Entwicklung einer Messmethode zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens submikroner Kohlenstoffpartikel in der Gassuspension

Henning Kleinwechter

Entwicklung einer Messmethode zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens submikroner Kohlenstoffpartikel in der Gassuspension

Vom Fachbereich Maschinenbau der
Gerhard - Mercator - Universität Duisburg

zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR - INGENIEUR

genehmigte Dissertation

von

Henning Kleinwechter
aus
Essen

Referent: Prof. Dr. sci. tech. Andreas Schmidt-Ott
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Paul Roth

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 2001

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Motivation 1

2 Grundlagen 5

2.1 Modifikationen und Strukturen von Kohlenstoffpartikeln 5

2.2 Die heterogene Reaktion von Sauerstoff mit Kohlenstoffpartikeln 8

2.3 Partikeltransportprozesse 14

2.3.1 Konvektion 15

2.3.2 Diffusion 17

2.3.3 Thermophorese 18

2.4 Das fraktale Konzept zur Strukturbeschreibung von Partikelagglomeraten 20

3 Das Messprinzip und die verwendeten experimentellen Methoden 23

3.1 Das Messprinzip zur Untersuchung der Oxidation gasgetragener Kohlenstoffpartikel 23

3.2 Die Partikelerzeugungsprozesse 26

3.2.1 Funkenentladung zwischen Graphitelektroden 27

3.2.2 Dispergierung von Pulvern mit Expansionswellen 28

3.2.3 CO_2-Laser induzierte Gasphasensynthese 30

3.3 Die Verdünnungsstufe 33

3.4 Die Partikelprobennahme 35

3.5 Der differentielle Mobilitätsanalysator (DMA) 36

4 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse 39

4.1 Charakterisierung der Rohrofenstrecke 40

4.1.1 Bestimmung der Reaktionsparameter im Rohrofen 41

4.1.2 Partikelverluste durch Diffusion und Thermophorese 52

4.2 Untersuchung des Oxidationsverhaltens der Partikelphase des Funkengenerators 56
4.2.1 Änderung der Partikelkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur 59
4.2.2 Anwendung eines modifizierten Shrinking-Core Modells auf die Oxidation von fraktalen Kohlenstoffagglomeraten 68
4.2.3 Strukturänderung gasgetragener Kohlenstoffagglomerate durch eine Oxidation 71
4.3 Untersuchung des Oxidationsverhaltens von kommerziellen Pulverproben 79
4.3.1 Diamantpartikel 79
4.3.2 Rußpartikel 86
4.4 Synthese von Kohlenstoffpartikeln mittels CO_2-Laser induzierter Gasphasenprozesse und Untersuchung des Oxidationsverhaltens der Partikel 92
4.4.1 Synthesen mit C_2H_4 / H_2 – Gasmischungen 93
4.4.2 Synthesen mit C_2H_4 / CO_2 – Gasmischungen 99
4.4.3 Untersuchung des Oxidationsverhaltens der Partikelphase aus Synthesen mit C_2H_4 / CO_2 – Gasmischungen 104
4.4.4 Einfluss eines intensiven CO_2-Laserstrahls auf gasgetragene Partikel 113

5 Zusammenfassung und Ausblick 119

Verwendete Formelzeichen 123

Literaturverzeichnis 126

Abbildungsverzeichnis 132

Tabellenverzeichnis 137

Anhang 138
A. 1 Nasschemisches Aufschlussverfahren 138
A. 2 Emissionsspektrum des CO_2-Lasers und Strahlengang der Optik 140

1 Einleitung und Motivation

In der Natur und in der technologischen Entwicklung der modernen Industriegesellschaft nimmt das Element Kohlenstoff eine herausragende Stellung ein. Die Vielfalt seiner Erscheinungsformen und Verbindungen ist der Grund für die weite Verbreitung von Kohlenstoff in den verschiedensten Bereichen technischer Prozesse. So wird der stetig wachsende Energiebedarf hauptsächlich durch kohlenstoffhaltige Brennstoffe wie Erdöl, Gas und Kohle abgedeckt. Neben dem Einsatz als Energielieferant spielt Kohlenstoff ebenfalls in der modernen Werkstofftechnik eine wichtige Rolle. Hierbei werden die unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen ausgenutzt. In reiner Form tritt kristalliner Kohlenstoff in der Natur als Graphit und Diamant auf. Obwohl beide Materialien aus dem selben Element aufgebaut sind, zeigen sie teilweise gegensätzliche physikalische und chemische Eigenschaften, woraus sich unterschiedliche Einsatzgebiete ergeben. Diamant ist einer der härtesten, bekannten Werkstoffe und erscheint in reiner Form als farbloser Kristall. Er wird daher z.B. als Schneid- und Trennwerkzeug eingesetzt. Dagegen weist der schwarze Graphit in einer der Kristallebenen eine geringe mechanische Festigkeit auf, wodurch er als Schmier- und Gleitmittel Verwendung findet. Neben diesen in der Natur vorkommenden Modifikationen wurden in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von synthetischen Werkstoffen auf der Basis von Kohlenstoff entwickelt. Die Ziele waren zum einen die Bereitstellung von Materialien mit neuen physikalischen und chemischen Eigenschaften und zum anderen die Entwicklung von Methoden zur Synthese der nur im begrenzten Umfang in der Natur auftretenden Kohlenstoffmodifikationen. Ergebnisse dieser Entwicklung sind z.B. neue Verbundwerkstoffe aus Kohlefasern sowie Verfahren zur Synthese von Diamant.

Eine besondere Stellung nehmen kleinste Kohlenstoffteilchen ein, deren Entstehung und Eigenschaften in den letzten Jahrzehnten zunehmend im Blickpunkt des wissenschaftlichen und industriellen Interesses standen. Erzeugt werden diese Teilchen oftmals durch Gasphasenprozesse, in deren Verlauf eine homogene Partikelbildung aus kohlenstoffhaltigen Vorläufersubstanzen eintritt. Von technologischer Bedeutung sind hierbei unvollständige Verbrennungsprozesse, bei denen neben gasförmigen Produkten ebenfalls Rußpartikel gebildet werden. Aufgrund der geringen Größe von wenigen bis einigen hundert Nanometern bleiben die Partikel im Abgas dispergiert und bilden mit diesem ein Aerosol. In vielen technischen Verbrennungsprozessen, wie z. B. in Dieselmotoren oder Kraftwerksfeuerungen, ist eine Rußbildung unerwünscht, da die im Abgas dispergierten Partikel eine Belastung für

Umwelt und Mensch darstellen. Man ist daher bestrebt, diese Partikel durch Abscheidung auf Filtern oder einer Nachverbrennung aus dem Abgas zu entfernen. Neben diesem umweltrelevanten Aspekt werden Rußpartikel jedoch für viele industrielle Einsatzbereiche benötigt und in großtechnischen Feuerungsanlagen kontrolliert hergestellt. Ein seit Jahrzehnten etablierter Bereich der chemischen Industrie produziert auf diesem Wege technische Ruße, die als Zusatzstoffe für die Produktion von Autoreifen, Kunststoffen sowie Farben und Lacken benötigt werden [20]. Neben diesen bereits gut kontrollierbaren Prozessen haben Entdeckungen von neuen Kohlenstoffformen und Syntheseverfahren ein weltweites Interesse an kleinsten Kohlenstoffteilchen ausgelöst. Hierbei spielte die Entdeckung von Fullerenen und kleinsten graphitischen Strukturen, den sogenannten Nanotubes, eine überragende Rolle. Dabei wird insbesondere den Nanotubes ein großes Zukunftspotential in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen zugesprochen. Die Erzeugung dieser nanostrukturierten Graphitteilchen wird durch verschiedenste Syntheseverfahren erreicht, wobei einige ebenfalls auf Gasphasenprozessen basieren. Ein bisher lediglich in geringem Umfang untersuchter Prozess zur Erzeugung von Kohlenstoffpartikeln ist die CO_2-Laser induzierte Gasphasensynthese. Hierbei wird die Partikelbildung durch die Einkopplung eines intensiven Laserstrahls in einen gasförmigen Kohlenwasserstoff ausgelöst. Interessant ist dieser Prozess aufgrund von Veröffentlichungen, deren Ergebnisse vermuten lassen, dass hierbei geringe Anteile submikroner Diamantpartikel gebildet werden [13]. Die Synthese von Diamant durch eine homogene Partikelbildung bei atmosphärischem Druck unterscheidet sich dabei grundlegend von den bisher bekannten Syntheseverfahren der Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese sowie CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition).

