter kann der Flankenabstand zwischen der Spindel und der Spindelmutter entlang der Spindel variieren und dadurch zu einer Positionierungsungenauigkeit führen. Für die Abschätzung der größtmöglichen Ungenauigkeit wurde die minimalen Flankendurchmesser der Spindel und Spindelmutter verwendet.

Da sowohl die PMS- als auch die Brenneinheit durch eine trocken gelagerte Gleitpaarung zwischen der jeweiligen Spindel und Spindelmutter bewegt werden, muss die Positioniergenauigkeit der beiden Systeme abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass die Kraftübertragung in axialer Richtung bzw. über die Gewindeflanken der Spindel erfolgt, hängt die Positioniergenauigkeit im wesentlichen von den Toleranzen der Flankendurchmesser ab. Dabei handelt es sich bei beiden Gleitlagern um eine Kombination aus einer Trapezgewindespindel und der dazugehörigen Trapezgewindemutter, welche gemäß DIN103 mit einem Toleranzfeld 7e für die Spindel und 7H für die Spindelmutter toleriert werden [152, 153].

Wie Abbildung 16 illustriert entsteht in Abhängigkeit der jeweiligen Toleranzfelder ein Totvolumen zwischen der Spindel und der Spindelmutter, welche entlang der Spindel unterschiedlich sein und zu einer möglichen Positionierungsungenauigkeit führen kann. Aus diesem Grund werden für die größtmögliche Ungenauigkeit die minimalen Flankendurchmesser der jeweiligen Toleranzfelder verwendet. Für das Gleitlager der PMS-Einheit (TR $\text{\O}30 \times 6$) ergibt sich dadurch eine Positionierungsungenauigkeit in horizontaler Richtung von $\pm 0,23$ mm. Für die Brenneinheit wurde aufgrund der fehlenden Dokumentation des COMVAT Membranbalgflansches die DIN-Werte für ein Nenngewinde TR $\text{\O}14 \times 3$ gewählt und es konnte eine Ungenauigkeit in vertikaler Richtung von $\pm 0,16$ mm ermittelt werden.

3.4 Vakuumtechnische Betrachtung des Partikelmassenspektrometers

Der ursprüngliche Einsatzbereich des von Roth und Hospital entwickelten Partikelmassenspektrometers liegt in der Detektion von Partikeln, die in einer Niederdruckflamme synthetisiert werden. Als Beispiele können hier die Detektion von Rußpartikeln [32] oxidischen Nanopartikeln wie Eisenoxid [33, 35, 38] oder Wolframoxid [36] in vorgemischten Niederdruckflammen oder die Detektion von SiC-Partikeln aus einem Niederdruck-Heißwandreaktor [37] genannt werden.

Das Niederdruck-Partikelmassenspektrometer (ND-PMS, Abbildung 17) wird an eine Reaktorkammer angeschlossen und besteht aus zwei Kammern, die jeweils mit einer Hochvakuumpumpe wie beispielsweise einer Turbomolekular- oder Öldiffusionspumpe in Kombination

mit einer vorgeschalteten Vorvakuumpumpe evakuiert werden. Durch eine Probenahme mit Hilfe eines temperaturbeständigen Skimmers Sk_1 direkt aus der Flamme werden die entnommenen Nanopartikel nach Expansion in ein Vakuum in die Kammer A in einen Partikelfreistrahls überführt und nehmen freimolekulare Strömungsbedingungen an. Ein zweiter Skimmer Sk_2 soll zum einen als Verbindungselement zwischen den Kammern A und B dienen und zum anderen die Mittelachse der Partikelfreistrahles herausschälen. In Kammer B angelangt werden geladene Nanopartikel mithilfe der PMS-Messeinheit letztendlich in ihrer Masse bzw. kinetischen Energie klassiert. Dabei müssen die Partikel wie in Abschnitt 2.4 genauer beschrieben einen Ablenkkondensator mit einer definiert angelegten Spannung durchqueren und werden abhängig von ihrer Polarität und ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis auf einen fest positionierten Detektor abgelenkt. Bei bekannter Geometrie der PMS-Einheit und mittlerer Partikelgeschwindigkeit kann die angelegte Spannung einer Partikelmasse und bei bekannter Dichte einer Partikelgröße zugeordnet werden.

Für die Probenahme und die anschließende Probenauswertung ist eine durchgehende Öffnung vom Ort der Probenahme im Reaktor bis zur letzten Kammer notwendig, die im Sinne der Vakuumtechnik als Leckage angesehen werden muss. Die Kenntnis und Auslegung von definierten Leckagen im PMS sind sehr wichtig, da sie nicht nur den Transport der zu untersuchenden Partikel bis in die letzte Kammer bestimmen, sondern auch dafür sorgen, dass die eingesetzten Pumpen innerhalb ihrer Spezifikation eingesetzt werden können. Um einen Eindruck über den Einfluss dieser Leckagen zu bekommen, folgt eine beispielhafte Betrachtung der für die in dieser Arbeit verwendeten Turbomolekularpumpen unter Verwendung der Literatur „Wutz Handbuch der Vakuumtechnik“ von Jouston [118]:

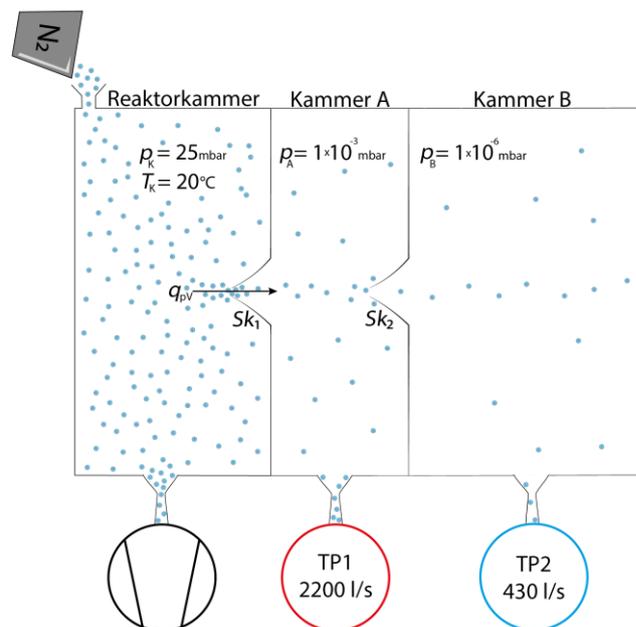


Abbildung 17: Schematischer Aufbau der beispielhaften Betrachtung eines ND-PMS. Das in die Reaktorkammer einströmende Gas (N_2) gelangt durch den anliegenden Druckgradienten in die Kammer A und anschließend in die Kammer B. Die Skimmer Sk_1 und Sk_2 dienen in dieser Betrachtung als Verbindungselemente zwischen den Kammern und stellen eine definierte Leckage dar.

An einer mit reinem Stickstoff betriebenen Reaktorkammer (Abbildung 17) mit einem anfänglichen Kammerdruck von $p_K = 25$ mbar bei $T_K = 20$ °C wird ein Partikelmassenspektrometer mit einer Kammer A und einer Kammer B montiert. Die Kammern sind durch die Skimmer Sk_1 und Sk_2 mit einem Öffnungsdurchmesser von jeweils 0,5 mm miteinander

verbunden. Die Kammer A soll mit einem Druck $p_A = 1 \times 10^{-3}$ mbar als Expansionskammer dienen und wird mit Hilfe einer unmittelbar an der Kammer installierten Turbomolekularpumpe (TP 1) mit einem N_2 -Nennsaugvermögen von 2200 l/s auf den Druck p_A evakuiert. Die Kammer B wird durch eine weitere Turbomolekularpumpe (TP2) mit einem N_2 -Nennsaugvermögen von 430 l/s auf einen Druck $p_B = 1 \times 10^{-6}$ mbar evakuiert und bildet die Analysekommer im ND-PMS. Die unmittelbare Installation der Turbomolekularpumpe an den Kammern sorgt für ein effektives Saugvermögen, welches sehr nahe am Nennsaugvermögen der jeweiligen Pumpen liegt. Aus diesem Grund wird für dieses Beispiel und für die nachfolgenden Interpretationen vom Nennsaugvermögen der jeweiligen Turbomolekularpumpen ausgegangen. Durch die angelegte Druckdifferenz zwischen p_K und p_A wird ein vom gasartabhängigen Isentropenexponenten κ ($\kappa_{N_2} = 1,4$) abhängiges Druckverhältnis

$$\frac{p_1}{p_K} = \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}} \quad (55)$$

unterschritten. In diesem Fall nehmen alle Strömungsbedingungen am Eingang von Sk_1 einen kritischen Zustand ein und sind nur noch von p_K abhängig. Dieser Zustand wird als verblockte Strömung bezeichnet und ihre kritischen Kenngrößen werden mit einem Index * gekennzeichnet. Darüber hinaus stellt sich in der verblockten Strömung ein maximaler Durchfluss q_{pV}^*

$$q_{pV}^* = p_K A_{Sk} \bar{v}_{N_2} \Psi_{(\kappa)}^* \quad (56)$$

in den Skimmer Sk_1 ein, der maßgeblich vom Druck p_K , der offenen Skimmerquerschnittsfläche A_{Sk} , der mittleren Stickstoffgeschwindigkeit \bar{v}_{N_2} und der kritischen Ausflussfunktion $\Psi_{(\kappa)}^*$ abhängig ist. Die Ausflussfunktion

$$\Psi \left(\frac{p_1}{p_K} \right) = \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa - 1} \left[\left(\frac{p_1}{p_K} \right)^{\frac{2}{\kappa}} - \left(\frac{p_1}{p_K} \right)^{\frac{1+\kappa}{\kappa}} \right]} \quad (57)$$

beschreibt die einströmende Massenstromdichte, ist nur von der Gasart bzw. dem Isentropenexponenten κ und dem Druckunterschied $\frac{p_1}{p_K}$ abhängig und nimmt für Stickstoff im kritischen Zustand den Wert $\Psi_{(\kappa)}^* = 0,484$ an. Der Durchfluss q_{pV} wird in der Vakuumtechnik auch als pV -Strom oder Saugleistung bezeichnet und ist aufgrund seiner guten Umwandlung in andere vakuumtechnisch relevante Größen eine gängige Beschreibung eines Volumensstroms, der sich durch das Produkt eines Druck p und eines Gasvolumens V einstellt.

Bei einem angelegten Kammerdruck $p_K = 25$ mbar stellt sich im verblockten Zustand ein pV -Strom durch den Skimmer Sk_1 in die Kammer A von 0,989 mbar l/s ein, was einem kritischen Saugvermögen S^* von TP 1 bzw. der Kammer A

$$S^* = \frac{q_{pV}^*}{p_1} \quad (58)$$

von 989 l/s entspricht. Dieser Wert kann als dominierendes Leck des Partikelmassenspektrometers angesehen werden und kann gut von der TP 1 mit ihrem Nennsaugvermögen von 2200 l/s kompensiert werden. Würde man nun den Druck p_K auf 1000 mbar erhöhen, so würde der pV -Strom durch den Skimmer Sk_1 in die Kammer A auf 39,6 mbar l/s ansteigen und würde mit einem notwendigen Saugvermögen von 39.600 l/s das Nennsaugvermögen der TP 1 um ein Vielfaches übersteigen. Die Folge wäre ein starker Druckanstieg im Partikelmassenspektrometer, welcher zu einer Aufhebung der angestrebten freimolekularen Strömungsbedingungen führen würde. Darüber hinaus könnte der Druckanstieg die Turbomolekularpumpen beschädigen, da diese außerhalb ihrer Spezifikationen betreiben würde.

Grundsätzlich bedeutet der starke Anstieg des pV -Stromes aber nicht, dass der direkte Betrieb einer massenspektrometrischen Messmethoden – wie einem Partikelmassen- oder Flugzeitmassenspektrometer – bei Atmosphärendruck ausgeschlossen ist. Dies konnte bei atmosphärischen Drücken bereits von Mätzing et al. [154] durch die Verwendung eines Partikelmassenspektrometers an vorgemischten laminaren Flammen und von Gard et al. [155] mit dem Einsatz eines Aerosolflugzeitmassenspektrometers erfolgreich gezeigt werden. Möglich macht dies beispielsweise eine aerodynamischen Linse [156, 157], der Einsatz von sehr großen Öl-Diffusionspumpen im industriellen Maßstab oder Probenahmesonden mit sehr kleinen Öffnungsdurchmessern [154]. Der Einsatz einer aerodynamischen Linse kann zwar den benötigten Druckgradienten ermöglichen, macht aber eine genaue Auslegung des Linsensystems und eine Festlegung auf einen bestimmten Stokes-Bereichs erforderlich [157]. Die Verwendung von sehr kleinen Öffnungsdurchmessern konnte von Mätzing et al. [154] erfolgreich gezeigt werden, hat aber vor allem bei höheren Partikelanzahlkonzentrationen während einer Sprayflammsynthese (z.B. im Bereich von $1 \times 10^{16} \text{ \#/m}^3$ [158] oder $1 \times 10^{17} \text{ \#/m}^3$ [27]) ein schnelles Zusetzen der verwendeten Probenahmesonde und dadurch eine zeitliche Limitierung einer Probenahme bzw. der PMS-Messungen zur Folge.

Viel einfacher und kostengünstiger ist die Erweiterung eines Niederdruck-Partikelmassenspektrometers (ND-PMS) um eine weitere Unterdruckkammer. Diese Erweiterung des ND-PMS wurde hier realisiert und wird im Rahmen dieser Arbeit als Atmosphärendruck-Partikelmassenspektrometer (AD-PMS) bezeichnet. Dabei ist der Grundgedanke des AD-PMS, die Gaslast auf die Turbomolekularpumpen der Kammern A und B durch eine vorgeschaltete Druckstufe zu reduzieren. Wie in Abbildung 18 illustriert, wird die neue Druckstufe durch eine zusätzliche Kammer (Kammer E) vor der Expansionsstufe des ND-PMS (Kammer A) realisiert und mit Hilfe einer Drehschieberpumpe DP (100 m³/h) im Grobvakuum betrieben.

Die Drücke innerhalb Kammer E ähneln denen eines Niederdruckreaktors und sorgen dafür, dass die Turbomolekularpumpen innerhalb ihrer Spezifikationen betrieben werden können. Da mit der Erweiterung die Belastung auf die Turbomolekularpumpen nicht durch eine Auslegung einer Probenahmesonde, sondern im Wesentlichen durch eine zusätzliche Druckstufe bestimmt wird, kann die Auslegung dieser Druckstufe an die Anforderungen einer Probenahme und den geometrischen Gegebenheiten der Reaktorkammer angepasst werden. An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass die in dieser Betrachtung gewählten Bezeichnungen der einzelnen Kammern, Skimmer und Pumpen in der hier vorgestellten Arbeit durchgängig verwendet werden.

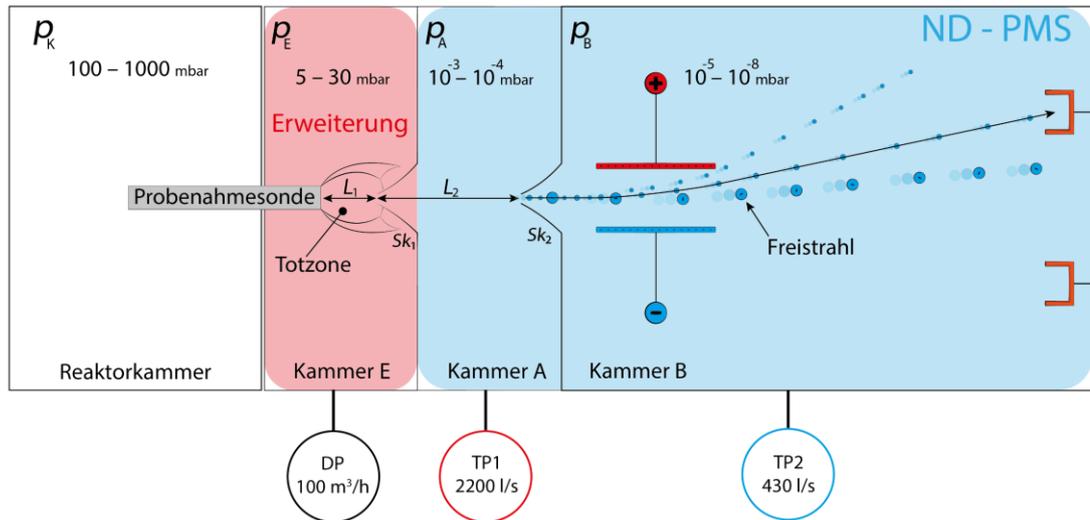


Abbildung 18: Schematischer Aufbau eines AD-PMS. Für das AD-PMS wurde ein ND-PMS (blau hinterlegter Bereich) mit einer zusätzlichen Unterdruckkammer (rot hinterlegt) und einer Probenahmesonde erweitert. Die Probenahme reicht in die Reaktorkammer, welche mit einem Druckbereich $100 \text{ mbar} < p_K < 1 \text{ bar}$ betrieben werden kann.

Um die Drücke für eine Interpretation der Strömungsbedingungen innerhalb des AD-PMS bewerten und einen bestimmungsgemäßen Betrieb aller Vakuumpumpen für eine Probenahme bei Atmosphärendruck sicherstellen zu können, wurden die jeweiligen Druckstufen der Kammern E ($p_{E,Düse}$), A ($p_{A,Düse}$) und B ($p_{B,Düse}$) in Abhängigkeit eines vorgegebenen Reaktorkammerdruckes p_K genauer untersucht. Als Verbindungselemente zwischen den Kammern E, A und B dient jeweils ein Skimmer mit einem Durchmesser $d_{Sk_1} = d_{Sk_2} = 0,5 \text{ mm}$. Für die Probenahme wurde in Anlehnung der Niederdruck-Partikelmassenspektrometrie eine Düse ($d_{Düse} = 0,6 \text{ mm}$) als Probenahmesonde verwendet.

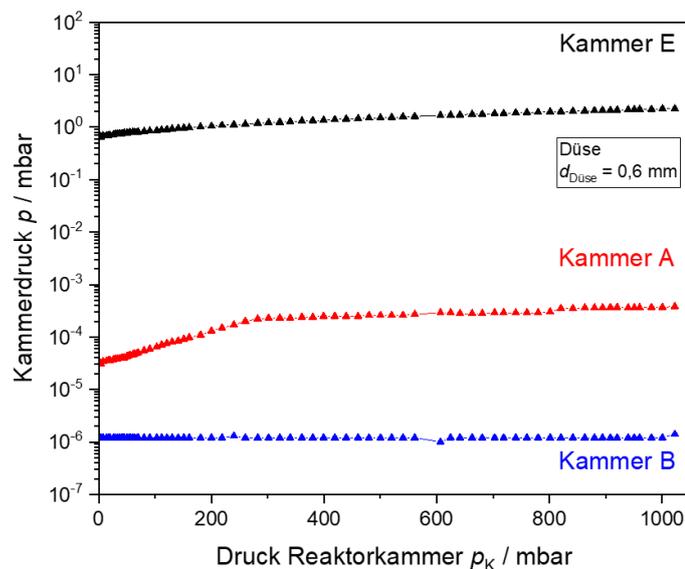


Abbildung 19: Druckverläufe der Kammern E (schwarz), A (rot) und B (blau) in Abhängigkeit eines vorgegeben Reaktorkammerdruckes p_K für eine Düse mit $d_{Düse} = 0,6 \text{ mm}$ als Probenahmesonde.

Abbildung 19 zeigt die Druckverläufe in Abhängigkeit eines definierten N_2 -Reaktorkammerdruckes p_K für die Drücke $p_{E,Düse}$ für die Kammer E (schwarz), $p_{A,Düse}$ für die Kammer A (rot) und $p_{B,Düse}$ für die Kammer B (blau). Zu sehen ist, dass es bei der Anhebung des

Reaktorkammerdruckes p_K zu einem leichten Druckanstieg in den Kammern E und A kommt. Hier zeigt die kontinuierliche Anhebung von p_K auf 1000 mbar einen Anstieg der Drücke innerhalb der Kammern E und A von $p_{E,Düse} = 0,66$ mbar und $p_{A,Düse} = 3,1 \times 10^{-5}$ mbar auf annähernd $p_{E,Düse} = 2,3$ mbar und $p_{A,Düse} = 3,8 \times 10^{-4}$ mbar. Der Druckverlauf für die Kammer B unterscheidet sich hingegen im Vergleich zu den Druckverläufen der Kammer E und A deutlich. Hierbei befindet sich der Druck innerhalb der Kammer B unabhängig vom Reaktorkammerdruck p_K in einem Wertbereich von $p_{B,Düse} = 1,4 \times 10^{-6}$ mbar.

Wird mithilfe der gemessenen Drücke p_x innerhalb der Kammern E, A und B und der jeweils an den Kammern angeschlossenen Vakuumpumpe mit einem Nennsaugvermögen S_x der entsprechende pV -Strom

$$q_{pV,x} = p_x S_x \quad (59)$$

bestimmt, kann auch der Stickstoffstrom bzw. der Leckagestrom in die jeweiligen Kammern in Abhängigkeit des Reaktorkammerdruckes bestimmt werden. Hier zeigt sich bei einem maximalen Reaktorkammerdruck $p_K = 1000$ mbar, dass der Stickstoff zu Beginn mit $q_{pV,E,Düse} = 64$ mbar l/s in die Kammer E strömt und der pV -Strom sich in den weiteren Kammern auf $q_{pV,A,Düse} = 0,84$ mbar l/s (Kammer A) und $q_{pV,B,Düse} = 6 \times 10^{-4}$ mbar l/s (Kammer B) reduziert. Da gemäß Spezifikation der maximale Gasdurchsatz bzw. die maximal zulässige Saugleistung der letzten Turbomolekularpumpe 11,5 mbar l/s beträgt, liegt der finale pV -Strom in die Kammer B weit unterhalb des erlaubten Maximums dieser Pumpe. Im Detail bedeutet dies, dass mit dem Einsatz einer Düse ($d_{Düse} = 0,6$ mm) als Probenahmesonde der Reaktorkammerdruck p_K keinen Einfluss auf den Druck innerhalb Kammer B ausübt und dadurch die letzte Kammer des AD-PMS bezüglich des Druckes vollständig isoliert wird.

Die aus Abbildung 19 gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass sich ein ND-PMS durch die Kombination aus einer zusätzlichen Unterdruckkammer (Kammer E) und einer Düse mit einem Öffnungsdurchmesser $d_{Düse} = 0,6$ mm erfolgreich bei Atmosphärendruck betreiben lässt und als AD-PMS betrieben werden kann. Darüber hinaus bietet die Düsen den Vorteil, dass diese Art der Probenahme für die Niederdruck-Partikelmassenspektrometrie bzw. in der Massenspektrometrie im Allgemeinen in der Literatur gut beschrieben wird. Dadurch besteht ein gutes Verständnis für den Einfluss einer Düse auf die Flamme und für eine optimale Düsengeometrie, um minimalinvasive eine Probe entnehmen zu können [159-163]. Gleichzeitig entsteht aber durch die Verwendung einer Düse als Probenahmesonde und der in Abschnitt 3.3 vorgestellten Lineareinheit folgender Konflikt: Durch die geringe Länge bzw. die flache Geometrie der Düse muss die Kammer E des AD-PMS weit in das Reaktorvolumen ragen und würde so ein großes, nicht vernachlässigendes Strömungshindernis im Reaktorinnenraum darstellen.

Um diesen Konflikt zu vermeiden, kann anstelle einer Düse eine Kapillare für die Probenahme verwendet werden. Der Vorteil hierbei ist, dass nur die Anströmfläche entlang der Kapillare ein Strömungshindernis darstellt und die vertikale Verschiebung des Probeentnahmeortes relativ zur Sprayflamme einfacher zu realisieren ist. Gleichzeitig ist aber dabei zu beachten, dass die Verwendung einer Kapillare die Transportstrecke vom Ort der Probenahme bis zur Freistrahlexpansion verlängert und die Größe der entnommenen Partikel durch Koagulation innerhalb der Transportstrecke durch Wachstum sich verändern kann [164-166]. Aus diesem Grund soll im Rahmen dieser Arbeit eine Probenahmesonde mit einer aktiven Verdünnung

bzw. einer Möglichkeit für ein Einfrieren der Partikelgrößenverteilung unmittelbar nach der Probenahme durch einen zusätzlichen Stickstoffstrom verwendet werden (für Details siehe Abschnitt 3.4). Dies hat zur Folge, dass der pV -Strom im Vergleich zu einer Düse deutlich höher liegt und grundsätzlich eine Kapillare mit einer deutlich größeren Querschnittsfläche erforderlich macht.

Um zu untersuchen, inwieweit sich ein Kapillarrohr mit einer deutlich größeren Querschnittsfläche als Probenahmesonde eignet, wurde der oben beschriebene Versuch mit einem Kapillarrohr (Öffnungsdurchmesser $d_{\text{Kapillare}} = 1,71 \text{ mm}$) wiederholt. Abbildung 20 zeigt analog zur Abbildung 19 die Druckverläufe für ein Kapillarrohr als Probenahmesonde (kreisförmige Datenpunkte) in Abhängigkeit eines definierten N_2 -Reaktorkammerdruckes p_K für die Drücke $p_{\text{E,Kapillare}}$ für die Kammer E (schwarz), $p_{\text{A,Kapillare}}$ für Kammer A (rot) und $p_{\text{B,Kapillare}}$ für Kammer B (blau) und wird vergleichend mit den Druckverläufen für ein Düse als Probenahmesonde (dreieckige Datenpunkte) aufgetragen.

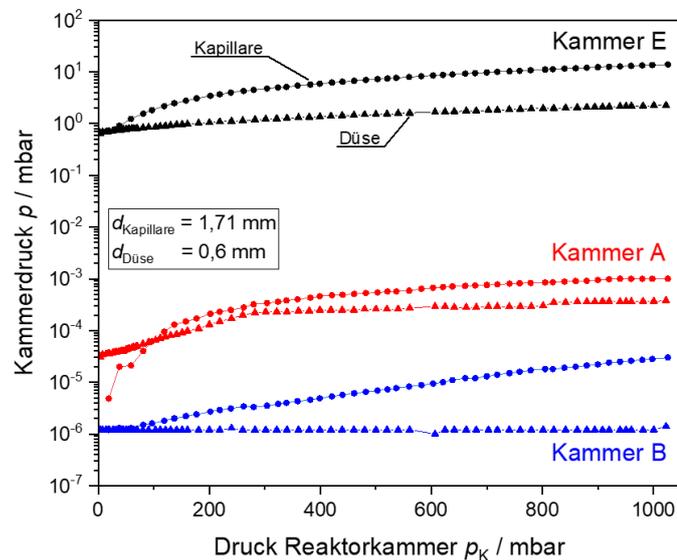


Abbildung 20: Druckverläufe der Kammern E (schwarz), A (rot) und B (blau) in Abhängigkeit eines vorgegebenen Reaktorkammerdruckes p_K und unterschiedlicher Probenahmesonden. Als Probenahmesonde wurde eine Düse (dreieckige Datenpunkte) mit $d_{\text{Düse}} = 0,6 \text{ mm}$ und eine Kapillare (kreisförmige Datenpunkte) mit $d_{\text{Kapillare}} = 1,71 \text{ mm}$ verwendet.

Im Gegensatz zur Düse bewirkt das Kapillarrohr einen Druckanstieg in allen drei Kammern. Dabei steigen die Drücke von $p_{\text{E,Kapillare}} = 0,71 \text{ mbar}$, $p_{\text{A,Kapillare}} = 4,8 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ und $p_{\text{B,Kapillare}} = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ auf maximal $p_{\text{E,Kapillare}} = 13,9 \text{ mbar}$, $p_{\text{A,Kapillare}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ und $p_{\text{B,Kapillare}} = 3 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ an. Besonders auffällig ist, dass im Vergleich zur Düse der Druck in der letzten Kammer nicht konstant bleibt, sondern mit steigendem Reaktorkammerdruck linear ansteigt. Dieser Anstieg zeigt, dass der in Kammer B einströmende pV -Strom einen erkennbaren Einfluss ausübt. Hier reicht das Saugvermögen der letzten Turbomolekularpumpe nicht aus, um den Druck in der Kammer B vollständig von p_K zu isolieren.

Wird analog zur Düse als Probenahmesonde die pV -Ströme bestimmt, so sind diese im Vergleich zur Düse deutlich höher. Hier zeigt sich bei einem maximalen Reaktorkammerdruck $p_K = 1000 \text{ mbar}$, dass für eine Kapillare als Probenahmesonde der Stickstoff zu Beginn mit einem pV -Strom $q_{pV,E,Kapillare} = 386,14 \text{ mbar l/s}$ (vgl. $q_{pV,E,Düse} = 64 \text{ mbar l/s}$) in die Kammer E strömt und sich in den weiteren Kammern auf $q_{pV,A,Kapillare} = 2,2 \text{ mbar l/s}$ (Kammer A,

vgl. $q_{pV,A,Düse} = 0,84 \text{ mbar l/s}$ und $q_{pV,B,Kapillare} = 1,29 \times 10^{-2} \text{ mbar l/s}$ (Kammer B, vgl. $q_{pV,B,Düse} = 6 \times 10^{-4} \text{ mbar l/s}$) reduziert. Der in die Kammer B einströmende pV -Strom ist im Vergleich zur Düse zwei Größenordnungen stärker und übt daher einen stärkeren Einfluss auf den Druck in Kammer B aus. Obwohl der Einsatz des gezeigten Kapillarrohres ($d_{Kapillare} = 1,71 \text{ mm}$) im Vergleich zu der verwendeten Düse ($d_{Düse} = 0,6 \text{ mm}$) aufgrund des wesentlich größeren Öffnungsdurchmessers einen deutlichen Druckanstieg in der letzten Kammer bewirkt, kann das Kapillarrohr durchaus als Probenahmesonde für das AD-PMS verwendet werden.

Um bewerten zu können welche Strömungsbedingungen in Abhängigkeit der verwendeten Probenahmesonde und dem Reaktorkammerdruck p_K in den einzelnen Kammern des AD-PMS herrschen, kann die Knudsen-Zahl Kn

$$Kn = \frac{\lambda}{d_S} = \frac{k_B T}{d_S \sqrt{2} \pi \sigma^2 p} \quad (60)$$

für eine Abschätzung der Strömungsbedingungen verwendet werden. Die Knudsen-Zahl Kn ist eine dimensionslose Kennzahl und beschreibt das Verhältnis zwischen der mittleren freien Weglänge λ und einer charakteristischen Größe d_S . Dabei beschreibt in Gleichung (60) k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, σ den Durchmesser des zu betrachtenden Gasteilchens oder Nanopartikels und p den Druck innerhalb einer Kammer.

Anhand von Kn kann die zu interpretierende Strömung in drei Bereiche unterteilt werden: Nimmt die Knudsenzahl Werte von $Kn < 0,01$ an, so befindet sich die Strömung im Kontinuumsbereich und λ ist deutlich kleiner als d_S . In diesem Strömungsbereich wechselwirken die Gasteilchen oder Nanopartikel sehr häufig miteinander und es liegt eine viskose Strömung vor. Steigt Kn in den Wertebereich $0,01 < Kn < 0,5$, so verliert die Strömung mit steigendem Kn ihre viskosen Eigenschaften und beginnt Eigenschaften einer freimolekularen Strömung anzunehmen. Dieser Bereich wird Knudsenströmung genannt und es finden Wechselwirkungen zwischen Gasteilchen bzw. Nanopartikeln untereinander genauso häufig wie Wechselwirkungen zwischen Gasteilchen oder Nanopartikeln mit der Wand statt. Wird die Knudsenzahl noch weiter angehoben ($0,5 < Kn$), befindet sich die Strömung zusehends im freimolekularen Strömungsbereich und λ wird viel größer als d_S . In diesem Strömungsbereich sind die Gasteilchen bzw. Nanopartikel voneinander separiert und es finden nur noch Wechselwirkungen mit der Wand statt [118].

Abbildung 21 zeigt die unter Verwendung von Stickstoff experimentell bestimmte Knudsenzahl Kn in Abhängigkeit des Reaktorkammerdruckes p_K . Dazu wurden die Werte der in Abbildung 20 gezeigten Druckverläufe der Kammern E (schwarz), A (rot) und B (blau) in die Knudsenzahl Kn umgerechnet. Als charakteristische Größe wurden die jeweiligen Öffnungsdurchmesser der Düse ($d_{Düse} = 0,6 \text{ mm}$, dreieckige Datenpunkte) bzw. des Kapillarrohres ($d_{Kapillare} = 1,71 \text{ mm}$, kreisförmige Datenpunkte) als Probenahmesonde und der Skimmer ($d_{Sk_1} = d_{Sk_2} = 0,5 \text{ mm}$) als Verbindungselemente zwischen den Kammern gewählt.

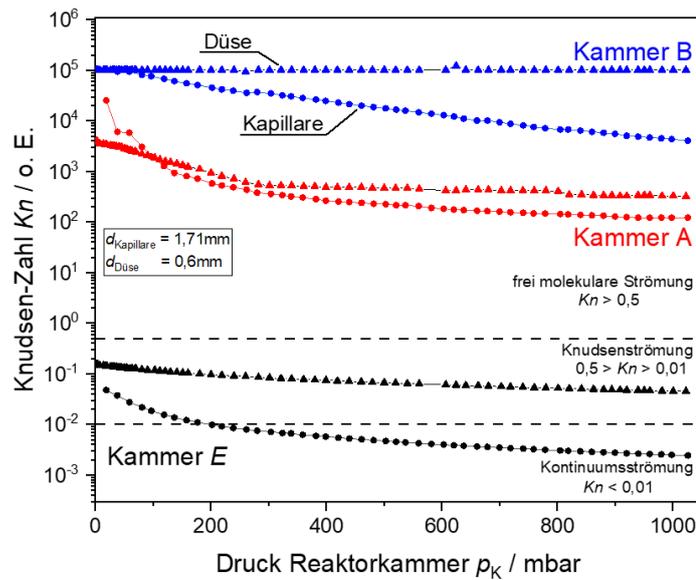


Abbildung 21: Knudsen-Zahl Kn für die Kammern E (schwarz), A (rot) und B (blau) in Abhängigkeit eines vorgegebenen Reaktorkammerdruckes p_K und unterschiedlicher Probenahmesonden. Als Probenahmesonde wurde eine Düse (dreieckige Datenpunkte) und eine Kapillare (kreisförmige Datenpunkte) verwendet.

Für die Düse als Probenahmesonde (Abbildung 21, dreieckige Datenpunkte) ist zu erkennen, dass die Knudsenzahl innerhalb Kammer E Werte im Bereich $0,15 \geq Kn_{E,Düse} \geq 0,045$ annimmt und die Strömung sich unabhängig von p_K in einer Knudsenströmung befindet. Wird die Knudsenzahl für die Kammer A (rot) bestimmt, so ist zu erkennen, dass sich die Strömungsbedingungen im Vergleich zur Kammer E (schwarz) deutlich geändert haben. Hier nimmt die Knudsenzahl für niedrige p_K mit $Kn_{A,Düse} \approx 4000$ hohe Werte an und sinkt auf $Kn_{A,Düse} = 321$ ab, wenn p_K bis auf das Maximum ($p_K = 1022$ mbar) angehoben wird. Dies zeigt, dass unabhängig vom Reaktorkammerdruck freimolekulare Strömungsbedingungen innerhalb Kammer A herrschen. Gleichzeitig zeigt die Abnahme der Knudsenzahl für die Kammer A aber auch, dass mit steigendem p_K die Kollisionen innerhalb Kammer A steigen und die Rotation der Turbomolekularpumpe immer stärker beeinträchtigt wird. Dabei sinkt das Saugvermögen der Pumpe mit steigendem Reaktorkammerdruck, bis sie letztendlich in die Kennlinie der Vorvakuumpumpe übergeht [118]. Dennoch reicht das Saugvermögen der Turbomolekularpumpe aus, um die freimolekularen Strömungsbedingungen in der Kammer A aufrechtzuerhalten. Diese Tatsache ist auch ausschlaggebend für die weiterhin freimolekularen Strömungsbedingungen in der Kammer B. Hier zeigt die Bestimmung der Knudsenzahl (Blau, dreieckige Datenpunkte) einen vom Reaktorkammerdruck unabhängigen Wert $Kn_{B,Düse} = 1 \times 10^5$ und die Strömung liegt eindeutig im freimolekularen Bereich.

Die Verwendung eines Kapillarrohres als Probenahmesonde zeigt ein leicht anderes Bild. Für die Kammer E (Schwarz, kreisförmige Datenpunkte) ist zu sehen, dass sich der Stickstoffstrom zu Beginn (für niedrige p_K) in der Knudsenströmung befindet. Mit steigendem Reaktorkammerdruck verschiebt sich aber die Strömung in der Kammer E in Richtung der Kontinuumsströmung und erreicht letztendlich diesen Bereich ab einem Druck $p_K = 200$ mbar. Obwohl es im Vergleich zur Düse zu einem Wechsel des Strömungsbereiches in der Kammer E kommt, reicht das Saugvermögen der Turbomolekularpumpe der Kammer A aus, um die freimolekularen Strömungsbedingungen in der Kammer A aufrechtzuerhalten.