Insbesondere neue Gasphasensyntheseverfahren zur Erzeugung von Kohlenstoffpartikeln sind noch Gegenstand der Grundlagenforschung. Die Partikelbildungsprozesse sind hochkomplex und führen in vielen Fällen zu einer inhomogenen Partikelphase. Neben der gewünschten Phase werden z. B. ebenfalls amorphe oder rußartige Partikel gebildet. So wird in den Arbeiten zur CO_2-Laser induzierten Gasphasensynthese berichtet, dass die Hauptfraktion der festen Reaktionsprodukte aus rußartigen Partikeln besteht. Die Optimierung solcher Prozesse bezüglich einer erhöhten Ausbeute der gewünschten Partikelphase ist auf eine empirische Vorgehensweise angewiesen. Hierbei werden Verfahren zur Charakterisierung der Partikelphase benötigt, die eine Aussage über deren Zusammensetzung zulassen. Für bestimmte Anwendungen ist gegebenenfalls eine Isolierung der angestrebten Phase notwendig, wozu eine Separation aus dem Gemisch erforderlich ist. Stand der Technik ist die Abscheidung der Partikel aus der Gasphase und eine anschließende Untersuchung mittels

ex-situ Analyseverfahren, wobei eine Vielzahl mikroskopischer und spektroskopischer Methoden verwendet wird. Zur Charakterisierung von Kohlenstoffpartikeln ist ebenfalls die sogenannte Thermogravimetrie ein häufig eingesetztes Verfahren. Hierbei wird das Abbrandverhalten der auf einer Oberfläche gesammelten Partikel während einer Reaktion mit Sauerstoff unter kontrollierten Reaktionsbedingungen gemessen. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist von der chemischen Zusammensetzung und der Phase der Partikel abhängig, so dass aus dem Abbrandverhalten Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Partikelphase getroffen werden können. Der Nachteil der Thermogravimetrie wie auch anderer ex-situ Verfahren ist die nicht vorhandene Echtzeitfähigkeit. Somit können Auswirkungen von Prozessparametern auf die Zusammensetzung der Partikel erst nach relativ langen Zeiträumen festgestellt werden. Vorteilhafter im Sinne einer schnellen Prozessoptimierung wäre ein Verfahren, dass quasi in Echtzeit Aussagen zur Zusammensetzung der Partikelphase in Kohlenstoffaerosolen ermöglicht. Dies ist der Punkt, an dem die vorliegende Arbeit ansetzt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung und Untersuchung einer Messmethode, die quasi in Echtzeit eine Charakterisierung von gasgetragenen Kohlenstoffpartikeln bezüglich ihres Oxidationsverhaltens mit molekularem Sauerstoff ermöglicht. Die Methode orientiert sich daher an der Thermogravimetrie, jedoch verbleiben die Partikel im gasgetragenen Zustand, wo die Oxidation unter kontrollierten Bedingungen in einem Rohrofen stattfindet. Als Messgröße wird die Partikelkonzentration in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur am Ausgang des Ofens ermittelt. Das Ergebnis ist ein charakteristisches Oxidationsprofil, das Aussagen über die Zusammensetzung der Partikelphase ermöglicht. Der Schwerpunkt dieser Arbeit wird dabei auf die Charakterisierung von Aerosolen aus Syntheseprozessen zur definierten Erzeugung von Kohlenstoffpartikeln gelegt. So wird die Methode nach der Validierung mittels eines Modellaerosols auf die Partikel der bereits erwähnten CO_2-Laser induzierten Gasphasensynthese angewendet. Hierbei stand der prinzipielle Nachweis einer Bildung von Diamantpartikeln im Vordergrund. Im Allgemeinen ist das Oxidationsverfahren jedoch nicht auf solche Prozesse eingeschränkt, sondern überall dort einsetzbar, wo kohlenstoffhaltige Aerosole auftreten, wie z. B. umweltrelevante Partikelemissionen in Abgasen von Verbrennungsmaschinen.

Das Abbrandverhalten gasgetragener Kohlenstoffpartikel hängt neben den physikalischen und chemischen Partikeleigenschaften von einer Vielzahl von Parametern ab. Hierzu zählen die Reaktionsparameter wie Druck, Temperatur und Sauerstoffkonzentration, sowie die Verweilzeiten der Partikel im beheizten Ofenrohr. Neben den inhomogenen Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilungen der Gasphase haben ebenfalls Partikeltransportprozesse im

Rohrofen einen entscheidenden Einfluss auf die Messergebnisse. Für die Zielsetzung einer Partikelcharakterisierung ist es daher notwendig, die einzelnen Einflussparameter zu quantifizieren und in geeigneter Weise zu berücksichtigen. Die hierzu eingeschlagene Vorgehensweise soll anhand der Gliederung der Arbeit kurz erläutert werden.

Im Anschluß an diese Einleitung werden zunächst die wesentlichen Grundlagen erläutert. Neben einer kurzen Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit auftretenden Kohlenstoffmodifikationen werden die Grundlagen der Reaktionskinetik der Oxidation behandelt. Anschließend wird auf die Partikeltransportprozesse eingegangen, die einen wesentlichen Einfluss auf die Verweilzeit sowie Verluste von Partikeln im Ofenrohr haben. Gegenstand des letzten Teils der Grundlagen sind Partikelagglomerate, deren Form wesentlich von sphärischen Partikeln abweicht.

Im dritten Kapitel werden die benutzten experimentellen Methoden detailliert erläutert. Zunächst werden die Messprinzipien zur Untersuchung der Oxidation anhand der schematischen Versuchsanordnungen vorgestellt und die Vorgehensweise präzisiert. Im Anschluß daran werden die in dieser Arbeit verwendeten Aerosolerzeugungsprozesse sowie die einzelnen Komponenten zur Realisierung des Messaufbaus beschrieben.

Die experimentellen Ergebnisse sind Gegenstand des vierten Kapitels. Dabei steht zunächst die Charakterisierung der Rohrofenstrecke bezüglich der Reaktionsparameter und Partikelverluste im Vordergrund. Die weiteren experimentellen Arbeiten haben die Untersuchung des Oxidationsverhaltens von Kohlenstoffpartikeln aus verschiedenen Erzeugungsprozessen zum Ziel. Hierzu werden Ergebnisse für verschiedene Kohlenstoffmodifikationen vorgestellt. Neben der Detektion und Trennung unterschiedlicher Kohlenstoffphasen werden ebenfalls Einflüsse der Partikelgröße- und struktur auf das Oxidationsverhalten betrachtet. Den Abschluss der experimentellen Arbeiten bildet die Anwendung der entwickelten Oxidationsmethode auf das Aerosol der CO_2-Laser induzierten Gasphasenreaktion. Hierbei steht der prinzipielle Nachweis der Bildung von Diamant im Vordergrund.

2 Grundlagen

Fester Kohlenstoff reagiert bei entsprechend hohen Temperaturen mit Sauerstoff unter der Bildung der gasförmigen Produkte CO und/oder CO_2. Durch die Verbrennung nimmt die Masse des Kohlenstoffs ab, bis dieser vollständig umgesetzt ist. Liegt der Kohlenstoff in Form kleiner, im Gas dispergierter Partikel vor, so ist deren vollständige Oxidation durch einen Rückgang der messbaren Partikelkonzentration im Gas gekennzeichnet. Die Partikelkonzentration kann somit als Messgröße zur Charakterisierung des Oxidationsverhaltens gasgetragener Kohlenstoffpartikel herangezogen werden. In der vorliegenden Arbeit wird hierzu die Konzentration von Partikeln nach einer Oxidation in einem Rohrofen als Funktion der Reaktionstemperatur betrachtet. Die Verbrennung der Partikel ist dabei von deren physikalischen und chemischen Eigenschaften, der Geschwindigkeit der Reaktion und der Reaktionszeit abhängig. Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen erläutert, die für eine qualitative Beurteilung und eine quantitative Abschätzung der Konzentrationsverläufe wichtig sind. Hierzu wird zunächst ein kurzer Überblick über die in dieser Arbeit wichtigen Kohlenstoffmodifikationen gegeben. Im Anschluss daran wird auf die Geschwindigkeit der Oxidation eingegangen, die mit Hilfe von Ansätzen aus der Reaktionskinetik bestimmt werden kann. Dabei wird ebenfalls ein einfaches Modell vorgestellt, dass die Berechnung des Abbrands von kugelförmigen Partikeln ermöglicht. Da die Oxidation im gasgetragenen Zustand erfolgt, werden die Konzentrationsverläufe ebenfalls von Transportprozessen kleiner Partikel im Gas beeinflusst, die in einem weiteren Abschnitt erläutert werden. Zum Abschluss diese Kapitels werden Partikelagglomerate betrachtet, deren Form sich stark von kugelförmigen Partikeln unterscheidet.

2.1 Modifikationen und Strukturen von Kohlenstoffpartikeln

Kohlenstoff ist ein außerordentlich vielseitiges und komplexes Element. In reiner Form tritt er in verschiedenen Modifikationen mit unterschiedlichen Kristallstrukturen auf. In Verbindung mit Wasserstoff und anderen Elementen besitzt er die Fähigkeit ketten- und ringförmige Strukturen auszubilden und bildet damit die Grundlage aller organischen Substanzen. Das Oxidationsverhalten verschiedener Kohlenstoffmaterialien ist eng mit der Kristallstruktur und der stofflichen Zusammensetzung des Materials verbunden. Im folgenden Abschnitt sollen

daher verschiedene Formen des Kohlenstoffs beschrieben werden, wobei der Schwerpunkt auf die für diese Arbeit wichtigen Formen Diamant, Graphit und Ruß gelegt wird. Weitere Informationen zu Eigenschaften und Erzeugungsprozessen dieser und anderer Kohlenstoffmodifikationen (z. B. Fullerene) können u.a. in [48] nachgelesen werden.

Die Vielseitigkeit des Kohlenstoffs begründet sich aus der Fähigkeit, unterschiedliche Bindungsarten untereinander und mit anderen Elementen einzugehen. Die Unterschiede resultieren dabei aus verschiedenen elektronischen Zuständen, die Kohlenstoffatome im gebundenen Zustand einnehmen können. Dabei tritt eine sogenannte Hybridisierung der Elektronenorbitale der höchstbesetzten L-Schale ein, die zur Ausbildung von Hybridorbitalen mit unterschiedlichen Geometrien und räumlichen Anordnungen führt [48]. Es werden drei Hybridisierungszustände unterschieden, die man mit sp^1, sp^2 und sp^3 bezeichnet. Hieraus ergeben sich verschiedene räumliche Anordnungen der Kohlenstoffatome, die für die kristallinen Modifikationen Diamant und Graphit in Abb. 2.1 dargestellt sind.

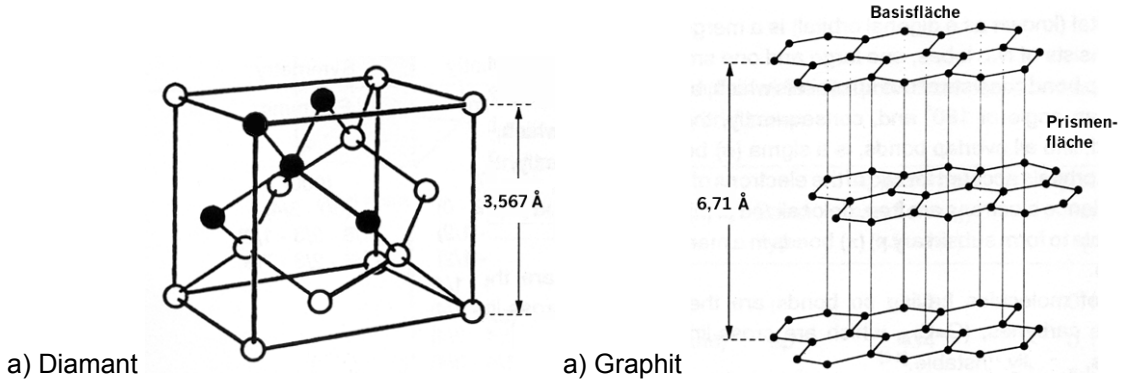


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung der räumlichen Struktur von a) kubischem Diamant und b) hexagonalem Graphit.

Im Diamant liegen die Kohlenstoffatome sp^3-hybridisiert vor und bilden mit je vier Nachbarn ein räumlich stark vernetztes Gitter aus kovalenten Bindungen. Die Gitterstruktur besteht aus zwei kubisch flächenzentrierten Untergittern, die zueinander um ¼ der Länge ihrer Elementarzelle verschoben sind. Aufgrund der regelmäßigen Anordnung der Atome im Kristallgitter sind viele Eigenschaften des Diamants isotrop.

Im Gegensatz dazu zeigt Graphit ein stark anisotropes Verhalten, dass durch die Anisotropie der Kristallstuktur begründet ist. Im Graphit ist der Kohlenstoff sp^2-hybridisiert und bildet übereinander liegende, ebene Schichten. In diesen Graphen-Schichten befinden sich die Atome an den Ecken regelmäßiger Sechsecke und sind über kovalente Bindungen mit jeweils drei Nachbarn verbunden. Das vierte Außenelektron ist delokalisiert und zwischen

den Graphen-Schichten frei beweglich, woraus sich die im Gegensatz zum Diamant gute elektrische Leitfähigkeit ergibt, die jedoch stark von der Kristallrichtung abhängt. Das Ergebnis ist ein System paralleler Graphen-Schichten mit einem festen Zusammenhalt innerhalb und geringem zwischen den einzelnen Ebenen. Durch den anisotropen Kristallaufbau zeigt ebenfalls die Reaktion von Sauerstoff mit Graphit eine starke Richtungsabhängigkeit. Diese findet bevorzugt an den Prismenflächen senkrecht zu den Graphen-Ebenen statt (Abb. 2.1) und führt zu einem schichtweisen Abbrand des Graphits [64]. Man spricht bei einer solchen ortsabhängigen Reaktion auch von einer topochemischen Reaktion.

Im Gegensatz zur Kristallstruktur des idealen Graphits zeigen reale Strukturen kleiner Kohlenstoffpartikel Unterschiede sowohl in der Ausrichtung der Graphen-Ebenen sowie in der Kristallinität. Dabei ergeben sich je nach Herstellungsprozess und Wachstumsbedingungen verschiedenste Strukturen, die schematisch in Abb. 2.2 dargestellt sind.

Abbildung 2.2 Schematische Darstellung verschiedener Strukturen kleiner Kohlenstoffpartikel.

Diese reichen von amorphen Partikeln mit einer annähernd sphärischen Morphologie bis zu vollständig graphitisierten Teilchen mit sphärischer und röhrenfömiger Struktur. Die durchgezogenen Linien zeigen dabei schematisch die Anordnung der Graphen-Ebenen. Ruß aus der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe besteht im Allgemeinen aus amorphen bis teilkristallinen Partikeln, bei denen eine Anordnung paralleler Graphen-Ebenen auf kleine Bereiche beschränkt ist. Diese bilden kleine Kristallite, die zueinander versetzt angeordnet sind und deren Ausrichtung konzentrisch um einen Kern erfolgt. Eine umfassende Darstellung zur Mikrostruktur kleiner Rußpartikel ist in [35] gegeben. Aufgrund der organischen Vorläufersubstanzen weisen Rußpartikel ebenfalls einen Anteil an Wasserstoff und flüchtigen organischen Bestandteilen auf, der bei technischen Rußen typische Werte im Bereich zwischen 1 und 10 % annehmen kann [20]. Weiterhin können Stickstoff und Sauerstoff in kleinen Konzentrationen enthalten sein. Andere Erzeugungsmethoden wie z. B. die Bogenentladung zwischen zwei Graphitelektroden führen zur Bildung von stärker graphitisierten Teilchen. Die dabei entstehenden Partikel zeigen konzentrisch um den Kern angeordnete Graphen-Ebenen mit einem zwiebelartigen Aufbau [43]. Die Struktur der Partikel ist

dabei polyedrisch bis röhrenförmig mit einer unterschiedlichen Anzahl ineinander geschachtelter Graphen-Ebenen. Eine Bildung von graphitisierten Teilchen mit zwiebelartiger Struktur wurde ebenfalls bei einer Temperung von amorphem Ruß bzw. kleinen Diamantpartikeln in inerter Gasatmosphäre beobachtet [10], [4]. Die Graphitisierung setzt jedoch relativ hohe Temperaturen und lange Temperungszeiten voraus. Für einen lasersynthetisierten Ruß wurde eine Graphitisierung nach einer Temperaturbehandlung bei 2850 °C beobachtet [10]. Kleine Diamantpartikel im Größenbereich weniger Nanometer zeigen bereits ab Temperaturen von 950 °C Ausbildungen von Graphen-Ebenen, wozu jedoch Temperungszeiten von 3 Stunden benötigt wurden [4]. Die Besonderheit dieser graphitischen Nano-Partikel besteht in der Anordnung in sich geschlossener Graphen-Ebenen, was zu einer Minimierung von freien Bindungsstellen auf der Oberfläche führt. Insbesondere das Fehlen von reaktiven Prismenflächen führt zu einem chemisch inerteren Verhalten im Vergleich zu amorphen Partikeln. Bei thermogravimetrischen Experimenten zeigen graphitische Nano-Partikel bei einer Reaktion mit molekularem Sauerstoff daher eine deutlich geringere Abbrandrate als amorpher Ruß [57]. Eine quantitative Abschätzung des zeitlichen Abbrandverhaltens von Kohlenstoffpartikeln setzt die Kenntnis der Reaktionskinetik der Oxidation voraus, die Gegenstand des folgenden Kapitels ist.

2.2 Die heterogene Reaktion von Sauerstoff mit Kohlenstoffpartikeln

Eine chemische Reaktion ist durch eine Stoffumwandlung charakterisiert, deren Mechanismen und zeitliche Abläufe mit Hilfe der Methoden der Reaktionskinetik studiert werden. Grundlage hierfür ist das Aufstellen geeigneter Ratengleichungen, mit deren Hilfe die zeitliche Abnahme der Reaktanten bzw. die Zunahme der Reaktionsprodukte beschrieben werden können. Diese Gleichungen hängen im Allgemeinen von Reaktionskoeffizienten ab, die entweder bekannt sind oder aus Experimenten bestimmt werden müssen. In Bezug auf die heterogene Reaktion von molekularem Sauerstoff mit einer Kohlenstoffoberfläche wird der Verlauf der Reaktion durch die Reaktionsgeschwindigkeit S beschrieben, die als zeitliche Massenänderung des Festkörpers bezogen auf seine reagierende Oberfläche A_f definiert ist:

$$S = -\frac{1}{A_f}\frac{\mathrm{d}m_f}{\mathrm{d}t} \tag{2.1}$$

S gibt hierbei eine globale Reaktionsrate an, die unabhängig von den Reaktionsprodukten CO und/oder CO_2 ist. Sie ist jedoch von den lokalen Reaktionsparametern auf der Oberfläche

abhängig, wozu die Temperatur und die Sauerstoffkonzentration zählen. Im Gegensatz zu homogenen Reaktionen gasförmiger Reaktanten, bei denen die Vorgänge durch molekulare Stöße erklärbar sind, beeinflussen bei heterogenen Reaktionen eine Vielzahl komplexer Einzelschritte die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei einer einfachen Betrachtung umfaßt die Reaktion folgende Schritte:

1. Diffusion der Sauerstoffmoleküle zur Oberfläche
2. Adsorption der Moleküle an der Oberfläche
3. Reaktion an der Oberfläche
4. Desorption der Reaktionsprodukte CO und CO_2
5. Diffusion der Reaktionsprodukte von der Oberfläche weg.