Wie bei der Düse als Probenahmesonde ist es durch die Kombination einer kleinen Verbindungsöffnung ($d_{SK_1} = 0,5$ mm) zwischen den Kammern E und A und einem hohen

Nennsaugvermögen der Turbomolekularpumpe TP1 (2200 l/s) auch bei der Verwendung eines Kapillarrohres möglich, die Strömung vom Kontinuumsbereich (Kammer E) in den freimolekularen Bereich (Kammer A) zu verschieben. Zusätzlich bewirkt die starke Reduzierung des Stickstoffstromes in der Kammer A, dass für die Kammer B eine deutlich kleinere Turbomolekularpumpe ausreicht, um die freimolekularen Strömungsbedingungen aufrecht zu erhalten.

Es zeigt sich, dass die in Abbildung 21 gezeigten Werte der Knudsenzahl $Kn_{B,Kapillare}$ (blau, kreisförmige Datenpunkte) für das Kapillarrohr als Probenahmesonde bei niedrigen Reaktorkammerdrücken mit den Werten der Knudsenzahl $Kn_{B,Düse}$ für die Düse als Probenahmesonde (blau, dreieckige Datenpunkte) vergleichbar sind. Wegen der größeren Öffnungsfläche des Kapillarrohres nimmt $Kn_{B,Kapillare}$ aber ab $p_K \approx 100$ mbar deutlich ab und erreicht für den maximalen Reaktorkammerdruck p_K einen Wert von $Kn_{B,Kapillare} = 4066$.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Erweiterung des ND-PMS um eine zusätzliche Unterdruckkammer eine gute Lösung für die Partikelmassenspektrometrie unter atmosphärischen Druckbedingungen darstellt. Durch den Einsatz einer Drehschieberpumpe in der Kammer E und einer nachgeschalteten Turbomolekularpumpe mit einem hohen Saugvermögen in der Kammer A kann in allen gezeigten Fällen der freimolekulare Strömungsbereich in der Kammer B erreicht werden. Abhängig von der eingesetzten Probenahmesonde ist es mit der Drehschieberpumpe DP möglich, schon von Beginn an eine Knudsen- oder eine schwache Kontinuumsströmung bereitzustellen. Dieser Ausgangspunkt bietet eine gute Bedingung für den Einsatz einer nachgeschalteten Turbomolekularpumpe mit einem hohen Nennsaugvermögen. Dadurch kann der Strömungsbereich unabhängig von der verwendeten Probenahmesonde und dem angelegtem Reaktorkammerdruck in den freimolekularen Bereich verschoben werden. Da der größte Anteil des eingebrachten pV -Stromes durch die Pumpen DP und TP1 abtransportiert werden kann, besitzt die viel kleinere Turbomolekularpumpe in der Kammer B nur die Funktion, die gewünschten freimolekularen Strömungsbedingungen aufrechtzuerhalten.

3.5 Probenahmesonde

Die Probenahme ist die Schnittstelle zwischen Reaktor und Partikelmassenspektrometer und der erste Schritt für Bestimmung einer Partikelgrößenverteilung. Dabei ist ihre bestimmungsgemäße Funktion für eine repräsentative Ermittlung der Partikelgrößenverteilung sehr wichtig. In der Niederdruck-Partikelmassenspektrometrie (zweistufig) erfolgt die Probenahme durch den Einsatz einer konischen Düse. Hierfür wird in Anlehnung der in Abschnitt 3.4 getroffenen Kammerbezeichnung (siehe Abbildung 18) die temperaturbeständige Düse unmittelbar an die Kammer A montiert und anschließend durch die Verschiebung der zu untersuchenden Flamme relativ zur Düse positioniert. Solch eine vergleichbare Probenahme wäre für das AD-PMS nur mit einem größeren konstruktiven Aufwand realisierbar. Dafür müsste ein Teil der Kammer E des AD-PMS weit in das Reaktorvolumen ragen und würde so ein großes, nicht zu vernachlässigendes Strömungshindernis im Reaktorrinnenraum darstellen. Um die Strömungshindernisse in der Reaktorkammer möglichst klein zu halten, wurde für erste Untersuchungen anstelle einer Düse eine temperaturbeständige Kapillare mit einem sehr geringen Anströmquerschnitt als Probenahmesonde verwendet. Der Vorteil eines geringen Anströmquerschnittes kann aber nur durch eine Verlagerung der Freistrahlexpansion in die Kammer E des AD-PMS erzielt werden. Damit dient die Kapillare im Unterschied zur Düse nur als Transportstrecke zwischen dem Ort der Probenahme und dem Ort der Partikelfreistrahlbildung. Solch eine Transportstrecke birgt die Gefahr, dass die Partikel bei einer ausreichend

hohen Partikelanzahlkonzentration und einem ausgeprägten Temperaturgradienten von der Flamme in Richtung des AP-PMS durch Koagulation und Koaleszenz innerhalb der Transportstrecke ihre Größe durch Wachstum verändern können [164-166]. Die Folge wäre eine Verschiebung der ursprünglich entnommenen Partikelgrößenverteilung hin zu größeren Durchmessern und eine nicht repräsentative Charakterisierung der Flamme mit dem AD-PMS. Um eine repräsentative Charakterisierung trotz der Transportstrecke zu gewährleisten, muss die zu untersuchende Partikelgrößenverteilung unmittelbar nach der Probenahme konserviert und unverändert bis zur Partikelfreistrahlexpansion transportiert werden.

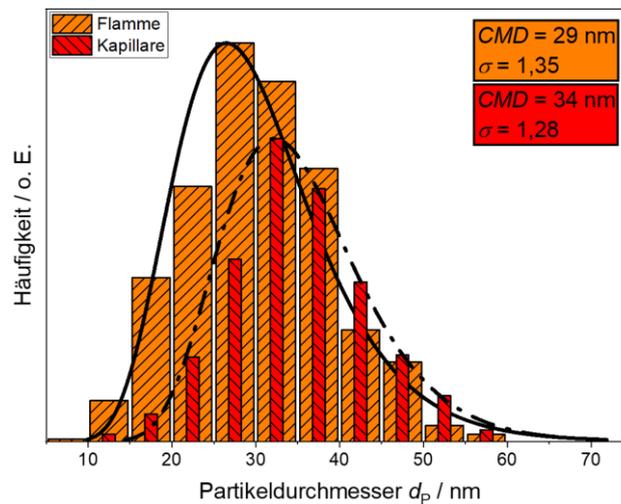


Abbildung 22: Histogramme der Partikelgrößenverteilung bestimmt aus TEM-Aufnahmen für Partikel direkt aus der Santoro-Flamme (orange, vgl. Abschnitt 3.2.1) und nach der Probenahme (rot) mit einer Kapillare. Für die Auswertung der Probenahme mit der Kapillare wurde ein TEM-Grid im AD-PMS im Fokus des Freistrahls positioniert.

Entsprechende Untersuchungen bezüglich der entnommenen Partikel und ihrer Größenverteilung wurden anhand von TEM-Auswertungen von Proben aus einer Santoro-Flamme durchgeführt und werden in Abbildung 22 gezeigt. Dafür wurden die Nanopartikel mit Hilfe einer Kapillare (Innendurchmesser $d_{\text{Kapillare}} = 0,8$ mm) aus der Flamme entnommen, durch eine Expansion in die evakuierte Kammer E des AD-PMS in einen Partikelfreistrahls überführt und anschließend in der Kammer B auf einem TEM-Grid abgeschieden. Dabei betrug der Abstand zwischen dem Kapillarausgang und dem ersten Skimmer Sk_1 4,5 mm und der Abstand zwischen Sk_1 und Sk_2 20 mm. Der Öffnungsdurchmesser beider Skimmer betrug jeweils 0,5 mm. Die entnommenen Nanopartikel wurden durch eine manuelle Bestimmung der Partikelgrößenverteilung ausgewertet (Abbildung 22, rote Verteilung) und anschließend mit der Partikelgrößenverteilung verglichen, die direkt aus der Santoro-Flamme entnommen wurde (Abbildung 22, orange Verteilung; vgl. Abschnitt 3.2.1).

Es ist zu erkennen, dass sich bei einer Probenahme durch die Kapillare (rot Verteilung) der *CMD* der entnommenen Partikelgrößenverteilung von 29 nm (orange Verteilung) auf 34 nm verschiebt. Der Grund dafür ist vermutlich ein fehlendes Unterbinden der Kollisions- und Wachstumsprozessen unmittelbar nach der Probenahme. Um solche Effekte zu unterbinden, sind aus der Aerosolmesstechnik Konzepte bekannt, bei denen das Aerosol unmittelbar nach der Entnahme verdünnt und in der in der Partikelanzahlkonzentration reduziert wird. In der Literatur wird für diese Anforderung überwiegend eine mit Inertgas durchströmte Kapillare in zwei unterschiedliche Varianten genannt, welche beispielhaft in den Quellen [167] und [168] genauer beschrieben und in Abbildung 23 illustriert werden. Dabei kann die Funktionsweise der Probenahmesonde unabhängig von der Bauart wie folgt beschrieben werden: Die

Probenahmesonde wird ausgangsseitig an ein Vakuumsystem angeschlossen, wodurch sich ein Probenahmestrom \dot{V}_p vom Ort der definierten Probenahme in die Probenahmesonde ausbildet. Zusätzlich erfolgt eine Zugabe eines inerten Volumenstromes \dot{V}_v in die Probenahmesonde, die für die unmittelbare Verdünnung von \dot{V}_p verantwortlich ist. Dadurch kommt es nach der Probenahme zu einer schnellen Absenkung der Temperatur und der Partikelanzahlkonzentration im Aerosol und bewirkt ein Konservieren der entnommenen Partikelgrößenverteilung unmittelbar nach der Probenahme. Gleichzeitig bestimmt \dot{V}_v die Druckdifferenz zwischen dem Ort der Probenahme und dem Inneren der Sonde und erlaubt somit die Kontrolle der Stromstärke von \dot{V}_p . Beide Volumenströme bilden einen finalen Gesamtstrom \dot{V}_G aus, welcher final in das AD-PMS geleitet wird.

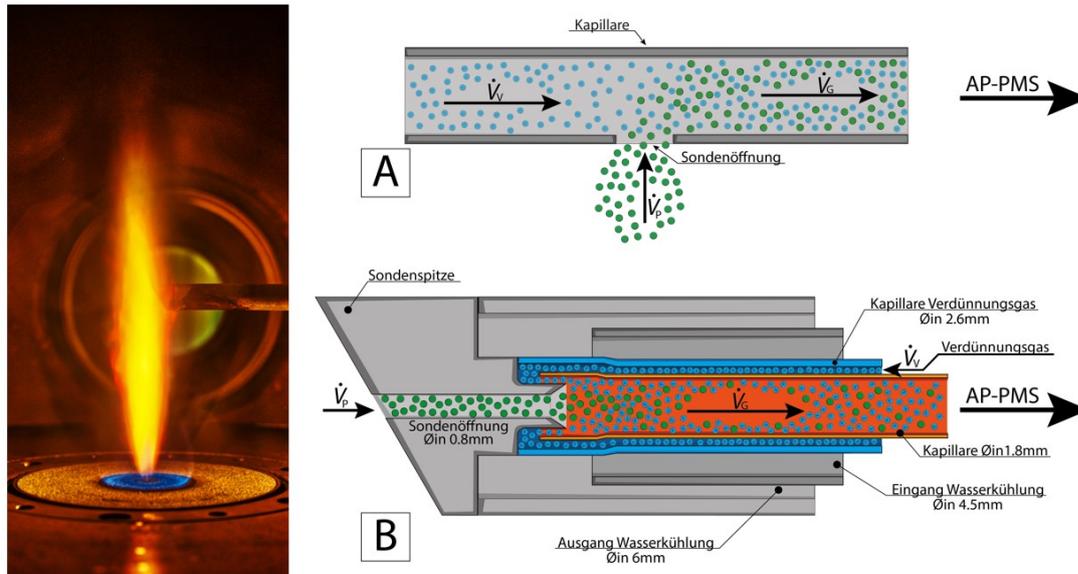


Abbildung 23: Links: Foto einer Sprayflamme im Reaktor. Rechts: Schnittdiagramme von Probenahmesonden mit aktiver Verdünnung. Die Zufuhr der Verdünnungsgase erfolgt durch die Durchströmung der Probenahmesonde (A), welche aus einer Kapillare mit einer Sondenöffnung auf der Mantelfläche besteht oder durch eine innenliegende Kapillaranordnung (B).

Wie in Abbildung 23A und B gezeigt, werden in der Literatur überwiegend zwei Arten einer Probenahmesonde mit aktiver Verdünnung beschrieben. Beide Varianten sind grundsätzlich für eine Verwendung am AD-PMS geeignet und können durch den Anschluss an die Kammer E ohne einen zusätzlichen vakuumtechnischen Aufbau in einen saugenden Zustand versetzt werden. Die konstruktiv einfachere Variante der beiden Probenahmesonden stellt die Kapillarsonde (Abbildung 23A) dar. Diese Variante besteht im Wesentlichen nur aus einer einfachen temperaturbeständigen Kapillare mit einer Öffnung auf der Mantelfläche, welche für die Probenahme entgegengesetzt der Strömungsrichtung positioniert wird. Die Zugabe des Verdünnungsgasstromes \dot{V}_v erfolgt an einem Ende der Kapillarsonde und wird mit dem anderen Ende der Kapillare an das AD-PMS angeschlossen. Der Einsatz einer Kapillarsonde ist einfach zu realisieren, erfordert aber eine zweifach gelagerte Aufhängung der Kapillare und erschwert damit die in Abschnitt 3.3 beschriebene radiale Verschiebung der Probenahmesonde.

Um die radiale Verschiebung zu vereinfachen, bietet sich eine Probenahmesonde mit einer einfach gelagerten Aufhängung an und wird in Abbildung 23B illustriert. Die konzentrische Probenahmesonde besitzt eine Sondenöffnung auf der Stirnseite und besteht aus mehreren konzentrisch positionierten Kapillaren. Sie wird im Vergleich zur Kapillarsonde (A) nur auf durch

den Anschluss an das AD-PMS gelagert und besitzt ein freistehendes Ende, das eine Probenahme senkrecht zur Strömungsrichtung erlaubt. Der Vorteil der vereinfachten Aufhängung muss jedoch durch eine aufwendigere konstruktive Auslegung der Verdünnungsgasversorgung erkauft werden, weshalb im Rahmen dieser Arbeit ein bestehendes Probenahmesystem der Arbeitsgruppe Nirschl vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) verwendet wurde [169, 170]. Wie in Abbildung 23B im Querschnitt gezeigt, wird das Aerosol senkrecht zur Strömungsrichtung mit dem Volumenstrom \dot{V}_P durch eine 0,8 mm große Sondenöffnung entnommen und direkt in eine Kapillare mit einem Innendurchmesser von 1,8 mm in die zentrale Leitung der Probenahmesonde (orange) transportiert. Durch ein koaxiales Rohr (blau, Innendurchmesser 2,6 mm) wird ein Stickstoffstrom (\dot{V}_V) rotationsymmetrisch in die Kapillare eingeleitet und verdünnt somit das Aerosol unmittelbar nach der Probenahme. Um die Edelstahlkonstruktion vor einer zu hohen Temperatureinwirkung zu schützen, wird die Sonde durch weitere koaxiale Rohre mit einem Kühlmantel versehen und mit Wasser gekühlt.

Darüber hinaus ist die konzentrische Probenahmesonde mit einer um 30° angeschrägten Spitze versehen und soll die ungewollte Entnahme von rezirkulierten Partikeln oberhalb der konzentrischen Sonde verhindern. Da die Positionierung der konzentrischen Sonde senkrecht zur Strömungsrichtung erfolgt, wird die Strömung zylinderförmig um die Sonde gelenkt und kann abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit entlang der konzentrischen Probenahmesonde eine turbulente Strömung ausbilden. Goertz et al. [169] konnten mit Hilfe von instationären Simulationen (3D) zeigen, dass eine um 30° angeschrägte Spitze eine Probenahme von rezirkulierten Partikeln verhindert und eine Beeinflussung der Probenahme durch die konzentrische Probensonde ausgeschlossen werden kann.

Neben der einfacheren radialen Positionierung bietet die konzentrische Probensonde den zusätzlichen Vorteil, dass die Orientierung der Sondenöffnung im Vergleich zur Kapillarsonde einen geringen Einfluss auf die Probenahme ausübt. Goudeli et al. [29] konnten bei einer vergleichenden Untersuchung einer Probenahme von ZiO_2 -Partikeln in einer Sprayflamme mittels der Kapillar- und der konzentrischen Probensonde zeigen, dass die Orientierung der Sondenöffnung relativ zur Strömungsrichtung der Sprayflamme einen Einfluss auf die Probenahme ausübt. Im Vergleich zu einer konzentrischen Probensonde wurde Unterschiede im Sauterdurchmesser von bis zu 55 % ($HAB = 10$ cm) gemessen, wenn die Öffnung der Kapillarsonde senkrecht oder entgegengesetzt der Strömung orientiert wird. Dieser Unterschied nimmt mit steigendem HAB ab und beträgt für $HAB > 30$ cm 13 %.

Um den Einfluss der bereitgestellten konzentrischen Probensonde auf die Probenahme besser beurteilen zu können, wurde die konzentrische Probensonde in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Nanostrukturtechnik (NST) an der Universität Duisburg-Essen genauer charakterisiert. Hierfür wurde wie in Abbildung 24 gezeigt mit Hilfe eines vorgeschalteten Durchflussmessers (TSI Massenflussmesser 4041) ein Probenahmestrom \dot{V}_P (orange) von Umgebungsluft (Raumtemperatur und Atmosphärendruck) in Abhängigkeit eines vorgegebenen Stickstoff-Verdünnungsgasstromes \dot{V}_V bestimmt. Mit dem gemessenen Volumenstrom \dot{V}_P und dem vorgegebenen Volumenstrom \dot{V}_V konnte anschließend der Verdünnungsfaktor (blau) berechnet werden.

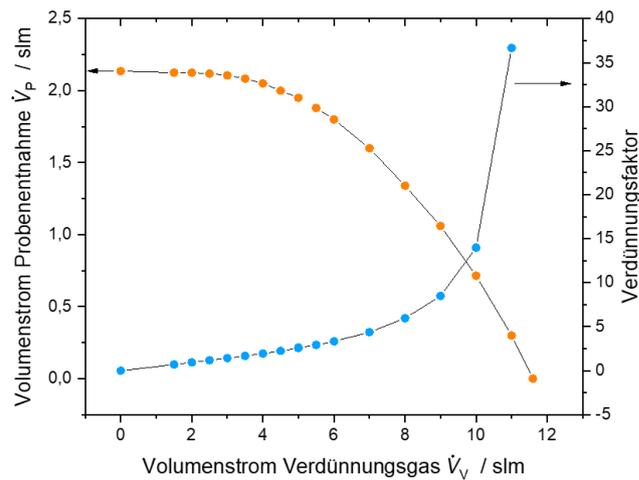


Abbildung 24: Entnommener Probenahmestrom \dot{V}_P (orange, links) und dazugehöriger Verdünnungsfaktor (Blau, rechts) für die verwendete Probenahmesonde, beide jeweils in Abhängigkeit eines vorgegebenen Verdünnungsgasstromes \dot{V}_V . Die Messung erfolgte durch Probenahme von Umgebungsluft bei Raumtemperatur.

Wie der orange Graph in Abbildung 24 zeigt, stellt sich bei einer Probenahme ohne einen Verdünnungsgasstrom ein maximaler Wert für $\dot{V}_P = 2,14$ slm ein und die Probe wird entsprechend nicht verdünnt. Wird ein Verdünnungsgasstrom \dot{V}_V zugegeben, so bleibt \dot{V}_P bis zu einem Verdünnungsgasstrom $\dot{V}_V = 2,5$ slm annähernd konstant bzw. sinkt nur sehr gering. Eine weitere Anhebung von \dot{V}_V hat einen deutlichen Abfall von \dot{V}_P zur Folge, der letztendlich bei einem Verdünnungsgasstrom $\dot{V}_V = 11,5$ slm ausbleibt. An diesem Betriebspunkt entspricht \dot{V}_V dem Gesamtvolumenstrom \dot{V}_G ($\dot{V}_V = \dot{V}_G$) und der gewünschte Volumenstrom \dot{V}_P bleibt vollständig aus. Wird \dot{V}_V über diesen Punkt hinaus weiter erhöht, kommt es zu einem Überdruck innerhalb der Probenahmesonde, was ein Ausströmen des Verdünnungsgasstromes durch die Sondenöffnung in die Reaktorkammer zur Folge hätte. Während \dot{V}_P bis zu einem Verdünnungsgasstrom von 2,5 slm ein Plateau einnimmt und dann stark sinkt, nimmt die Verdünnung der entnommenen Probe mit steigendem \dot{V}_V zu. Wird \dot{V}_V bis zu einem Volumenstrom von 6 slm angehoben, steigt der Verdünnungsfaktor linear auf 3,33 an. Kommt es zu einer weiteren Anhebung von \dot{V}_V , so steigt der Verdünnungsfaktor sehr stark an und erreicht bei $\dot{V}_V = 11$ slm mit einem Faktor von annähernd 37 das Maximum. Dieses Verhalten ist durch die Kombination aus einem sinkenden Volumenstrom \dot{V}_P und der gleichzeitigen Anhebung von \dot{V}_V zu erklären. Für geringe \dot{V}_V steigt der Verdünnungsfaktor nur langsam an, da \dot{V}_P in diesem Bereich maximale Werte annimmt.

Die so gewonnen Erkenntnisse unterliegen der Einschränkung, dass sie nur für eine Probenahme bei Raumtemperatur verwendet werden können und aufgrund der temperaturabhängigen Änderung der Gasviskositäten keinen direkten Rückschluss auf den entnommenen Volumenstrom \dot{V}_P innerhalb der Flamme erlauben. Des Weiteren sind anhand der gezeigten Untersuchung weder das Probeentnahmevermögen vor der Probenahmesonde noch die Transferzeit von dem Ort der Probenahme bis zu einer Verdünnung innerhalb der Probenahmesonde ersichtlich. Um die genannten Werte für eine Probenahme aus einer heißen Sprayflamme abschätzen zu können, wurde eine Probenahme über die selbe Probenahmesonde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Kempf/Wlokas in OpenFOAM simuliert und die Ergebnisse im Rahmen einer gemeinsamen Publikation [158] veröffentlicht. Abbildung 25 zeigt das Ergebnis dieser 3D-Simulation in einer xy -Schnittebene der Probenahmesonde. Simuliert wurde die Probenahme in einer nach oben gerichteten Luftströmung ($v_{\text{Luft}} = 20$ m/s,

repräsentiert das Abgas der Flamme), mit einer Temperatur von 2300 K für die Sprayflamme und 1600 K für die Santoro-Flamme. Als Verdünnungsgasstrom \dot{V}_V wurde Stickstoff gewählt, welcher mit einem Volumenstrom $\dot{V}_{V,A} = 3$ slm für den Fall A, $\dot{V}_{V,B} = 7$ slm für den Fall B und $\dot{V}_{V,C} = 6$ slm für den Fall C in die Probenahmesonde strömt.

Die Simulationen zeigen für den Fall A (2300 K) einen Probeentnahmestrom $\dot{V}_{P,A} = 0,47$ slm, für den Fall B (2300 K) $\dot{V}_{P,B} = 0,40$ slm und für den Fall C (1600 K) einen entnommenen Volumenstrom $\dot{V}_{P,C} = 0,57$ slm. Wie erwartet sind diese Werte im Vergleich zu einer Anwendung bei Raumtemperatur deutlich niedriger und liegen auch bei größeren Unterschieden in den Verdünnungsgasströmen nahe beieinander. Die Tatsache, dass der Volumenstrom \dot{V}_P für Fall C trotz eines Verdünnungsgasstromes von 6 slm im Vergleich zu Fall A und B erkennbar höher ist liegt an den unterschiedlichen Temperaturen des Reaktorgases (2300 K für die Fälle A und B und 1600 K für den Fall C) und den damit verbundenen Änderungen in der Viskosität der Gase. Daraus kann gefolgert werden, dass nicht der Verdünnungsgasstrom – im Unterschied zu den Ergebnissen der Untersuchungen bei Raumtemperatur – sondern die Temperatur des Flammenabgases limitierend für die entnommene Probegasmenge aus dem Reaktor ist.

Obwohl sich die angesaugten Volumenströme in den Fällen A und B nur leicht unterscheiden, übt die gezeigte Änderung von \dot{V}_V einen Einfluss auf die Probenahme aus. So ist im direkten Vergleich zwischen den beiden Fällen zu erkennen, dass sich der Volumenstrom \dot{V}_P durch die Variation von \dot{V}_V nur leicht ändert, aber die Verweilzeit t von \dot{V}_P zwischen dem Sondereingang und der erstmöglichen Gelegenheit einer Verdünnung deutlich unterscheiden. So kommt es für den Fall A ($\dot{V}_{P,A} = 0,47$ slm) bei $\dot{V}_{V,A} = 3$ slm zu einer Verweilzeit $t_A = 48 \mu\text{s}$ und verlängert sich für den Fall B ($\dot{V}_{P,B} = 0,40$ slm) auf $t_B = 0,2$ ms, wenn der Verdünnungsgasstrom auf $\dot{V}_{V,B} = 7$ slm angehoben wird. Der Grund hierfür ist, dass durch die Anhebung des Verdünnungsgasstromes auch der Druck in der Sonde angehoben wird und die Druckdifferenz zwischen dem Ort der Probeentnahme und innerhalb der Sonde reduziert wird.

Neben der Verweilzeit t beeinflusst \dot{V}_V auch den möglichen Zeitpunkt einer Verdünnung. Die in die Strömung gerichtete rotationssymmetrische Zugabe von \dot{V}_V schirmt stromabwärts das entnommene Gas von den Kapillarwänden ab und bewirkt eine graduelle Durchmischung des Stickstoffs mit dem entnommenen Gas. Die Durchmischung läuft bei der Zugabe eines geringen Verdünnungsgasstrom (A) relativ langsam ab und beschleunigt sich, wenn der Verdünnungsgasstrom auf 7 slm (B) angehoben wird.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Verdünnungsgasstrom \dot{V}_V neben der Verweilzeit t und dem Durchmischungszeitpunkt auch auf das Volumen vor der Sonde wirkt, aus dem die Probenahme erfolgt. Die Bildausschnitte a und b in Abbildung 25 zeigen die Trajektorien der Strömungsbereiche in der xy -Schnittebene des Reaktors, die von der Sonde erfasst und eingesaugt werden. Kommt es zu einer Probenahme mit einem Stickstoffstrom von $\dot{V}_{V,A} = 3$ slm (a), so erfolgt die Probenahme aus einem Bereich, der dem 2,5-fachen des Öffnungsdurchmessers der Sonde entspricht. Dieser Bereich verkleinert sich auf ungefähr den doppelten Öffnungsdurchmesser (b), wenn der Verdünnungsgasstrom auf $\dot{V}_{V,B} = 7$ slm angehoben wird.

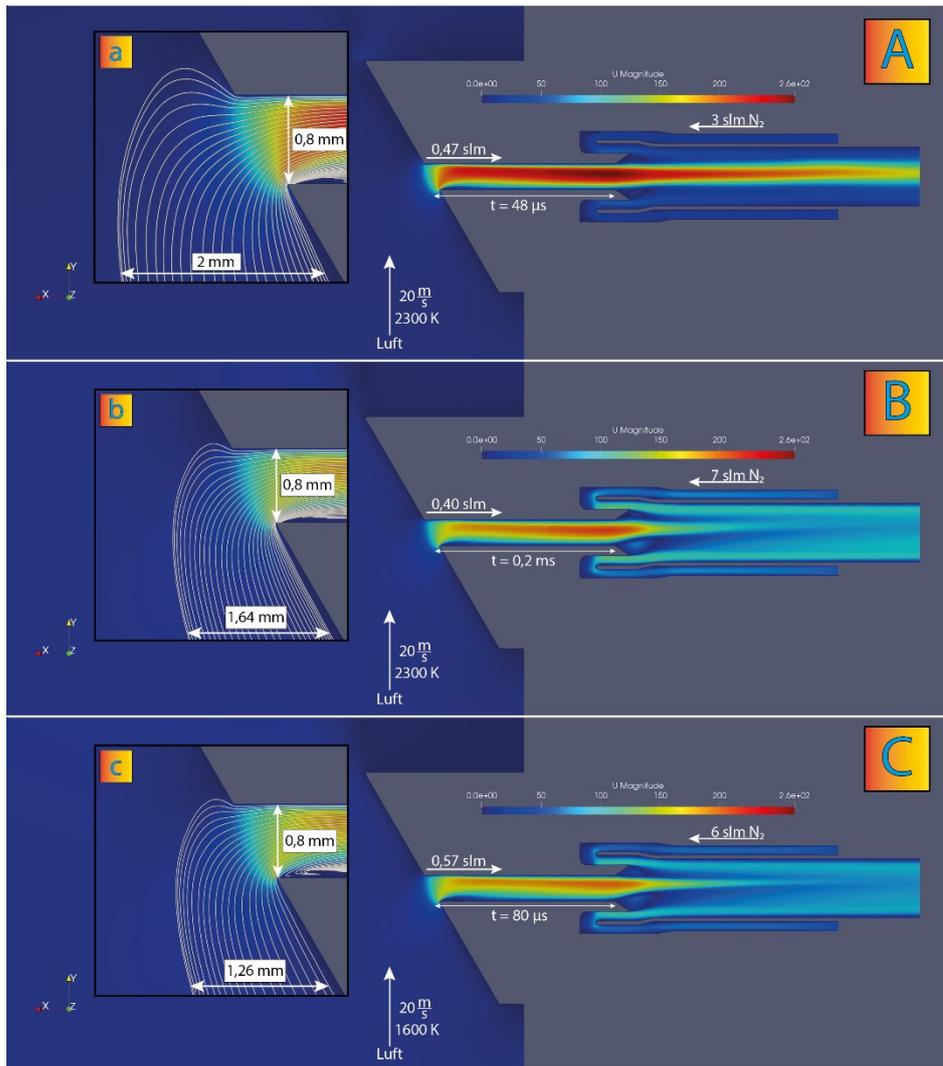


Abbildung 25: Fluiddynamische Strömungssimulationen (OpenFoam) der verwendeten Probenahme-sonde für unterschiedliche Temperaturen und Verdünnungsgaströme \dot{V}_V . Die Simulation erfolgte in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Kempf/Wlokas.

Um die Probenahme aus einer Santoro-Flamme (Fall C) zu simulieren, wurde in den Berechnungen eine Gastemperatur von 1600 K verwendet. Der direkte Vergleich mit Fall B (2000 K) zeigt einen Anstieg des Probeentnahmestromes von $\dot{V}_{p,B} = 0,40$ slm auf $\dot{V}_{p,C} = 0,57$ slm ansteigt und eine deutliche Reduzierung der Verweilzeit von $t_B = 0,2$ ms auf $t_C = 80$ μ s. Der Grund hierfür ist, dass die Reduzierung der Gastemperatur von 2000 K auf 1600 K eine Erniedrigung der Gasviskosität vor der Probenahme-sonde bewirkt und dadurch die Zähigkeit des Fluids bei der Probenahme reduziert wird. Dies hat eine Anhebung des Volumenstromes und einer Reduzierung der Verweilzeit zur Folge.

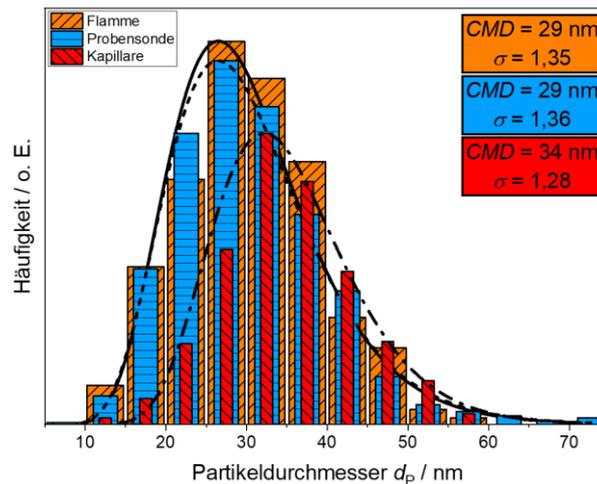


Abbildung 26: Histogramme der Partikelgrößenverteilung bestimmt aus TEM-Aufnahmen für Partikel direkt aus der Santoro-Flamme (orange) nach der Probenahme mit der Probenahmesonde (blau) und nach der Probenahme mit einer Kapillare (rot). Die Probenahme direkt aus der Flamme erfolgte durch die in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen thermophoretischen Probenahme. Für die Auswertung der Probenahme mit der Probenahmesonde und mit der Kapillare wurde im AD-PMS jeweils ein TEM-Grid in den Freistrahle positioniert.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Durch die hohe Viskosität des heißen Flammengases reduziert sich der entnommene Probeentnahmestrom von maximal 2,14 slm für eine Probenahme bei Raumtemperatur annähernd unabhängig vom Verdünnungsgasstrom auf grob 0,5 slm. Dabei kann durch die Wahl von \dot{V}_V das Probenahmevervolumen vor der Sonde und der Zeitpunkt einer Verdünnung beeinflusst werden. So bewirken niedrig gewählte \dot{V}_V ein größeres Probenahmevervolumen und eine spätere Verdünnung des entnommenen Gases als der Einsatz von höheren Verdünnungsgasströmen. Bei einer Probenahme aus einer heißen Strömung sind daher höhere Verdünnungsgasströme aufgrund der früher einsetzenden Verdünnung des entnommenen Gases und des höheren Verdünnungsfaktors (Verdünnungsfaktor 17,5 für Fall B und Faktor 10,52 für Fall C) zu bevorzugen.

Ausgehend von den gezeigten Erkenntnissen wurde die Sonde mit den Bedingungen aus Abbildung 25 C ($\dot{V}_V = 6$ slm) für die Probenahme aus der Santoro-Flamme auf ihre Funktionsfähigkeit untersucht. Hierfür wurde wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben Partikel auf ein TEM-Grid abgeschieden und vermessen. Der direkte Vergleich aller drei Partikelgrößenverteilungen (direkte TEM-Probenahme (orange), Kapillare (rot) und konzentrische Probenahme (blau), Abbildung 26) zeigt, dass die konzentrische Probenahmesonde (blau) ein repräsentatives Sampling der Partikel aus einer Flamme ermöglicht und die Partikelgrößenverteilung nach der Entnahme nicht beeinflusst. Im Gegensatz zur Kapillare (rot) unterbindet die aktive Zugabe eines Verdünnungsgasstromes ein nachträgliches Wachstum der Partikel und führt zu einer unmittelbaren Konservierung der entnommenen Partikelgrößenverteilung. Darüber hinaus zeigt das Ergebnis, dass der Einsatz einer Edelstahlsonde in Kombination mit einer Wasserkühlung keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelbildung innerhalb der Flamme ausübt und damit für die Anwendung am Partikelmassenspektrometer sehr gut geeignet ist.

4 Experimentelle Entwicklung des AD-PMS

Das Ziel dieser Arbeit ist die Inbetriebnahme eines Partikelmassenspektrometers, das in der Lage ist, bei Umgebungsdruck Partikelgrößenverteilungen aus Sprayflammen zu detektieren. Hierfür wurde wie Abschnitt 2.1 gezeigt ein bestehendes ND-PMS durch eine zusätzliche Unterdruckkammer (Abschnitt 3.4) in ein AD-PMS vakuumtechnisch umfunktioniert und eine für die Probenahme geeignete Probenahmesonde (Abschnitt 3.5) genauer charakterisiert. Mit diesen Grundvoraussetzungen ist es nun möglich den in Abschnitt 3 vorgestellten Aufbau hinsichtlich einer Partikeldetektion im Detail zu bewerten, bei Bedarf Anpassungen vorzunehmen und das AD-PMS für die Detektion von Partikelgrößenverteilungen innerhalb von Sprayflammen in Betrieb zu nehmen.