Die eigentliche Oberflächenreaktion im dritten Schritt setzt sich aus weiteren Teilschritten zusammen, die sich aus einer atomistischen Betrachtung der Reaktion von adsorbierten Sauerstoffmolekülen mit den Kohlenstoffatomen der Oberfläche ergibt. Hierbei spielen insbesondere die kristallographische Orientierung und Defekte in der Kristallstruktur der Kohlenstoffoberfläche eine entscheidende Rolle. Ein Überblick über den atomistischen Ablauf der Reaktion wird z.B. in [53] und [5] gegeben. Im Allgemeinen werden nicht alle aufgeführten Mechanismen im gleichen Maße zur Reaktion beitragen. Welcher der Schritte die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, hängt von einer Reihe von Parametern ab und muß im Einzelnen geklärt werden. Wichtig für die im Verlaufe dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse ist eine Einschätzung des Einflusses von Diffusionsprozessen auf die Reaktion bei den hier benutzten Parametern. Im Bereich hoher Reaktionsgeschwindigkeiten führt die schnelle Bildung der gasförmigen Reaktionsprodukte CO oder CO_2 zu einer Verarmung der Sauerstoffkonzentration in Oberflächennähe und damit zu einem verringerten Transport von Sauerstoff zur Partikeloberfläche. Es entsteht also eine Konzentrationsgrenzschicht um das Partikel, innerhalb derer die Sauerstoffkonzentration einen niedrigeren Wert aufweist als weit entfernt von diesem. Im Extremfall ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur noch vom diffusiven Transport der gasförmigen Reaktanten bzw. Produkte abhängig. Die Reaktion wird dann als diffusionslimitiert bezeichnet und ist unabhängig von der eigentlichen Oberflächenreaktion. Für gasgetragene Partikel steigt der Einfluss der Diffusion mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit und steigendem Partikeldurchmesser [37]. Lediglich für große Partikel mit Durchmessern $D_p \geq 200$ µm wird in der Literatur über eine rein diffusionslimitierte Reaktion bei der Verbrennung von Kohleteilchen berichtet [37]. Da die Oxidation in der vorliegenden Arbeit bei geringen Temperaturen ($T < 1000$ °C) und an Partikeln mit geringen Durchmessern ($D_p < 200$nm) untersucht wird, kann vorausgesetzt werden, dass die Reaktionsgeschwindig-

keit im Wesentlichen von der Reaktionskinetik auf der Partikeloberfläche abhängt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann durch [37]

$$S = -K\ p_{O_2}^{n} \tag{2.2}$$

gegeben, wobei K der Reaktionskoeffizient, p_{O2} der Sauerstoffpartialdruck und n die Reaktionsordnung sind. Der Reaktionskoeffizient ist gewöhnlich durch einen Arrhenius-Ausdruck mit der Temperatur verknüpft, der in einfachster Form folgendermaßen angegeben werden kann:

$$K = A \exp\left(\frac{-Ea}{R\,T}\right). \tag{2.3}$$

Hierbei sind A der präexponentielle Faktor, E_a die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Durch den exponentiellen Zusammenhang zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit eine starke Temperaturabhängigkeit, die zu einem Anstieg von S mit steigender Temperatur führt. Im Zusammenhang mit Untersuchungen der Oxidation von gasgetragenen Partikeln wird der Reaktionskoeffizient in der Literatur ebenfalls in folgender Form angegeben [52], [38]:

$$K = \frac{A}{T^{0,5}} \exp\left(\frac{-Ea}{R\,T}\right). \tag{2.4}$$

Hierbei wird die Temperaturabhängigkeit der Anzahl molekularer Stöße zwischen Sauerstoffmolekülen und den Partikeln berücksichtigt, die nach der kinetischen Gastheorie proportional zu $1/T^{0,5}$ ist [6]. Die Parameter n, A und E_a sind lediglich in einem eingeschränkten Wertebereich von T und p_{O2} Konstanten und hängen von den komplexen Oberflächenmechanismen ab. Sie müssen im Einzelnen durch geeignete Experimente bestimmt werden, wozu in der Literatur eine Vielzahl von Studien veröffentlicht wurden. Dabei besteht die Vorgehensweise meist darin, die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von T und p_{O2} zu bestimmen und diese Messwerte an einen geeigneten Arrhenius-Ansatz anzupassen. In der Literatur sind hierzu verschiedenste experimentelle Anordnungen und Kohlenstoffe verwendet worden, was einen Vergleich der Resultate erschwert. Ein umfangreicher Überblick über verschiedene Methoden und Daten zur Reaktionskinetik von unterschiedlichen Kohlenstoffen wird z. B. in einem Übersichtsartikel von Laurendau [37] angegeben, wobei der Schwerpunkt jedoch auf kleinen Kohlepartikeln liegt. Die Untersuchungen an gasgetragenen Kohlenstoffpartikeln, deren Größe und Struktur mit denen in dieser Arbeit vergleichbar sind, beschränken sich auf Experimente zur Oxidation von Rußpartikeln in sauerstoffreichen Flammen und Stoßwellen [52], [38], [11]. Dabei ist jedoch der Temperaturbereich von T = 1300 K – 3000 K

deutlich höher als bei den hier durchgeführten Experimenten. Literaturwerte von A, E_a und n aus Experimenten mit Kohlenstoffpartikeln sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1 Literaturwerte von Parametern zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxidation von partikelförmigen Kohlenstoffen.

Literatur	Material	A [g/cm² s]	E_a [kJ/mol]	n	p_{O2} [bar]	T [K]
[38]	Ruß*	$1{,}085*10^4$	164,4	1	0,04 – 0,12	1200 – 1700
[52]	Ruß*	$7{,}25*10^2$	142	0,5	0,04 – 0,16	1500 – 2200
[51]	Graphit	–	196,7 – 221,8	0,5 – 0,6	0,008 – 0,08	630 – 1810
[1]	Graphit Nanotubes	–	225	–	0,200	770 – 1120

*Reaktionskoeffizient nach Gleichung 2.3

Für einen Vergleich unterschiedlicher Kohlenstoffarten sind ebenfalls Daten für die Oxidation von Graphit dargestellt. Aus den angegebenen Werten für Ruß wird die im Allgemeinen typische Streuung der Literaturdaten für die Oxidationkinetik von Kohlenstoff deutlich. Diese kann zum Teil auf die unterschiedlichen experimentellen Methoden zurückgeführt werden, wobei insbesondere die oft schwierige Bestimmung der reagierenden Oberfläche zu großen Variationen des präexponentiellen Faktors führt. Eine weitere Ursache liegt in den physikalischen und chemischen Partikeleigenschaften begründet, wobei Unterschiede in der stofflichen Zusammensetzung und Kristallinität der Partikel auftreten können. Die Daten zur Oxidation von Graphit wurden aus Massenabnahmen von makroskopischen Proben bei thermogravimetrischen Experimenten gewonnen [1], aus denen lediglich Abschätzungen zur Aktivierungsenergie angegeben wurden. Aus dem Vergleich dieser Werte mit den Aktivierungsenergien für die Oxidation von Ruß kann jedoch qualitativ eine geringere Reaktivität für Graphit abgeleitet werden, die erst bei höheren Temperaturen zu signifikanten Reaktionsgeschwindigkeiten führt. Diese Unterschiede im Reaktionsverhalten wurden bereits zur Separation von graphitischen Nanotubes aus den festen Produkten von Bogenentladungsexperimenten ausgenutzt, bei denen zu einem erheblichen Anteil ebenfalls amorphe Partikel und Fullerene gebildet werden [57]. Ähnliche Resultate wurden in [46] veröffentlicht, wobei die Oxidation der graphitischen Phase bei einer Temperatur von 800 °C (1% O_2 in N_2) als deutlich langsamer angegeben wurde als bei amorphen Partikeln. Für die in der vorliegenden Arbeit ebenfalls untersuchte Oxidation kleiner Diamantpartikel sind in der Literatur keine Daten vorhanden. Es sind jedoch Ergebnisse von Oxidationsexperimenten an dünnen

Schichten bekannt, die eine qualitative Einschätzung der Reaktivität von Diamant im Vergleich zu Graphit zulassen [28], [50], [66], [63]. Die Kohlenstoffschichten wurden mittels Mikrowellen-CVD Technik hergestellt und anschließend durch Thermogravimetrie in einer sauerstoffreichen Umgebung untersucht. Je nach Prozessbedingung bei der Abscheidung variierte der sp^3 gebundene Kohlenstoffanteil in den Schichten. Diese Ergebnisse wurden mit denen von natürlichem Diamant und pyrolytischem Graphit verglichen. Die Werte der ermittelten Aktivierungsenergien aus [50] sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Dabei wurde die Oxidation in reinem Sauerstoff bei Normaldruck untersucht. Ergebnisse mit 20 % O_2 führten zu vergleichbaren Resultaten [28].

Tabelle 2.2 Werte von Aktivierungsenergien der Oxidation von dünnen Kohlenstoffschichten aus [50].

	Ea [kJ/mol K]	T [K]
pyrolytischer Graphit	164	820 – 1040
CVD Diamant (geringe Qualität, niedriger sp^3-Anteil)	233	820 – 1040
natürlicher Diamant	172	820 – 1040
CVD Diamant (hohe Qualität, hoher sp^3-Anteil)	293	920 – 1040

Die Daten zeigen eine deutlich höhere Aktivierungsenergie für die Oxidation von Diamant im Vergleich zu Graphit, wobei die Werte mit steigendem sp^3 Anteil größer werden. Durch Ramanspektroskopie an den oxidierten Schichten konnte ebenfalls gezeigt werden, daß bevorzugt sp^2 gebundener Kohlenstoff oxidiert wurde, was zu einer höheren Phasenreinheit der Schichten nach der Oxidation führte [66]. Der niedrigere Wert der Aktivierungsenergie von natürlichem Diamant kann dabei durch Verunreinigungen begründet werden, die eine katalytische Wirkung auf die Oxidation zeigen. Hierzu zählen z. B. Übergangsmetalle wie Eisen, die in geringen Konzentrationen auftreten können. Aufgrund des anisotropen Aufbaus von Graphit zeigen die Werte der Aktivierungsenergie aus den verschiedenen Literaturangaben stärkere Streuungen, da die Kristallinität und Ausrichtung zur Oberfläche einen großen Einfluss hat. Durch den isotropen Aufbau des Diamantkristalls sind Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit von der Kristallorientierung nicht so stark ausgeprägt, sie haben aber ebenso wie Korngrenzen in den polykristallinen Schichten Auswirkungen [63]. In [16] wird folgende Reihenfolge bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Kohlenstoffmodifikationen angegeben:

amorpher Kohlenstoff > Graphit > {111}{110}Diamant > {100} Diamant

Diese Reihenfolge kann jedoch nur eine grobe Einstufung sein, da die Oxidation von vielen Parametern beeinflusst wird. Zusammenfassend können folgende Punkte angeführt werden, die zur Reaktionskinetik beitragen:

1. Der Bindungstyp der Kohlenstoffatome (sp^2 oder sp^3)
2. Die Kristallstruktur und deren Orientierung zur Oberfläche
3. Defekte in der Kristallstruktur (Korngrenzen, Punktdefekte)
4. Verunreinigungen (O, H, N speziell bei Rußpartikeln, katalytischer Einfluss z. B. von Nebengruppenmetallen wie Fe und Cu).

Abschließend soll in diesem Kapitel ein einfacher Ansatz zur Bestimmung der Reaktionsraten aus dem Abbrand von Kohlenstoffpartikeln vorgestellt werden. Dieser auch als Shrinking-Core-Modell bekannte Ansatz wurde bereits bei verschiedenen Studien zur Untersuchung der Geschwindigkeiten heterogener Reaktionen auf Kohlenstoffpartikel angewendet [19], [38]. Hierzu muss vorausgesetzt werden, dass die Partikel Kugelform besitzen und frei von Poren sind. Letztere Annahme führt zur Vernachlässigung von Porendiffusion, die dazu führen kann, dass die Reaktion nicht nur auf der äußeren Oberfläche stattfindet, sondern ebenfalls ein Ausbrennen von innen erfolgt. Unter diesen Voraussetzungen ist die reagierende Oberfläche des Partikels mit der äußeren Oberfläche identisch ($A_f = A_p$) und die Reaktion findet bei konstanter Partikeldichte ρ_p statt. Die Partikelmasse ergibt sich zu

$$m_p = \rho_p \frac{\pi}{6} D_p^3, \tag{2.5}$$

und die Oberfläche berechnet sich zu

$$A_p = \pi \, D_p^2 . \tag{2.6}$$

Durch Einsetzen von Gl. (2.5) und (2.6) in (2.1) kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch die zeitliche Änderung des Partikeldurchmessers ausgedrückt werden:

$$S = -\frac{\rho_p}{2} \frac{\mathrm{d}D_p}{\mathrm{d}t} \tag{2.7}$$

Bei einer konstanten Geschwindigkeit der Reaktion ergibt eine Integration von Gl. (2.7):

$$S \, t_r = \frac{\rho_p}{2} (D_{p0} - D_p(t)) \tag{2.8}$$

Hierbei ist $D_p(t)$ der Partikeldurchmesser nach einer Reaktionsdauer t_r und D_{p0} der ursprüngliche Partikeldurchmesser vor der Reaktion zum Zeitpunkt $t = 0$ s. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann somit aus der Abnahme des Partikeldurchmessers bestimmt werden. Ebenso kann bei einer bekannten Reaktionsgeschwindigkeit die Abnahme des Partikeldurchmessers abgeschätzt werden.

In der vorliegenden Arbeit werden Methoden der Aerosolmesstechnik eingesetzt, die eine Fraktionierung von gasgetragenen Partikeln nach ihrer Größe ermöglichen. Somit kann die Oxidation an Partikeln mit unterschiedlicher Größe untersucht werden. Ebenso kann die Größenänderung nach einer Oxidation bestimmt werden und mit den Ergebnissen des Shrinking-Core-Modells verglichen werden. Die verwendeten Methoden nutzen dabei das größenabhängige Transportverhalten von Partikeln in einem Gas aus. Im folgenden Kapitel werden daher die Grundlagen der in dieser Arbeit wichtigen Transportprozesse erläutert. Hierbei werden ebenfalls die Prozesse dargestellt, die für den Partikeltransport im Rohrofen von Bedeutung sind und die Messung der Partikelkonzentrationen beeinflussen.

2.3 Partikeltransportprozesse

Ein Aerosol ist ein Mehrphasensystem, das sich aus einer Gas- und einer Partikelphase zusammensetzt. Die in der Gasphase dispergierte Partikelphase kann aus verschiedenen Komponenten mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften bestehen. Üblicherweise werden die in einem Aerosol auftretenden Transportprozesse in fluiddynamische und aerosoldynamische Prozesse unterteilt. Für die Untersuchung der Oxidation gasgetragener Partikel in einer beheizten Rohrströmung sind die räumlichen Verteilungen der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit als Resultat fluiddynamischer Prozesse wichtige physikalische Größen. Die Temperatur hat eine direkte Auswirkung auf die Reaktionsrate, während die Strömungsgeschwindigkeit die Verweildauer im beheizten Rohrbereich und somit die Reaktionszeit festlegt. Die Reaktionsparameter Temperatur und Reaktionszeit wurden experimentell ermittelt (siehe Kapitel 4.1), so dass auf die fluiddynamischen Prozesse hier nicht weiter eingegangen wird. Die Darstellungen im folgenden Kapitel beschränken sich auf diejenigen aerosoldynamischen Prozesse, die einen wesentlichen Einfluss auf die eingesetzten Messmethoden und die im Verlaufe dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse haben.

Im Allgemeinen weisen die aerosoldynamischen Transportprozesse eine Abhängigkeit von der Partikelgröße auf, die durch den Partikeldurchmesser D_p repräsentiert wird. Die vorgestellten quantitativen Zusammenhänge beschränken sich daher auf sphärische Partikel. Im Falle von abweichenden Morphologien führt die messtechnische Bestimmung von Partikelgrößen auf Äquivalentdurchmesser, die von dem Wirkprinzip der eingesetzten

Messtechnik abhängen. Hierauf wird bei der Beschreibung des Gerätes zur Größenfraktionierung in Kapitel 3.5 genauer eingegangen.

2.3.1 Konvektion

Als Konvektion wird die makroskopische Partikelbewegung aufgrund der Strömungen der Gasphase bezeichnet. Diese Bewegung resultiert aus der von der Gasströmung auf dispergierte Partikel ausgeübten Schleppkraft, die zu einer Beschleunigung der Partikel auf die Geschwindigkeit des sie umgebenden Trägergases führt. Für submikrone Partikel gilt für die Reibungskraft das Stokesche Gesetz, das für den eindimensionalen Fall wie folgt gegeben ist:

$$F_D = f \cdot (u - u_p) \tag{2.9}$$

Hierbei sind u die Strömungsgeschwindigkeit, u_p die Partikelgeschwindigkeit und f der Reibungskoeffizient, der sich nach dem Stokeschen Gesetz zu

$$f = 3\,\pi\,\eta\,D_p \tag{2.10}$$

berechnet. Hierbei ist η die dynamische Viskosität des Trägergases und D_p der Partikeldurchmesser. Der Anwendungsbereich von Gl. 2.10 beschränkt sich jedoch auf Partikel, deren Durchmesser groß ist gegenüber der mittleren freien Weglänge λ der Gasmoleküle. Für Partikel, deren Durchmesser sehr viel kleiner als λ ist, weist der Reibungskoeffizient eine quadratische Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser auf, die sich aus der kinetischen Gastheorie ableiten lässt. Man teilt den Partikelgrößenbereich daher in drei Gebiete auf, die in der folgenden Tabelle dargestellt sind [32].

Tabelle 2.3 Einteilung des Partikelgrößenbereichs in Bezug auf die konvektiven Partikeltransporteigenschaften.

Frei molekularer Bereich	Übergangsbereich	Kontinuumsbereich
$D_p \ll \lambda$	$D_p \approx \lambda$	$\lambda \ll D_p$
kinetische Gastheorie	empirisch ermittelter Zusammenhang	Stokesches Reibungsgesetz

Für die Berechnung des Reibungskoeffizienten im gesamten Partikelgrößenbereich kann eine Interpolationsformel verwendet werden, die auch als Slipkorrektur C_c bezeichnet wird:

$$C_c(D_p, \lambda) = 1 + \frac{\lambda}{D_p}[C_1 + C_2 \exp(-C_3 \frac{D_p}{\lambda})]. \tag{2.11}$$

Die Konstanten C_i sind vom Trägergas abhängig und können der Literatur entnommen werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Konstanten sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst [71].

Tabelle 2.4 Konstanten zur Berechnung der Slipkorrektur.

Gas	C_1	C_2	C_3
Luft	1,257	0,4	1,1
Stickstoff	1,187	0,599	1,893

Unter Berücksichtigung der Slipkorrektur berechnet sich der Reibungskoeffizient zu:

$$f = \frac{3\,\pi\,\eta\,D_p}{C_c(D_p,\lambda)}\,. \tag{2.12}$$

Zur Verdeutlichung des konvektiven Partikeltransports soll im Folgenden ein ruhendes, vom Gas umströmtes Partikel betrachtet werden, dass zum Zeitpunkt $t = 0$ s freigegeben wird. Aus einem Kräftegleichgewicht kann die Bewegungsgleichung des Partikels mit der Masse m_p bestimmt werden:

$$m_p \frac{\mathrm{d}u_p(t)}{\mathrm{d}t} = f \cdot (u - u_p(t))\,. \tag{2.13}$$

Die Lösung berechnet sich zu

$$u_p(t) = u\left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right)\right), \tag{2.14}$$

wobei τ_p die Relaxationszeit ist, nach der das Partikel 63 % der Strömungsgeschwindigkeit annimmt:

$$\tau_p = \frac{m_p}{f} \tag{2.15}$$

Aufgrund der geringen Masse der Partikel im hier betrachteten Größenbereich sind die Relaxationszeiten sehr klein. Für Partikel in Luft bei Normalbedingungen mit $D_p = 1000$ nm und einer Dichte von 1g/cm³ berechnet sich τ_p zu ca. 3,5 µs. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß Partikel mit $D_p < 1000$ nm fast augenblicklich der Gasströmung folgen.