Aus dieser Motivation heraus erfolgt in Abschnitt 4.1 die erste qualitative Inbetriebnahme des AD-PMS. Neben einer Funktionsüberprüfung des bereitgestellten ND-PMS wird in diesem Abschnitt geprüft, ob die reine vakuumtechnische Modifikation für eine erfolgreiche Detektion eines PMS-Signals bei Atmosphärendruck ausreichend ist. In Abschnitt 4.2 wird anhand von Schlierenaufnahmen aufgrund der in Abschnitt 3.5 vorgestellten Probensonde das Verhalten der Freistahlexpansion und die damit verbundene Position der Mach'schen Scheibe genauer untersucht. In Abschnitt 4.3 wird die Intensität des Partikelfreistrahls von dem Ort der Freistrahlexpansion bis zur Analysekammer des AD-PMS genauer betrachtet und eine entsprechende Abschätzung getroffen. Da für die Detektion der Partikelgrößenverteilung die mittlere Partikelgeschwindigkeit im Freistrahls wichtig ist, erfolgt in Abschnitt 4.4 eine Abschätzung der mittleren Partikelgeschwindigkeit. In Abschnitt 4.5 wird der geometrische Aufbau der Messeinheit wie z.B. die Länge des Ablenkkondensator oder die Position des Detektors genauer betrachtet, um einen möglichen Einfluss der PMS-Geometrie auf den Messaufbau bewerten zu können. Abschnitt 4.6 befasst sich mit der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung aus einem PMS-Signal und Abschnitt 4.7 schließt diesen Abschnitt mit einer erfolgreichen Inbetriebnahme des AD-PMS ab. Hierbei wurde mit Hilfe der Santoro-Flamme (Abschnitt 4.7.1) und mit Eisenoxid-Nanopartikeln aus einer Sprayflamme (Abschnitt 4.7.2) die Funktion des AD-PMS getestet. Insbesondere für die Sprayflamme werden die Ergebnisse mit konventioneller Partikelmesstechnik genauer überprüft und vergleichend diskutiert.

4.1 Erste qualitative Inbetriebnahme des AD-PMS

Dieser Abschnitt beschreibt die erste qualitative Inbetriebnahme des AD-PMS. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte diese Inbetriebnahme nach der vakuumtechnischen Modifikation des bereitgestellten ND-PMS durch eine zusätzliche Unterdruckkammer (siehe Abschnitt 3.4). Die Aufgabe dieser Inbetriebnahme war zum einen die Funktion der vorhandenen PMS-Messeinheit zu kontrollieren und zum anderen zu prüfen, ob die Erweiterung des ND-PMS mit einer zusätzlichen Unterdruckkammer für eine Atmosphärendruck-Partikelmassenspektrometrie schon ausreichend ist.

Wie in Abbildung 27 illustriert und in Abschnitt 3.4 im Detail beschrieben, besteht das AD-PMS aus einem Dreikammersystem mit den kaskadenförmig positionierten Unterdruckkammern (ISO-K DN250) E, A und B. Die Unterdruckkammer E dient als erste Kammer des AD-PMS und nimmt in dieser Konfiguration eine Düse mit einem Öffnungsdurchmesser $d_{\text{Düse}} = 0,6$ mm als Probensonde auf. Als Verbindungselemente zwischen den Unterdruckkammern A und B wurden die Skimmer Sk_1 und Sk_2 mit ihren Durchmessern $d_{Sk_1} = d_{Sk_2} = 0,5$ mm gewählt. In dieser Konfiguration betrug der Abstand L_1 zwischen der Düse und dem Skimmer Sk_1 $L_1 = 36$ mm und der Abstand L_2 zwischen den beiden Skimmern Sk_1 und Sk_2 betrug $L_2 = 47$ mm. Als PMS-Messeinheit wurde ein Ablenkkondensator mit der

Länge $l_K = 70$ mm und einem Plattenabstand $a_K = 20$ mm gewählt und Faraday-Cups mit einer Blende $\Delta d = 5$ mm verwendet. Die Faraday-Cups wurden mit einem Abstand $d_D = 28,5$ mm von der Mittelachse des Ablenkkondensators und einem Abstand $l_{Lin} = 410$ mm zwischen Ausgang des Ablenkkondensators und Detektor positioniert.

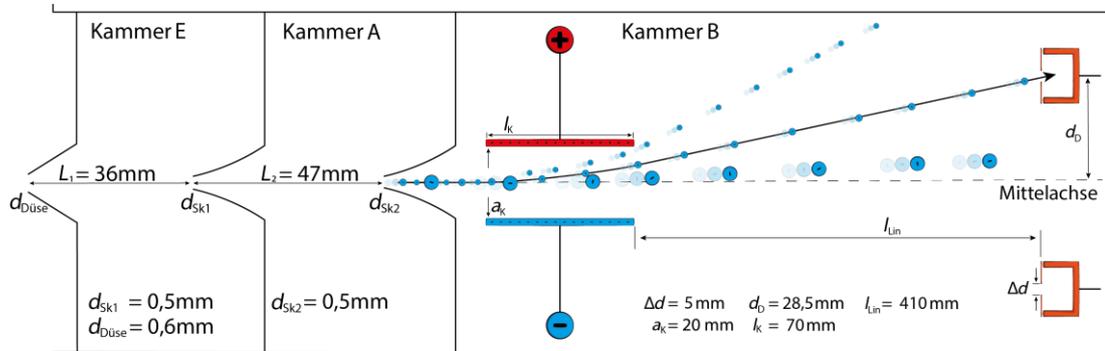


Abbildung 27: Geometrischer Aufbau des AD-PMS bei der ersten qualitativen Inbetriebnahme. Hierfür wurde die Geometrie des ursprünglichen ND-PMS beibehalten und eine Düse als Probenahmesonde verwendet. Die Verstärkereinheit wird in dieser Illustration ausgeblendet.

Da das Messprinzip des AD-PMS auf der Erzeugung eines Partikelfreistrahles und der Ablenkung von Partikeln innerhalb eines Plattenkondensators beruht, ist es wichtig, dass die Probenahmesonde und alle Skimmer auf der Mittelachse des AD-PMS justiert werden. Dadurch kann der Partikelfreistrahle von seinem Entstehungsort durch die Kammer A mittig in den Ablenkkondensator geführt werden. Zur Justierung von der Probenahmesonde und den Skimmern wurde ein Justierlaser verwendet. Dieser wurde zu Beginn mit Hilfe von zwei Justierspiegeln von der Hinter- zur Vorderseite auf die Mittelachse des AD-PMS ausgerichtet. Um den Laser nicht windschief, sondern auf der Mittelachse des AD-PMS ausrichten zu können, wurde mit Hilfe von zwei passenden Vakuumflanschschutzkappen (ISO-K DN250) jeweils ein Referenzpunkte am jeweiligen Ende auf die Mittelachse des AD-PMS definiert. Die Referenzpunkte wurden auf den Vakuumflanschschutzkappen mit Unterstützung der mechanischen Werkstatt der Universität Duisburg-Essen gesetzt und im Rahmen dieser Arbeit für jede Justage verwendet. Der Justiervorgang erfolgte durch die Positionierung aller Düsen- und Skimmeröffnungen entlang des Laserstrahls und hat zum Ziel, den Partikelfreistrahle auf die Mittelachse des AD-PMS auszurichten. Hierfür wurde zu Beginn die Position des Skimmers Sk_2 so lange variiert, bis sich ein symmetrisches Interferenzmuster mit maximaler Intensität (Abbildung 28 A) abzeichnete. Abschließend wurde die Position des Skimmers Sk_2 fixiert und der Vorgang wiederholte sich für den Skimmer Sk_1 und final für die Düse.

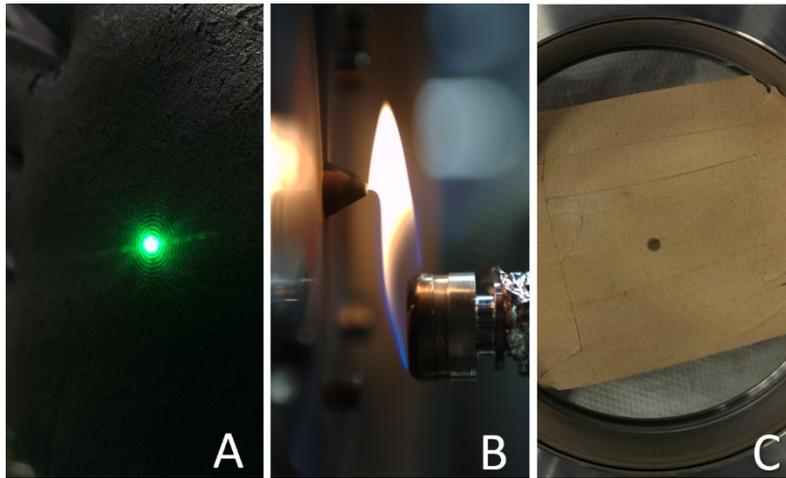


Abbildung 28: A: Beugungsmuster eines Justierlasers bei der Justage aller Skimmer und der Düse mit Hilfe. Die Skimmer und die Düse gelten konzentrisch zur Mittelachse justiert, wenn das Beugungsmuster ein rotationssymmetrisches Muster mit maximaler Intensität aufweist. B: Aufnahme einer rein qualitativen Probenahme von Ruß mit einem Lötbrenner für die Bildung eines Freistrahles. Ziel dieser Maßnahme ist die Bildung eines Depositionsflecks (C) auf der Rückwand des AD-PMS. C: Abbildung eines Depositionsflecks auf der Rückseite des AD-PMS im Rahmen der Justage. Durch die Lage und Form des Fleckes kann beurteilt werden, ob der Partikelfreistrahler mittig und rotationssymmetrisch in den Ablenkkondensator gelangt. Die abgeklebte Fläche dient nur der Justage und wird nach der Beendigung vollständig gereinigt.

Um das Ergebnis qualitativ kontrollieren zu können, wurde nach der Justage mit Hilfe eines Lötbrenners ein Partikelfreistrahler erzeugt. Hierfür wurde mit einer brennstoffreichen Flamme Ruß erzeugt, der durch die Probenahme mit der Düse (Abbildung 28b) in einen Partikelfreistrahler überführt und abschließend auf der Rückseite des AD-PMS (Abbildung 28c) abgeschieden wurde. Der daraus resultierende Depositionsfleck konnte dann qualitativ auf seine Position im AD-PMS und seine Form überprüft werden. Bei erfolgreicher Justage zeigt der Depositionsfleck eine scharfe kreisförmige Form mit einem Durchmesser von 4 mm, was bei der hier verwendeten Konfiguration des AD-PMS einem Öffnungswinkel des Partikelfreistrahles in der Kammer B von $0,25^\circ$ entspricht.

Ziel dieser ersten qualitativen Inbetriebnahme ist neben der Funktionsprüfung der bereitgestellten PMS-Einheit zu prüfen, ob die Erweiterung des ND-PMS mit einer zusätzlichen Unterdruckkammer für eine Atmosphärendruck-Partikelmassenspektrometrie schon ausreichend ist. Hierfür wurde zu Beginn das AD-PMS wieder in ein ND-PMS umfunktioniert, indem Kammer E wie in Abbildung 29 schematisch gezeigt in einen Niederdruckreaktor umfunktioniert wurde. Als Partikelquelle wurde mithilfe eines Flachflammenbrenners Ruß aus einer vorgemischten Ethen/Sauerstoffflamme verwendet. Dieser Brenner ist in der Literatur für die Niederdruck-Partikelmassenspektrometrie [32, 33, 35, 36, 106, 154] häufig vorzufinden und wurde unter den in Tabelle 1 gezeigten Betriebsbedingungen jeweils für das ND-PMS und für das AD-PMS verwendet.

Wie erwartet, wurde im Niederdruck mit dem ND-PMS ein Signal detektiert. Hier zeigt Abbildung 29 anhand des schwarzen Verlaufes die erfolgreiche Messung eines Detektorstrom I_D als Funktion der angelegten Ablenkspannung U_A und stellt damit ein detektierbares Signal des ND-PMS von Partikeln aus der Ethen/Sauerstoff-Niederdruckflamme dar. Dabei ist bei der sukzessiven Erhöhung der Ablenkspannung ab einem Wert von $U_A \approx 6$ V ein Detektorstrom erkennbar, der ein Maximum von $I_D = 14$ pA bei einer Ablenkspannung von 70 V erreicht. Im Detail bedeutet der Signalverlauf, dass die geladenen Partikeln in einem

Spannungsbereich $6 \text{ V} < U_A < 1000 \text{ V}$ im Ablenkkondensator ausreichend abgelenkt werden, um von dem Faraday-Cup detektiert zu werden. Das Messsignal entspricht den bekannten Ergebnissen für die Untersuchung rußender Niederdruckflammen mit einem PMS [32, 154] und zeigt die bestimmungsgemäße Funktion des hier verwendeten ND-PMS.

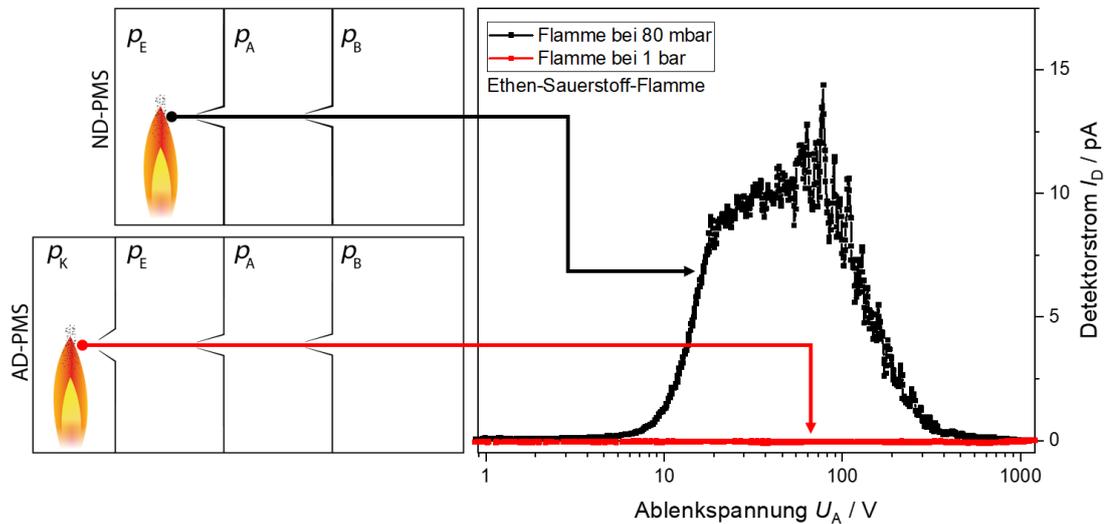


Abbildung 29: PMS-Signale für die erste qualitative Inbetriebnahme. Der Graph zeigt als Messsignal des PMS den gemessenen Detektorstrom I_D in Abhängigkeit der Ablenkspannung U_A . Für den ersten Versuch wurde zu Beginn der Aufbau als ND-PMS (schwarz) und anschließend bei identischen Versuchsbedingungen als AD-PMS (rot) betrieben.

Tabelle 1: Synthese- und Druckbedingungen für das ND- und AD-PMS im ersten Versuch.

PMS	\dot{V}_{O_2}	$\dot{V}_{C_2H_4}$	p_K	p_E	p_A	p_B
ND-PMS	2,3 slm	3,1 slm	-	80 mbar	$1,3 \times 10^{-3}$ mbar	$1,6 \times 10^{-5}$ mbar
AD-PMS	2,3 slm	3,1 slm	1 bar	50 mbar	$5,6 \times 10^{-4}$ mbar	$9,3 \times 10^{-7}$ mbar

Nach dem erfolgreichen Test wurde der Aufbau in ein AD-PMS umgerüstet, um so auch Messungen bei Atmosphärendruck durchführen zu können. Bei diesen Messungen (rot) konnte – im Unterschied zu den ND-PMS-Messungen – kein Signal detektiert werden. Dabei kann das Ausbleiben eines Signales mehrere Gründe haben. So ist es möglich, dass die vakuumtechnische Erweiterung durch den Anbau der Kammer E einen Einfluss auf die Bildung oder die Ausbreitung des Partikelfreistrahls hat. Darüber hinaus könnte dieser Einfluss eine im Vergleich zum ND-PMS merkbare Änderung in der Anzahlkonzentration oder Partikelladung bewirkt und so ein Ausbleiben eines Signales verursacht haben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Erweiterung des ND-PMS alleine durch eine zusätzliche Unterdruckkammer für eine Atmosphärendruck-Partikelmassenspektrometrie nicht ausreichend ist. So müssen die Teilaspekte des Partikelmassenspektrometers wie z.B. die Bildung und der Transport des Partikelfreistrahles innerhalb des AD-PMS genauer untersucht werden. Außerdem muss geprüft werden, ob die Geometrie der PMS-Messtechnik wie z.B. die Länge des Ablenkkondensators oder die Positionierung der Detektoren einen eventuellen Einfluss auf das Messsignal haben könnten. Abschließend muss ein Funktionstest des AD-PMS in Form einer genaueren Charakterisierung des AD-PMS-Signals erfolgen.

4.2 Mach'sche Scheibe

Als Mach'sche Scheibe wird der senkrechte Verdichtungsstoß bei der Freistrahlexpansion von Gas bezeichnet und sie ist eine unvermeidbare Begleiterscheinung bei der Bildung eines Partikelfreistrahles (siehe Abschnitt 2.5). Da es innerhalb des Verdichtungsstoßes zu einem starken Anstieg von Druck, Dichte und Temperatur kommt [121], können Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und dem Gas innerhalb des Verdichtungsstoßes möglicherweise zu Änderungen in den Partikeleigenschaften führen. Hinzu kommt, dass die Partikel hinter der Mach'schen Scheibe von einer freimolekularen in eine Kontinuumsströmung wechseln. Dadurch kann eine weitere Wechselwirkung der Partikeln untereinander und mit dem umgebenen Gas nicht ausgeschlossen werden. Aus diesen Gründen ist es von Vorteil, wenn die in den freimolekularen Strömungsbereich beschleunigten Partikel noch vor der Mach'schen Scheibe durch einen Skimmer entnommen werden. Dadurch bleibt die hohe mittlere freie Weglänge der Partikel vom Ort der Expansion bis in die letzte Kammer des AD-PMS erhalten und die Partikel können ohne weitere Wechselwirkungen im Ablenkkondensator entsprechend ihrer Ladung und ihrer Masse abgelenkt werden.

Um eine Abschätzung über die Position der Mach'schen Scheibe in der ersten qualitativen Inbetriebnahme treffen zu können, wurde die Freistrahlexpansion durch eine Düse in die Kammer E mit Hilfe von OpenFOAM fluiddynamisch simuliert. Angenommen wurde hierfür die Expansion aus einem Stickstoffreservoir ($p_K = 1000$ mbar und $T_K = 2000$ K) durch eine Düse ($d_{\text{Düse}} = 0,6$ mm) in die Kammer E ($p_E = 50$ mbar) und das Ergebnis wird in Abbildung 30 in Form einer Falschfarbendarstellung für die Geschwindigkeit gezeigt.

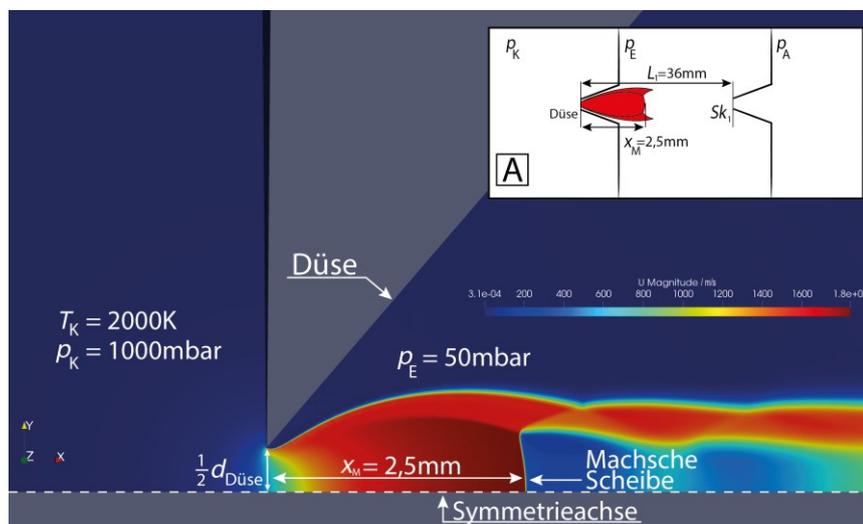


Abbildung 30: Schnittbild (xy -Ebene) einer fluiddynamischen Strömungssimulation (OpenFOAM) für eine Freistrahlexpansion durch eine Düse als Probenahmesonde ins Vakuum. Gezeigt wird die Geschwindigkeitsverteilung in der Falschfarbendarstellung. Da für die Freistrahlexpansion entlang der Mittelachse ein rotationssymmetrisches Ergebnis zu erwarten ist, wurde nur eine Hälfte der Freistrahlexpansion unter der Randbedingung einer rotationssymmetrischen Simulation gerechnet.

Zu erkennen ist, dass sich ein Abstand $x_M = 2,5$ mm zwischen der Düse und der Mach'schen Scheibe einstellt. Vergleicht man diesen Abstand mit dem Abstand $L_1 = 36$ mm (Abbildung 30 A) aus der Konfiguration im ersten Versuch (s. Abschnitt 4.1), so wird deutlich, dass der Abstand x_M im Vergleich zum Abstand L_1 um eine Größenordnung kleiner ist. Damit ist anzunehmen, dass der Skimmer Sk_1 deutlich hinter der Mach'schen Scheibe positioniert ist und die Partikel konsequenterweise durch den Verdichtungsstoß geführt werden.

Diese Erkenntnisse zeigen, dass es für eine Partikelentnahme vor der Mach'schen Scheibe notwendig ist, den Abstand zwischen der Probenahme und dem Skimmer Sk_1 zu reduzieren. Eine Möglichkeit besteht darin die konventionelle Probenahme mit einer Düse als Probenahmesonde zu behalten und den Skimmer Sk_1 näher an die Probenahme zu positionieren. Da die Probenahme im Gegensatz zur konventionellen Niederdruck-Partikelmassenspektrometrie nicht parallel auf der Flammenmittellachse [32], sondern senkrecht zur Achse erfolgt, kann diese Möglichkeit nur durch eine Verlängerung der Kammer E in die Reaktorkammermitte (siehe Abschnitt 3.4) realisiert werden. Dies hat eine Verlängerung der Kammer A zur Folge und hat neben einer Verschlechterung des Leitwertes in der Kammer E zum Nachteil, dass die Flamme durch ein größeres Strömungshindernis in der Reaktorkammer signifikant gestört werden kann.

Eine weitere und auch für diese Arbeit gewählte Möglichkeit ist es die Position des Skimmers Sk_1 zu fixieren und die Position der Partikelfreistrahlsbildung bzw. der Totzone mit Hilfe der Probenahmesonde zu variieren. Mit diesem Ansatz erfolgt die Bildung des Partikelfreistrahls nicht wie in der ND-PMS schlagartig an einer Düse, sondern nach einer gewissen Transportstrecke am Ende einer Kapillare. Damit muss die Frage gestellt werden, ob mit Gleichung (61)

$$x_M = \frac{2}{3} d_S \sqrt{\frac{p_0}{p_1}} \quad (61)$$

die konventionelle Bestimmung des Abstandes x_M zwischen dem Ausgang der Kapillare und der Mach'schen Scheibe auch für eine Partikelfreistrahlexpansion durch eine Kapillare noch anwendbar ist. In Gleichung (61) beschreibt d_S den Öffnungsdurchmesser der Probenahmesonde und die Drücke p_0 und p_1 die Drücke vor und hinter der Probenahmesonde. Üblicherweise gilt diese Bestimmung von x_M für Blenden, Düsen oder sehr kurze Kapillare als Probenahmesonde [138, 171, 172] und kann für Kapillaren mit einer nicht vernachlässigbaren Länge durchaus abweichen.

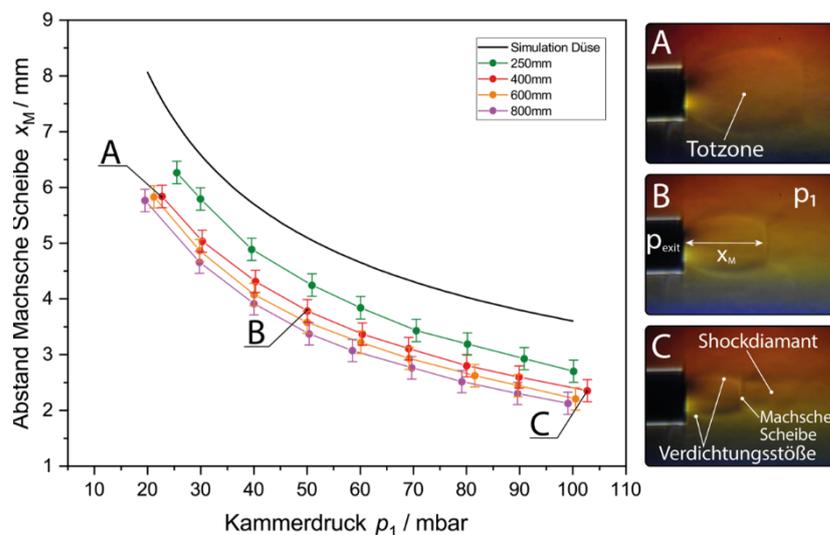


Abbildung 31: Links: Abstand x_M der Mach'schen Scheibe in Abhängigkeit des Druckes p_1 innerhalb der Expansionskammer für unterschiedliche Kapillarlängen. Rechts: Schlierenaufnahmen für eine Kapillare mit einer Länge von 400 mm und den Drücken $p_1 = 25$ mbar (A), 50 mbar (B) und ca. 105 mbar (C).

Um eine mögliche Abweichung in der Bestimmung von x_M bewerten zu können, wurde die Freistrahlexpansion bei der Verwendung einer langen Kapillare mit Hilfe eines Schlierenauf-

baus (siehe. Abschnitt 2.7) genauer untersucht. Hierfür wurde bei Raumtemperatur Stickstoff mit einem definierten Eingangsdruck von $p_0 = 1000$ mbar durch eine Edelstahlkapillare mit einem Innendurchmesser von 1,71 mm und unterschiedlicher Länge geleitet und in eine Kammer mit einem definierten Druck p_1 expandiert. Damit die Randbedingungen innerhalb der Kapillare konstant blieben, wurde die identische Kapillare verwendet und sukzessive gekürzt. Abbildung 31 zeigt auf der linken Seite die Auftragung des Abstandes x_M in Abhängigkeit des Kammerdruckes p_1 , einmal für die experimentell bestimmten Werte für Kapillarlängen von 800 mm (lila), 600 mm (orange), 400 mm (rot) und 250 mm (grün) und vergleichend dazu die theoretischen Werte (schwarz), welche mit Gleichung (61) für eine Düse mit gleichen Durchmesser berechnet worden sind.

Die Bestimmung von x_M (Abbildung 31 links) zeigt für alle untersuchten Kapillarlänge einen im Vergleich zur Theorie ähnlichen Verlauf, aber um einen gewissen Faktor nach unten verschoben. So ist zu erkennen, dass die Abstände mit steigendem Druck p_1 auf ähnliche Weise abnehmen, aber grundsätzlich unterhalb der theoretischen Werte liegen. Hinzu kommt, dass sich alle Werte global mit zunehmender Kapillarlänge weiter zu kleineren Abständen verschieben. Dies lässt den Schluss zu, dass die Rohrströmung und die damit verbundene Wandreibung innerhalb der Kapillare einen deutlichen Einfluss auf die Freistrahlexpansion ausübt. Wie in Gleichung (61) beschrieben, hängt die Länge der Strahlzelle von den Drücken vor (p_0) und hinter (p_1) der Probenahmesonde ab. Hierbei kommt es im Falle einer Blende, Düse oder sehr kurzen Kapillare zu einer schlagartigen Beschleunigung des Gases, induziert durch die Druckdifferenz zwischen p_0 und p_1 . Wird nun beispielsweise eine Düse durch eine Kapillare ersetzt, so kommt es aufgrund der Wandreibung zu einem Druckabfall entlang der Kapillare [118] und am Kapillarausgang liegt ein im Vergleich zu p_0 niedrigerer Druck p_{exit} an. Dadurch ist für die Länge der Strahlzelle nicht der Differenzdruck zwischen p_0 und p_1 maßgebend, sondern die Differenz zwischen p_{exit} und p_1 . Diese Druckdifferenz nimmt aufgrund der Wandreibung mit steigender Kapillarlänge weiter ab.

Auf der rechten Seite von Abbildung 31 sind die für die Auswertung verwendeten Schlierenaufnahmen für eine feste Kapillarlänge von 400 mm für die Drücke p_1 von 25 mbar (A), 50 mbar (B) und 100 mbar (C) beispielhaft gezeigt. Der Blick auf die Schlierenaufnahmen zeigt, dass die Freistrahlexpansion für niedrige Kammerdrücke (A) eine sehr große Strahlzelle mit schmalen Verdichtungsstößen ausbildet und deutlich über den Außendurchmesser der Kapillare expandiert. Mit steigendem Druck nimmt das Volumen der Totzone ab (B), wandert Richtung Kapillarausgang und die Verdichtungsstöße werden intensiver. Besonders bei den höchsten Kammerdrücken (C) sind die Grenzen der Strahlzelle deutlich zu erkennen, hier nimmt das Volumen der Totzone deutlich ab und liegt innerhalb des Außendurchmessers der Kapillare. Darüber hinaus sind hinter der ersten Strahlzelle weiteren Stößen zu erkennen, welche sich für höhere Drücke (C) zu Schockdiamanten ausbilden.

Die in Abbildung 31 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass bei Drücken von $p_1 \leq 25$ mbar und einem maximalen Abstand von 5 mm zwischen dem Kapillarausgang und Sk_1 der Skimmer Sk_1 unabhängig von der verwendeten Kapillarlänge in der Totzone bzw. vor der Mach'schen Scheibe platziert werden kann.

Um einen Rückschluss auf p_{exit} treffen zu können, kann die Gleichung (61) mit Hilfe der Schlierenaufnahmen modifiziert werden. Solche Modifikationen sind in der Literatur in Form einer Korrektur des von Ashkenas und Sherman ursprünglich definierte Ausdruckes [172] häufig vorzufinden [135, 173, 174]. Der Grund hierfür ist, dass der Abstand der Mach'schen Scheibe neben der Druckdifferenz auch von der Auslassgeometrie beeinflusst werden kann. In dieser Arbeit konnte für die Anpassung der experimentellen Daten der Ausdruck

$$x_M = 0.45 d_S \left(\frac{p_{\text{exit}}}{p_1} \right)^{0,615} \quad (62)$$

für die verwendete Kapillare bestimmt werden. Wie in Abbildung 32 zu sehen, befinden sich die Anpassungen für alle Kapillarlängen und über den gesamten Druckbereich innerhalb der experimentellen Werte. Dies erlaubt eine Abschätzung des Druckes p_{exit} am Ausgang der Kapillare. Wie Tabelle 2 zeigt, stellt sich für die kürzeste Kapillarlänge von 250 mm ein Ausgangsdruck von $p_{\text{exit}} = 795$ mbar ein und sinkt sukzessiv auf 540 mbar, wenn die Kapillare entsprechend bis auf 800 mm verlängert wird. Diese Ergebnisse bestärken die oben angeführte Erklärung des zunehmenden Einflusses der Wandreibung mit steigender Länge der Kapillare. Mit zunehmender Wandreibung nimmt auch der Druckabfall entlang der Kapillare zu und reduziert dadurch die notwendige Druckdifferenz, was schlussendlich im Vergleich zu einer Düse als Probenahmesonde zu niedrigeren Abständen x_M zwischen dem Ausgang der Kapillare und der Mach'schen Scheibe führt.

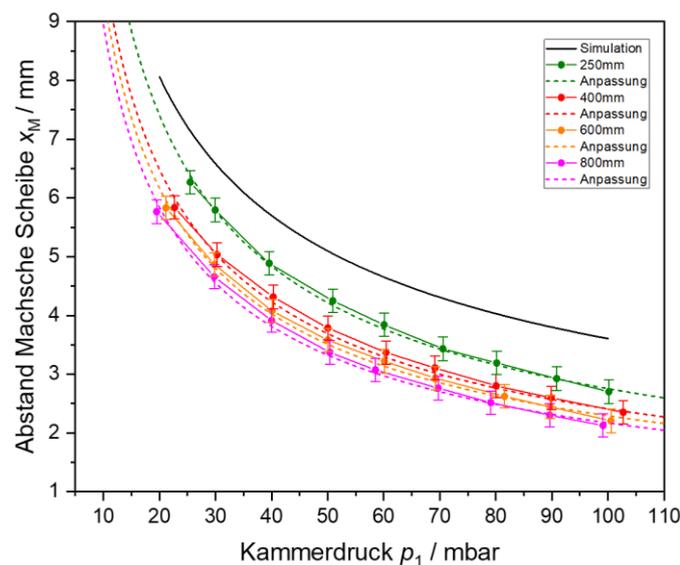


Abbildung 32: Abstand x_M der Mach'schen Scheibe in Abhängigkeit des Kammerdrucks p_1 innerhalb der Expansionskammer mit entsprechender Anpassung für unterschiedliche Kapillarlängen. Die Anpassungsfunktion (Gleichung (62)) wurde durch eine manuelle Anpassung der Gleichung (61) bestimmt.

Tabelle 2: Errechneter Druck p_{exit} am Ausgang der Kapillare für unterschiedliche Längen der identischen Kapillare. Bestimmt durch die manuelle Auswertung des Abstandes x_M mit Hilfe der Schlierenaufnahmen und Gleichung (62).

Kapillarlänge [mm]	Ausgangsdruck p_{exit} [mbar]
250	795
400	640
600	590
800	540

Um zu überprüfen, ob die Gastemperatur einen Einfluss auf die Freistrahlexpansion ausübt, wurde neben der Kapillarlänge auch der Abstand x_M in Abhängigkeit der Gastemperatur

untersucht. Abbildung 33 zeigt für eine Kapillare mit einer festen Länge von 250 mm die Bestimmung von x_M in Abhängigkeit der Gastemperatur. Ausgehend von einer Temperatur von 25°C verschiebt sich x_M bei einer Anhebung auf 80 °C zu kleineren Werten und bleibt konstant, wenn die Temperatur weiter auf 150 und 194 °C angehoben wird. Dies zeigt, dass dieser Bereich der Strömungstemperatur den Abstand zur Mach'schen Scheibe nur leicht beeinflusst. Auffällig ist, dass im Vergleich zur niedrigsten Temperatur die anderen Werte annähernd identisch sind.

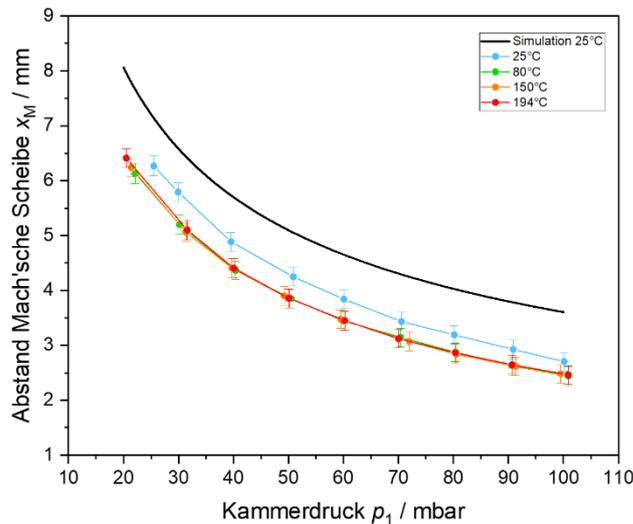


Abbildung 33: Abstand x_M der Mach'schen Scheibe für eine Kapillarlänge von 250 mm in Abhängigkeit des Kammerdrucks p_1 innerhalb der Expansionskammer und für unterschiedliche Temperaturen.

Eine Begründung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden und erfordert daher eine detailliertere Untersuchung. Es ist aber anzunehmen, dass bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit die Wärmeabfuhr über die Kapillarwände bei den gezeigten Temperaturen einen Einfluss auf die Expansion haben könnte. Im direkten Vergleich zwischen der Kapillarlänge und der Temperaturänderung ist zu erkennen, dass die gezeigten Temperaturen eher einen geringen Einfluss auf die Expansion ausüben. Der geringere Einfluss der Temperatur wird auch in der gasdynamischen Lehrliteratur berichtet und kann bei moderaten Strömungstemperaturen in der Charakterisierung von Expansionen sogar vernachlässigt werden [134].

Um eine mögliche Änderung der Partikelgrößenverteilung durch den Verdichtungsstoß bewerten zu können, wurden mit Hilfe der Santoro-Flamme und einer manuellen TEM-Auswertung die Partikelgrößenverteilungen jeweils vor und hinter der Mach'schen Scheibe ausgewertet. Dafür erfolgte mit Hilfe einer Probenahmesonde eine Entnahme der Partikel direkt aus der Santoro-Flamme, welche unmittelbar in den Partikelfreistrahl überführt und in der Kammer B auf ein TEM-Grid abgeschieden wurden. Durch die gewonnenen Erkenntnisse zur Position der Mach'schen Scheibe kann der Skimmer Sk_1 gezielt vor und hinter der Mach'schen Scheibe positioniert werden. Dadurch ist eine Partikelabscheidung auf das TEM-Grid mit oder ohne eine Wechselwirkung mit der Mach'schen Scheibe möglich. Die ausgewerteten Partikelgrößenverteilungen wurden anschließend wie in Abbildung 34 gezeigt mit der Partikelgrößenverteilung direkt aus der Santoro-Flamme (Abschnitt 3.2.1) verglichen. Abbildung 34 zeigt den direkten Vergleich der Partikelgrößenverteilungen aus der Santoro-Flamme (Orange), der Totzone (Hellblau) und hinter (Grün) der Mach'schen Scheibe. Hier ist zu erkennen, dass die Partikelgrößenverteilungen vor und hinter der Mach'schen Scheibe keine signifikanten Unterschiede zu den Partikeln aus der Flamme aufweisen. Somit ist

anzunehmen, dass die Durchquerung der Mach'schen Scheibe die Partikel nicht beeinflusst. Diese Ergebnisse sind vergleichbar zu vorherigen Untersuchungen von Rosenberger et al. [175]. Hier konnte bei der Entnahme von Partikeln aus einem Plasmareaktor mit Hilfe eines Ejektors gezeigt werden, dass die Partikelgrößenverteilung bei der Überführung aus dem Niederdruck in atmosphärische Druckbereiche erhalten bleibt.

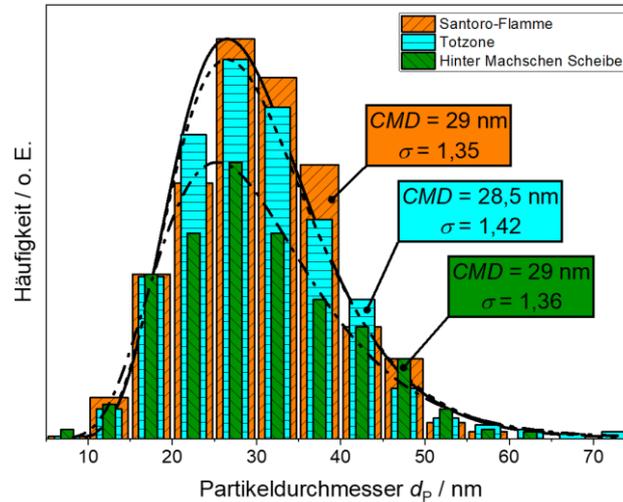


Abbildung 34: Histogramme der Partikelgrößenverteilung bestimmt aus TEM-Aufnahmen für Partikel direkt aus der Santoro-Flamme (Orange), innerhalb der Totzone (Türkis) und hinter der der Mach'schen Scheibe (Grün). Die Probenahme direkt aus der Flamme erfolgte durch die in Abschnitt 3.2.1 beschriebene thermophoretische Probenahme. Für die Auswertung der Partikel in der Totzone und hinter der Mach'schen Scheibe erfolgte eine Probenahme mit der Probenahmesonde bei einem Verdünnungsgasstrom $\dot{V}_V = 6$ slm. Die TEM-Grids wurden jeweils innerhalb des AD-PMS im Freistrah positioniert.

Sehr wahrscheinlich ist, dass die aufgeprägten Partikelladungen aus der Flamme [110, 111, 176] in und/oder nach der Mach'schen Scheibe durch die Wechselwirkung zwischen den Partikeln und dem Gas verloren gehen. Aus der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (engl. ICP-MS) ist bekannt, dass die Verdichtungsstöße bei der Molekularstrahlbildung aufgrund einer hohen Kollisionsfrequenz einen signifikanten Einfluss auf die Ionenanzahlkonzentration haben [177-179]. Vergleichbar zur ICP-MS werden auch in der Partikelmassenspektrometrie ionisierte Partikel und Gasmoleküle in ein Vakuum expandiert, dabei wechselwirken sowohl neutrale als auch ionisierte Gasteilchen mit der Umgebung und bilden durch die Expansion eine Stoßfront aus. Wenn die Partikel nicht aus der Totzone, sondern hinter der Mach'schen Scheibe entnommen werden, können sie durch die sehr wahrscheinliche Kollision mit dem ionisierten Gas einen ungewollten Ladungsausgleich erreichen.

Zusätzlich kann bei ausreichend großen Abständen zwischen der Mach'schen Scheibe und dem Skimmer Sk_1 die Kammer E als eine Art Sammelkammer fungieren. Nachdem die Partikel die Mach'sche Scheibe durchquert haben, werden sie auf subsonische Geschwindigkeiten abgebremst und befinden sich nicht mehr im freimolekularen Strömungsbereich. Dabei sinkt die mittlere freie Weglänge drastisch und die Wechselwirkungen zwischen Partikeln untereinander und/oder mit dem umgebenen Gas steigen stark an, was schlussendlich zu einem Ladungsausgleich führen kann.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit Hilfe der Schlierenaufnahmen eine gezielte Platzierung des Skimmers Sk_1 in der Totzone möglich ist. Dabei kann der Sk_1 unabhängig von der verwendeten Kapillarlänge bei maximalem Abstand von 5 mm zwischen Kapillarausgang und Sk_1 und Drücken von $p_1 \leq 25$ mbar sicher in der Totzone positioniert werden. Dadurch

kann vermieden werden, dass die entnommenen Partikel die Mach'sche Scheibe durchqueren und anschließend mit Partikeln oder dem umgebenen Gas wechselwirken [180].

4.3 Abschätzung der Intensität eines Partikelfreistrahls entlang des AD-PMS

Ein wichtiger Aspekt in massenspektrometrischen Anwendungen ist die Intensität des erzeugten Freistrahles, da sie neben der Projektionsfläche des erzeugten Strahles und der Detektorgröße die Intensität des zu messenden Signals beeinflussen kann [136]. Besonders in der Partikelmassenspektrometrie ist eine möglichst hohe Intensität des Partikelfreistrahls für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis wichtig, da gemäß Wiedensohler [112] nur ein Anteil des gesamten Partikelanzahlstromes mit einer größenabhängigen Aufladungswahrscheinlichkeit ionisiert ist (z.B. ca. 9 % für eine Partikelgröße von 10 nm) und entsprechend im Ablenkkondensator des Partikelmassenspektrometers für eine Detektion abgelenkt werden kann.

In der Niederdruck-Partikelmassenspektrometrie werden die Partikel mit Hilfe einer temperaturbeständigen Düse aus der Flamme entnommen, in ein Vakuum expandiert und anschließend mit einem Skimmer in die Analysekommer bzw. in die Kommer B geleitet. Damit der Partikelfreistrahle auch mittig und mit einer geringen Divergenz in den Ablenkkondensator gelangt, ist eine gute Positionierung der verwendeten Skimmer auf die Mittelachse der Probenahmesonde wichtig. Wie in Abbildung 35 skizziert stellt sich die Minimierung der Divergenz während des Partikeltransportes dadurch ein, dass durch die zentrierten Skimmer diejenigen Partikeltrajektorien aus dem Partikelfreistrahle herausgeschält werden, die sich innerhalb eines Raumwinkels Ω

$$\Omega = \frac{A_{\text{Sk}}}{R_S^2} = \frac{\pi d_{\text{Sk}}^2}{4 R_S^2} \quad (63)$$

befinden. Somit wirken die Skimmer neben der vakuumtechnischen Definition einer kontrollierten Leckage (siehe Abschnitt 3.4) auch als eine Art Kollimator für den Partikelfreistrahle. In Gleichung (63) beschreibt A_{Sk} die Projektionsfläche der Skimmeröffnung d_{Sk} und R_S den Abstand zum Ursprungsort, welcher in dieser Betrachtung die Projektionsfläche des Ausgangs der Probenahmesonde darstellt [136].

Wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, wurde das ND-PMS durch eine Erweiterung mit einer zusätzlichen Unterdruckkommer (Kommer E) und einer Probenahmesonde in ein AD-PMS umgebaut. Dabei fungierte der Skimmer Sk_1 in der ursprünglichen Verwendung des ND-PMS als Probenahmesonde und der Skimmer Sk_2 wurde in die Totzone der Freistrahlexpansion platziert [32]. Mit dem Umbau des ND-PMS in ein AD-PMS änderten sich auch die Funktionen der beiden Skimmer. Sk_1 muss aufgrund der verwendeten Probenahmesonde in die Totzone platziert werden und Sk_2 erhält die Funktion eines zusätzlichen Partikelfreistrahle-Kollimators. Dieser zusätzliche Kollimator schält erneut die achsennahen Partikeltrajektorien im Partikelfreistrahle heraus und reduziert die Divergenz des Partikelfreistrahles weiter, jedoch auf Kosten der Intensität des Partikelfreistrahles. Durch diesen Prozess wird der ursprüngliche Partikelanzahlstrom mit jeder Kommer reduziert und hat letztendlich zur Folge, dass die Intensität des Messsignals in einem AD-PMS niedriger ausfällt als für eine Messung in einem ND-PMS. Diese Reduzierung kann unter Umständen die Stärke des zu messenden Signals bis in das Rauschen reduzieren und eventuell zu dem Ergebnis in der ersten qualitativen Inbetriebnahme des AD-PMS (Abschnitt 4.1) geführt haben.

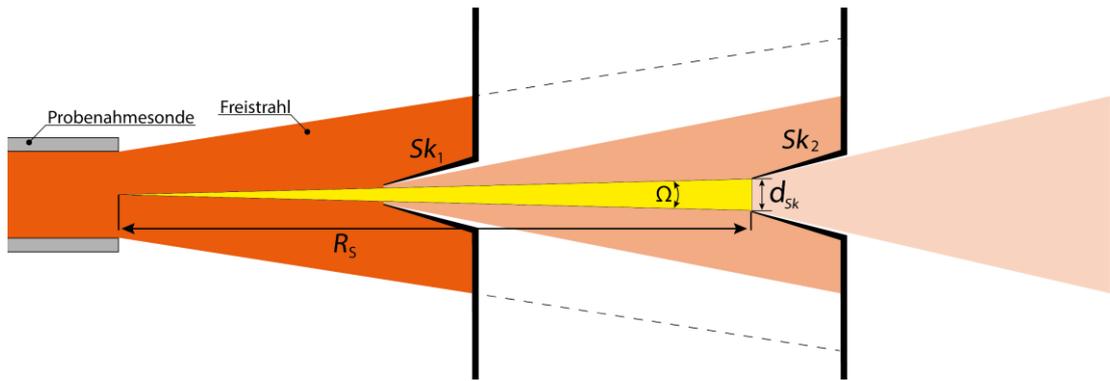


Abbildung 35: Illustration einer Partikelfreistrahlexpansion in das Vakuum. Ausgehend von einer Divergenz des Partikelfreistrahles ab Beginn der Expansion schält der Skimmer Sk_1 die Achsennahen Partikeltrajektorien vom restlichen Partikelfreistrahls. Dieser Prozess wird final mit Hilfe des Skimmers Sk_2 wiederholt. Unter der Annahme einer mit dem Strecke R_S quadratischen Abnahme der Intensität des Partikelfreistrahles, wird in Abhängigkeit von R_S und dem Skimmerdurchmessers d_{Sk} der Raumwinkel Ω aufgespannt.

Um die Abnahme der Intensität besser einschätzen zu können und sich im Rahmen dieser Arbeit auf eine Skimmerkonfiguration festlegen zu können, wird zu Beginn eine qualitative Abschätzung der Intensität durchgeführt. Anschließend werden für die gewählte Konfiguration mit Hilfe der Santoro-Flamme und einer Quarzmikrowaage die Partikelverluste von der Probenahme in der Flamme bis zur letzten Unterdruckkammer (Kammer B) abgeschätzt.

Für die qualitative Abschätzung wird als Interpretationsgrundlage ein idealisierter Intensitätsverlauf eines Freistrahls nach Beijerinck und Vester für Stickstoff verwendet [136, 181]. Unter der Annahme von frei-molekularen Strömungsbedingungen, einer maximalen Strömungsgeschwindigkeit nach kurzer Zeit und einer vernachlässigbaren Streuung des Freistrahles durch das Hintergrundgas kann – von einem Reservoir ausgehend – ein Intensitätsstrom pro Steradian \dot{I}_0

$$\dot{I}_0 = \frac{\varepsilon \dot{N}}{\pi} \quad (64)$$

auf der Mittelachse eines idealen Freistrahles definiert werden. Dabei beschreibt ε einen vom Isentropenexponenten κ abhängigen Abmagerungsfaktor und nimmt für Stickstoff ($\kappa = 1,4$) den Wert $\varepsilon = 1,47$ an. Der Term \dot{N}

$$\dot{N} = F(\kappa) n_0 c_0 \left(\frac{\pi d_S^2}{4} \right); c_0 = \sqrt{\frac{2RT_0}{M}} \quad (65)$$

beschreibt einen Teilchenstrom und wird mit d_S als Durchmesser der Expansionsöffnung des Reservoirs, c_0 als charakteristische Geschwindigkeit eines Gases mit einer molaren Masse M in einem Reservoir bei einer Temperatur T_0 , mit R als allgemeiner Gaskonstante, n_0 als der Anzahldichte im Reservoir und mit $F(\kappa)$ definiert. Der Term $F(\kappa)$

$$F(\kappa) = \left(\frac{\kappa}{\kappa+1}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \quad (66)$$

beschreibt die normalisierte Verteilungsfunktion des Teilchenstromes und beträgt für Stickstoff $F(\kappa = 1,4) = 0,484$.

Um eine Intensität des Freistrahls qualitativ abschätzen zu können wird angenommen, dass alle gewollten Öffnungen im AD-PMS konzentrisch positioniert sind und die Freistrahlmittelachse ungehindert von der Quelle in die Analysechamber gelangen kann. Dadurch sind die Partikeltrajektorien innerhalb des Raumwinkels Ω_{Sk_2} , welcher durch die Skimmeröffnung aufgespannt wird, für die effektive Intensität in der Analysechamber entscheidend. Damit kann die Intensität \dot{I}_{Sk_2} an der Öffnung des Skimmers Sk_2 mit den Gleichungen (63) und (64) wie folgt abgeschätzt werden:

$$\dot{I}_{Sk_2} = \dot{I}_0 \Omega = \frac{\varepsilon \dot{N} d_{Sk_2}^2}{4 R_S^2} \quad (67)$$

Abbildung 36 zeigt unter der Annahme eines Stickstoffreservoirs mit $n_0 = 1 \text{ mol/m}^3$ und $T_0 = 300 \text{ K}$ die Abschätzung der Freistrahlintensität (rot) für den Skimmer Sk_2 ($d_{Sk_2} = 0,5 \text{ mm}$) in Abhängigkeit des Abstandes R_S , der den Abstand zwischen der Freistrahlsquelle und des Skimmers Sk_2 beschreibt.

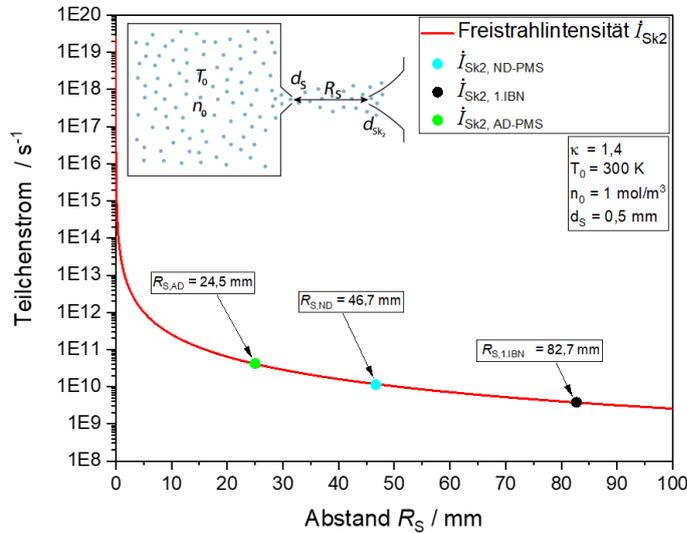


Abbildung 36: Abschätzung der Freistrahlintensität nach Beijerinck und Vester. Die Abschätzung beschreibt die Abnahme der Intensität eines Stickstofffreistrahls in Abhängigkeit des Abstandes R_S , expandiert aus einem Reservoir mit einer anfänglichen Anzahlkonzentration n_0 und Temperatur T_0 durch eine Düse mit dem Durchmesser d_S . Die Punkte beschreiben den in die Analysechamber (Kammer B) einströmenden und für die Auswertung relevante Teilchenstrom für die Aufbauten eines klassischen ND-PMS ($R_{S,ND}$), eines AD-PMS aus der ersten qualitativen Inbetriebnahme ($R_{S,1.IBN}$) und für ein AD-PMS mit angepassten Sonden und Düsenabständen ($R_{S,AD}$).

Die Abschätzung (Rot) zeigt, dass die Freistrahlintensität mit wachsendem Abstand R_S stark abnimmt und im Falle eines zweistufigen ND-PMS ($R_{S,ND} = 46,7 \text{ mm}$) ein Intensitätsstrom $\dot{I}_{Sk_2,ND-PMS} = 1,13 \times 10^{10} \text{ \# / s}$ (cyan) in die Analysechamber gelangt. Wird der Aufbau des ND-

PMS, wie in der ersten Inbetriebnahme (IBN) beschrieben, nun mit der Erweiterung einer zusätzlichen Kammer E und einer zusätzlichen Probenahmesonde in ein AD-PMS umgebaut (s. Abschnitt 4.1), verlängert sich der Abstand $R_{S,ND} = 46,7$ mm auf $R_{S,1.IBN} = 82,7$ mm. Dies hat zur Folge, dass sich der Raumwinkel Ω_{Sk_2} weiter reduziert und der Intensitätsstrom $\dot{I}_{Sk_2,1.IBN} = 3,76 \times 10^9$ #/s (Schwarz) zu Gunsten einer reduzierten Divergenz des Partikelfreistrahles um annähernd eine weitere Größenordnung abnimmt.

Diese Abschätzung zeigt, dass durch den Umbau des ND-PMS resultierende Abstand $R_{S,1.IBN}$ einen deutlichen Einfluss auf die Intensität haben kann und der Abstand R_S für das AD-PMS reduziert werden muss. Eine Möglichkeit R_S zu reduzieren ist es den Skimmers Sk_1 näher an Ausgang der Probenahmesonde zu platzieren. Dabei konnte mit Hilfe der Erkenntnisse aus Abschnitt 4.2 der Abstand zwischen der Probenahmesonde und dem Skimmer Sk_1 von 36 mm auf 4,5 mm verkürzt werden. Des Weiteren kann der Abstand von 46,7 mm zwischen den Skimmern Sk_1 und Sk_2 reduziert werden. Hier hat sich im Rahmen von Vorversuchen eine Reduzierung des Abstandes auf 20 mm bewährt. Somit konnte Abstand R_S von anfänglich $R_{S,1.IBN} = 82,7$ mm auf $R_{S,AD} = 24,5$ mm reduziert werden. Wird nun die Intensitätsstrom mit dem Abstand $R_{S,AD}$ (grün) erneut abgeschätzt, so liegt Intensitätsstrom mit $\dot{I}_{Sk_2,AD-PMS} = 4,27 \times 10^{10}$ #/s im Vergleich zur ersten Inbetriebnahme ($\dot{I}_{Sk_2,1.IBN} = 3,76 \times 10^9$ #/s) um annähernd eine Größenordnung höher und übersteigt sogar die Abschätzung für das ND-PMS.

Obwohl Beijerinck und Vester ihre mathematische Beschreibung der Freistrahlintensität experimentell untermauern konnten [181], muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass die darauf basierende Abschätzung nur als Anhaltspunkt für eine Positionierung des Skimmer Sk_2 relativ zur Probenahmesonde zu werten ist. Der Grund liegt in den Unterschieden im Freistrah. Während die gezeigte Abschätzung von einem homogenen Freistrah ausgeht, wird im Partikelmassenspektrometer ein heterogener Freistrah aus Gas und Partikeln gebildet. Zhang et al. [182] und Sommerfeld [183] konnten mit ihren Arbeiten zur Auslegung von aerodynamischen Linsen und dem Einfluss eines partikelbeladenen Freistrahls auf den Verdichtungsstoß zeigen, dass es bei der Freistrahlbildung mit einem zusehends größeren Unterschied in den Massen zu einer radialen Aufspaltung zwischen leichten Gasmolekülen und schweren Partikeln kommt. Dabei werden die Partikel bei steigender Masse immer träger und behalten ihre Trajektorie immer stärker bei. Dies zeigt, dass die tatsächlich anzunehmende Divergenz des Partikelfreistrahls geringer als in der gezeigten Abschätzung ist. Dennoch kommt es auch im Partikelfreistrahls mit steigendem Abstand zu einer starken Abnahme der Intensität und macht die gezeigte Abschätzung zu einem ersten Anhaltspunkt für eine Positionierung des Skimmers Sk_2 relativ zur Probenahmesonde.

Um mit der gewählten Konfiguration die tatsächlich auftretenden Partikelverluste von der Probenahme bis zum Eintritt in die Kammer B abschätzen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Santoro-Flamme ein Partikelfreistrahls erzeugt und final vollständig auf die aktive Schwingquarzfläche einer Quarzmikrowaage (QMW) in der Kammer B abgeschieden. Die QMW ist ein bewährtes Mittel für die Detektion von geringen Massen und wird beispielsweise in der Halbleitertechnologie, in der Biosensorik oder für die Massendetektion in einem partikelbeladenen Freistrahls verwendet [33, 36, 184, 185]. Ihr Wirkprinzip ist die erzwungene Frequenzänderung eines Schwingquarzes durch eine Massendeposition. Mit der Sauerbrey-Gleichung [186]

$$\Delta m = \Delta f \frac{A}{C_f} = \Delta f \frac{A f_Q^2}{N_{AT} \rho_Q} \quad (68)$$

kann die Massendeposition Δm durch die relative Frequenzänderung Δf , der Depositionsfläche $A = 0,3217 \text{ cm}^2$ und der Empfindlichkeit $C_f = 8,31 \text{ MHz cm}^2/\text{g}$ bestimmt werden. Die Empfindlichkeit ist von der Anfangsfrequenz f_Q eines unbeladenen Quarzkristalls, der Dichte ρ_Q des Kristalls und der kristallabhängigen Konstante N_{AT} abhängig und wird vom Hersteller angegeben. Als Referenzquelle wurde die Santoro-Flamme unter den in Abschnitt 3.2.1 angegebenen Bedingungen betrieben. Die Probenahme erfolgte mit der in Abschnitt 3.5 beschriebenen konzentrischen Probenahmesonde mit einem Öffnungsdurchmesser von 0,8 mm und einem Verdünnungsgasstrom von 6 slm. Dabei wird gemäß den Simulationen in Abschnitt 3.5 während der Probenahme ein Volumenstrom \dot{V}_P von 0,57 slm aus der Flamme entnommen. Unter der Annahme eines Rußvolumenanteil $f_V = 3,7 \text{ ppm}$ [146] und der Entnahme von sphärischen Primärpartikeln mit einem Partikelvolumen V_{dP} und einem mittlerem geometrischen Partikeldurchmesser $d_P = 29 \text{ nm}$ kann ein Partikelanzahlstrom

$$\dot{N}_P = \frac{\dot{V}_P f_V}{V_{dP}} = 2,75 \times 10^{12} \frac{\text{Partikel}}{\text{s}} \quad (69)$$

bei der Probenahme aus der Santoro-Flamme definiert werden. Abbildung 37 zeigt die relative Frequenzänderung der QMW an Abhängigkeit der Depositionszeit für die gezeigten Abstände des AD-PMS. Bis zu einer Depositionszeit von 25 s nimmt die Frequenz linear ab, danach beginnt die Frequenzänderung langsam zu stagnieren. Die konstante Massendeposition bewirkt eine Frequenzänderung von $\Delta f = 49,24 \text{ Hz}$ und entspricht gemäß Gleichung (68) einem Massenstrom von 7,7 ng/s. Unter der Annahme, dass alle auftreffenden Partikel auf der QMW haften bleiben und einer angenommenen Dicht für die Rußpartikel von $\rho_P = 1,86 \text{ g/cm}^3$ [187] ergibt der detektierte Massenstrom einen resultierenden Partikelanzahlstrom \dot{N}_P von $3,24 \times 10^8 \text{ Partikel/s}$. Dies entspricht einem Verlust von der Probenahme in der Santoro-Flamme bis zur Kammer B von vier Größenordnungen.

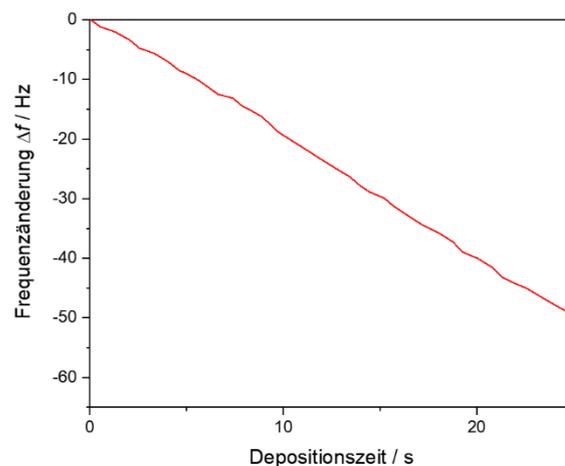


Abbildung 37: Zeitliche Frequenzänderung einer Quarzmikrowaage für Rußpartikel aus der Santoro-Flamme. Die Probenahme erfolgte mit der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Probenahmesonde und einem Verdünnungsgasstrom $\dot{V}_V = 6 \text{ slm}$.

4.4 Abschätzung der Partikelgeschwindigkeit im Freistrah

Um das Strom/Spannungs-Signal eines Partikelmassenspektrometers in eine Partikelgrößenverteilung umformen zu können, ist die Kenntnis der kinetischen Energie der Partikel bzw. ihrer mittleren Geschwindigkeit im Partikelfreistrah essenziell. Der Ausdruck für die Ablenkspannung U_A

$$U_A = \frac{m_p d_D a_K v_p^2}{n e \left(\frac{1}{2} l_K^2 + l_K l_{Lin} \right)} \quad (70)$$

zeigt, dass neben den PMS-Geometriefaktoren die Partikelgeschwindigkeit v_p die erforderliche Ablenkspannung für einen bestimmten Ablenkwinkel quadratisch eingeht. Die Messung der Partikelgeschwindigkeit erfolgt normalerweise durch einen frequenzgeregelten elektrischen Chopper, der für diese Arbeiten aber nicht zur Verfügung stand. Aus diesem Grund wurde die Geschwindigkeit mit Hilfe der vorhandenen PMS-Geometrie und einem Ansatz von Lui et al. [188] abgeschätzt. Lui et al. konnte im Jahre 1995 für die Charakterisierung von aerodynamischen Linsen mit einem Aufbau, welcher annähernd identisch zum PMS ist, die Partikelgeschwindigkeit im Freistrah bestimmen. Dabei wurde bei einer vorgegebenen Ablenkspannung und bei bekannter Partikelmasse die Ablenkung von Dioctylsebacat- und NaCl-Partikeln von der Mittelachse ermittelt. Seine experimentell bestimmten Daten fanden eine gute Übereinstimmung mit den vorhergegangenen numerischen Berechnungen [188, 189].

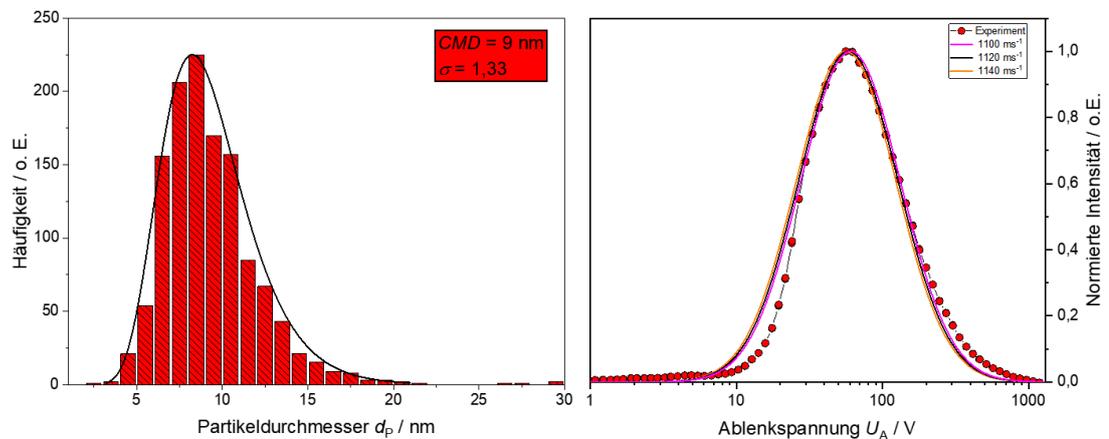


Abbildung 38: Bestimmung der mittleren Partikelgeschwindigkeit im Partikelfreistrah mit Hilfe eines PMS-Signals und einer gleichzeitigen Abscheidung der Partikel auf ein TEM-Grid innerhalb des AD-PMS. Links: Histogramm bestimmt aus TEM-Aufnahmen für Eisenoxidpartikel aus einer Sprayflamme mit einer Präkursorkonzentration von 0,5 mol/l $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 35 vol% Ethanol und 65 vol% 2-Ethylhexansäure. Rechts: Vergleich zwischen dem experimentell bestimmten PMS-Messsignal (rote Datenpunkte) und simulierten PMS-Messsignalen auf Basis der manuell bestimmten log-Normalverteilung mit unterschiedlichen mittleren Partikelgeschwindigkeiten.

Um im AD-PMS die Partikelgeschwindigkeit auf diese Weise bestimmen zu können, wurde nach einem Ansatz von Janze et al. [38] während einer PMS-Messung in der Kammer B ein TEM-Grid in den nicht abgelenkten Partikelfreistrah platziert. Anschließend wurde die Größenverteilung der darauf abgeschiedenen Partikel manuell ausgewertet. Sind die Lageparameter der Verteilung bestimmt, kann bei bekannter Partikeldichte eine lognormale Massenverteilung angenommen und bei bekannter Geometrie und Abständen von Ablenkcondensator und Faraday-Cups mit Gleichung (70) ein PMS-Messsignal in MATLAB berechnet werden. Da in Gleichung (70) nur noch die Partikelgeschwindigkeit v_p unbekannt

bleibt, kann das berechnete Signal durch die Variation der Partikelgeschwindigkeit an das reale PMS-Signal angenähert und somit die Partikelgeschwindigkeit abgeschätzt werden.

Abbildung 38 zeigt für das AD-PMS und der in Abschnitt 3.5 beschriebenen konzentrischen Probenahmesonde das Ergebnis einer manuellen Partikelgeschwindigkeitsbestimmung für die Untersuchung von Eisenoxidpartikeln aus einer Sprayflamme mit einer Präkursorkonzentration von 0,5 mol/l $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 35v% Ethanol (EtOH) und 65v% 2-Ethylhexansäure (2EHA) (siehe Abschnitt 5). Die manuelle Auswertung der TEM-Probenahme (Abbildung 38 links) ergibt eine Verteilung mit einem geometrischen mittleren Partikeldurchmesser von 9 nm und einer geometrischen Standardabweichung von 1,33. Für eine verwendete PMS-Geometrie von $a_K = 20$ mm, $l_K = 160$ mm, $d_D = 20$ mm und $\Delta d = 1$ mm wurde für die beschriebene Zusammensetzung der Sprayflamme ein PMS-Messsignal (Abbildung 38 rechts, rote Datenpunkte) mit einem Maximum bei einer Ablenkspannung von 71,9 V und einer leichten Asymmetrie detektiert. Der asymmetrische Signalverlauf lässt eine multimodale Partikelgrößenverteilung innerhalb der Flamme vermuten, wird aber aufgrund der leichten Asymmetrie im PMS-Messsignal und der Annahme einer mittleren Partikelgeschwindigkeit für alle Partikel im Rahmen dieser Auswertung nicht weiter betrachtet.

Unter der Annahme einer Partikeldichte $\rho_p = 5066$ kg/m³ (für die Bestimmung der Dichte siehe Abschnitt 4.7) kann anhand des gezeigten PMS-Messsignals eine mittlere Partikelgeschwindigkeit $v_p = 1120$ m/s (Abbildung 38 rechts) mit einem Fehler von $\pm 1,79$ % für Eisenoxidpartikeln aus der verwendeten Sprayflamme abgeschätzt werden. Der Fehler der hier gezeigten manuellen Abschätzung wurde durch die manuelle Variation der Geschwindigkeit um die Amplitude herum ermittelt. Hier zeigte sich, dass der Bereich zwischen $1100 \text{ m/s} \leq v_p \leq 1140 \text{ m/s}$ eine noch akzeptable Abdeckung mit der Amplitude ergab. Die erkennbaren Differenzen zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Daten sind darauf zurückzuführen, dass ein symmetrisch simuliertes Signal bzw. eine einzelne Partikelgrößenverteilung an ein asymmetrisches Messsignal angepasst wird.

Ähnlich hohe Partikelgeschwindigkeiten ($v_{p,\text{Mätzing}} = 1200$ m/s) konnten auch von Mätzing et al. [154] bei der Detektion von Rußpartikeln aus einer vorgemischten laminaren Atmosphärendruckflamme mit Hilfe eines zweistufiges AD-PMS gezeigt werden. Trotz den deutlichen Unterschieden in der Anzahl der verwendeten Unterdruckkammern und Skimmern (Mätzing et al.: 2 Skimmer; Suleiman: 1 Probenahmesonde und 2 Skimmer) und in der Verwendung von unterschiedlichen Öffnungsdurchmessern bei der Probenahme (Mätzing et al.: 0,3 mm; Suleiman: 0,8 mm) zeigen beide Systeme bei ähnlichen Flammentemperaturen (1900 bis 2000 K [154] für die vorgemischte lamiare Flamme und 2183 K [190] für die Sprayflamme) ähnliche mittlere Partikelgeschwindigkeiten für die Messung an Atmosphärendruck. Aus diesem Grund kann das hier gezeigte Ergebnis $v_p = 1120$ m/s als plausibel eingestuft werden.

Dennoch bleibt die Frage offen, inwieweit die ermittelte Partikelgeschwindigkeit des AD-PMS im Vergleich zur den bekannten PMS-Anwendungen einzuordnen ist. Unter der Annahme einer gleichbleibenden PMS-Geometrie wurde für die selbe Partikelgrößenverteilung und aus der Literatur bekannten Partikelgeschwindigkeiten von Kluge et al. (grüne Verteilung) [191], Lee et al. (blaue Verteilung) [108], Fomin et al. (magenta Verteilung) [33], Hospital et al. (rote Verteilung) [107] und Mätzing et al. (orange Verteilung) [154] weitere PMS-Messsignale simuliert und in Abbildung 39 vergleichend aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass abgesehen von Mätzing et al. alle aus der Literatur bekannten Partikelgeschwindigkeiten unterhalb von 1120 m/s liegen und dadurch die simulierten PMS-Messsignale bei deutlich kleineren Ablenkspannungen abgebildet werden. Während die Annahme der Geschwindigkeit von

Mätzing et al. ($v_{p,\text{Mätzing}} = 1200 \text{ m/s}$) einen Geschwindigkeitsunterschied von 7 % bewirkt, kommt es aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeit schon bei Reduzierung der Geschwindigkeit von $v_p = 1120 \text{ m/s}$ auf $v_{p,\text{Fomin}} = 830 \text{ m/s}$ eine Verschiebung der vollständigen Verteilung von 71,9 V auf 38,9 V um 33 V. Die Verschiebung wird sogar um eine Größenordnung (grüne Verteilung) verstärkt, wenn die Partikelgeschwindigkeit auf $v_{p,\text{Kluge}} = 400 \text{ m/s}$ abgesenkt wird. Diese Unterschiede machen deutlich, dass eine direkte Verwendung der aus der Literatur bekannten mittleren Partikelgeschwindigkeiten auf die mit dem AD-PMS gemessenen Ergebnisse zu einem deutlichen Fehler in den Ergebnisse führen kann.

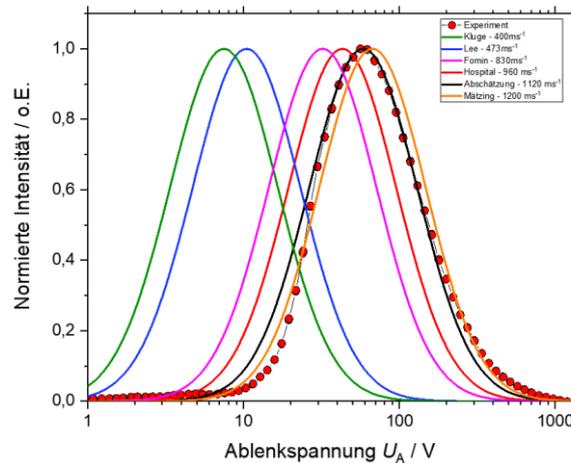


Abbildung 39: Vergleich zwischen dem experimentell bestimmten PMS-Messsignal (rote Datenpunkte) und simulierten PMS-Messsignalen auf Basis der manuell bestimmten log-Normalverteilung mit unterschiedlichen mittleren Partikelgeschwindigkeiten. Als mittlere Partikelgeschwindigkeit die aus der Literatur bekannten Geschwindigkeiten für unterschiedliche PMS-Aufbauten verwendet und vergleichend aufgetragen.