2.3.2 Diffusion

Partikel in einem Aerosol führen eine ungerichtete mikroskopische Bewegung aus, die in Analogie zur Brownschen Molekularbewegung als Brownsche Partikelbewegung bezeichnet wird. Die Ursache dieser Bewegung ist in dem Impulsaustausch zwischen den dispergierten Partikeln und den sich statistisch bewegenden Gasmolekülen begründet. Bei der Anwesenheit von Konzentrationsgradienten führt die Diffusion zu einem makroskopischen Partikelfluss in Richtung niedriger Konzentrationen. Der Partikelfluss J_D ist durch das erste Ficksche Gesetz als Produkt aus Diffusionskoeffizient D und dem Gradient der Partikelanzahlkonzentration N gegeben [26]:

$$\vec{J}_D = -D \cdot \nabla N \tag{2.16}$$

Der Diffusionskoeffizient berechnet sich nach der Stokes-Einstein-Gleichung zu [26]:

$$D = k\ T \frac{C_c(D_p, \lambda)}{3\ \pi\ \eta\ D_p} = k\ T\ B\ . \tag{2.17}$$

Hierbei ist k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und B die Partikelmobilität, die sich als Kehrwert des Reibungskoeffizienten berechnet:

$$B = \frac{1}{f}\ . \tag{2.18}$$

Einen besonderen Einfluss hat die Diffusion in der Umgebung von Oberflächen, die in Kontakt mit einem Aerosol stehen. Dies können z. B. begrenzende Rohrwände sein. Im Gegensatz zu Gasmolekülen, die bei Kollisionen mit einer Oberfäche reflektiert werden, bleiben Partikel im hier betrachteten Größenbereich durch auftretende van-der-Waals-Kräfte an dieser haften. Die Abscheidung hat zur Folge, dass die Konzentration der Partikel in unmittelbarer Umgebung der Oberfläche zu null wird. Der daraus resultierende Konzentrationsgradient führt zu einem diffusionsbedingten Partikeltransport zur Oberfläche. Damit verbunden ist die Ausbildung einer Konzentrationsgrenzschicht in der Nähe der Oberflächen, innerhalb derer die Partikelkonzentration stetig abnimmt. Abb. 2.1 zeigt die sich einstellenden Konzentrationsgrenzschichten in einem ruhenden Aerosol vor einer ebenen Wand für verschiedene Partikeldurchmesser [26]. Die Konzentrationsprofile wurden für eine Zeit von $t = 50$ s berechnet, wobei die Konzentration bei $t = 0$ s gleichmäßig über dem Abstand verteilt war und den Wert N_0 hatte.

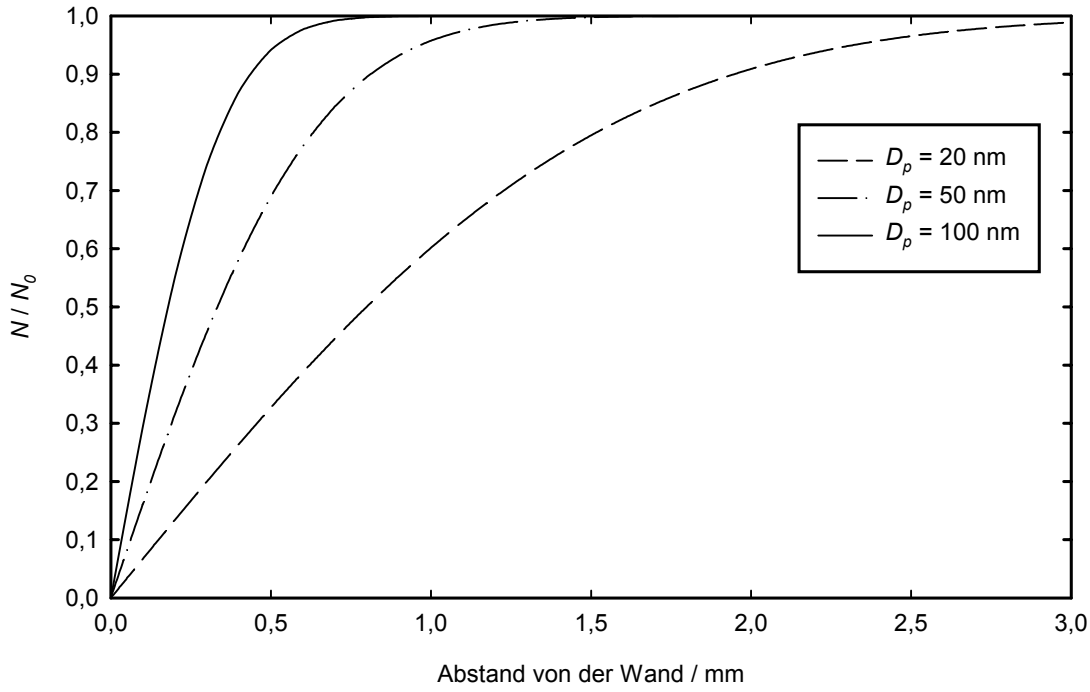


Abbildung 2.1 Konzentrationsprofile durch Diffusion an einer ebenen Wand.

Der Einfluss der Diffusion steigt mit fallendem Partikeldurchmesser. Für die im Verlaufe dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind die diffusionsbedingten Partikelverluste in einer laminaren Rohrströmung von Bedeutung. Diese werden aufgrund der unberücksichtigten Konvektion nicht quantitativ von den in Abb. 2.1 dargestellten Profile wiedergegeben. Der Einfluß des Partikeldurchmessers auf die Konzentrationsgrenzschicht ist jedoch qualitativ vergleichbar.

2.3.3 Thermophorese

Treten in der Gasphase eines Aerosols Temperaturgradienten auf, so erfahren die dispergierten Partikel eine Kraftwirkung in Richtung niedriger Temperaturen, die als Thermophorese bezeichnet wird. Sie ist vom Größenbereich der Partikel abhängig. Für kleine Partikel ($D_p << \lambda$) resultiert die Kraft aus dem asymmetrischen Impulsaustausch zwischen den Partikeln und den umgebenden Gasmolekülen. Die auf ein Partikel auftreffenden Moleküle aus Bereichen höherer Temperatur weisen eine größere kinetische Energie auf als diejenigen aus den kälteren Bereichen. Für große Partikel ($D_p >> \lambda$) beeinflusst zusätzlich der Wärmetransport innerhalb der Partikel die thermophoretische Kraftwirkung. Hierdurch weist die Thermophorese in diesem Größenbereich eine Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit des Partikelmaterials auf. Für den gesamten Partikelgrößenbereich kann die Wirkung durch eine

thermophoretische Driftgeschwindigkeit u_{th} beschrieben werden, die proportional zum Temperaturgradienten ist [26]:

$$u_{th} = F_{th}\ B = -K_{th}\ \nu\ \frac{\nabla T}{T} \tag{2.19}$$

Hier ist ν die kinematische Viskosität des Trägergases und K_{th} der thermophoretische Koeffizient, der sich zu

$$K_{th} = \frac{2{,}294\left(\frac{k_g}{k_p} + 2{,}2\frac{2\,\lambda}{D_p}\right)}{\left(1 + 3{,}438\frac{2\,\lambda}{D_p}\right)\left(1 + 2\frac{k_g}{k_p} + 4{,}4\frac{2\,\lambda}{D_p}\right)} C_c(\lambda, D_p) \tag{2.20}$$

berechnet [59]. Er ist abhängig vom Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases k_g zu der des Partikelmaterials k_p. In Abb. 2.2 ist der thermophoretische Koeffizient als Funktion der Knudsen-Zahl ($K_n = 2\lambda/D_p$) für verschiedene Verhältnisse $k^* = k_g/k_p$ dargestellt.

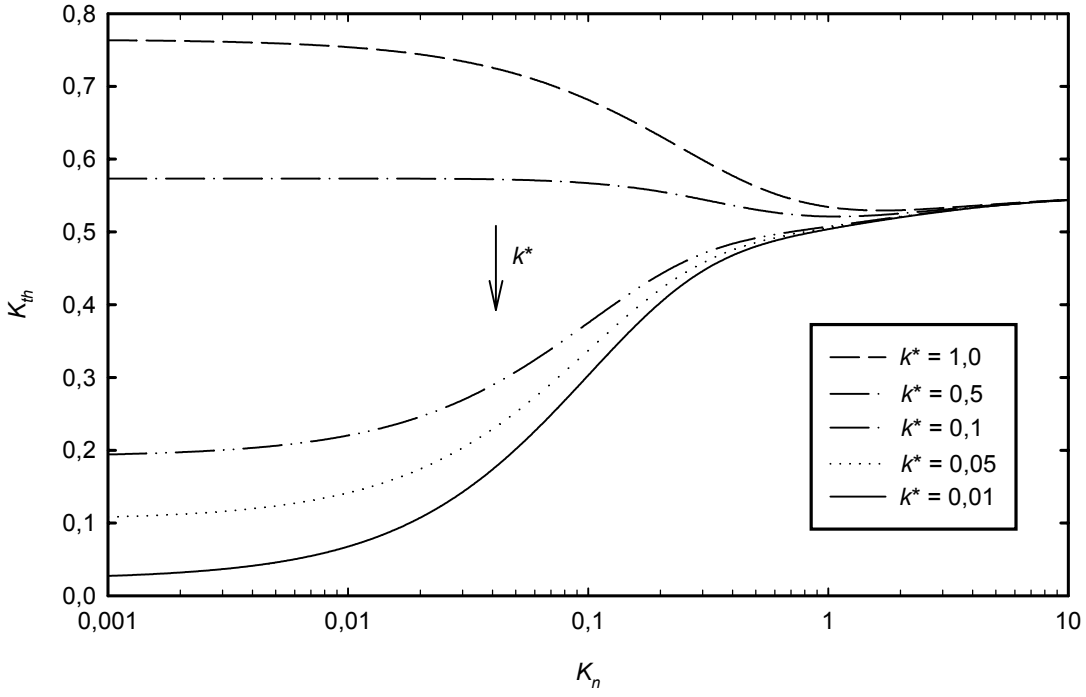


Abbildung 2.2 Thermophoretischer Koeffizient als Funktion der Knudsen-Zahl.