4.5 Einfluss des geometrischen Aufbaus auf das Messsignal

Um ein PMS-Messsignal detektieren zu können, müssen die geladenen Partikel, wie in Abbildung 40 schematisch dargestellt, durch den Ablenkkondensator um einen Detektorabstand d_D von der Mittelachse des Ablenkkondensators auf die Detektormitte abgelenkt werden. Hierfür ist es wichtig, dass die Geometrie des Ablenkkondensators und die Position des Detektors relativ zum Ablenkkondensator in Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeit und der angelegten Ablenkspannung aufeinander abgestimmt sind. Im Falle einer nicht erfolgten oder schlechten Abstimmung ist es bei einer zu hohen oder zu niedrigen Partikelgeschwindigkeit und/oder Ablenkspannung möglich, dass die Partikel innerhalb der zur Verfügung stehenden Ablenkspannung kaum oder zu sehr abgelenkt werden und dadurch den Detektor vollständig verfehlen können.

$$\tau = \frac{l_K}{v_p} \quad (71)$$

Ausschlaggebend für diese Abstimmung ist im Wesentlichen die in Gleichung (71) beschriebene Verweilzeit τ der Partikel im Ablenkkondensator mit l_K für die Länge des

Ablenkkondensators und v_p als Partikelgeschwindigkeit. Abhängig von τ muss für eine detektierbare Ablenkung die senkrecht zu v_p stehende Geschwindigkeitskomponente v_{\perp}

$$v_{\perp} = a \tau = \frac{n e E}{m_p} \tau, \quad E = \frac{U_A}{a_K} \quad (72)$$

angepasst werden. Diese Anpassung muss innerhalb des Ablenkkondensators durch die Variation des elektrischen Feldes E in Abhängigkeit der Ladung und der Masse des abzulenkenen Partikels erfolgen. Wie Gleichung (72) zeigt, kann E durch eine Variation des Plattenabstand a_K des Ablenkkondensators oder durch die angelegte Ablenkspannung U_A beeinflusst werden. In der Praxis wird die Variation von U_A bevorzugt, da sie im Vergleich zu a_K mit einem deutlich geringeren Aufwand zu realisieren ist.

Des Weiteren hat der Wahl des Detektorabstand d_D

$$d_D = \frac{n e U_A}{m_p a_K v_p^2} \left(\frac{1}{2} l_K^2 + l_K l_{Lin} \right) \quad (73)$$

relativ zur Mittelachse des Ablenkkondensator einen Einfluss auf die notwendige Ablenkspannung und sollte daher in Kombination mit den Abmaßen des Ablenkkondensators richtig gewählt werden. Erfolgt keine oder eine falsche Abstimmung, so kann die erforderliche Ablenkspannung an die obere oder untere Auflösungsgrenze der zur Verfügung stehenden Spannungsversorgung verschoben werden.

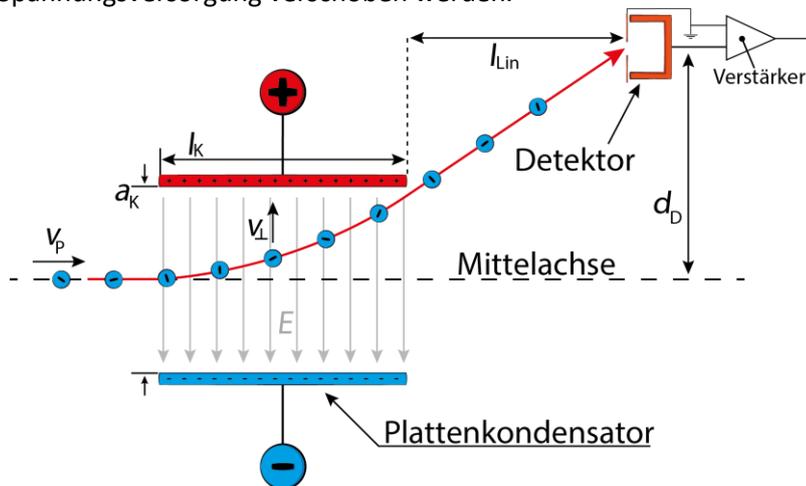


Abbildung 40: Schematische Darstellung des Ablenkkondensators und des Detektors innerhalb des AD-PMS. Geladene Partikel gelangen in den Ablenkkondensator und werden aufgrund des angelegten E-Feldes in Abhängigkeit ihrer Geschwindigkeit und ihres Masse-zu-Ladeverhältnisses abgelenkt. Durch die PMS-Geometrie kann das angelegte E-Feld in Relation zu den auf den Detektor auftreffenden Masse-zu-Ladungsverhältnissen gebracht werden.

Um den Einfluss des Ablenkkondensators und des Detektors auf die Ablenkspannung U_A besser bewerten zu können, wurde U_A mit Hilfe eines Python-Skriptes (Abbildung 41, Quellcode siehe Abschnitt 8.1) in Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeit v_p (Abbildung 41 links) und in Abhängigkeit der Länge des Ablenkkondensators l_K (Abbildung 41 rechts) für einen vorgegebenen Partikeldurchmesser simuliert. Als Partikeldurchmesser wurde der mittlere geometrische Partikeldurchmesser von 9 nm aus der in Abschnitt 4.4 bestimmten Partikelgrößenverteilung von Eisenoxidpartikeln ($\rho_p = 5066 \text{ kg/m}^3$) aus einer Sprayflamme (0,5 mol/l $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ in 35v% EtOH und 65v% 2EHA) verwendet. Des Weiteren wurden

die aus der Literatur bekannten Detektorabstände d_D und Kondensatorlängen l_K der Aufbauten von Hospital et al. (blau: $l_{K,Hospital} = 60$ mm, $d_{D,Hospital} = 45$ mm) [107], Fomin et al. (rot: $l_{K,Fomin} = 100$ mm, $d_{D,Fomin} = 30$ mm) [33], Lee et al. (grün: $l_{K,Lee} = 200$ mm, $d_{D,Lee} = 40$ mm) [108] und die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Geometrien des AD-PMS (lila: $l_{K,Suleiman} = 160$ mm, $d_{D,Suleiman} = 20$ mm) verwendet und sind in Abbildung 41 vergleichend aufgetragen. Die Berechnungen erfolgten unter der Annahme einer gleichbleibenden Gesamtlänge $l_K + l_{Lin} = 606,5$ mm zwischen dem Eingang des Ablenkkondensators und des Detektors und unter der Vernachlässigung der Blendenbreite des Detektors.

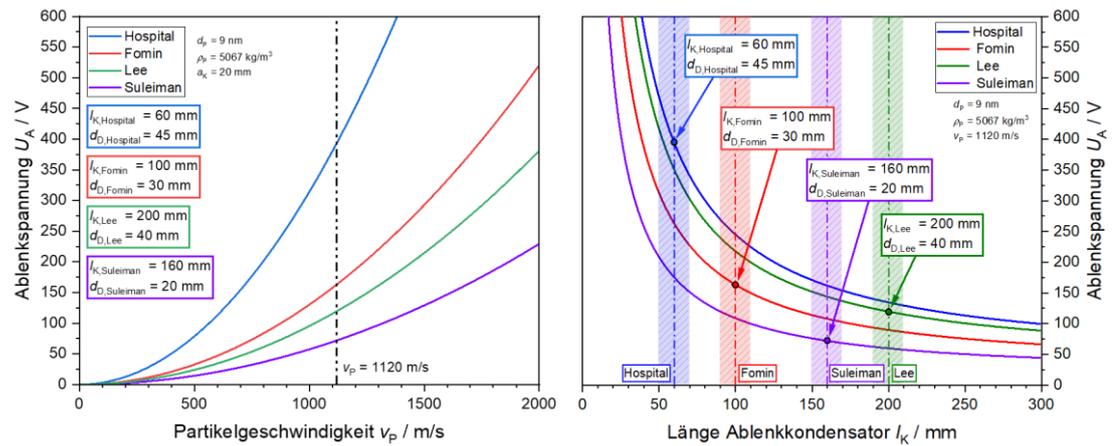


Abbildung 41: Links: Simulation der benötigten Ablenkspannung U_A in Abhängigkeit der mittleren Partikelgeschwindigkeit v_p für unterschiedliche Geometrien der PMS-Aufbauten von Hospital (blau), Fomin (rot), Lee (grün) und für das AD-PMS (lila). Rechts: Simulation der benötigten Ablenkspannung U_A in Abhängigkeit der Länge l_K des Ablenkkondensators für unterschiedliche Geometrien der PMS-Aufbauten von Hospital (blau), Fomin (rot), Lee (grün) und für das AD-PMS (lila).

Abbildung 41 links zeigt in Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeit v_p die aufzubringende Ablenkspannung U_A , um den definierten Partikeldurchmesser auf den Detektor ablenken zu können. Wird v_p sukzessiv angehoben, so ist unabhängig von der verwendeten Geometrie ein quadratischer Anstieg von U_A zu erkennen. Dabei fällt auf, dass $U_{A,Hospital}$ für den Aufbau von Hospital et al. im Vergleich zu den anderen Aufbauten viel stärker ansteigt und sich deutlich von den anderen Aufbauten abhebt. Wird zum Vergleich eine mittlere Partikelgeschwindigkeit von 1120 m/s (Abbildung 41 links gestrichelte Linie, vgl. s. Abschnitt 4.4) betrachtet, so ist mit dem Aufbau von Hospital et al. eine Ablenkspannung $U_{A,Hospital} = 394$ V notwendig und erfordert im Vergleich zu $U_{A,Fomin} = 163,3$ V, $U_{A,Lee} = 119,6$ V und $U_{A,Suleiman} = 71,9$ V für den identischen Partikeldurchmesser eine deutlich höhere Ablenkspannung. Außerdem ist zu erkennen, dass die resultierenden Ablenkspannungen für alle Aufbauten nicht eindeutig gewissen Geometriefaktoren zuzuordnen sind. So bewirkt die Verlängerung des Ablenkkondensators von beispielsweise $l_{K,Hospital} = 60$ mm auf $l_{K,Lee} = 200$ mm und die Reduzierung des Detektorabstandes von $d_{D,Hospital} = 45$ mm auf $d_{D,Lee} = 40$ mm einen viel deutlicheren Unterschied in der Ablenkspannung als die geometrischen Unterschiede zwischen den Aufbauten Fomin et al. ($l_{K,Fomin} = 100$ mm, $d_{D,Fomin} = 30$ mm) und Lee et al. ($l_{K,Lee} = 200$ mm, $d_{D,Lee} = 40$ mm). Des Weiteren fällt auf, dass der Unterschied zwischen den Detektorabständen $d_{D,Lee} = 40$ mm und $d_{D,Suleiman} = 20$ mm für das AD-PMS einen stärkeren Einfluss auf die Ablenkspannung hat als die Unterschiede in den Längen des Ablenkkondensators ($l_{K,Lee} = 200$ mm und $l_{K,Suleiman} = 160$ mm). Unabhängig davon kann anhand von Abbildung 41 links aber gesagt werden, dass die aufzubringende Ablenkspannung sich in Abhängigkeit der verwendeten Geometrie bei einer Variation der Partikelgeschwindigkeit

sensibel ändern und ggf. mit der zur Verfügung stehenden Spannungsversorgung nicht mehr abgedeckt werden kann.

Ein klareres Bild bzgl. einer Änderung von U_A in Abhängigkeit von gewissen Geometriefaktoren ergibt sich, wenn die Länge des Ablenkkondensators l_K (Abbildung 41 rechts) bei einer mittleren Partikelgeschwindigkeit von 1120 m/s sukzessiv variiert wird. Hierbei ist unabhängig von den gewählten Detektorabständen d_D zu sehen, dass mit steigendem l_K die Ablenkspannung U_A einen hyperbelartigen Verlauf annimmt. Dieser Verlauf verstärkt sich mit der Abnahme von d_D und hat bei $d_{D,Suleiman} = 20$ mm seine stärkste Ausprägung. Werden die Abmaße der einzelnen Geometrien in Abbildung 41 rechts gekennzeichnet (Datenpunkte), so ist zu erkennen, dass sich der Aufbau von Hospital et al. (blau) nahe am asymptotischen Bereich des Spannungsverlaufes befindet und sich, vergleichbar mit Abbildung 41 links, deutlich von den anderen Geometrien abhebt. Dies zeigt für den Aufbau von Hospital et al. deutlich, dass schon kleine Variationen von l_K (bläulich hinterlegter Bereich) deutliche Änderungen in der Ablenkspannung U_A bewirken kann. So steigt die Ablenkspannung von $U_{A,Hospital} = 394$ V auf $U_{A,Hospital} = 468,7$ V an, wenn die Länge des Ablenkkondensators von $l_{K,Hospital} = 60$ mm auf $l_{K,Hospital} = 50$ mm abnimmt oder wird deutlich von $U_{A,Hospital} = 394$ V auf $U_{A,Hospital} = 340,7$ V abgesenkt, wenn der Ablenkkondensator um 10 mm auf $l_{K,Hospital} = 70$ mm verlängert wird.

Dieses sensible Verhalten kann abgeschwächt werden, wenn der Detektorabstand d_D bzw. die notwendige Ablenkung der Partikel reduziert wird. Es zeigt sich, dass bei gleichbleibender Variation von $l_{K,Hospital}$ um ± 10 mm (bläulich hinterlegter Bereich) die Differenz der anzulegenden Ablenkspannung mit sinkendem d_D von $\Delta U_{A,Hospital} = 128$ V für $d_{D,Hospital} = 45$ mm immer weiter abnimmt und auf minimal $\Delta U_{A,Hospital} = 57$ V absinkt, wenn der Detektorabstand auf 20 mm reduziert wird.

Das Verhalten kann noch verstärkt werden, wenn l_K vergrößert wird. So ist zu erkennen, dass sich die Ablenkspannung U_A zusätzlich reduziert und vom asymptotischen Bereich weg bewegt werden kann, wenn die Länge des Ablenkkondensators zunimmt. Auch die Spannungsdifferenz ΔU_A kann mit steigendem l_K weiter reduziert werden. Hier zeigt sich, dass ΔU_A durch die Geometrie von Fomin et al. (rötlich hinterlegter Bereich) auf $\Delta U_{A,Fomin} = 40$ V reduziert werden kann und weiter abnimmt, wenn die PMS-Geometrien von Lee et al. (grünlich hinterlegter Bereich $\Delta U_{A,Lee} = 10$ V) oder vom AD-PMS (lila hinterlegter Bereich $\Delta U_{A,Suleiman} = 7,7$ V) für eine Messung verwendet wird.

Wie bereits in Abbildung 41 links diskutiert, beeinflusst die mittlere Partikelgeschwindigkeit v_p die aufzubringende Ablenkspannung U_A und kann je nach verwendeter Geometrie in Abhängigkeit von v_p stark variieren. Abbildung 42 zeigt die Ablenkspannung U_A in Abhängigkeit von l_K für einen festen Detektorabstand $d_D = 40$ mm und unterschiedliche v_p . Ähnlich zu der Reduzierung des Detektorabstandes d_D in Abbildung 41 rechts, nimmt der Verlauf von U_A mit der Reduzierung von v_p und sinkendem l_K immer stärker einen hyperbelartigen Verlauf an und ist mit der niedrigsten mittleren Partikelgeschwindigkeit $v_p = 200$ m/s (schwarz) am stärksten ausgeprägt. Wird die Länge des Ablenkkondensators für den Aufbau Hospital et al. ($l_{K,Hospital} = 60$ mm, blau gestrichelte Linie) eingezeichnet, so ist zu erkennen, dass die oben beschriebene Spannungsdifferenz ΔU_A (bläulich hinterlegter Bereich, $\Delta l_K = \pm 10$ mm) auch bei der Reduzierung von v_p immer stärker abnimmt. Dabei verringert sich ΔU_A in der gezeigten Konfiguration von anfänglich $\Delta U_{A,Hospital,1120} = 113,84$ V für 1120 m/s auf $\Delta U_{A,Hospital,600} = 32,67$ V für 600 m/s und final auf $\Delta U_{A,Hospital,200} = 3,63$ V für die geringste mittlere Partikelgeschwindigkeit von 200 m/s. Hier zeigt sich, dass besonders bei kürzere l_K

und bei hohen v_p die Ablenkspannung U_A sensibel auf die Variation von l_K reagieren kann und das System diesbezüglich robuster wird, wenn für die gleichen Längen des Ablenkkondensators geringere Geschwindigkeiten vorzufinden sind. Ein anderes Verhalten zeigt sich, wenn längere Längen für den Ablenkkondensator gewählt werden. Analog zu Abbildung 41 rechts ist für die Länge des Ablenkkondensators von Lee et al. ($l_{K, Lee} = 200$ mm, grüne gestrichelte Linie) zu sehen, dass die Spannungsdifferenz ΔU_A (grünlich hinterlegter Bereich, $\Delta l_K = \pm 10$ mm) im Vergleich zu $l_{K, Hospital}$ global deutlich niedriger liegt und mit sinkendem v_p weiter abnimmt. So beträgt die Spannungsdifferenz für die höchste Geschwindigkeit von 1120 m/s $\Delta U_{A, Lee, 1120} = 9,63$ V und verringert sich auf $\Delta U_{A, Hospital, 600} = 2,79$ V für 600 m/s und final auf $\Delta U_{A, Hospital, 200} = 0,3$ V, wenn v_p auf 200 m/s abgesenkt wird. Dies zeigt deutlich, dass die aufzuwendende Ablenkspannung U_A mit längere l_K stabilisiert werden kann und das System gegenüber Variationen von l_K global robuster wird.

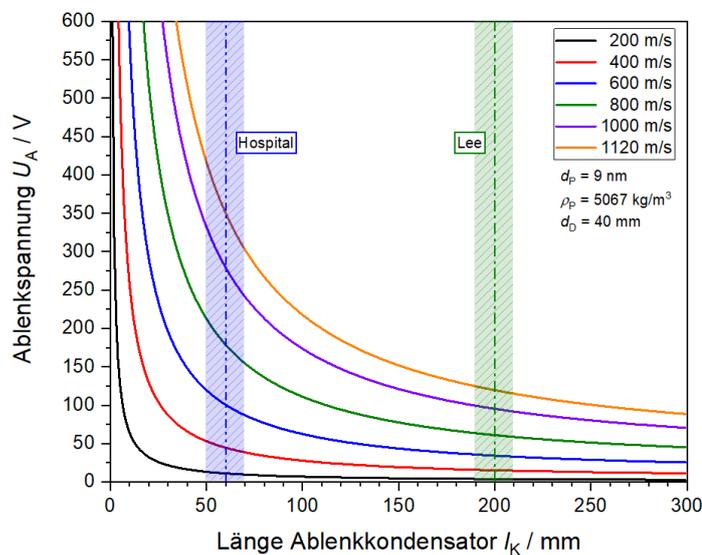


Abbildung 42: Simulation der benötigten Ablenkspannung U_A in Abhängigkeit der Länge l_K des Ablenkkondensators für unterschiedliche mittlere Partikelgeschwindigkeiten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Detektion mit einer weiten Variation der PMS-Geometrie grundsätzlich möglich ist. Die Wahl der Länge l_K des Ablenkkondensators und der Abstand d_D des Detektors zur Mittelachse beeinflusst die Stärke der aufzubringenden Ablenkspannung U_A und sollte in Abhängigkeit der mittleren Partikelgeschwindigkeit individuell gewählt werden. Dabei sollte beachtet werden, dass eine zu hoch gewählte Ablenkspannung die Durchschlagsspannung der verwendeten elektrischen Isolierungen oder des Restgases überschreiten und zu elektrischen Kurzschlüssen führen kann. Grundsätzlich sind größere Längen des Ablenkkondensators zu bevorzugen, da diese die benötigte Ablenkspannung global absenken und stabilisieren kann.

4.6 Umformung des PMS-Messsignals in eine Partikelgrößenverteilung

Das Messsignal des Partikelmassenspektrometers entsteht, indem geladene Partikeln mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnis auf einen Detektor abgelenkt werden und bei Kontakt ihre aufgeprägte Ladung am Detektor abgeben. Um aus dem massenabhängigen Signal auf eine Partikelgröße schließen zu können, muss das Signal wie in Abschnitt 2.4 genauer beschrieben mit Hilfe der Geometrie-Konstante K_{PMS} des Partikelmassenspektrometers, der

mittleren Partikelgeschwindigkeit v_p und der Dichte des Materialsystems ρ_p in eine Partikelgrößenverteilung umgeformt werden.

So kann beispielsweise unter der Annahme einer einfachen Partikelladung mit der bekannten Partikelmasse m_p

$$m_p = \frac{n e U_A}{v_p^2 a_K d_D} \left(\frac{1}{2} l_K^2 + l_K l_{Lin} \right) = \frac{n e U_A}{v_p^2} K_{PMS} \quad (74)$$

und der Dichte ρ_p der Partikeldurchmesser d_p

$$d_p = \sqrt[3]{\frac{6 m_p}{\pi \rho_p}} \quad (75)$$

mit einem sphärischen Äquivalenzdurchmesser bestimmt werden. Für eine definierte Kanalbreite muss die Auftrettsfläche der abgelenkten Partikelmassen auf den Detektor in Form einer Blende begrenzt werden. Die Blende ist eine definierte Öffnung, welche als Eingang in den Detektor dient und schützt diesen vor einer ungewollten Aufnahme von Partikeln die außerhalb der Blende auftreffen. Dadurch wird erreicht, dass nur Partikel eines begrenzten Masse-Fensters auf den Detektor auftreffen.

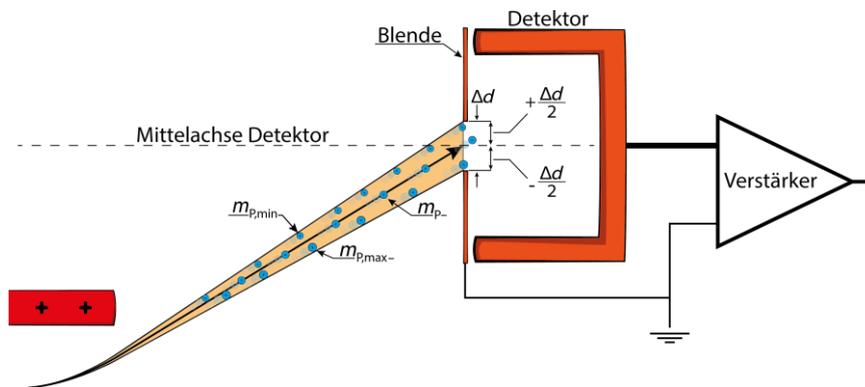


Abbildung 43: Schematischer Aufbau des Faraday-Detektors mit einer Blende. Die Breite Δd bestimmt die Detektion von Partikeln mit Massen, welche oberhalb ($m_{p,max}$) oder unterhalb ($m_{p,min}$) der mittleren detektierten Partikelmasse m_p liegen. Die erforderliche minimale Größe der Blende spannt einen Messkanalbereich mit den Grenzen $m_{p,min}$ und $m_{p,max}$ auf.

Die direkte Anwendung von Gleichung (74) bzw. Gleichung (75) erfordert eine infinitesimal kleine Blendenbreite. Der Grund dafür ist, dass in beiden Gleichungen nur die Trajektorien derjenigen Partikelmasse berücksichtigt werden, die zentral in den Detektor gelangen. Da zum fertigungstechnisch eine infinitesimal Blendenbreite nicht realisierbar ist und andererseits die Anzahl der detektierbaren Partikel gegen Null gehen würde, besitzt die Blende eine endliche Ausdehnung in Form einer Blendenbreite Δd . Damit hat die Breite der Blende einen direkten Einfluss auf die Kanalbreite zur Bestimmung des Partikeldurchmessers. Wie in Abbildung 43 illustriert bedeutet dies im Detail, dass nicht nur die gewünschte Masse m_p in den Detektor gelangt, sondern auch die Partikelmassen mit Trajektorien innerhalb der Blendenbreite Δd bzw. innerhalb der Massendifferenz Δm_p .

$$\Delta m_P = m_{P,\max} - m_{P,\min} \quad (76)$$

Im Sinne der Messtechnik wird mit Gleichung (76) ein Messkanal mit einer definierten Kanalbreite aufgespannt, welche für eine Ablenkspannung U_A eine Kanalmitte mit der Masse m_P besitzt und durch die größte detektierbare Partikelmasse $m_{P,\max}$

$$m_{P,\max} = \frac{U_A n e}{a_K v_P^2 (d_D - \frac{\Delta d}{2})} \left(\frac{1}{2} l_K^2 + l_K l_{\text{Lin}} \right) \quad (77)$$

und durch die kleinste detektierbare Partikelmasse $m_{P,\min}$

$$m_{P,\min} = \frac{U_A n e}{a_K v_P^2 (d_D + \frac{\Delta d}{2})} \left(\frac{1}{2} l_K^2 + l_K l_{\text{Lin}} \right) \quad (78)$$

bei einer Ablenkspannung U_A begrenzt wird. Dadurch kann das PMS-Messsignal, das aus der Spannung U_A und der dazugehörigen Stromstärke I_D am Detektor besteht in eine normierte Anzahlkonzentration

$$\frac{dN}{d \log d_P} = \frac{I_D(d_P)}{\dot{V}_P n e (\log d_{P,\max} - \log d_{P,\min}) f^L} \quad (79)$$

$$d_{P,\max,\min} = \sqrt[3]{\frac{6 U_A n e}{\pi \rho_P a_K v_P^2 (d_D \mp \frac{\Delta d}{2})} \left(\frac{1}{2} l_K^2 + l_K l_{\text{Lin}} \right)} \quad (80)$$

umgeformt werden. Hierbei beschreiben in Gleichung (79) $I_D(d_P)$ den gemessenen Strom am Detektor für einen Partikeldurchmesser d_P , \dot{V}_P den Volumenstrom der Probenahme, n das Vielfache der Elementarladung e , $d_{P,\max}$ und $d_{P,\min}$ die mit Gleichung (80) bestimmten maximal und minimal möglichen Partikeldurchmesser und f^L die größenabhängige Aufladewahrscheinlichkeit. Da durch die Detektion von geladenen Partikeln mittels des AD-PMS nur ein Bruchteil des gesamten Partikelstromes erfasst wird, dient der Term f^L als Abschätzung über die geladenen und ungeladenen Anteile im Partikelstrom und korrigiert den Partikelanzahlstrom der jeweiligen Partikelgröße. Diese Korrektur ist eine gängige Methode in der konventionellen Aerosolmesstechnik (z.B. Differentieller Mobilitätsanalysator (DMA) oder ELPI (engl. electrical low-pressure impactor)) [192-195], da unter Umständen und insbesondere bei Mehrfachladungen die Partikelgrößenverteilung beeinflusst werden kann. Sie muss in Abhängig vom Auflademechanismus und dem Partikelgrößenbereich entsprechend gewählt werden.

Mit der Bestimmung der Kanalgrenzen kann auch die Auflösung R

$$R = \frac{m_P}{\Delta m_P} = \frac{d_D}{\Delta d} \quad (81)$$

bestimmt werden. Sie beschreibt in Anlehnung der konventionellen Massenspektrometrie die Relation zwischen der Masse m_P und der Massendifferenz Δm_P und ist im Wesentlichen nur als Verhältnis zwischen dem Abstand d_D des Detektors zur Mittelachse und der Blendenbreite Δd definiert [39]. Obwohl die Auflösung durch Geometriefaktoren bestimmt wird, ist die für die Auflösung wichtige Breite des Messkanals von der Partikelenergie abhängig und ändert sich mit steigender Ablenkspannung U_A [107]. Wie Abbildung 44 links beispielhaft in Form einer Simulation zeigt, weitet sich der detektierbare Massenbereich mit steigender Ablenkspannung auf. Dabei nimmt mit steigender Ablenkspannung die Auflösung bei einer gleichzeitigen Zunahme der Empfindlichkeit ab [107]. Dieser Effekt verstärkt sich sogar, wenn die Blendenbreite Δd von 1 mm (türkis) auf 5 mm (orange) vergrößert wird. Dieser Zusammenhang macht deutlich, dass die Blendenbreite nicht beliebig, sondern je nach Anwendungsfall mit einer angepassten Größe gewählt werden sollte. Sehr kleine Blenden würden gemäß Gleichung (81) die Auflösung erhöhen, hätten aber zu Folge, dass die Signalintensität durch eine reduzierte Anzahlkonzentration der auftreffenden Partikeln bis ins Rauschen abgesenkt werden kann. Wird die Blende sehr groß gewählt, steigt die Signalintensität signifikant an, führt aber dazu, dass dadurch eine selektive Detektion der Partikelmassen erschwert wird bzw. nicht mehr möglich ist.

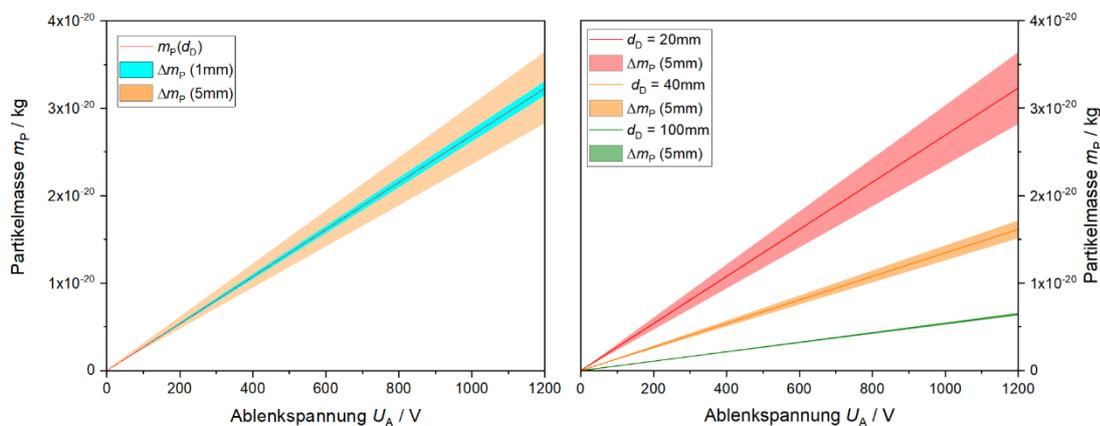


Abbildung 44: Links: Detektierbare Partikelmasse m_P in Abhängigkeit einer Ablenkspannung U_A für unterschiedliche Blendenbreiten. Rechts: Detektierbare Partikelmasse m_P in Abhängigkeit einer Ablenkspannung U_A für unterschiedliche Detektorabstände d_D und fester Blendenbreite Δd .

Eine weitere Möglichkeit die Auflösung zu beeinflussen, ist die Wahl des Detektorabstandes von der Mittelachse d_D . Abbildung 44 rechts zeigt als Simulation die detektierbare Partikelmasse in Abhängigkeit der Ablenkspannung U_A für einen Detektor mit einer festen Blendenbreite von 5 mm und unterschiedlichen Detektorabständen d_D zur Mittelachse. Eine Verschiebung des Detektors von 20 mm (rot) auf 40 mm (orange) und weiter auf 100 mm (grün) bewirkt bei gleichen Ablenkspannung U_A eine starke Anhebung der Auflösung, reduziert aber gleichzeitig den detektierbaren Massenbereich deutlich. Dabei erfordert der weitere Abstand des Detektors zur Mittelachse eine höhere Ablenkspannung und erlaubt eine feinere Auflösung der zur detektierenden Partikelmassen.

Eine bessere Auflösung ist nur auf Kosten des detektierbaren Massenbereiches möglich. Durch den höheren Ablenkwinkel ist bei gleichbleibender Spannung U_A nur die Ablenkung von kleineren Partikelmassen möglich. Um identische Partikelmassen detektieren zu können, sind im direkten Vergleich höhere Ablenkspannungen notwendig. Dabei muss der Einsatz von höheren Ablenkspannungen in Hinblick auf Durchschlagsfestigkeit der spannungsführenden Komponenten im gesamten Messaufbau mitberücksichtigt werden.

4.7 Funktionstest des AD-PMS

Die in Abschnitt 4 diskutierten Erkenntnisse führten letztendlich zu einer erfolgreichen Inbetriebnahme des AD-PMS mit einem messbaren Signal an einer Sprayflamme. Um anschließend die richtige Funktionsweise des AD-PMS überprüfen zu können, wurde mit Hilfe von Rußpartikeln aus der bereits bekannten Santoro-Flamme (s. Abschnitt 3.2.1) und Eisenoxidpartikel aus dem vorgestellten SpraySyn-Brenner (Abschnitt 3.2.2) AD-PMS-Messungen durchgeführt und genauer charakterisiert. Dabei diente die Santoro-Flamme mit ihrer validierten Partikelgrößenverteilung als allgemeine Funktionsprüfung und die Eisenoxidpartikel aus Sprayflamme als Funktionsprüfung für den finalen Verwendungszweck des AD-PMS in dieser Arbeit. Da der genaue Bezug zum Eisenoxid zu diesem Zeitpunkt unklar war, wurde in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Nanostrukturtechnik (NST) die Synthese von Eisenoxidpartikeln aus dem SpraySyn-Brenner genauer untersucht und im Rahmen einer gemeinsamen Publikation [158] veröffentlicht.

Beide Partikelsynthesen wurden mit angeschlossenem AD-PMS untersucht, wobei die konzentrische Probenahmesonde (Abschnitt 3.5) zum Einsatz kam. Im Rahmen dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass die Verwendung von einfachen Kapillarrohren ohne aktive Zugabe eines Verdünnungsgases zu einem nachträglichen Wachstum der Partikel führen kann. Aus diesem Grund wurde in Abschnitt 3.5 die konzentrische Probenahmesonde vergleichend zu einem einfachen Kapillarrohr genauer charakterisiert und für geeignet befunden. Im Rahmen der hier gezeigten Funktionstests wurde für alle Messungen des AD-PMS eine Probenahme mit einem Stickstoff-Verdünnungsgasstrom $\dot{V}_P = 6$ slm gewählt. Basierend auf den vorangegangenen Untersuchungsergebnissen wurde ein Abstand $L_1 = 4,5$ mm zwischen dem Ausgang der Probenahmesonde und dem Skimmer Sk_1 und ein Abstand $L_2 = 20$ mm zwischen dem Skimmer Sk_1 und Sk_2 gewählt. Der Ablenk Kondensator besitzt eine Länge $l_K = 160$ mm und einen Plattenabstand $a_K = 20$ mm. Der Detektor wurde mit einem Abstand $d_D = 20$ mm von der Mittelachse des Ablenk Kondensators entfernt positioniert und mit einer Blende mit $\Delta d = 1$ mm versehen, woraus sich eine Auflösung $R = 20$ ergibt. Darüber hinaus wurde für die Ablenkspannung jede der beiden Kondensatorplatten mit einem Netzteil Heinzinger LNC 600-50 (positiv (0 bis + 600 V) beziehungsweise negativ (0 bis - 600 V)) versorgt, sodass eine Ablenkspannung im Bereich von 0,1 V bis 1200 V eingestellt werden konnte. Der Druck in der ersten Kammer betrug 10 mbar.

4.7.1 Santoro-Flamme

Wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, ist auf der Höhe über dem Brenner $HAB = 50$ mm ein geometrischer mittlerer Partikeldurchmesser $CMD = 29$ nm zu erwarten, der im Rahmen dieser Arbeit durch TEM-Aufnahmen und während der genaueren Charakterisierung der Probenahme mittels der in Abschnitt 3.5 beschriebenen konzentrischen Probensonde mehrmals bestätigt wurde.

Abbildung 45 rechts zeigt das gemessene PMS-Messsignal der Santoro-Flamme. Zu erkennen ist, dass das Messsignal bei einer Ablenkspannung von annähernd 0,5 V beginnt, ein

Maximum im Bereich von ca. 40 V besitzt und ab einer Ablenkspannung von ca. 350 V nicht mehr zu detektieren ist. Auffällig ist, dass im Bereich von 30 V ein erkennbarer Abfall in der Intensität zu erkennen ist. Dies sind auf leichte Schwankungen der Santoro-Flamme während der Probeentnahme zurückzuführen und wurden im Rahmen von Vorversuchen des Öfteren beobachtet. Wird unter der Annahme einer Dichte der Rußpartikel von $\rho_{p, \text{Santoro}} = 1860 \text{ kg/m}^3$ [196] und den von Schulz et al. [146] beschriebenen Lageparametern ($CMD = 29,3 \text{ nm}$, $\sigma = 1,18$) ein simuliertes Messsignal erzeugt (Abschnitt 4.4), so kann eine mittlere Partikelgeschwindigkeit von $v_p = 250 \text{ m/s}$ (schwarze Verteilung) manuell abgeschätzt werden. Bei dieser Geschwindigkeit kam es zu einer guten Überdeckung zwischen dem simulierten und dem gemessenen Signal. Es zeigt sich, dass von der Amplitude ausgehend besonders auf der rechten Seite zu einer annähernd identischen Überdeckung kommt. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass sich auch die Amplituden beider Signale überdecken und das gemessene Signal ein Maximum bei annähernd 33 V besitzt. Die gute Überdeckung auf der rechten Seite zeigt gleichzeitig aber auch deutlich die Differenzen auf der linken Seite beider Signale. Hier ist zu sehen, dass die Differenz zwischen beiden Signalen von der Amplitude ausgehend mit sinkender Ablenkspannung immer stärker zunimmt und für Ablenkspannungen $U_A \leq 6 \text{ V}$ deutlich zu erkennen ist. Der Grund dafür liegt in der asymmetrischen Form des gemessenen Signals im Bereich $0,5 \text{ V} \leq U_A \leq 23 \text{ V}$. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht abschließend geklärt werden, ob die gezeigte Asymmetrie im reinen Messsignal aufgrund einer Verfälschung des Signales durch mehrfach geladene Partikel oder durch eine existierende höhere Partikelanzahl im Bereich von kleineren Ablenkspannungen entstanden ist.

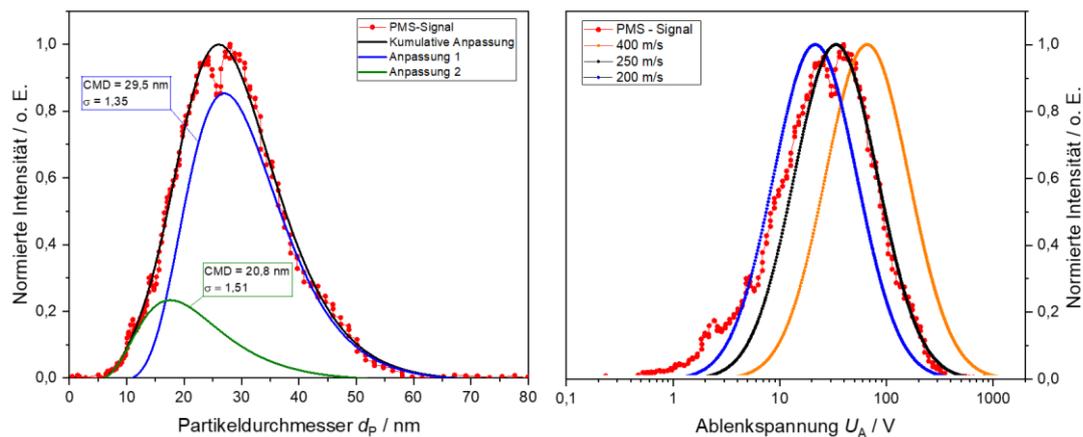


Abbildung 45: Überprüfung des AD-PMS anhand der Rußmessung in der Santoro-Flamme. Links: Bestimmung der Partikelgrößenverteilung innerhalb der der Santoro-Flamme durch zwei Anpassungen an eine log-Normalverteilung. Rechts: Abschätzung der mittleren der Partikelgeschwindigkeit durch die Anpassung eines simulierten PMS-Messsignals (Abschnitt 4.4) an ein experimentell bestimmtes PMS-Messsignal durch die Variation der mittleren Partikelgeschwindigkeit.

Nach der Bestimmung der mittleren Partikelgeschwindigkeit wurde als Gegenprobe das PMS-Messsignal ohne eine Korrektur durch eine Aufladewahrscheinlichkeit der Partikel in eine auf das Maximum normierte Partikelgrößenverteilung umgeformt (Abbildung 45 links). Die Anpassung konnte aufgrund der genannten Asymmetrie mit Hilfe von zwei Lognormalverteilungen am besten durchgeführt werden, dabei wurde für die dominantere Anpassung ein Durchmesser $CMD = 29,5 \text{ nm}$ bestimmt. Wie bereits angeführt, ist die Existenz der zweiten ermittelten Partikelgrößenverteilung durch die Asymmetrie des Messsignals zu begründen und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Darüber hinaus ist nicht

auszuschließen, dass die fehlende Korrektur der Aufladewahrscheinlichkeit die Partikelanzahl im Bereich der kleineren Durchmesser weiter verstärkt und so zu der gezeigten Auswertung geführt hat.

4.7.2 Sprayflamme

Die Funktionsprüfung des AD-PMS anhand einer Sprayflamme erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Nanostrukturtechnik (NST) an der Universität Duisburg-Essen, dabei wurden die hier vorgestellten Ergebnisse im Rahmen einer gemeinsamen Publikation [158] veröffentlicht. Als Partikelquelle wurde eine im Schwerpunktprogrammes SPP1980 häufig eingesetzte Sprayflammsynthese von Eisenoxidpartikeln verwendet. Dafür wurde mit Hilfe des in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen SpraySyn-Brenners eine Sprayflamme mit einer Präkursorkonzentration von 0,5 mol/l $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 35v% Ethanol (EtOH) und 65v% 2-Ethylhexansäure (2EHA) unter den in Tabelle 3 beschriebenen vereinheitlichten Synthesebedingungen [149] des SPP1980 bei einem Reaktorkammerdruck von 940 mbar betrieben.

Tabelle 3: Bedingungen für die Synthese von Eisenoxidpartikeln aus der Sprayflamme. Synthesedruck 940 mbar.

Parameter	Spezifikation	Flussrate
Pilotgas O_2	Gas, Reinheit ≥ 99.5 mol.%	16 slm
Pilotgas CH_4	Gas, Reinheit ≥ 99.5 mol.%	2 slm
Schleiergas N_2	Gas, Reinheit ≥ 99.9 vol.%	120 slm
Dispersionsgas O_2	Gas, Reinheit ≥ 99.5 mol.%	10 slm
Quenchgas Pressluft	Gas, Reinheit ≥ 99.9 vol.%	145 slm
Präkursorzusammensetzung	Eisen(III)-nitrat-nonahydrat ≥ 98 % in 35 vol.% Ethanol (absolut) und 65 vol.% 2-Ethylhexansäure	2ml/min

Um aus den Messsignalen des AD-PMS einen Partikeldurchmesser bestimmen zu können, ist neben der mittleren Partikelgeschwindigkeit $v_p = 1120$ m/s (siehe Abschnitt 4.4) die korrekte Dichte wichtig. Eisenoxid kann je nach Temperaturverlauf unterschiedliche Oxidationsstufen und Kristallstrukturen einnehmen, dabei sind die häufigsten auftretenden Phasen Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Magnetit (Fe_3O_4) [197]. Um die richtige Dichte der synthetisierten Partikeln bestimmen zu können wurde die am Filter abgeschiedenen Partikeln mit Hilfe der Raman-Spektroskopie auf ihre Phasenzusammensetzung genauer untersucht. Dafür wurde entnommene Partikel zu einem Pellet gepresst und entlang des Pellets durch mehrere Messungen charakterisiert.

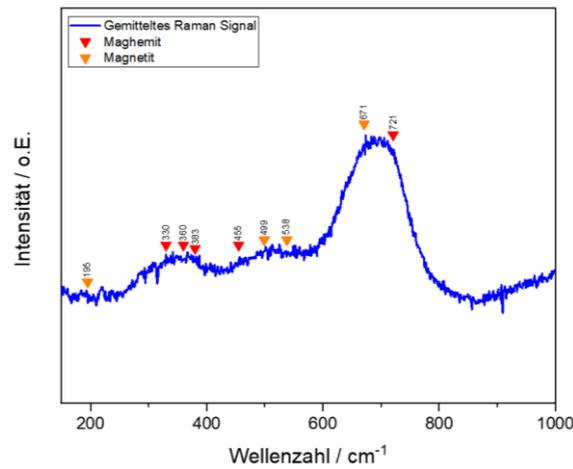


Abbildung 46: Ramansignal von Eisenoxidpartikeln aus der Sprayflamme mit einer Präkursorkonzentration $0,05 \text{ mol/l Fe(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ in 35 vol% Ethanol und 65 vol% 2-Ethylhexansäure. Die Dreiecke zeigen die aus der Literatur bekannten Peaks für die Phasen Maghemit (Rot) und Magnetit (Orange).

Abbildung 46 zeigt die gemittelte Intensität der gemessenen Ramansignale in Abhängigkeit der Wellenzahl. Dabei ist zu erkennen, dass bis zu einer Wellenzahl von 700 cm^{-1} mehrere Peaks mit steigender Intensität vorhanden sind. In der Literatur werden diese Peaks überwiegend den Phasen Maghemit (rote Dreiecke: $330, 360, 383, 455$ und 721 cm^{-1}) und Magnetit (orange Dreiecke: $195, 499, 538$ und 671 cm^{-1}) zugeordnet [198]. Die Phase Hämatit konnten mit ihren charakteristischen stärksten Signal bei den Wellenzahlen 225 und 498 cm^{-1} [50] nicht eindeutig bestimmt werden. Da die Phase Hämatit nicht nachgewiesen werden konnte und weder die Phasen Maghemit noch Magnetit eine dominierende Charakteristik aufzeigen, wird hier von einem annähernd gleichwertigen Massenanteil der Phasen Maghemit und Magnetit ausgegangen. Diese Beobachtung deckt sich auch mit der Literatur. Hier konnten Stodt et al. [190] im Rahmen des Schwerpunktprogrammes SPP1980 bei der spektroskopischen Untersuchungen der Sprayflammsynthese von Eisenoxid unter den nahezu gleichen Synthesebedingungen einen Massenanteil von 48 % für Maghemit ($\rho_{\text{Maghemit}} = 4900 \text{ kg/m}^3$ [199]) und 52 % für Magnetit ($\rho_{\text{Magnetit}} = 5220 \text{ kg/m}^3$ [200]) bestimmen. Diese Massenanteile wurde auch für eine Gewichtung beider Phasen gewählt und so eine mittlere Dichte von $\rho_p = 5066 \text{ kg/m}^3$ für die Funktionsprüfung des AD-PMS verwendet.

Um bei der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung durch das AD-PMS den Partikelanzahlstrom in Abhängigkeit der jeweiligen Partikelgröße korrigieren zu können, wurde die Aufladewahrscheinlichkeit der Partikel in der Sprayflamme durch die NST mit Hilfe eines gesonderten ELPI-DMA-SMPS-Aufbaus (SMPS: scanning mobility particle sizer) gezielt bestimmt [158]. Hierfür wurden die Partikel nach dem Ansatz von Wiedensohler [201] und Hoppel [202] direkt nach ihrer Entnahme entsprechend ihrer elektrischen Mobilität gefiltert und die Ladungsverteilung wurde in Abhängigkeit der Partikelgröße gemessen. Für eine detailliertere Beschreibung wird an dieser Stelle explizit auf die Publikation [158] verwiesen. Abbildung 47 zeigt mit den Datenpunkten die gemessene Aufladewahrscheinlichkeit der Eisenoxidpartikeln in der Sprayflamme in Abhängigkeit ihres Partikeldurchmessers d_p . In der Sprayflamme sind zu gleichen Anteilen einfach negative ($n = -1$) und einfach positive ($n = +1$) geladene Partikel zu finden, wobei es im Vergleich zur positiven Ladung zu einem leicht höheren Anstieg der negativen Ladungen mit steigendem Partikeldurchmesser d_p kommt. Dabei beträgt die Aufladewahrscheinlichkeit für $d_p = 4,5 \text{ nm}$ 0,3 % und steigt auf 12 %, wenn der

Durchmesser auf 12 nm anwächst. Dieser Verlauf ähnelt der von Wiedensohler [112] beschriebenen Approximation

$$f^L(n_e) = 10^{\left(\sum_{i=0}^5 a_i(n_e) \cdot (\log_{10}(d_p))^i\right)} \quad (82)$$

für eine bipolare Gleichgewichtsverteilung (gestrichelte Linie) durch eine von Fuchs [176] beschriebene Diffusionsaufladung. Diese Approximation beschreibt die Aufladewahrscheinlichkeit besonders für Partikeldurchmesser bis zu 7 nm sehr gut und wird daher im Rahmen dieser Arbeit für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels dem AD-PMS verwendet.

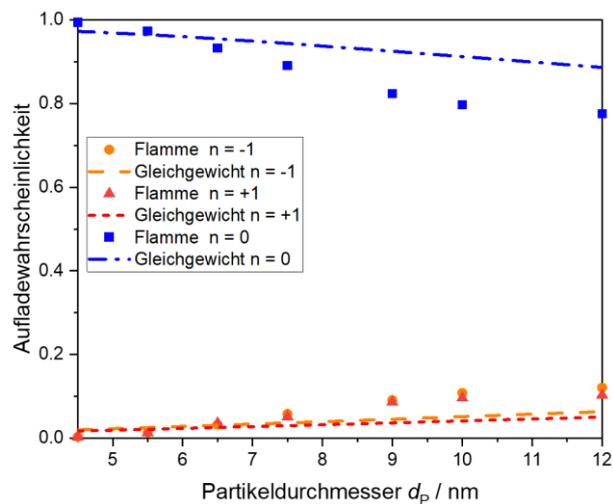


Abbildung 47: Aufladewahrscheinlichkeit (Datenpunkte) in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers d_p für negativ (orange), positiv (rot) und neutral (blau) geladene Eisenoxidpartikeln aus einer Sprayflamme mit einer Präkursorkonzentration 0,05 mol/l $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 35 vol% Ethanol und 65 vol% 2-Ethylhexansäure, bestimmt durch einen ELPI-DMA-SMPS-Aufbaus in Zusammenarbeit mit der NST. Die gestrichelten Linien zeigen die Aufladewahrscheinlichkeit für den Gleichgewichtsfall nach Wiedensohler et al. [112].

Die Messungen des AD-PMS wurden mithilfe von zwei etablierten Charakterisierungsmethoden an einer Sprayflamme mit den in Tabelle 3 beschriebenen Betriebsbedingungen validiert. Abbildung 48 zeigt den direkten Vergleich des mittleren geometrischen Partikeldurchmessers CMD mit der Breite σ der log-Normalverteilung als Fehlerbalken in Abhängigkeit der Höhe über dem Brenner HAB für eine Auswertung von drei unabhängig voneinander durchgeführten Synthesen mittels TEM (rot), PMS (orange) und SMPS (blau). Das SMPS ist ein sehr gut charakterisiertes und etabliertes System [203, 204] in der Aerosolmesstechnik. Dabei besteht das System aus einem differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA), welches die Partikel entsprechend eines Mobilitätsdurchmessers klassiert und aus einer genauen Zählereinheit für die Erfassung der Partikelanzahl innerhalb der Klasse, wie z.B. einem Elektrometer oder einem Kondensationspartikelzähler (engl. condensation particle counter, CPC).

Wie in Abbildung 48 zu sehen, konnten mit allen Charakterisierungsmethoden für den kompletten Höhenbereich annähernd die gleichen Partikeldurchmesser bestimmt werden. Dennoch fällt im direkten Vergleich auf, dass die Auswertung mit SMPS einen leichten Anstieg der Durchmesser mit steigender Höhe über dem Brenner aufzeigt. Dieser Anstieg konnte durch eine detaillierte Untersuchung des Lehrstuhls NST auf den Einfluss des SMPS-Aufbaus zurückgeführt werden. Hier konnte gezeigt werden, dass es aufgrund der gewählten

Leitungsdurchmesser und auftretenden turbulenten Strömungsbedingungen innerhalb des Aufbaus zu einer verstärkten Abscheidung von kleineren Partikeln in den Leitungen und den gewählten Ejektoren kam. Dies führt bei Erfassung der Partikelgrößenverteilung zu einer Diskriminierung von kleineren Partikeldurchmessern und letztendlich zu einer Erhöhung des mittleren geometrischen Durchmessers [158].

Die annähernd deckungsgleichen Ergebnisse zeigen, dass die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zu einem erfolgreichen Betrieb des AD-PMS geführt haben und eine unmittelbare Bestimmung der Partikelgrößenverteilung an einer Sprayflamme mit Hilfe des AD-PMS sehr gut möglich ist. In Kombination mit den in Abschnitt 4.7.1 gezeigten Ergebnisse an der Santoro-Flamme kann auch gesagt werden, dass das AD-PMS auch für die Charakterisierung von unterschiedlichen flammenbasierten Partikelsynthese bei Umgebungsdruck geeignet ist. Insbesondere der Vergleich des AD-PMS mit der aufwendigen manuellen Auswertung mittels TEM-Aufnahmen und dem SMPS als etabliertes System in der Aerosolmesstechnik zeigt, dass die Partikelmassenspektrometrie mit dem gezeigten Aufbau in den Bereich der konventionellen Aerosolmesstechnik eingestuft werden kann. Mit dem AD-PMS beschränkt sich die Partikelmassenspektrometrie nicht mehr nur auf die flammenbasierte Partikelsynthese im Niederdruck, sondern kann nun auch auf eine Vielzahl von flammenbasierten Partikelsynthese bei atmosphärischen Betriebsbedingungen erweitert werden.

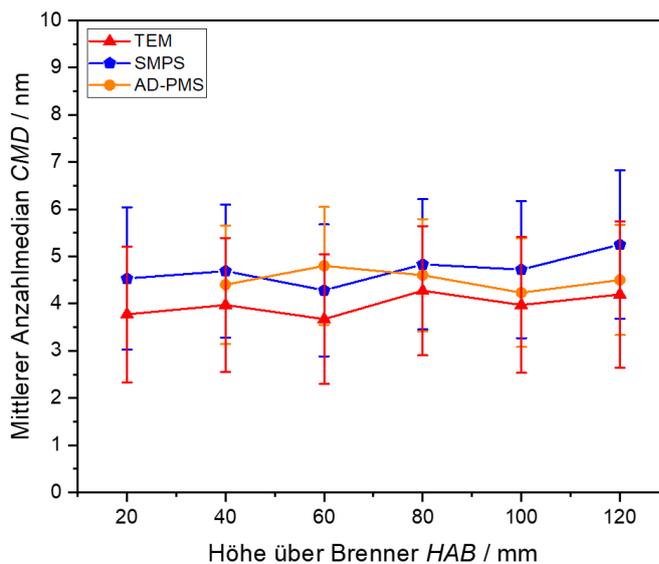


Abbildung 48: CMD mit der Breite σ der log-Normalverteilung als Fehlerbalken in Abhängigkeit der Höhe über dem Brenner von Eisenoxid-Nanopartikeln aus einer Sprayflamme mit einer Präkursorkonzentration von $0,05 \text{ mol/l Fe(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ in 35 vol% Ethanol und 65 vol% 2-Ethylhexansäure, jeweils bestimmt mit TEM (rot), SMPS (blau) und AD-PMS (orange) mithilfe des AD-PMS.

5 Anwendung des AD-PMS zur Untersuchung des Wachstums von Eisenoxid-Nanopartikeln in einem Sprayflammenreaktor

Nachdem in Abschnitt 4.7 das AD-PMS mit Hilfe der Santoro-Flamme und einer standardisierten Sprayflammensynthese auf Funktion überprüft und validiert worden ist, kann das AD-PMS nun für die detailliertere Charakterisierung von Nanopartikel-Wachstumsprozessen bei Atmosphärendruck verwendet werden. Beispielhaft wird in diesem Kapitel das Wachstum von Eisenoxid Nanopartikeln untersucht, wobei der Einfluss des Lösungsmittels und die Präkursorkonzentration auf das Partikelwachstum genauer betrachtet wird. Darüber hinaus ist es durch den Einsatz der Lineareinheiten in horizontaler und vertikaler Richtung

(Abschnitt 3.3) möglich das Partikelwachstum entlang der Strömung und in radialer Richtung der Sprayflamme genauer zu charakterisieren. Insbesondere die Kombination aus einer Probenahmesonde mit aktiver Verdünnung und der Robustheit des AD-PMS hinsichtlich des Synthesedruckes (Abschnitt 3.4) kann zum ersten Mal die positionsabhängige partikelmassenspektrometrische Untersuchung von Eisenoxidpartikeln in Atmosphärendruck-Sprayflammen gezeigt werden.

Alle hier gezeigten Synthesen wurden mit den in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen SpraySyn-Brenner und abgesehen von den hier vorgestellten Variationen unter den in Tabelle 3 beschriebenen Synthesebedingungen [149] betrieben. Als Präkursor wurde für alle Sprayflammentsynthesen Eisen(III)nitrat-nonahydrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) in unterschiedlichen molaren Konzentrationen entweder in reinem Ethanol (EtOH) oder in einem Lösungsmittelgemisch aus 35 vol% EtOH und 65 vol% 2-Ethylhexansäure, nachfolgend EtOH-2EHA-Gemisch genannt, verwendet.

Die Probenahme erfolgte für alle Messungen mit der in Abschnitt 3.5 beschriebenen konzentrischen Probenahmesonde und einem Stickstoff-Verdünnungsgasstrom $\dot{V}_p = 6 \text{ slm}$. Das AD-PMS wurde für alle Messungen mit der Konfiguration $L_1 = 4,5 \text{ mm}$ als Abstand zwischen dem Ausgang der Probenahmesonde und dem Skimmer Sk_1 , $L_2 = 20 \text{ mm}$ als Abstand zwischen dem Skimmer Sk_1 und Sk_2 , $l_K = 160 \text{ mm}$ als Länge des Ablenkkondensators mit einem Plattenabstand $a_K = 20 \text{ mm}$, $d_D = 20 \text{ mm}$ als Abstand zwischen der Detektormittelachse und der Mittelachse des Ablenkkondensator und mit $\Delta d = 1 \text{ mm}$ als Blendenbreite des Detektors betrieben. Darüber hinaus wurde für die Ablenkspannung jede der beiden Kondensatorplatten mit einem Netzteil Heinzinger LNC 600-50 (positiv (0 bis + 600 V) beziehungsweise negativ (0 bis -600 V)) versorgt, sodass eine Ablenkspannung im Bereich von 0,1 V bis 1200 V eingestellt werden konnte. Der Druck in der ersten Kammer betrug 10 mbar. Die Auswertung der Daten erfolgte durch den in Abschnitt 4.6 beschriebenen Bestimmung der Partikelgrößenverteilung unter der Annahme einer Dichte $\rho_p = 5066 \text{ kg/m}^3$, der in Abschnitt 4.7.2 beschriebenen Aufladewahrscheinlichkeit und einer mittleren Partikelgeschwindigkeit $v_p = 1120 \text{ m/s}$ (siehe Abschnitt 4.4).

5.1 Vertikale Charakterisierung einer Sprayflamme in Abhängigkeit der Lösungsmittelzusammensetzung

Mit der vertikalen Verstellbarkeit des SpraySyn-Brenners (siehe Abschnitt 3.2) ist auch eine vertikale Charakterisierung der Sprayflamme entlang der Strömungsrichtung möglich. Dies erlaubt die höhenabhängige Untersuchung von Partikelwachstumsprozessen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Prozessparametern, wie beispielsweise die der Lösungsmittelzusammensetzung der Sprayflamme. Abbildung 49 zeigt die Partikelgrößenverteilung von Eisenoxidpartikeln aus zwei unterschiedlichen Sprayflammentsynthesen mit jeweils 0,05 mol/l $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, einmal gelöst in reinem Ethanol (EtOH (links)) und einmal in einem Gemisch aus 35 vol% EtOH und 65 vol% 2EHA (EtOH-2EHA-Gemisch (rechts)). Die Probenahme erfolgte auf unterschiedlichen Höhen über dem Brenner (HAB) jeweils auf der Flammenmittelachse.

Die Synthese mit reinem EtOH (Abbildung 49 links) zeigt für $HAB = 50 \text{ mm}$ eine hohe Signalintensität, welche mit steigenden HAB abnimmt und erkennbar zu größeren Partikeldurchmessern verschoben wird. Dabei verschiebt sich der CMD in Abhängigkeit der Flammenhöhe (Abbildung 50, blaue Datenpunkte) von ca. 3 nm für $HAB = 50 \text{ mm}$ auf ca. 4 nm für die maximale Höhe von $HAB = 130 \text{ mm}$. Die in Abbildung 49 links aufgetragenen Daten zeigen ein zu

erwartendes Verhalten für einen Partikelwachstumsprozess aus einer Flamme und konnten schon mit einem ND-PMS für die Niederdruckflammensynthese – die im Vergleich zur Sprayflammensynthese für die Synthese ein bereits gasförmigen und im Eduktstrom homogen verteilten Präkursor verwendet – unter anderem von Hospital et al. [32] und Kluge et al. [36] gezeigt werden. Mit steigendem *HAB* können die Partikel entlang der Flamme durch Koagulation und Koaleszenz heranwachsen. Dadurch wird bei gleichzeitiger Abnahme der ursprünglichen Partikelanzahlkonzentration die anfängliche Verteilung zu größeren Partikeldurchmessern verschoben. Aufgrund der hohen Signalintensität auf *HAB* = 50 mm ist davon auszugehen, dass auch auf niedrigeren Höhen Partikeln mit kleineren Durchmessern existieren und die homogene Nukleation schon deutlich früher einsetzt. Eine Messung auf niedrigeren Höhen konnte aber wegen eines schnellen Verstopfens der Probenahmesonde nicht zufriedenstellend durchgeführt werden.

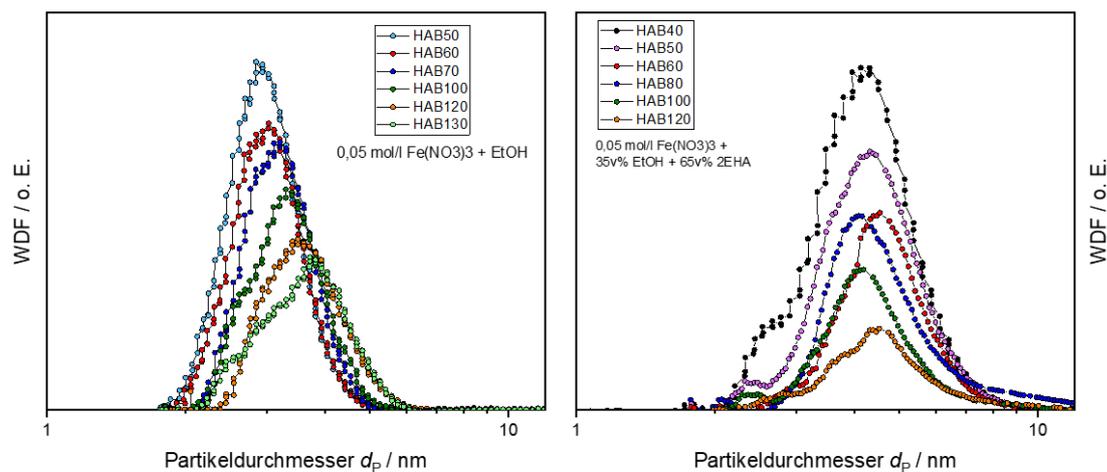


Abbildung 49: Partikelgrößenverteilungen für unterschiedliche Höhen über dem Brenner *HAB* für Eisenoxid aus der Sprayflamme mit jeweils 0,05 mol/l $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, einmal gelöst in reinem Ethanol (EtOH (links)) und einmal in einem Gemisch aus 35 vol% EtOH und 65 vol% 2EHA (EtOH-2EHA-Gemisch (rechts)).

Auch die Synthese mit dem EtOH-2EHA-Gemisch als Lösungsmittel (Abbildung 49 rechts) zeigt wie für das reine EtOH die höchste Signalintensität für die niedrigste Höhe von *HAB* = 40 mm und einer Abnahme der Signalintensität bei gleichzeitiger Aufweitung mit steigendem *HAB*. Die hohen Signalintensität bei *HAB* = 40 mm deutet wie beim reinem EtOH darauf hin, dass auch hier der Wachstumsprozess schon bei niedrigeren *HAB* einsetzt. Besonders die Abnahme der linken Schulter von *HAB* = 40 mm auf *HAB* = 50 mm und das vollständige Ausbleiben der Schulter auf *HAB* = 60 mm bei gleichzeitiger Verschiebung des gesamten Verteilung zu größeren Partikeldurchmessern deutet darauf hin, dass der Keimbildungsprozess bereits früher stattfindet und es zu einem Partikelwachstum auf Kosten von kleineren Partikeln kommt [158].

Im Gegensatz zur Synthese mit reinem EtOH fällt auf, dass der *CMD* unabhängig von der Höhe über dem Brenner (Abbildung 50, orange Datenpunkte) annähernd konstant bleibt. Nur anhand der gezeigten Daten kann keine valide Schlussfolgerung gezogen werden und bedarf einer genaueren Untersuchung. Dennoch ist davon auszugehen, dass Mikroexplosionen, welche durch den Einsatz des EtOH-2EHA-Gemisches während der Synthese induziert werden, zu diesem Verhalten führen. Rosebrock et al. [205] konnten anhand von Einzeltropfenexperimenten zeigen, dass die Verwendung von 2EHA in Kombination mit Metallnitratverbindungen zu einer kaskadenförmigen Mikroexplosion der Tropfen führt. Dies konnte auch von

Jüngst et al. [206] während der Synthese von Eisenoxidpartikeln bei vergleichbaren Synthesebedingungen gezeigt werden. Dabei können die Mikroexplosionen die Partikelsynthese aus der Gasphase begünstigen, indem der Zerteilungsprozess und das vollständige Verdampfen der Tropfen verstärkt werden. Dadurch kommt es zu einer Aufkonzentration des Präkursors in der Gasphase mit anschließender Übersättigung des Präkursors. Dieser Zustand führt zu einer homogenen Nukleation und die Partikel können durch Koagulation und Koaleszenz heranwachsen (Gas-zu-Partikel-Mechanismus, Abschnitt 2.2).

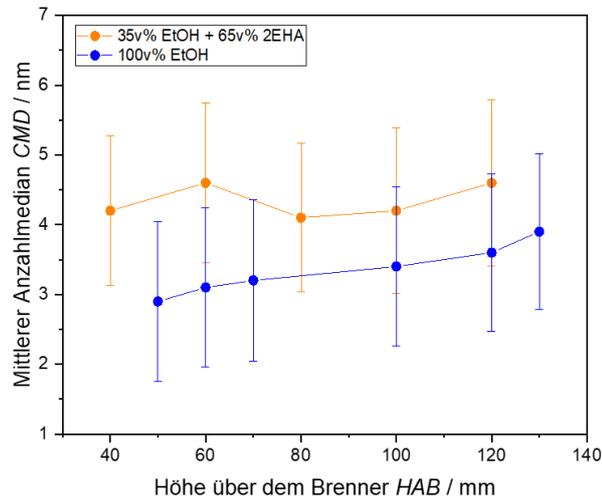


Abbildung 50: CMD mit der Breite σ der log-Normalverteilung als Fehlerbalken in Abhängigkeit der Höhe über dem Brenner für Eisenoxid aus der Sprayflamme mit jeweils $0,05 \text{ mol/l Fe(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, einmal gelöst in reinem Ethanol (blau) und einmal in einem Gemisch aus 35 vol% EtOH und 65 vol% 2EHA (orange).

5.2 Radiale Vermessung der Sprayflamme

Durch die horizontale Verschiebung des AD-PMS ist auch eine radiale Charakterisierung der rotationssymmetrischen Sprayflamme möglich. In Abbildung 51 links sind radialabhängige Messungen von Eisenoxidpartikeln aus einer Sprayflamme mit einer Präkursorkonzentration $0,2 \text{ mol/l Fe(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ in einem EtOH-2EHA-Gemisch gezeigt. Die Probenahme erfolgte auf einer gleichbleibenden Höhe von $HAB = 40 \text{ mm}$ und die Probenahmesonde wurde von der Flammenmittelachse (0 mm) bis zu einem maximalen radialen Abstand von 20 mm jeweils um 5 mm verschoben.

Das intensivste Signal (Abbildung 51 links) mit einem $CMD = 5,5 \text{ nm}$ (Abbildung 51 rechts) befindet sich auf der Flammenmittelachse. Schon bei einer Verschiebung um 5 mm kommt es zu einer merklichen Reduzierung der Signalintensität (Rot) mit einer Verschiebung des $CMD = 5 \text{ nm}$ hin zu kleineren Durchmessern. Dieser Effekt verstärkt sich bei einer weiteren Erhöhung des Abstandes zur Mittelachse auf 10 mm (blau, $CMD = 4,5 \text{ nm}$), bis das Signal letztendlich für 15 mm (orange) und 20 mm (grün) kaum bis gar nicht mehr detektierbar ist. Eine aussagekräftige Auswertung mit Hilfe des AD-PMS sind für die Abstände 15 mm und 20 mm aufgrund der sehr geringen bzw. nicht vorhandenen Signalintensitäten nicht möglich und wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

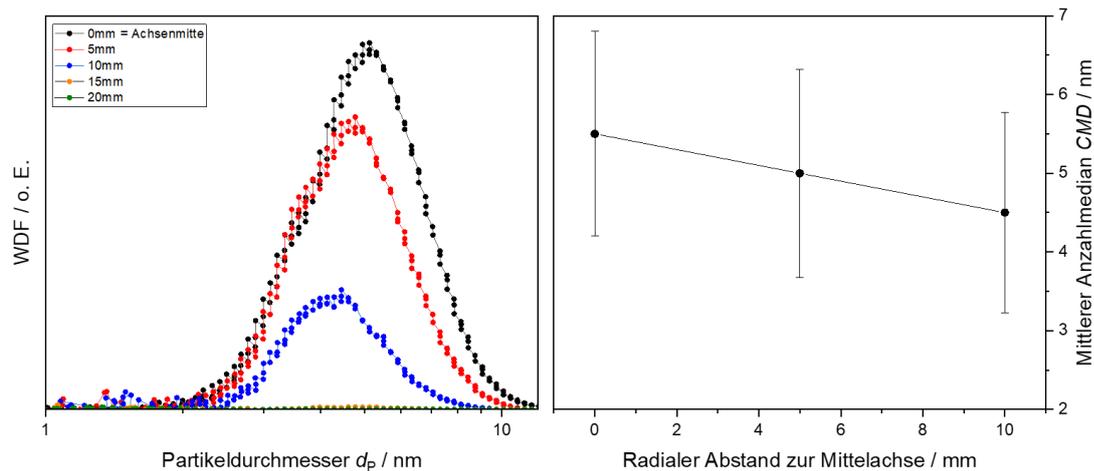


Abbildung 51: Radiale Messung der Partikelgrößenverteilung der Sprayflamme mit einer Präkursorkonzentration von 0,2 mol/l $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 35v% EtOH + 65v% 2EHA auf $HAB = 40$ mm. Links: Partikelgrößenverteilung für unterschiedliche radiale Abstände zur Mittelachse der Sprayflamme. Rechts: Auftragung des CMDs mit der Breite σ der log-Normalverteilung als Fehlerbalken in Abhängigkeit des radialen Abstandes zur Mittelachse der Sprayflamme.

Die Ergebnisse zeigen eine deutliche radiale Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung während der Partikelsynthese. Dabei ist anzunehmen, dass sich überwiegend größere Partikeldurchmesser auf der Flammenmittelachse befinden und sich kleinere Partikeldurchmesser mit sinkendem Durchmesser und Partikelanzahl immer weiter von der Flammenmittelachse entfernen können. Der Grund hierfür kann neben einer höheren Beweglichkeit bzw. Diffusion der kleineren Partikel der Unterschied in den Stokes-Zahlen der Partikel sein. Dabei steigt mit wachsender Stokes-Zahl die Massenträgheit der Partikel, welche dann immer schlechter der turbulenten Strömung folgen können. Dies führt letztendlich dazu, dass die Partikel ihre radiale Position nicht mehr verändern und hat zur Folge, dass größere Partikel eher auf der Flammen- bzw. Strömungsmittelachse verbleiben. Diese Vermutung kann durch die Arbeit von Sung et al. [207] mit einer Grobstruktursimulation (engl. Large Eddy Simulation, *LES*) von der Bildung von TiO_2 -Partikeln innerhalb einer turbulenten Diffusionsflamme nach Pratsinis et al. [208] und durch die Arbeit von Lau et al. [209] anhand von Experimenten mit einem turbulenten partikelbeladenen Freistrahls unterstützt werden. Hier konnten beide zeigen, dass es innerhalb der Flamme bzw. innerhalb des Freistrahls zu einem Verweilen von größeren Partikeln auf der Mittelachse kommt, wohingegen Partikel mit kleineren Durchmessern aufgrund ihrer höheren Beweglichkeit und geringeren Stokes-Zahl im ganzen Flammen- bzw. Strahldurchmesser vorkommen können.

5.3 Präkursorkonzentration

Eine weitere Einsatzmöglichkeit des AD-PMS ist die detaillierte Untersuchung der Sprayflamme in Abhängigkeit der verwendeten Präkursorkonzentration. Dafür wurden mehrere Sprayflammen mit molaren Präkursorkonzentrationen betrieben und jeweils mit Hilfe des AD-PMS hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung in der Höhe charakterisiert. Abbildung 52 zeigt für $HAB = 70$ mm die AD-PMS-Messsignale für Sprayflammen mit einer molaren Präkursorkonzentration von 0,05 mol/l (orange), 0,1 mol/l (blau), 0,2 mol/l (rot) und 0,5 mol/l (schwarz) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ jeweils in reinem EtOH (Abbildung 52 links) und in einem EtOH-2EHA-Gemisch (Abbildung 52 rechts) gelöst.