Für kleine Partikel ($D_p < \lambda$) ist der thermophoretische Partikeltransport nahezu unabhängig von der Partikelgröße und dem Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten.

Bei der Durchströmung eines Aerosols durch eine beheizte Rohrströmung werden sich Temperaturgradienten überwiegend in den Übergangsbereichen am Eintritt bzw. Ausgang der

beheizten Strecken einstellen. Die Auswirkungen der hieraus resultierenden thermophoretischen Kraftwirkung auf die Verweilzeiten der Partikel im Rohrofen sowie Partikelverluste an den kalten Wänden am Ausgang des Ofens werden bei der experimentellen Untersuchung der Rohrofenstrecke in Kapitel 4.1 behandelt.

2.4 Das fraktale Konzept zur Strukturbeschreibung von Partikelagglomeraten

Die Synthese submikroner Partikel in der Gasphase führt in vielen Fällen zu Partikeln, deren Morphologie von der Kugelform abweicht. Sie bestehen vielmehr aus komplexen Agglomeraten, die sich aus vielen Primärpartikeln zusammensetzen [33]. Die Entstehung solcher Strukturen läßt sich qualitativ anhand der bei der Partikelbildung wirkenden physikalischen Prozesse verdeutlichen. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 2.3 gegeben.

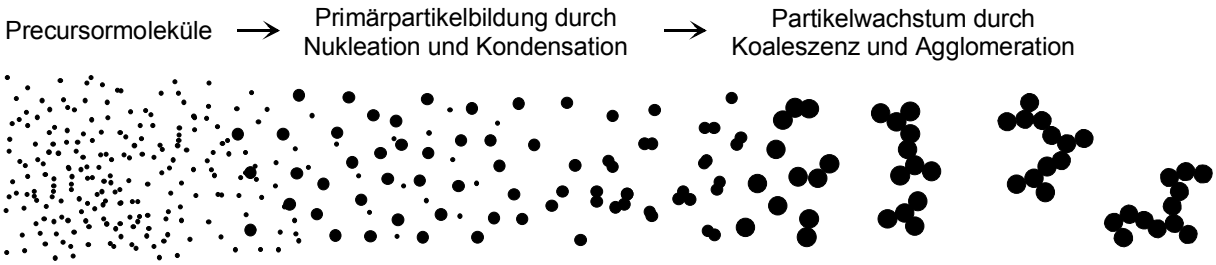


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der Bildung von Partikelagglomeraten bei der Gasphasensynthese.

Zunächst bilden sich aufgrund der Übersättigung einer kondensierbaren Phase Nukleationskeime, die durch Kondensation zu annähernd sphärischen Primärpartikeln wachsen. Aufgrund der Brownschen Bewegung kommt es zwischen den Primärpartikeln zu Zusammenstößen und die Partikel bleiben durch van-der-Waals-Kräfte aneinander haften. Abhängig vom Partikelmaterial und der Temperatur kann es zu einem Verschmelzen der Partikel kommen, der Agglomerationsprozess führt dann zu einer Vergrößerung des Primärpartikeldurchmessers. Im Falle von festen Partikeln bilden sich bei dem Agglomerationsprozess komplexe Strukturen wie sie in Abb. 2.3 qualitativ dargestellt sind. Diese bestehen aus einer statistischen Anordnung einer Anzahl näherungsweise runder Primärpartikel. Der Bildungsprozess wird auch als diffusionslimitierte Agglomeration bezeichnet, da sich die resultierende Struktur aus der diffusiven Partikelbewegung ergibt. Die Problematik, die durch das Auftreten solcher Agglomerate entsteht, resultiert aus einer geeigneten mathematischen Beschreibung der Partikelstruktur, die eine Bestimmung von physikalischen Parametern wie Partikelmasse

und -oberfläche auf der Basis von charakteristischen Abmessungen der Agglomerate ermöglicht. Forest, Witten und Sander [21], [72] wendeten hierzu erstmals das Konzept der fraktalen Geometrie auf Kohlenstoffagglomerate und computersimulierte Cluster an. Das fraktale Konzept geht dabei auf Arbeiten von Mandelbrot zurück [40] und stellt eine Erweiterung der euklidischen Geometrie dar. Charakteristisch für fraktale Objekte, die eine selbstähnliche Struktur aufweisen, sind funktionale Zusammenhänge in Form von Potenzgesetzen:

$$V \propto R^{D_f} \,. \tag{2.21}$$

Hierbei ist R eine charakteristische Abmessung, D_f die fraktale Dimension und V zum Beispiel das Volumen eines Objektes. Derselbe Zusammenhang ist jedoch ebenfalls auf fraktale Oberflächen anwendbar, wobei V durch die Fläche ausgetauscht wird. Das Ergebnis der oben erwähnten Simulationen von Witten und Sander war ein Potenzgesetz, das die Anzahl der Partikel eines Agglomerates N_{pr} mit dem Trägheitsradius R_g verknüpft:

$$N_{pr} \propto R_g^{\,D_f} \tag{2.22}$$

Der Trägheitsradius als charakteristisches Längenmaß ergibt sich aus der Geometrie des Agglomerates. Oft ist jedoch der Trägheitsradius nicht bekannt und als charakteristisches Maß nicht unmittelbar messbar. In der Aerosolmesstechnik werden gasgetragene Partikel oft durch ihr Transportverhalten charakterisiert, das z. B. bei der später beschriebenen Mobilitätsanalyse durch die Mobilität des Partikels gegeben ist. Das Resultat einer Messung ist ein Äquivalentdurchmesser, den ein kugelförmiges Partikels mit den gleichen Transporteigenschaften wie das Agglomerat aufweisen würde. Schmidt-Ott [54], [55] konnte auf experimentellem Wege zeigen, dass ebenfalls ein Zusammenhang zwischen der Primärpartikelanzahl N_{pr} eines Agglomerates und dem Mobilitätsdurchmesser D_p in Form eines Potenzgesetzes besteht:

$$N_{pr} = \left(\frac{D_p}{d_{pr}}\right)^{D_f} = \frac{V}{V_{pr}} \,. \tag{2.23}$$

Hierbei ist d_{pr} der Primärpartikeldurchmesser, V das Volumen aller Primärpartikel im Agglomerat und V_{pr} das Volumen eines Primärpartikels. Ein theoretischer Zusammenhang zwischen den Gleichungen 2.22 und 2.23 ist bislang noch Gegenstand der Forschung, so dass die beiden Ansätze zu verschiedenen fraktalen Dimensionen führen können. Man kann daher D_f in Gl. 2.23 auch als Strukturparameter ansehen, der in geeigneter Weise experimentell bestimmt werden muss. Hierzu sind verschiedene Studien veröffentlicht worden, in denen Eigenschaften gasgetragener Partikelagglomerate untersucht wurden [30]. Ebenso wurde der

durch Gl. 2.23 gegebene Zusammenhang bereits zur theoretischen Beschreibung des oben dargestellten Agglomerationsprozesses verwendet [42].

Der Wertebereich der fraktalen Dimension reicht von $D_f = 1$ bis $D_f = 3$, was durch die in Abb. 2.4 schematisch dargestellten Strukturen verdeutlicht wird. Typische Werte der fraktalen Dimension von Partikelagglomeraten aus Gasphasenprozessen reichen von 1,6 bis 2,5 – abhängig von den Mechanismen, die bei der Agglomeratbildung wirksam sind.

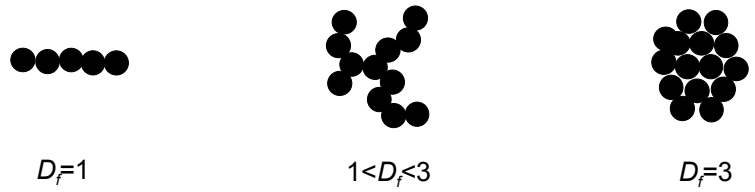


Abbildung 2.4 Schematische Darstellung verschiedener Agglomeratstrukturen mit den korrespondierenden fraktalen Dimensionen.

3 Das Messprinzip und die verwendeten experimentellen Methoden

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer Messmethode zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens gasgetragener Partikel. Da das Oxidationsverhalten der Partikel unmittelbar von deren physikalischen und chemischen Eigenschaften abhängt, sollen die Messergebnisse ebenfalls Aussagen über die Zusammensetzung der Partikelphase bezüglich verschiedener Kohlenstoffmodifikationen ermöglichen. Hierzu werden deren unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten bei einer Reaktion mit molekularem Sauerstoff ausgenutzt. Das Verfahren basiert daher auf dem gleichen Grundprinzip wie die thermogravimetrische Untersuchung des Oxidationsverhaltens, die eine gängige Methode zur Charakterisierung von Kohlenstoffproben ist. Bei der Thermogravimetrie handelt es sich um ein Verfahren, bei dem die Masse bzw. die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit bei kontrollierten Reaktionsbedingungen gemessen wird. Bei der temperaturgesteuerten Thermogravimetrie ist das Ergebnis eine charakteristische Abbrandkurve, bei der die Probenmasse als Funktion der Reaktionstemperatur dargestellt ist. Im Gegensatz dazu wird der Reaktionsfortschritt bei der hier entwickelten Methode durch die Anzahlkonzentration gasgetragener Partikel nach einer Oxidation in einem Rohrofen ermittelt. Die hierzu verwendeten experimentellen Methoden werden im folgenden Abschnitt erläutert. Dabei wird zunächst das Messprinzip anhand des schematischen Versuchsaufbaus beschrieben. Im Anschluss daran werden die wichtigen Komponenten des Aufbaus erklärt.