Unabhängig von der Lösemittelzusammensetzung bewirkt die Anhebung der Präkursorkonzentration eine Verschiebung des Messsignals zu höheren Ablenkspannungen. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung zeigt, dass der *CMD* (Abbildung 53 links) sich für das reine EtOH (grün) bei der sukzessiven Anhebung der molaren Präkursorkonzentration von ca. 3 nm für 0,05 mol/l bis auf 5,7 nm für 0,5 mol/l verschiebt. Für das EtOH-2EHA-Gemisch (rot) verschiebt sich der *CMD* von 4,4 nm für 0,05 mol/l auf 7,8 nm für 0,5 mol/l und zeigt, dass alle Partikelgrößenverteilungen des EtOH-2EHA-Gemisches im Vergleich zu Experimenten mit reinem EtOH grundsätzlich zu höheren Partikeldurchmessern verschoben sind. Darüber hinaus fällt im direkten Vergleich besonders auf, dass sich die Detektorstromstärken zwischen den Experimenten mit EtOH und dem EtOH-2EHA-Gemisch deutlich unterscheiden. Während bei der Verwendung von reinem EtOH (Abbildung 52 links) die maximal gemessenen Detektorströme $I_{D,max}$ unabhängig von der verwendeten molaren Präkursorkonzentration recht nahen im Wertebereich $0,2 \text{ pA} < I_{D,max} < 0,5 \text{ pA}$ liegen, steigt der Detektorstrom $I_{D,max}$ für das EtOH-2EHA-Gemisch (Abbildung 52 rechts) mit der Anhebung der molaren Präkursorkonzentration von $I_{D,max} = 0,27 \text{ pA}$ (0,05 mol/l) auf maximal $I_{D,max} = 2 \text{ pA}$ für 0,5 mol/l an.

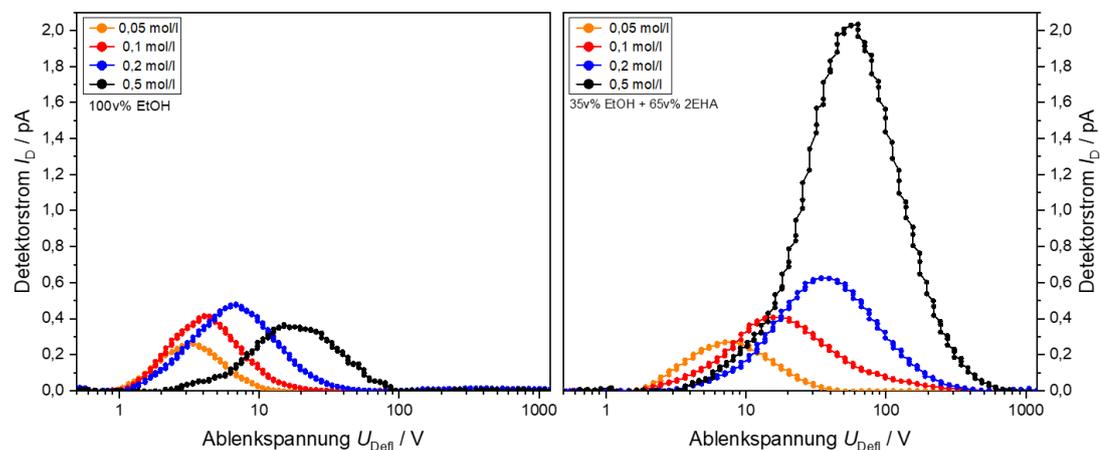


Abbildung 52: PMS-Messsignale auf $HAB = 70 \text{ mm}$ für eine Sprayflamme mit unterschiedliche Präkursorkonzentrationen $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, jeweils gelöst in 100 vol% EtOH (links) und 35 vol% EtOH + 65 vol% 2EHA.

Die Unterschiede in den Signalen zeigen, dass die Wahl des Lösungsmittels einen maßgeblichen Einfluss auf die Partikelbildung hat. Dabei lässt die in Abbildung 52 links gezeigte Art von Limitierung im gemessenen Detektorstrom $I_{D,max}$ und die gleichmäßige Zunahme des Partikeldurchmesser bzw. Partikelmassen (Abbildung 53, grün) vermuten, dass durch den Einsatz von reinem EtOH die Partikelbildung nicht durch eine schlagartige, sondern durch eine kontinuierliche Freisetzung des Präkursors in die Gasphase erfolgt. Dadurch wird die Partikelbildung im Wesentlichen durch die Verdampfungsrate des reinem EtOH in der Sprayflamme bestimmt. Diese Erkenntnisse decken sich auch mit den Beobachtungen von Li et al. bei der Untersuchung von EtOH-Einzeltropfen [210]. Dabei konnte Li et al. anhand von Einzeltropfenexperimente zeigen, dass die Ethanoltröpfchen durch ein kontinuierliches Verdampfen und Abbrennen bis zur kompletten Auflösung abgebauten werden. Dieser kontinuierliche Abbau der Tropfen bewirkt auch eine kontinuierliche Freisetzung des Präkursors und führt letztendlich zu der gezeigten Art von Limitierung im gemessenen Detektorstrom $I_{D,max}$. Dennoch ist bzgl. des AD-PMS-Signals bzw. für die Partikelgrößen eine Änderung in Abhängigkeit der verwendeten molaren Präkursorkonzentration zu erkennen. Dabei wird bei konstanter Verdampfungsrate und steigender Präkursorkonzentration ein wachsender

Stoffmengenanteil des Präkursors in die Gasphase überführt und das System beginnt immer früher zu übersättigen. Durch die frühere Nukleation haben die Partikel länger Zeit durch Koagulation und Koaleszenz zu wachsen. Dadurch wird die Partikelgrößenverteilung mit steigender Präkursorkonzentration zu größeren Durchmessern verschoben [98].

Im Vergleich zum reinen EtOH zeigt die Verwendung des EtOH-2EHA-Gemisches ein deutlich anderes Bild und kann auf die bereits erwähnten kaskadenförmigen Mikroexplosionen zurückgeführt werden. Durch die kaskadenförmigen Mikroexplosionen des Präkursor-EtOH-2EHA-Gemisches kommt es im Vergleich zum reinen EtOH zu einer Art der Bereitstellung des Präkursors, welche nicht von der Verdampfungsrate des Lösungsmittelgemisches abhängig ist. Dabei kann ein höherer Stoffmengenanteil des Präkursors für die Partikelsynthese zur Verfügung gestellt werden und das System kann im Vergleich zum EtOH aufgrund einer stärkeren Übersättigung und zusammenhängende höheren Anzahlkonzentration in der gleichen Zeit Partikeln mit größerem Partikeldurchmesser bilden [98]. Auffällig ist aber, dass die Änderung der Partikelgröße bzw. -masse im Vergleich zum reinen EtOH mit der Anhebung der molaren Präkursorkonzentration ungleichmäßiger ist. Wie in Abbildung 53 gezeigt, nimmt die Zunahme im Vergleich zum EtOH für die molaren Präkursorkonzentrationen von 0,05 bis 0,2 mol/l deutlich stärker zu und flacht bei Anheben auf 0,5 mol/l merklich ab. Hierbei ist anzunehmen, dass das Partikelwachstum mit steigender molaren Präkursorkonzentration und dem damit zusammenhängenden signifikanten Anstieg in der Partikelanzahlkonzentration auf eine konstante Wachstumsrate konvergiert. An dieser Stelle muss erwähnt, dass anhand der gezeigten Messdaten und Auswertungen diesbezüglich nur eine Vermutung getroffen werden kann. Um eine valide Aussage treffen zu können sind beispielsweise weitere Messungen bei höheren molaren Präkursorkonzentrationen und genauere Untersuchung der Wachstumsprozesse notwendig.

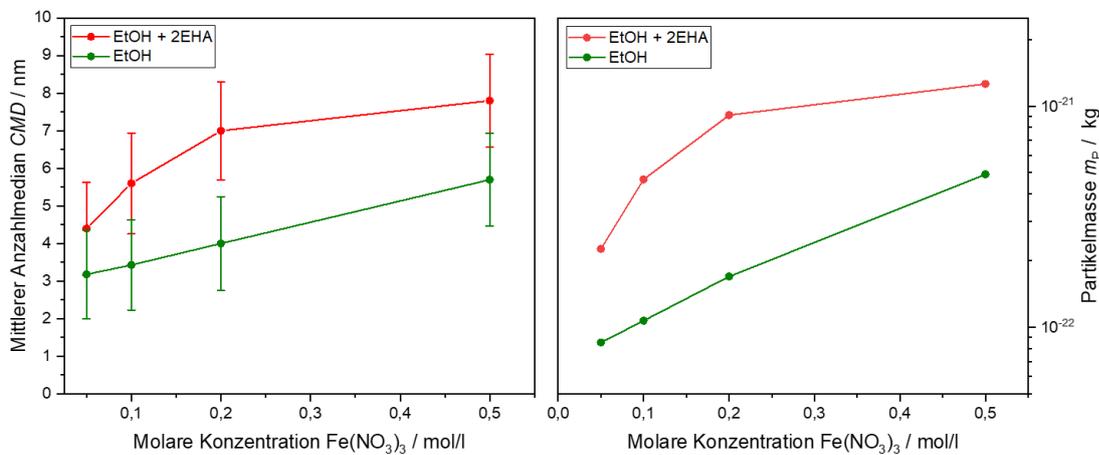


Abbildung 53: Auftragung des CMDs mit der Breite σ der log-Normalverteilung als Fehlerbalken (links) und die Partikelmasse m_p (rechts) in Abhängigkeit der molaren Konzentration von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in 100 vol% EtOH (grün) und 35 vol% EtOH + 65 vol% 2EHA.

6 Zusammenfassung

Die Nanotechnologie ermöglicht durch die Erzeugung, Verwendung und Charakterisierung von Strukturen im Nanometerbereich die gezielte Manipulation von Materialsystemen, die die technologischen Grenzen immer weiter verschiebt. Eine Variante dieser nanotechnologischen Strukturen sind oxidische Nanopartikel. Diese Systeme besitzen eine räumliche Ausdehnung in allen drei Raumrichtungen im Nanometerbereich und ihre maßgeschneiderte Synthese sind für viele Fachbereiche und Applikationen von großem Interesse.

Eine Methode zur Erzeugung von oxidischen Nanopartikeln ist die Sprayflammsynthese. Sie ermöglicht durch die Verwendung von preisgünstigen und gut erhältlichen Präkursoren die vielfältige und industrielle Synthese von oxidischen Nanopartikeln bei Umgebungsdruck. Um die Herstellung von maßgeschneiderten oxidischen Partikeln mit Hilfe der Sprayflammsynthese gezielt steuern und ggf. skalieren zu können, ist eine störungsarme Charakterisierung der Partikelwachstumsprozesse innerhalb der Sprayflamme wichtig. Eine Möglichkeit solche Wachstumsprozesse untersuchen zu können ist die Partikelmassenspektrometrie (PMS). Diese etablierte Partikelmesstechnik besteht im konventionellen Aufbau aus einem Zweistufenvakuumsystem und ermöglicht mit ihrer hohen Massenauflösung die detaillierte Charakterisierung von Partikeln bei Drücken ≤ 100 mbar. Da der konventionelle Aufbau des PMS nicht für höhere Drücke ausgelegt ist, konnte diese Messtechnik bisher nicht an Atmosphärendruck-Sprayflammen angewendet werden. Andererseits können Sprayflammen nicht im Unterdruck untersucht werden, da durch die Druckvariation die Sprayverdampfung und die Interaktion mit der Flamme erheblich beeinflusst würde.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Anwendung eines Atmosphärendruck-Partikelmassenspektrometers (AD-PMS) für die orts aufgelöste Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen innerhalb einer Atmosphärendruck-Sprayflamme. Hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit eine voll funktionsfähige Syntheseanlage aufgebaut und in Betrieb genommen. Für die orts aufgelöste Probenahme wurden zwei voneinander entkoppelte Lineareinheiten verwendet, welche eine vertikale Verstellung der Sprayflamme und eine horizontale Verstellung der Probenahmesonde erlaubt. Für die Realisierung des AD-PMS wurde ein zweistufiges Niederdruck-Partikelmassenspektrometer (ND-PMS) durch eine dritte Unterdruckkammer erweitert und genauer charakterisiert. Dadurch entstand eine kaskadenförmige Anordnung von drei eigenständig versorgten Unterdruckkammern, die auch bei Atmosphärendruck betrieben werden können und eine Reduzierung des Kammerdruckes bis zu einem Bereich von 1×10^{-6} mbar ermöglicht.

Es konnte gezeigt werden, dass aufgrund des kaskadenförmigen Aufbaus, die erste Unterdruckkammer die Hauptlast des einströmenden Gasstroms aufnimmt. Dadurch können die restlichen Unterdruckkammern unabhängig vom Reaktorkammerdruck im freimolekularen Strömungsbereich betrieben werden. Dies führt dazu, dass die letzte Unterdruckkammer in Abhängigkeit des Öffnungsdurchmessers der verwendeten Probenahmesonde gegenüber dem Reaktorkammerdruck weitgehend isoliert werden kann. Somit kann für das AD-PMS eine Probenahmesonde mit einem Öffnungsdurchmesser von bis zu 1,7 mm bei Umgebungsdruck verwendet werden.

Ein wesentlicher Bestandteil der Partikelmassenspektrometrie ist die Bildung eines Partikelfreistrahles und ihr möglichst wechselwirkungsfreier Transport bis in die letzte Kammer bzw. Analysekommer des AD-PMS. Der Partikelfreistrahle entsteht, wenn die entnommene Probe schlagartig ins Vakuum der ersten Unterdruckkammer expandiert wird. Nach der Expansion kann sie durch die Platzierung eines Skimmers vor der Mach'schen Scheibe (senkrechter Verdichtungsstoß) bzw. in der Totzone erfolgreich bis in die letzte Kammer

weitergeleitet werden. Fluiddynamische Strömungssimulationen konnten für das AD-PMS zeigen, dass die Verwendung einer Düse als Probenahmesonde die Platzierung des Skimmers erschweren kann und die Bildung eines Partikelfreistrahles am Ende einer Kapillare für das AD-PMS von Vorteil ist. Durch Schlierenaufnahmen konnte eine Verkleinerung der Totzone in Abhängigkeit der Kapillarlänge im Detail bestimmt werden. Dabei kommt es aufgrund der Wandreibung mit steigender Kapillarlänge zu einer Reduzierung der resultierenden Druckdifferenz zwischen dem Ausgang der Kapillare und der Unterdruckkammer. Dies bewirkt eine verminderte Expansion und letztendlich eine Verkleinerung der Totzone. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von Drücken ≤ 25 mbar innerhalb der ersten Unterdruckkammer und ein maximaler Abstand zum Kapillarausgang von 5 mm den Skimmer unabhängig von der verwendeten Kapillarlänge sicher in der Totzone bzw. vor der Mach'schen Scheibe platzieren kann.

Für die reproduzierbare und repräsentative Probenahme innerhalb der Sprayflamme wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Probenahmesonde mit integrierter Verdünnung verwendet. Die Probenahme und der nachfolgende Verdünnungsprozess wurden unter anderem mit fluiddynamischen Simulationen charakterisiert und abschließend mit einer laminaren nicht vorgemischten rußenden Flamme (Santoro-Flamme) erfolgreich validiert. Es konnte für die verwendete Probenahmesonde gezeigt werden, dass unabhängig von den verwendeten Verdünnungsgasströmen innerhalb der Sonde ein Probenahmestrom von ca. 0,5 slm aus der Flamme entnommen werden kann. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich das aufgespannte Probenahmenvolumen vor der Sonde in Abhängigkeit des gewählten Verdünnungsgasstromes ändert. Dadurch erfolgt eine Probenahme aus einem Bereich, welchem dem bis zu 2,5-fachen des Öffnungsdurchmessers der Sonde entsprechen kann. Es zeigte sich auch, dass die Wahl der Verdünnungsgasstromes den Zeitpunkt der Verdünnung maßgeblich bestimmt und höhere Verdünnungsgasströme bei einer Probenahme aus Flammen grundsätzlich zu bevorzugen sind.

Die Bestimmung der mittleren Partikelgeschwindigkeit erfolgt durch den konventionellen Einsatz eines elektrischen Choppersystems und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht angewendet werden. Aus diesem Grund wurde die mittlere Partikelgeschwindigkeit durch ein simuliertes PMS-Signals abgeschätzt. Hierzu wurde mit Hilfe einer manuell bestimmten bzw. bereits bekannten Partikelgrößenverteilung und der bekannten Abmaße der verwendeten PMS-Geometrie ein PMS-Signal simuliert und über die Variation der Geschwindigkeit mit einem Messsignal in Deckung gebracht. Diese Methode erwies sich im Rahmen dieser Arbeit als praktikabel und konnte das nicht einsetzbare Choppersystem ausreichend kompensieren.

Aufgrund der im Vergleich zum ND-PMS zusätzlichen Unterdruckkammer des AD-PMS, mussten die Abstände zwischen der Probenahmesonde und den Skimmern innerhalb des AD-PMS neu bewertet werden. Mithilfe einer theoretischen Betrachtung konnten die für die AD-PMS geeigneten Abstände abgeschätzt und die Intensitätsverluste von dem Ort der Probenahme bis in die Analysekommer mit Hilfe einer Quarzmikrowaage für Rußpartikel aus der Santoro-Brennerflamme bestimmt werden.

Mithilfe von theoretischen Betrachtungen konnte der Einfluss der PMS-Geometrie auf das Messsignal abgeschätzt und vergleichend mit den aus der Literatur bekannten PMS-Geometrien bewertet werden.

Die oben gezeigten Arbeiten führten zu einem Funktionstest des AD-PMS, der für Rußpartikel mit Hilfe der Santoro-Brennerflamme und für Eisenoxidpartikel mit Hilfe einer Atmosphärendruck-Sprayflamme erfolgreich gezeigt werden konnte. Darüber hinaus wurde die Sprayflamme neben dem AD-PMS mit Hilfe von TEM-Aufnahmen und konventioneller Aerosol-

messtechnik zusätzlich charakterisiert. Hierbei konnte eine gute Übereinstimmung aller Messergebnisse gezeigt werden.

Als Anwendungsbeispiele wurde die Untersuchung des Wachstums von Eisenoxid-Nanopartikeln in einem Sprayflammenreaktor gezeigt. Hierfür wurden Sprayflammensynthesen mit Eisen(III)nitrat-Nonahydrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) als Präkursor betrieben. Dabei wurden die Synthesen in den Lösungszusammensetzungen und in den molaren Präkursorkonzentrationen variiert und das Partikelwachstum wurde mit Hilfe des AD-PMS orts aufgelöst in vertikaler und horizontaler Richtung charakterisiert.

Es konnte gezeigt werden, dass die Lösungsmittelzusammensetzung einen deutlichen Einfluss auf das Partikelwachstum innerhalb der verwendeten Sprayflamme haben kann. So konnte neben einer radialen Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung innerhalb der Sprayflamme gezeigt werden, dass der Einsatz von reinem Ethanol als Lösungsmittel entlang der Sprayflamme zu einem mit der Niederdruckflammensynthese vergleichbarem Partikelwachstum führt. Hinzu kommt, dass es mit dem Einsatz des Ethanols zu einer Präkursorbereitstellung innerhalb der Sprayflamme kommt, die nicht von der molaren Präkursorkonzentration, sondern im Wesentlichen durch die Verdampfungsrate des Ethanols bestimmt wird. Im Gegensatz dazu bietet der Einsatz eines Lösungsmittelgemisches aus 35 vol% Ethanol + 65 vol% 2-Ethylhexansäure ein anderes Bild. Es konnte gezeigt werden, dass im Vergleich zum Ethanol größere Partikel synthetisiert werden und es zu einer Präkursorbereitstellung in Abhängigkeit der molaren Konzentration innerhalb der Sprayflamme kommt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Entwicklung eines Atmosphärendruck-Partikelmassenspektrometers für die orts aufgelöste Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen innerhalb von Atmosphärendruck-Sprayflammen erfolgreich war. Mit der erfolgreichen Messung an der Santoro-Brennerflamme kann außerdem auch gesagt werden, dass sich die Anwendung des AD-PMS nicht nur auf die Charakterisierung von Atmosphärendruck-Sprayflamme beschränkt, sondern auch für andere Atmosphärendruck-Flammen mit hohen Partikelanzahlkonzentrationen verwendet werden kann. Insbesondere der Vergleich des AD-PMS mit der etablierten Aerosolmesstechnik zeigt, dass das AD-PMS in den Bereich der konventionellen Partikelmesstechnik eingestuft werden kann. Damit beschränkt sich die Partikelmassenspektrometrie nicht mehr nur auf die flammenbasierte Partikelsynthese im Niederdruck, sondern kann nun auch auf eine Vielzahl von flammenbasierten Partikelsynthesen bei atmosphärischen Betriebsbedingungen erweitert werden.

Darüber hinaus bietet der vakuumtechnische Aufbau des AD-PMS die Gelegenheit, weitere massenspektrometrische Messtechnik wie z.B. Flugzeitmassenspektrometrie oder Vergleichbares an Atmosphärendruck-Sprayflammen anzuwenden. Dies würde nicht nur die Untersuchung von Wachstumsprozessen an Partikeln, sondern auch die Untersuchung des vollständigen Partikelentstehungsprozesses – beginnend von der Monomerbereitstellung über die Clusterbildung bis zum Partikelwachstum – entlang einer Sprayflamme erlauben.

7 Literaturverzeichnis

1. Feynman, R., *There's plenty of room at the bottom*. Eng. Sci., 1960. **23**: 22-36.
2. Schwirn, K. and D. Völker, *Nanomaterialien in der Umwelt - Aktueller Stand der Wissenschaft und Regulierungen zur Chemikaliensicherheit*. 2020.
3. Roduner, E., *Size matters: why nanomaterials are different*. Chem Soc Rev, 2006. **35**(7): 583-92.
4. Yamamoto, Y., T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi, and H. Hori, *Direct Observation of Ferromagnetic Spin Polarization in Gold Nanoparticles*. Physical Review Letters, 2004. **93**(11): 116801.
5. Pollie, R., *Nanosheet Chips Poised to Rescue Moore's Law*. Engineering, 2021. **7**(12): 1655-1656.
6. Barimah, E.K., A. Boontan, D.P. Steenson, and G. Jose, *Infrared optical properties modulation of VO₂ thin film fabricated by ultrafast pulsed laser deposition for thermochromic smart window applications*. Sci Rep, 2022. **12**(1): 11421.
7. Garg, A., H.D. Chalak, M.O. Belarbi, A.M. Zenkour, and R. Sahoo, *Estimation of carbon nanotubes and their applications as reinforcing composite materials—An engineering review*. Composite Structures, 2021. **272**.
8. Joya, K.S., Y.F. Joya, K. Ocakoglu, and R. van de Krol, *Water-splitting catalysis and solar fuel devices: artificial leaves on the move*. Angew Chem Int Ed Engl, 2013. **52**(40): 10426-37.
9. Heiligtag, F.J. and M. Niederberger, *The fascinating world of nanoparticle research*. Materials Today, 2013. **16**(7-8): 262-271.
10. Parashar, M., V.K. Shukla, and R. Singh, *Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020. **31**(5): 3729-3749.
11. Schwarzer, H.C. and W. Peukert, *Tailoring Particle Size through Nanoparticle Precipitation*. Chemical Engineering Communications, 2004. **191**(4): 580-606.
12. Mueller, R., H.K. Kammler, S.E. Pratsinis, A. Vital, G. Beaucage, and P. Burtscher, *Non-agglomerated dry silica nanoparticles*. Powder Technology, 2004. **140**(1-2): 40-48.
13. Pratsinis, S.E., *Flame aerosol synthesis of ceramic powders*. Progress in Energy and Combustion Science, 1998. **24**(3): 197-219.
14. Roth, P., *Particle synthesis in flames*. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**(2): 1773-1788.
15. Schulz, C., T. Dreier, M. Fikri, and H. Wiggers, *Gas-phase synthesis of functional nanomaterials: Challenges to kinetics, diagnostics, and process development*. Proceedings of the Combustion Institute, 2019. **37**(1): 83-108.
16. Li, S., Y. Ren, P. Biswas, and S.D. Tse, *Flame aerosol synthesis of nanostructured materials and functional devices: Processing, modeling, and diagnostics*. Progr. Energ. Combust. Sci., 2016. **55**: 1-59.
17. Gurav, A., T. Kodas, T. Pluym, and Y. Xiong, *Aerosol Processing of Materials*. Aerosol Science and Technology, 1993. **19**(4): 411-452.
18. Teoh, W.Y., R. Amal, and L. Mädler, *Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication*. Nanoscale, 2010. **2**: 1324-1347.
19. Hardt, S., I. Wlokas, C. Schulz, and H. Wiggers, *Impact of Ambient Pressure on Titania Nanoparticle Formation During Spray-Flame Synthesis*. J. Nanosci. Nanotechnol., 2015. **15**: 9449-9456.
20. Angel, S., J. Neises, M. Dreyer, K. Friedel Ortega, M. Behrens, Y. Wang, H. Arandiyan, C. Schulz, and H. Wiggers, *Spray - flame synthesis of La(Fe, Co)O₃ nano - perovskites from metal nitrates*. AIChE J., 2019. **66**.
21. Maric, R., J. Roller, and R. Neagu, *Flame-Based Technologies and Reactive Spray Deposition Technology for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Technical and Economic Aspects*. Journal of Thermal Spray Technology, 2011. **20**(4): 696-718.

-
22. Gockeln, M., S. Pokhrel, F. Meierhofer, J. Glenneberg, M. Schowalter, A. Rosenauer, U. Fritsching, M. Busse, L. Mädler, and R. Kun, *Fabrication and performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C Li-ion battery electrodes using combined double flame spray pyrolysis and pressure-based lamination technique*. Journal of Power Sources, 2018. **374**: 97-106.
 23. Botero, M.L., J. Akroyd, D. Chen, M. Kraft, and J.R. Agudelo, *On the thermophoretic sampling and TEM-based characterisation of soot particles in flames*. Carbon, 2021. **171**: 711-722.
 24. Lee, J., I. Altman, and M. Choi, *Design of thermophoretic probe for precise particle sampling*. Journal of Aerosol Science, 2008. **39**(5): 418-431.
 25. Dreier, T. and C. Schulz, *Laser-based diagnostics in the gas-phase synthesis of inorganic nanoparticles*. Powder Technology, 2016. **287**: 226-238.
 26. Keskinen, H., J.M. Mäkelä, M. Aromaa, J. Ristimäki, T. Kanerva, E. Levänen, T. Mäntylä, and J. Keskinen, *Effect of silver addition on the formation and deposition of titania nanoparticles produced by liquid flame spray*. Journal of Nanoparticle Research, 2006. **9**(4): 569-588.
 27. Tricoli, A. and T.D. Elmoe, *Flame spray pyrolysis synthesis and aerosol deposition of nanoparticle films*. AIChE J., 2012. **58**: 3578-3588.
 28. Messing, G.L., S.C. Zhang, and G.V. Jayanthi, *Ceramic Powder Synthesis by Spray-Pyrolysis*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(11): 2707-2726.
 29. Goudeli, E., A.J. Gröhn, and S.E. Pratsinis, *Sampling and dilution of nanoparticles at high temperature*. Aerosol Sci. Technol., 2016. **50**: 591-604.
 30. Gröhn, A.J., M.L. Eggersdorfer, S.E. Pratsinis, and K. Wegner, *On-line monitoring of primary and agglomerate particle dynamics*. J. Aerosol Sci., 2014. **73**: 1-13.
 31. French, J.B., *Continuum-Source Molecular Beams*. Aiaa Journal, 1965. **3**(6): 993-1000.
 32. Hospital, A. and P. Roth, *In-situ mass growth measurements of charged soot particles from low pressure flames*. Symp. (Int.) Combust., 1991. **23**(1): 1573-1579.
 33. Fomin, A., M. Poliak, I. Rahinov, V. Tsionsky, and S. Cheskis, *Combined particle mass spectrometer – Quartz crystal microbalance apparatus for in situ nanoparticle monitoring during flame assisted synthesis*. Combustion and Flame, 2013. **160**(10): 2131-2140.
 34. Hevroni, A., H. Golan, A. Fialkov, I. Rahinov, V. Tsionsky, G. Markovich, and S. Cheskis, *In situ measurement of the mass concentration of flame-synthesized nanoparticles using quartz-crystal microbalance*. Measurement Science and Technology, 2011. **22**(11): 115102.
 35. Paur, H.R., W. Baumann, H. Matzing, and H. Seifert, *Formation of nanoparticles in flames; measurement by particle mass spectrometry and numerical simulation*. Nanotechnology, 2005. **16**(7): S354-61.
 36. Kluge, S., H. Wiggers, and C. Schulz, *Mass spectrometric analysis of clusters and nanoparticles during the gas-phase synthesis of tungsten oxide*. Proceedings of the Combustion Institute, 2017. **36**(1): 1037-1044.
 37. Lee, I.K. and M. Winterer, *Aerosol mass spectrometer for the in situ analysis of chemical vapor synthesis processes in hot wall reactors*. Review of Scientific Instruments, 2005. **76**(9).
 38. Janzen, C. and P. Roth, *Formation and characteristics of Fe_2O_3 nano-particles in doped low pressure $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ flames*. Combustion and Flame, 2001. **125**(3): 1150-1161.
 39. Roth, P. and A. Hospital, *Design and Test of a Particle Mass-Spectrometer (PMS)*. J. Aerosol Sci., 1994. **25**: 61-73.
 40. Lefebvre, A.H., *Atomization and sprays*. Combustion. 1988, New York [u.a.]: Hemisphere Publ. Corp.
 41. Walzel, P., *Zerstauben von Flüssigkeiten*. Chem.-Ing.-Tech, 1990. **62**(12): 983-994.
 42. Walzel, P., *Auslegung von Einstoff-Druckdüsen*. Chemie Ingenieur Technik, 1982. **54**(4): 313-328.

43. Si, C.-R., X.-J. Zhang, J.-B. Wang, and Y.-J. Li, *Design and evaluation of a Laval-type supersonic atomizer for low-pressure gas atomization of molten metals*. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2014. **21**(6): 627-635.
44. Ashgriz, N., *Handbook of Atomization and Sprays: Theory and Applications*, ed. N. Ashgriz. 2011, Boston, MA.
45. Jung, D.S., S.B. Park, and Y.C. Kang, *Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2010. **27**(6): 1621-1645.
46. Pingali, K.C., D.A. Rockstraw, and S. Deng, *Silver Nanoparticles from Ultrasonic Spray Pyrolysis of Aqueous Silver Nitrate*. Aerosol Science and Technology, 2005. **39**(10): 1010-1014.
47. Hirano, T., S. Nakakura, F.G. Rinaldi, E. Tanabe, W.-N. Wang, and T. Ogi, *Synthesis of highly crystalline hexagonal cesium tungsten bronze nanoparticles by flame-assisted spray pyrolysis*. Advanced Powder Technology, 2018. **29**(10): 2512-2520.
48. Schulz, H., L. Mädler, R. Strobel, R. Jossen, S.E. Pratsinis, and T. Johannessen, *Independent control of metal cluster and ceramic particle characteristics during one-step synthesis of Pt/TiO₂*. Journal of Materials Research, 2005. **20**(9): 2568-2577.
49. Lee, J.S., J. Lee, H. Han, P. Kumar, and R.K. Singh, *Single-Step Synthesis of Cubic Y₂O₃:Eu³⁺ Nanophosphor by Flame Spray Pyrolysis*. Journal of Thermal Spray Technology, 2016. **25**(8): 1570-1576.
50. Carvajal, L., R. Buitrago-Sierra, A. Santamaría, S. Angel, H. Wiggers, and J. Gallego, *Effect of Spray Parameters in a Spray Flame Reactor During Fe_xO_y Nanoparticles Synthesis*. Journal of Thermal Spray Technology, 2020. **29**(3): 368-383.
51. Alkan, B., S. Cychy, S. Varhade, M. Muhler, C. Schulz, W. Schuhmann, H. Wiggers, and C. Andronesco, *Spray - Flame - Synthesized LaCo_(1-x)Fe_xO₃ Perovskite Nanoparticles as Electrocatalysts for Water and Ethanol Oxidation*. ChemElectroChem, 2019. **6**(16): 4266-4274.
52. Laine, R.M., J. Marchal, H. Sun, and X.Q. Pan, *A New Y₃Al₅O₁₂ Phase Produced by Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis (LF-FSP)*. Advanced Materials, 2005. **17**(7): 830-833.
53. Sokolowski, M., A. Sokolowska, A. Michalski, and B. Gokieli, *The "in-flame-reaction" method for Al₂O₃ aerosol formation*. Journal of Aerosol Science, 1977. **8**(4): 219-230.
54. Angel, S., F. Schneider, S. Apazeller, W. Kaziur-Cegla, T.C. Schmidt, C. Schulz, and H. Wiggers, *Spray-flame synthesis of LaMO₃ (M = Mn, Fe, Co) perovskite nanomaterials: Effect of spray droplet size and esterification on particle size distribution*. Proceedings of the Combustion Institute, 2020.
55. Aguirre, S.B., L. Vargas, J.R. Rodriguez, M. Estrada, F. Castillon, M. Lopez, I. Simakova, and A. Simakov, *One-pot synthesis of uniform hollow nanospheres of Ce-Zr-O mixed oxides by spray pyrolysis*. Microporous and Mesoporous Materials, 2020. **294**.
56. Hu, Y., H. Ding, and C. Li, *Preparation of hollow alumina nanospheres via surfactant-assisted flame spray pyrolysis*. Particuology, 2011. **9**(5): 528-532.
57. Huo, J., Y. Hu, H. Jiang, W. Huang, Y. Li, W. Shao, and C. Li, *Mixed Solvents Assisted Flame Spray Pyrolysis Synthesis of TiO₂ Hierarchically Porous Hollow Spheres for Dye-Sensitized Solar Cells*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(32): 11029-11035.
58. Hasegawa, H., T. Ueda, and T. Yokomori, *Y₂Si₂O₇:Eu/SiO₂ core shell phosphor particles prepared by flame spray pyrolysis*. Proceedings of the Combustion Institute, 2013. **34**(2): 2155-2162.
59. Sotiriou, G.A., D. Franco, D. Poulidakos, and A. Ferrari, *Optically stable biocompatible flame-made SiO₂-coated Y₂O₃:Tb³⁺ nanophosphors for cell imaging*. ACS Nano, 2012. **6**(5): 3888-97.
60. Zhu, Y., Z. Xu, K. Yan, H. Zhao, and J. Zhang, *One-Step Synthesis of CuO-Cu₂O Heterojunction by Flame Spray Pyrolysis for Cathodic Photoelectrochemical Sensing of L-Cysteine*. ACS Appl Mater Interfaces, 2017. **9**(46): 40452-40460.

-
61. Choi, S.H., J.H. Lee, and Y.C. Kang, *One-pot rapid synthesis of core-shell structured NiO@TiO₂ nanopowders and their excellent electrochemical properties as anode materials for lithium ion batteries*. *Nanoscale*, 2013. **5**(24): 12645-50.
 62. Iovino, F., P. Merkl, A. Spyrogianni, B. Henriques-Normark, and G.A. Sotiriou, *Silica-coated phosphorescent nanoprobe for selective cell targeting and dynamic bioimaging of pathogen-host cell interactions*. *Chem Commun (Camb)*, 2020. **56**(51): 6989-6992.
 63. Teleki, A., M.C. Heine, F. Krumeich, M.K. Akhtar, and S.E. Pratsinis, *In situ coating of flame-made TiO₂ particles with nanothin SiO₂ films*. *Langmuir*, 2008. **24**(21): 12553-8.
 64. Buesser, B. and S.E. Pratsinis, *Design of Aerosol Coating Reactors: Precursor Injection*. *Ind Eng Chem Res*, 2011. **50**(24): 13831-13839.
 65. Schneider, F., S. Suleiman, J. Menser, E. Borukhovich, I. Wlokas, A. Kempf, H. Wiggers, and C. Schulz, *SpraySyn-A standardized burner configuration for nanoparticle synthesis in spray flames*. *Rev Sci Instrum*, 2019. **90**(8): 085108.
 66. Purwanto, A. *Fabrication of functional nanomaterials using flame assisted spray pyrolysis*. in *AIP Conference Proceedings*. 2014. American Institute of Physics.
 67. Qin, X., Y. Ju, S. Bernhard, and N. Yao, *Europium-doped yttrium silicate nanophosphors prepared by flame synthesis*. *Materials Research Bulletin*, 2007. **42**(8): 1440-1449.
 68. Bo, R., F. Zhang, S. Bu, N. Nasiri, I. Di Bernardo, T. Tran-Phu, A. Shrestha, H. Chen, M. Taheri, S. Qi, Y. Zhang, H.K. Mulmudi, J. Lipton-Duffin, E.D. Gaspera, and A. Tricoli, *One-Step Synthesis of Porous Transparent Conductive Oxides by Hierarchical Self-Assembly of Aluminum-Doped ZnO Nanoparticles*. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020. **12**(8): 9589-9599.
 69. Kim, B.J., E. Fabbri, D.F. Abbott, X. Cheng, A.H. Clark, M. Nachtegaal, M. Borlaf, I.E. Castelli, T. Graule, and T.J. Schmidt, *Functional Role of Fe-Doping in Co-Based Perovskite Oxide Catalysts for Oxygen Evolution Reaction*. *J Am Chem Soc*, 2019. **141**(13): 5231-5240.
 70. Han, L., S. Cai, M. Gao, J.Y. Hasegawa, P. Wang, J. Zhang, L. Shi, and D. Zhang, *Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ by Using Novel Catalysts: State of the Art and Future Prospects*. *Chem Rev*, 2019. **119**(19): 10916-10976.
 71. Tamaekong, N., C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, and S. Phanichphant, *Acetylene sensor based on Pt/ZnO thick films as prepared by flame spray pyrolysis*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011. **152**(2): 155-161.
 72. Sukunta, J., A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, and C. Liewhiran, *Highly-sensitive H₂S sensors based on flame-made V-substituted SnO₂ sensing films*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017. **242**: 1095-1107.
 73. Bi, W., Y. Hu, H. Jiang, H. Yu, W. Li, and C. Li, *In-situ synthesized surface N-doped Pt/TiO₂ via flame spray pyrolysis with enhanced thermal stability for CO catalytic oxidation*. *Applied Surface Science*, 2019. **481**: 360-368.
 74. Horlyck, J., S. Pokhrel, E. Lovell, N.M. Bedford, L. Mädler, R. Amal, and J. Scott, *Unifying double flame spray pyrolysis with lanthanum doping to restrict cobalt-aluminate formation in Co/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane*. *Catalysis Science & Technology*, 2019. **9**(18): 4970-4980.
 75. Sotiriou, G.A., A.M. Hirt, P.Y. Lozach, A. Teleki, F. Krumeich, and S.E. Pratsinis, *Hybrid, silica-coated, Janus-like plasmonic-magnetic nanoparticles*. *Chem Mater*, 2011. **23**(7): 1985-1992.
 76. Ju, Y., H. Zhang, J. Yu, S. Tong, N. Tian, Z. Wang, X. Wang, X. Su, X. Chu, J. Lin, Y. Ding, G. Li, F. Sheng, and Y. Hou, *Monodisperse Au-Fe₂C Janus Nanoparticles: An Attractive Multifunctional Material for Triple-Modal Imaging-Guided Tumor Photothermal Therapy*. *ACS Nano*, 2017. **11**(9): 9239-9248.
 77. Zhao, N. and M. Gao, *Magnetic Janus Particles Prepared by a Flame Synthetic Approach: Synthesis, Characterizations and Properties*. *Advanced Materials*, 2009. **21**(2): 184-187.

78. Lovell, E.C., H. Grossman, J. Horlyck, J. Scott, L. Madler, and R. Amal, *Asymmetrical Double Flame Spray Pyrolysis-Designed SiO₂/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ for the Dry Reforming of Methane*. ACS Appl Mater Interfaces, 2019. **11**(29): 25766-25777.
79. Choi, S.H. and Y.C. Kang, *One-pot facile synthesis of Janus-structured SnO₂-CuO composite nanorods and their application as anode materials in Li-ion batteries*. Nanoscale, 2013. **5**(11): 4662-8.
80. Karageorgakis, N.I., A. Heel, T. Graule, and L.J. Gauckler, *Flame spray deposition of nanocrystalline dense Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} thin films: Deposition mechanism and microstructural characterization*. Solid State Ionics, 2011. **192**(1): 464-471.
81. Karageorgakis, N.I., A. Heel, A. Bieberle-Hütter, J.L.M. Rupp, T. Graule, and L.J. Gauckler, *Flame spray deposition of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} thin films: Microstructural characterization, electrochemical performance and degradation*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(24): 8152-8161.
82. Chew, S.Y., T.J. Patey, O. Waser, S.H. Ng, R. Büchel, A. Tricoli, F. Krumeich, J. Wang, H.K. Liu, S.E. Pratsinis, and P. Novák, *Thin nanostructured LiMn₂O₄ films by flame spray deposition and in situ annealing method*. Journal of Power Sources, 2009. **189**(1): 449-453.
83. Abegg, S., D. Klein Cerrejon, A.T. Güntner, and S.E. Pratsinis, *Thickness Optimization of Highly Porous Flame-Aerosol Deposited WO₃ Films for NO₂ Sensing at ppb*. Nanomaterials, 2020. **10**(6).
84. Kemmler, J.A., S. Pokhrel, L. Madler, U. Weimar, and N. Barsan, *Flame spray pyrolysis for sensing at the nanoscale*. Nanotechnology, 2013. **24**(44): 442001.
85. Thybo, S., S. Jensen, J. Johansen, T. Johannessen, O. Hansen, and U.J. Quaade, *Flame spray deposition of porous catalysts on surfaces and in microsystems*. Journal of Catalysis, 2004. **223**(2): 271-277.
86. Mäkelä, J.M., M. Aromaa, H. Teisala, M. Tuominen, M. Stepien, J.J. Saarinen, M. Toivakka, and J. Kuusipalo, *Nanoparticle Deposition from Liquid Flame Spray onto Moving Roll-to-Roll Paperboard Material*. Aerosol Science and Technology, 2011. **45**(7): 827-837.
87. Brobbey, K.J., J. Haapanen, M. Tuominen, J. Mäkelä, M. Gunell, E. Eerola, J.J. Saarinen, and M. Toivakka, *High-speed production of antibacterial fabrics using liquid flame spray*. Textile Research Journal, 2019. **90**(5-6): 503-511.
88. Kühne, S., M. Graf, A. Tricoli, F. Mayer, S.E. Pratsinis, and A. Hierlemann, *Wafer-level flame-spray-pyrolysis deposition of gas-sensitive layers on microsensors*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2008. **18**(3).
89. Prasad Yadav, T., R. Manohar Yadav, and D. Pratap Singh, *Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites*. Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **2**(3): 22-48.
90. Bartos, C., O. Jójárt-Laczkovich, G. Regdon, and P. Szabó-Révész, *Robustness testing of milling process, analyzing the particle size distribution and crystallinity of the milled samples*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019. **139**(1): 393-398.
91. Canelas, D.A., K.P. Herlihy, and J.M. DeSimone, *Top-down particle fabrication: control of size and shape for diagnostic imaging and drug delivery*. Wiley Interdisciplinary Reviews-Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2009. **1**(4): 391-404.
92. Glangchai, L.C., M. Caldorera-Moore, L. Shi, and K. Roy, *Nanoimprint lithography based fabrication of shape-specific, enzymatically-triggered smart nanoparticles*. J Control Release, 2008. **125**(3): 263-72.
93. Hu, W., R.J. Wilson, A. Koh, A. Fu, A.Z. Faranesh, C.M. Earhart, S.J. Osterfeld, S.-J. Han, L. Xu, S. Guccione, R. Sinclair, and S.X. Wang, *High-Moment Antiferromagnetic Nanoparticles with Tunable Magnetic Properties*. Advanced Materials, 2008. **20**(8): 1479-1483.
94. Hinds, W.C., *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. A Wiley-Interscience publication. 1999, New York [u.a.]: Wiley.

-
95. Klein, L., M. Aparicio, and A. Jitianu, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. 2020, Cham: Springer International Publishing.
 96. Catauro, M., *Sol-Gel Chemistry Applied to Materials Science*. 2019: MDPI - Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
 97. Hiemenz, P.C. and R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry, revised and expanded*. 3rd edition ed. 2016: CRC press.
 98. Friedlander, S.K., *Smoke, dust, and haze : fundamentals of aerosol behavior*. Vol. 198. 2000: Oxford university press New York.
 99. Powles, J.G., *On the Validity of the Kelvin Equation*. Journal of Physics a-Mathematical and General, 1985. **18**(9): 1551-1560.
 100. Bakhtar, F., J.B. Young, A.J. White, and D.A. Simpson, *Classical Nucleation Theory and Its Application to Condensing Steam Flow Calculations*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 2006. **219**(12): 1315-1333.
 101. Davies, C.N., *Definitive Equations for the Fluid Resistance of Spheres*. Proceedings of the Physical Society of London, 1945. **57**(322): 259-270.
 102. Epstein, P.S., *On the Resistance Experienced by Spheres in their Motion through Gases*. Physical Review, 1924. **23**(6): 710-733.
 103. Xing, Y.C. and D.E. Rosner, *Prediction of spherule size in gas phase nanoparticle synthesis*. Journal of Nanoparticle Research, 1999. **1**(2): 277-291.
 104. Roth, P., *Design and test of a particle mass spectrometer (PMS)*. J. Aerosol Sci., 1993. **25**: 61-73.
 105. Homann, K.H. and H. Wolf, *Charged Particles in Sooting Flames II. Determination of the Fraction of Charged Soot*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1983. **87**(11): 1073-1077.
 106. Homann, K.H. and H. Wolf, *Charged soot in low-pressure acetylene/oxygen flames*. Symposium (International) on Combustion, 1988. **21**(1): 1013-1021.
 107. Hospital, A.J., *In-situ-Massenanalyse von geladenen Rußpartikeln aus Niederdruckflammen mit Hilfe eines Partikel-Massen-Spektrometers PMS*. 1993.
 108. Lee, I.-K., *In-situ Prozessanalyse der CVS-Synthese von nano-kristallinem Siliziumkarbid mit Hilfe eines Aerosolmassenspektrometers* 2005, Darmstadt: Cuvillier, E. 166.
 109. Stolzenburg, M.R. and P.H. McMurry, *Equations Governing Single and Tandem DMA Configurations and a New Lognormal Approximation to the Transfer Function*. Aerosol Science and Technology, 2008. **42**(6): 421-432.
 110. Fialkov, A., *Investigations on ions in flames*. Progress in Energy and Combustion Science, 1997. **23**(5-6): 399-528.
 111. Starik, A.M., A.M. Savel'ev, and N.S. Titova, *Formation of charged nanoparticles in hydrocarbon flames: principal mechanisms*. Plasma Sources Science and Technology, 2008. **17**(4): 045012.
 112. Wiedensohler, A., *An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range*. J. Aerosol Sci., 1988. **19**: 387-389.
 113. Fomichev, S.V., N.M. Trotsenko, and A.V. Zagnitko, *Aerosol chargers using ionizing radiation and electric field collinear to flow: Simulation and experiment for fine particle charging in electronegative air and electropositive nitrogen*. Aerosol Science and Technology, 1997. **26**(1): 21-42.
 114. Cooper, D.W. and P.C. Reist, *Neutralizing charged aerosols with radioactive sources*. Journal of Colloid and Interface Science, 1973. **45**(1): 17-26.
 115. Schmidt-Ott, A., P. Schurtenberger, and H.C. Siegmann, *Enormous Yield of Photoelectrons from Small Particles*. Physical Review Letters, 1980. **45**(15): 1284-1287.
 116. Schlichting, H.J. and C. Ucke, *Das Putt-putt-Boot als Wärmekraftmaschine*. Physik in unserer Zeit, 2013. **44**(1): 33-35.

117. Curran, E.T., *Scramjet Engines: The First Forty Years*. Journal of Propulsion and Power, 2001. **17**(6): 1138-1148.
118. Wutz, M. and K. Jousten, *Handbuch Vakuumtechnik : Theorie und Praxis*. 8. ed. Wutz, Handbuch Vakuumtechnik. 2004, Braunschweig: Ed.; Vieweg.
119. Cleaver, R.P., P.S. Cumber, and M. Fairweather, *Predictions of free jet fires from high pressure, sonic releases*. Combustion and Flame, 2003. **132**(3): 463-474.
120. Brandmaier, H.E., *Sizing Safety Valve Vent Pipes for Saturated Steam*. Journal of Engineering for Power-Transactions of the Asme, 1982. **104**(1): 247-251.
121. Shapiro, A.H., *The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow*. Vol. 1. 1953: Wiley.
122. Zucker, R.D. and O. Biblarz, *Fundamentals of gas dynamics*. 2. ed. ed. 2002, Hoboken, NJ: Wiley.
123. Kantrowitz, A. and J. Grey, *A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical*. Review of Scientific Instruments, 1951. **22**(5): 328-332.
124. Kistiakowsky, G.B. and W.P. Slichter, *A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part II. Experimental*. Review of Scientific Instruments, 1951. **22**(5): 333-337.
125. Deere, K. *Summary of fluidic thrust vectoring research at NASA Langley Research Center*. in *21st AIAA applied aerodynamics conference*. 2003.
126. Bright, C., S. Tuttle, and A. Needly. *The effect of vacuum on shock vector control performance*. in *19th Australian Fluid Mechanics Conference, Melbourne, Australia*. 2014.
127. Yu, G., J.G. Li, J.R. Zhao, L.J. Yue, X.Y. Chang, and C.J. Sung, *An experimental study of kerosene combustion in a supersonic model combustor using effervescent atomization*. Proceedings of the Combustion Institute, 2005. **30**(2): 2859-2866.
128. Rubins, P.M. and R.C. Bauer, *Review of shock-induced supersonic combustion research and hypersonic applications*. Journal of Propulsion and Power, 1994. **10**(5): 593-601.
129. Sela, P., S. Peukert, J. Herzler, Y. Sakai, M. Fikri, and C. Schulz, *High-temperature gas-phase kinetics of the thermal decomposition of tetramethoxysilane*. Proceedings of the Combustion Institute, 2019. **37**(1): 1133-1141.
130. Spence, D.A. and B.A. Woods, *A review of theoretical treatments of shock-tube attenuation*. Journal of Fluid Mechanics, 2006. **19**(02).
131. Bradley, J.N. and G.B. Kistiakowsky, *Shock Wave Studies by Mass Spectrometry. I. Thermal Decomposition of Nitrous Oxide*. 1961. **35**(1): 256-263.
132. Bradley, J.N. and G.B. Kistiakowsky, *Shock Wave Studies by Mass Spectrometry. II. Polymerization and Oxidation of Acetylene*. 1961. **35**(1): 264-270.
133. Pack, D.C., *On the Formation of Shock-Waves in Supersonic Gas Jets: Two-Dimensional Flow*. The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics, 1948. **1**(1): 1-17.
134. Rist, D., *Dynamik realer Gase : Grundlagen, Berechnungen und Daten für Thermogasdynamik, Strömungsmechanik und Gastechnik*. 1996, Berlin [u.a.]: Springer.
135. Franquet, E., V. Perrier, S. Gibout, and P. Bruel, *Free underexpanded jets in a quiescent medium: A review*. Progress in Aerospace Sciences, 2015. **77**: 25-53.
136. Miller, D., *Free Jet Sources*, in *Atomic and Molecular Beam Methods*, G. Scoles, Editor. 1988, Oxford University Press: New York, Oxford. 14-44.
137. Bier, K. and B. Schmidt, *Zur Form der Verdichtungsstoesse in frei expandierenden Gasstrahlen*. 1961: 493-500.
138. Campargue, R., *Progress in overexpanded supersonic jets and skimmed molecular beams in free-jet zones of silence*. The Journal of Physical Chemistry, 1984. **88**(20): 4466-4474.
139. Rienitz, J., *Schlieren Experiment 300 Years Ago*. Nature, 1975. **254**(5498): 293-295.
140. Krehl, P. and S. Engemann, *Toepler, August - the First Who Visualized Shock-Waves*. Shock Waves, 1995. **5**(1-2): 1-18.

-
141. Schardin, H., *Die Schlierenverfahren und ihre Anwendungen*, in *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*. 1942, Springer: Berlin, Heidelberg. 303-439.
 142. Settles, G.S., *Schlieren and Shadowgraph Techniques*. 2001, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
 143. John Hall Gladstone, T.P.D., *XIV. Researches on the refraction, dispersion, and sensitiveness of liquids*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1997. **153**: 317-343.
 144. Settles, G.S. and M.J. Hargather, *A review of recent developments in schlieren and shadowgraph techniques*. *Meas. Sci. Technol.*, 2017. **28**.
 145. Santoro, R.J., H.G. Semerjian, and R.A. Dobbins, *Soot Particle Measurements in Diffusion Flames*. *Combustion and Flame*, 1983. **51**(2): 203-218.
 146. Schulz, C., B.F. Kock, M. Hofmann, H. Michelsen, S. Will, B. Bougie, R. Suntz, and G. Smallwood, *Laser-induced incandescence: recent trends and current questions*. *Appl. Phys. B*, 2006. **83**: 333-354.
 147. Kunze, F., S. Kuns, M. Spree, T. Hülser, C. Schulz, H. Wiggers, and S.M. Schnurre, *Synthesis of silicon nanoparticles in a pilot-plant-scale microwave plasma reactor: Impact of flow rates and precursor concentration on the nanoparticle size and aggregation*. *Powder Technol.*, 2019. **342**: 880-886.
 148. Suleiman, S., M. Nanjaiah, I. Skenderovic, T. Rosenberger, F. Kunze, I. Wlokas, F.E. Kruis, H. Wiggers, and C. Schulz, *Atmospheric-pressure particle mass spectrometer for investigating particle growth in spray flames*. *Journal of Aerosol Science*, 2021. **158**: 105827.
 149. Schneider, F., S. Suleiman, J. Menser, E. Borukhovich, I. Wlokas, A. Kempf, H. Wiggers, and C. Schulz, *SpraySyn-A standardized burner configuration for nanoparticle synthesis in spray flames*. *Rev. Sci. Instr.*, 2019. **90**: 085108.
 150. Kammler, H.K., L. Mädler, and S.E. Pratsinis, *Flame Synthesis of Nanoparticles*. *Chem. Eng. Technol.*, 2001. **24**: 583-596.
 151. Walzel, P., *Zerstäuben von Flüssigkeiten*. 1990. **62**(12): 983-994.
 152. (NATG), D.-N.T.G., *Metrisches ISO-Trapezgewinde; Grenzmaße für Muttergewinde von 8 bis 100 mm Nenndurchmesser*. 1972, DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
 153. (NATG), D.-N.T.G., *Metrisches ISO-Trapezgewinde; Grenzmaße für Bolzengewinde von 8 bis 100 mm Nenndurchmesser*. 1972, DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
 154. Mätzing, H., W. Baumann, H. Bockhorn, H.-R. Paur, and H. Seifert, *Detection of electrically charged soot particles in laminar premixed flames*. *Combustion and Flame*, 2012. **159**(3): 1082-1089.
 155. Gard, E., J.E. Mayer, B.D. Morrical, T. Dienes, D.P. Fergenson, and K.A. Prather, *Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: Design and performance of a portable ATOFMS*. *Analytical Chemistry*, 1997. **69**(20): 4083-4091.
 156. Wang, X., F.E. Kruis, and P.H. McMurry, *Aerodynamic Focusing of Nanoparticles: I. Guidelines for Designing Aerodynamic Lenses for Nanoparticles*. *Aerosol Science and Technology*, 2005. **39**(7): 611-623.
 157. Wang, X., A. Gidwani, S.L. Girshick, and P.H. McMurry, *Aerodynamic Focusing of Nanoparticles: II. Numerical Simulation of Particle Motion Through Aerodynamic Lenses*. *Aerosol Science and Technology*, 2005. **39**(7): 624-636.
 158. Suleiman, S., M. Nanjaiah, I. Skenderovic, T. Rosenberger, F. Kunze, I. Wlokas, F.E. Kruis, H. Wiggers, and C. Schulz, *Atmospheric-pressure particle mass spectrometer for investigating particle growth in spray flames*. *Journal of Aerosol Science*, 2021. **158**.
 159. Hayhurst, A., D. Kittelson, and N. Telford, *Mass spectrometric sampling of ions from atmospheric pressure flames—II: aerodynamic disturbance of a flame by the sampling system*. *Combustion and Flame*, 1977. **28**: 123-135.
 160. Hayhurst, A. and D. Kittelson, *Mass spectrometric sampling of ions from atmospheric pressure flames—III: Boundary layer and other cooling of the sample*. *Combustion and Flame*, 1977. **28**: 137-143.

-
161. Knuth, E.L., *Composition distortion in MBMS sampling*. Combustion and flame, 1995. **103**(3): 171-180.
 162. Yi, A. and E. Knuth, *Probe-induced concentration distortions in molecular-beam mass-spectrometer sampling*. Combustion and flame, 1986. **63**(3): 369-379.
 163. Hayhurst, A.N., *Mass spectrometric sampling of a flame*. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2012. **48**(5): 516-525.
 164. Kotalczyk, G. and F.E. Kruis, *A Monte Carlo method for the simulation of coagulation and nucleation based on weighted particles and the concepts of stochastic resolution and merging*. Journal of Computational Physics, 2017. **340**: 276-296.
 165. Winkler, P.M. and P.E. Wagner, *Characterization techniques for heterogeneous nucleation from the gas phase*. Journal of Aerosol Science, 2022. **159**.
 166. Wyslouzil, B.E. and J. Wolk, *Overview: Homogeneous nucleation from the vapor phase-The experimental science*. J Chem Phys, 2016. **145**(21): 211702.
 167. Kasper, M., K. Siegmann, and K. Sattler, *Evaluation of an in situ sampling probe for its accuracy in determining particle size distributions from flames*. Journal of Aerosol Science, 1997. **28**(8): 1569-1578.
 168. Strand, M., M. Bohgard, E. Swietlicki, A. Gharibi, and M. Sanati, *Laboratory and Field Test of a Sampling Method for Characterization of Combustion Aerosols at High Temperatures*. Aerosol Science and Technology, 2004. **38**(8): 757-765.
 169. Goertz, V., D. Korp, N. Al-Hasan, M. Giglmaier, and H. Nirschl, *Experimental study of gas-dynamically induced nanoparticle synthesis by use of adapted sampling probes*. Chem. Eng. Process., 2011. **50**: 836-845.
 170. Goertz, V., *Untersuchungen zur Synthese und zum Wachstum von anorganischen Nanopartikeln in der Flüssig- und Gasphase mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung*. 2011, KIT - Karlsruher Institut für Technologie: Dr. Hut: 180.
 171. Campargue, R., *Aerodynamic Separation Effect on Gas and Isotope Mixtures Induced by Invasion of the Free Jet Shock Wave Structure*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **52**(4): 1795-1802.
 172. H Ashkenas, F.S., *Structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels*. JPL, Caltech, Technical Report 196401, 1965.
 173. Alam, M.M.A., T. Setoguchi, S. Matsuo, and H.D. Kim, *Nozzle geometry variations on the discharge coefficient*. Propulsion and Power Research, 2016. **5**(1): 22-33.
 174. Lewis, C.H. and D.J. Carlson, *Normal shock location in underexpanded gas and gas-particle jets*. AIAA Journal, 1964. **2**(4): 776-777.
 175. Rosenberger, T., A. Münzer, D. Kiesler, H. Wiggers, and F.E. Kruis, *Ejector-based sampling from low-pressure aerosol reactors*. J. Aerosol Sci., 2018. **123**: 105-115.
 176. Fuchs, N.A., *On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere*. Geofisica Pura e Applicata, 1963. **56**(1): 185-193.
 177. Chambers, D.M., J. Poehlman, P. Yang, and G.M. Hieftje, *Fundamental studies of the sampling process in an inductively coupled plasma mass spectrometer-I*. Spectrochim. Acta B, 1991. **46**: 741-760.
 178. Togashi, H., A. Hashizume, and Y. Niwa, *Molecular ionization in the interface of an inductively coupled plasma mass spectrometer*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1992. **47**(4): 561-568.
 179. Gray, A.L., *Communication. Visual observation of shock waves in an inductively coupled plasma mass spectrometry expansion stage*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1989. **4**(4).
 180. Panda, J. and R.G. Seasholtz, *Measurement of shock structure and shock-vortex interaction in underexpanded jets using Rayleigh scattering*. Phys. Fluids, 1999. **11**: 3761-3777.
 181. Beijerinck, H.C.W. and N.F. Verster, *Absolute Intensities and Perpendicular Temperatures of Supersonic Beams of Polyatomic Gases*. Physica B & C, 1981. **111**(2-3): 327-352.

-
182. Zhang, X., K.A. Smith, D.R. Worsnop, J. Jimenez, J.T. Jayne, and C.E. Kolb, *A Numerical Characterization of Particle Beam Collimation by an Aerodynamic Lens-Nozzle System: Part I. An Individual Lens or Nozzle*. *Aerosol Science and Technology*, 2002. **36**(5): 617-631.
 183. Sommerfeld, M., *The structure of particle-laden, underexpanded free jets*. *Shock waves*, 1994. **3**.
 184. Gu, Z.-G. and J. Zhang, *Epitaxial growth and applications of oriented metal-organic framework thin films*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019. **378**: 513-532.
 185. O'Sullivan, C.K. and G.G. Guilbault, *Commercial quartz crystal microbalances – theory and applications*. *Biosensors and Bioelectronics*, 1999. **14**(8-9): 663-670.
 186. Sauerbrey, G., *Verwendung von Schwingquarzen zur Wgung dnnner Schichten und zur Mikrowgung*. *Zeitschrift fr Physik*, 1959. **155**(2): 206-222.
 187. Megaridis, C.M. and R.A. Dobbins, *Soot aerosol dynamics in a laminar ethylene diffusion flame*. *Symposium (International) on Combustion*, 1989. **22**(1): 353-362.
 188. Liu, P., P.J. Ziemann, D.B. Kittelson, and P.H. McMurry, *Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: II. Experimental Evaluation of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions*. *Aerosol Sci. Technol.*, 1995. **22**: 314-324.
 189. Liu, P., P.J. Ziemann, D.B. Kittelson, and P.H. McMurry, *Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: I. Theory of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions*. *Aerosol Science and Technology*, 1995. **22**(3): 293-313.
 190. Stodt, M.F.B., C. Liu, S. Li, L. Mädler, U. Fritsching, and J. Kiefer, *Phase-selective laser-induced breakdown spectroscopy in flame spray pyrolysis for iron oxide nanoparticle synthesis*. *Proc. Combust. Inst.*, 2021. **38**: 1711-1718.
 191. Kluge, S., *Massenspektrometrische Untersuchung der Nanopartikelbildung in vorgemischten Niederdruckflammen*, D.-E. Universität, Editor. 2017: Duisburg.
 192. Rosenberger, T., D. Kiesler, E. Hontañón, D. Fuentes, E. Ramiro, and F.E. Kruis, *Design and optimization of a medium flow differential mobility analyzer (MF-DMA) for classification of high-density particles*. *Aerosol Science and Technology*, 2019. **53**(10): 1172-1185.
 193. Rosenberger, T., J. Neises, D. Kiesler, and F.E. Kruis, *Ejector-based nanoparticle sampling from pressures down to 20mbar*. *Journal of Aerosol Science*, 2020. **144**.
 194. Eggersdorfer, M.L., A.J. Grohn, C.M. Sorensen, P.H. McMurry, and S.E. Pratsinis, *Mass-mobility characterization of flame-made ZrO₂ aerosols: primary particle diameter and extent of aggregation*. *J Colloid Interface Sci*, 2012. **387**(1): 12-23.
 195. Kim, S.H., K.S. Woo, B.Y. Liu, and M.R. Zachariah, *Method of measuring charge distribution of nanosized aerosols*. *J Colloid Interface Sci*, 2005. **282**(1): 46-57.
 196. Puri, R., T.F. Richardson, R.J. Santoro, and R.A. Dobbins, *Aerosol dynamic processes of soot aggregates in a laminar ethene diffusion flame*. *Combustion and Flame*, 1993. **92**(3): 320-333.
 197. Jubb, A.M. and H.C. Allen, *Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010. **2**(10): 2804-2812.
 198. Chourpa, I., L. Douziech-Eyrolles, L. Ngaboni-Okassa, J.F. Fouquenet, S. Cohen-Jonathan, M. Souce, H. Marchais, and P. Dubois, *Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy*. *Analyst*, 2005. **130**(10): 1395-403.
 199. Spencer, M.P., W. Lee, A. Alsaati, C.M. Breznak, R. Braga Nogueira Branco, J. Dai, E.D. Gomez, A. Marconnet, P. Lockette, and N. Yamamoto, *Cold sintering to form bulk maghemite for characterization beyond magnetic properties*. *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, 2019. **1**(3): 119-124.
 200. Muraliganth, T., A. Vadivel Murugan, and A. Manthiram, *Facile synthesis of carbon-decorated single-crystalline Fe₃O₄ nanowires and their application as high*

-
- performance anode in lithium ion batteries*. Chem Commun (Camb), 2009(47): 7360-2.
201. Wiedensohler, A., E. Lütkeemeier, M. Feldpausch, and C. Helsper, *Investigation of the bipolar charge distribution at various gas conditions*. J. Aerosol Sci., 1986. **17**: 413-416.
202. Hoppel, W.A., and G. M. Frick, *Aerosol charge distributions produced by radioactive ionizers*. 1988.
203. Stratmann, F., T. Kauffeldt, D. Hummes, and H. Fissan, *Differential Electrical Mobility Analysis: A Theoretical Study*. Aerosol Science and Technology, 1997. **26**(4): 368-383.
204. Kaminski, H., T.A.J. Kuhlbusch, S. Rath, U. Götz, M. Sprenger, D. Wels, J. Polloczek, V. Bachmann, N. Dziurawitz, H.-J. Kiesling, A. Schwiegelshohn, C. Monz, D. Dahmann, and C. Asbach, *Comparability of mobility particle sizers and diffusion chargers*. Journal of Aerosol Science, 2013. **57**: 156-178.
205. Rosebrock, C.D., T. Wriedt, L. Madler, and K. Wegner, *The role of microexplosions in flame spray synthesis for homogeneous nanopowders from low-cost metal precursors*. AIChE J., 2016. **62**: 381-391.
206. Jüngst, N., G.J. Smallwood, and S.A. Kaiser, *Visualization and image analysis of droplet puffing and micro-explosion in spray-flame synthesis of iron oxide nanoparticles*. Experiments in Fluids, 2022. **63**(3).
207. Sung, Y., V. Raman, and R.O. Fox, *Large-eddy-simulation-based multiscale modeling of TiO₂ nanoparticle synthesis in a turbulent flame reactor using detailed nucleation chemistry*. Chemical Engineering Science, 2011. **66**(19): 4370-4381.
208. Pratsinis, S.E., W. Zhu, and S. Vemury, *The role of gas mixing in flame synthesis of titania powders*. Powder Technology, 1996. **86**(1): 87-93.
209. Lau, T.C.W. and G.J. Nathan, *The effect of Stokes number on particle velocity and concentration distributions in a well-characterised, turbulent, co-flowing two-phase jet*. Journal of Fluid Mechanics, 2016. **809**: 72-110.
210. Li, H., C.D. Rosebrock, N. Riefler, T. Wriedt, and L. Mädler, *Experimental investigation on microexplosion of single isolated burning droplets containing titanium tetraisopropoxide for nanoparticle production*. Proceedings of the Combustion Institute, 2017. **36**(1): 1011-1018.

8 Anhang

8.1 Python-Skript zur Abschätzung der PMS-Geometrie

```

#%%==== Import ====
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from numpy import pi

#%%==== Classes ====
class con:
    e_charge = 1.6022e-19 #As
    n = 1
    rho_p = 5067 #kg/m^3
    d_p = 9 #nm, particle diameter
    d_p_speed = 1120 #m/s, speed

    def volume_particle(d_p):
        return (pi/6)*(d_p*1e-9)**3

    def mass_particle(d_p,rho_p):
        return rho_p*((pi/6)*(d_p*1e-9)**3)

class PMS:
    def __init__(self,lk,ak,l_lin,d):
        self.lk = lk
        self.ak = ak
        self.l_lin = l_lin
        self.d = d

    def K(self):
        return 0.5*(self.lk**2/(self.ak*self.d)) + ((self.lk*self.l_lin)/(self.ak*self.d))

#%%==== Functions ===
def U_lk(PMS_class,lk_min,lk_max,lk_step):
    U_lk=[]
    lk_U=[]
    l_total = PMS_class.lk + PMS_class.l_lin

    for lk_loop in np.arange(lk_min,lk_max,lk_step):
        UIk1 = PMS_class.d*con.mass_particle(con.d_p, con.rho_p)*\
            PMS_class.ak*con.d_p_speed**2
        UIk2 = con.e_charge*(0.5 * (lk_loop)**2 + ((lk_loop)* (l_total-lk_loop)))

    U_lk.append(UIk1/UIk2)

```

```

lk_U.append((lk_loop)*1e3)

return U_lk, lk_U

def U_vp(PMS_class, vp_min, vp_max, vp_step):
    U_vp = []
    vp_U = []

    for vp_loop in np.arange(vp_min, vp_max, vp_step):
        Uvp1 = PMS_class.d*con.mass_particle(con.d_p, con.rho_p)*PMS_class.ak*vp_loop**2
        Uvp2= con.e_charge*(0.5 * (PMS_class.lk)**2 + (PMS_class.lk) * PMS_class.l_lin)

        U_vp.append(Uvp1/Uvp2)
        vp_U.append(vp_loop)

    return U_vp, vp_U

#%% ===== Main =====
Suleiman = PMS(160e-3,20e-3,446.5e-3,20e-3)
Fomin = PMS(100e-3,20e-3,506.5e-3,30e-3)
Hospital = PMS(60e-3,20e-3,546.5e-3,45e-3)
Lee = PMS(200e-3,20e-3,406.5e-3,40e-3)

plt.figure(3)
plt.grid()
plt.xlabel('Länge Ablenkkondensator')
plt.ylabel('Ablenkspannung')
plt.ylim(0,1200)

[sul_U, sul_lk] = U_lk(Suleiman,1e-3,300e-3,1e-3)
plt.plot(sul_lk,sul_U,label='Suleiman')

fomin_U, fomin_lk = U_lk(Fomin,1e-3,300e-3,1e-3)
plt.plot(fomin_lk,fomin_U,label='Fomin')

hos_U, hos_lk = U_lk(Hospital,1e-3,300e-3,1e-3)
plt.plot(hos_lk,hos_U,label='Hospital')

lee_U, lee_lk = U_lk(Lee,1e-3,300e-3,1e-3)
plt.plot(lee_lk,lee_U,label='Lee')

plt.legend()
plt.figure(4)
plt.grid()
plt.xlabel('Partikelgeschwindigkeit')
plt.ylabel('Ablenkspannung')

```

```
plt.ylim(0,600)

sul_Uvp, sul_vp = U_vp(Suleiman, 0.01, 2000, 1)
plt.plot(sul_vp,sul_Uvp, label='Suleiman')

fomin_Uvp, fomin_vp = U_vp(Fomin, 0.01, 2000, 1)
plt.plot(fomin_vp,fomin_Uvp, label='Fomin')

hos_Uvp, hos_vp = U_vp(Hospital, 0.01, 2000, 1)
plt.plot(hos_vp,hos_Uvp, label='Hospital')

lee_Uvp, lee_vp = U_vp(Lee, 0.01, 2000, 1)
plt.plot(lee_vp,lee_Uvp, label='Lee')

plt.legend()
plt.show()
```

Danksagung

Zu Beginn möchte ich mich sehr herzlich bei meinem Doktorvater Christof Schulz für die Gelegenheit der Promotion und für den kreativen Freiraum am EMPI bedanken.

Auch gilt hier mein besonderer Dank an Hartmut Wiggers für die Möglichkeit meine eigenen Erfahrungen im Sonderanlagenbau sammeln zu dürfen. All diese kleinen und großen Herausforderungen haben mir persönlich und für meinen beruflichen Weg sehr viel geschenkt.

Vielen Dank an Ludger für die Gelegenheit vieles aus der Vakuumtechnik und die kleinen Kniffe in der Konstruktion lernen zu können. Die „12€“ für deine Hilfestellungen waren immer gut investiert. Vielen Dank an Beate für dein offenes Ohr und Vielen Dank an Aldi für deine große Hilfe in der Werkstatt.

Auch möchte ich mich gerne bei der mechanischen Werkstatt im M-Bereich und ganz besonders bei Uwe bedanken. Du hast mir mit deinen Schweißkünsten und deinem Pragmatismus nicht nur einmal die Promotion gerettet!

Ein großes Dankeschön geht an Robomina, Steven, Florian und den beiden Stefanos. Ihr habt mir immer einen Halt gegeben und dafür gesorgt, dass ich nicht komplett den Verstand verliere. Ganz besonders werde ich Stevens und meinen regelmäßigen Ruf des Dschungels vermissen.

Vielen Dank an die restliche Arbeitsgruppe für die sehr angenehmen Mittagspausen und Kaffeerunden und vielen Dank an Birte und Steffi für die kleinen Auszeiten vom wissenschaftlichen Alltag.

Vielen Dank an Irenäus, Monika, Johannes und der restlichen Gruppe der AG Kempf. Ihr habt mir immer wieder einen kleinen Blick in die recht komplizierte Welt der Fluidodynamik und der numerischen Simulation gezeigt.

Vielen Dank an Freddy, Thore und Ivan. Die Zusammenarbeit mit euch hat mir wirklich sehr viel Spaß bereitet.

Abschließend möchte ich mich sehr bei meinen Brüdern und insbesondere bei meinen Eltern bedanken. Ihr habt uns vom ersten Tag an mit all eurer Liebe und Energie unterstützt und uns das alles erst ermöglicht. **Danke.**

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/78414

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20230602-141655-1



Dieses Werk kann unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 Lizenz (CC BY-SA 4.0) genutzt werden.