3.1 Das Messprinzip zur Untersuchung der Oxidation gasgetragener Kohlenstoffpartikel

Die experimentelle Anordnung zur Messung der Partikelkonzentration nach einer Oxidation in einem Rohrofen ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Der Aufbau wird in die Teilbereiche Partikelerzeugung, Verdünnung, Rohrofenstrecke und Konzentrationsmessung unterteilt. Ausgehend von einem Partikelerzeugungsprozess wird ein Aerosolvolumenstrom mit den erzeugten Kohlenstoffpartikeln zunächst einer Verdünnungsstufe zugeführt, in der das Aerosol mit einem partikelfreien Inertgasstrom hoch verdünnt wird. Hierdurch wird der Einfluss von unbekannten gasförmigen Spezies auf die anschließende Oxidation minimiert. Insbesondere Aerosole aus Verbrennungsprozessen enthalten Konzentrationen unverbrannter Kohlenwasserstoffe oder radikalischer Moleküle, die mit Sauerstoff oder den Partikeln

reagieren können. Nach der Verdünnung ist deren Konzentration so weit herabgesetzt, dass der Einfluss auf die anschließende Oxidation vernachlässigt werden kann. Die Verwendung einer Verdünnungsstufe ist ebenfalls notwendig, um die Partikelkonzentration dem Messbereich des eingesetzten Gerätes zur Konzentrationsbestimmung anzupassen. Im Anschluss an die Verdünnung wird dem Aerosol ein definierter Sauerstoffvolumenstrom zugemischt, wodurch die Sauerstoffkonzentration eingestellt wird. Die Partikel oxidieren beim Durchströmen des Aerosol durch den Rohrofen. Nach der Oxidation wird die verbleibende Partikelkonzentration mittels eines kommerziellen Kondensationskernzählers (CPC, Condensation Particle Counter) der Firma TSI (Modell 3022) bestimmt. Mit diesem Gerät können Partikelkonzentrationen bis maximal $1 \cdot 10^7$ 1/ccm gemessen werden, wobei das untere Detektionslimit bezüglich der Partikelgröße bei 10 nm liegt.

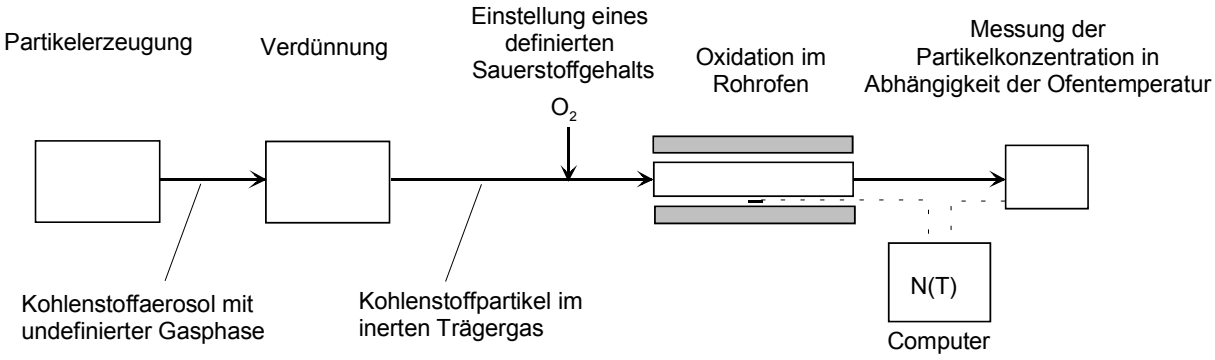


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung der angewendeten Methode zur Charakterisierung gasgetragener Kohlenstoffpartikel durch eine Oxidation im Rohrofen.

Zur Charakterisierung eines Kohlenstoffaerosols wird die Anzahlkonzentration als Funktion der Reaktionstemperatur ermittelt. Während einer Messung steigt hierzu die Ofentemperatur kontinuierlich an, während simultan die Anzahlkonzentration am Ausgang des Rohrofens gemessen wird. Die Raten des Temperaturanstiegs sind dabei gering im Vergleich zur Verweilzeit der Partikel im Ofenrohr, so dass die ermittelten Partikelkonzentrationen den Zustand nach eine Oxidation bei einer annähernd konstanten Temperatur entsprechen. Durch den Temperaturanstieg steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation, und die Partikel werden durch den einsetzenden Abbrand kleiner. Bei entsprechend hohen Temperaturen fällt der Partikeldurchmesser unterhalb des Detektionslimits des CPCs, und die gemessene Anzahlkonzentration sinkt ab. Das Ergebnis einer Messung ist ein charakteristisches Oxidationsprofil, das den Verlauf der Partikelanzahlkonzentration über der Oxidationstemperatur wiedergibt. Da die Oxidationsgeschwindigkeiten für verschiedene Kohlenstoffmodifikationen bei

ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen unterschiedlich sind, sollten die resistenteren Phasen erst bei höheren Temperaturen vollständig oxidierbar sein, was in dem gemessenen Konzentrationsprofil eindeutig sichtbar werden sollte. Durch die Wahl einer geeigneten Temperatur kann im stationären Betrieb des Rohrofens ebenfalls eine Trennung der chemisch inerteren Partikel erfolgen, die oftmals von größerem Interesse sind. Über die Möglichkeit, durch eine selektive Oxidation mit molekularem Sauerstoff unerwünschte Modifikationen in einem Kohlenstoffgemisch zu trennen, ist bereits in der Literatur berichtet worden. Das Prinzip wurde sowohl zur Separation von Nanotubes [15] sowie Nano-Diamant [2] eingesetzt. Da die Konzentrationsprofile neben der Kohlenstoffmodifikation noch von einer Reihe anderer Faktoren abhängen wie z. B. Partikelgröße und -struktur müssen die ermittelten Messdaten mit Mikroskopaufnahmen der Partikel verglichen werden.

Die hier vorgestellte Methode der Oxidation gasgetragener Partikel hat verschiedene Vorteile gegenüber der Thermogravimetrie. Bei Gasphasenerzeugungsprozessen liegen die Partikel zwangsläufig als Teil eines Aerosol vor. Bei der vorgestellten Methode kann dieses Aerosol in Echtzeit untersucht werden und der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Konzentrationsprofile ermittelt werden. Da die Partikel nicht abgeschieden werden müssen, sondern im gasgetragenen Zustand verbleiben, entfällt ebenfalls die Gefahr von Kontaminationen auf dem Weg von Partikelerzeugung zur Analyse. Die Reinheit des Analyseprozesses wird hier nur durch die Reinheit der verwendeten Gase bestimmt.

Zur quantitativen und qualitativen Beurteilung der gemessenen Konzentrationsprofile ist es notwendig, den Einfluss der Oxidation auf den Partikeldurchmesser genauer zu untersuchen. Dies ist insbesondere wichtig, weil die Partikel aus Gasphasenprozessen oft in Form von Agglomeraten vieler Primärpartikel auftreten. Es muß daher davon ausgegangen werden, dass agglomerierte Partikel ein anderes Abbrandverhalten aufweisen als kugelförmige Partikel. Ebenso sind Strukturänderungen währen der Oxidation denkbar, die zu einer Größenreduktion beitragen können. Um diese Einflüsse zu klären wurde der in Abb. 3.2 gezeigte erweiterte Aufbau verwendet, mit dem die Änderung des Partikeldurchmessers durch die Oxidation gemessen wird. Aus dem polydispersen Aerosol wird zunächst eine Partikelgröße fraktioniert und das nun monodisperse Aerosol durch den Rohrofen geleitet.

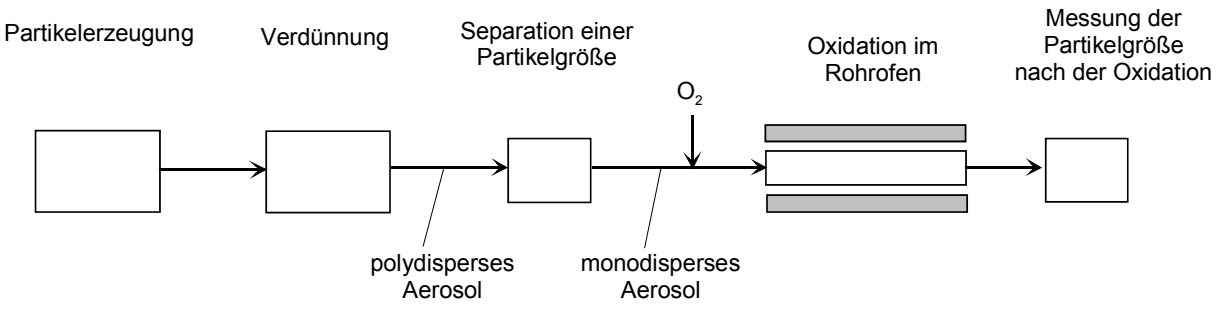


Abbildung 3.2 Schematische Darstellung des Aufbaus zur Untersuchung der Partikelgrößenänderung durch eine Oxidation im Rohrofen.

Nach der Oxidation wird die Änderung der Partikelgröße gemessen. Aus den Messdaten für verschiedene fraktionierte Größen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen können Aussagen über Strukturänderungen gemacht werden. Für die Separation einzelner Partikelgrößenklassen aus einem polydispersen Aerosol sowie der Messung der Partikelgröße werden differentielle Mobilitätsanalysatoren (DMA, Differential Mobility Analyser) verwendet, deren Funktionsprinzip im Verlaufe dieses Kapitels erläutert wird. Zunächst werden jedoch die in dieser Arbeit benutzten Verfahren zur Partikelerzeugung vorgestellt.

3.2 Die Partikelerzeugungsprozesse

Für die Experimente der vorliegenden Arbeit wurde das Oxidationsverhalten von Kohlenstoffpartikeln aus drei verschiedenen Erzeugungsprozessen untersucht:

- Funkenentladung zwischen zwei Graphitelektroden in einem Funkengenerator
- Dispergierung von Pulverproben mit einem Expansionswellengenerator
- CO_2-Laser induzierte Gasphasensynthese

Im Gegensatz zur Funkenentladung und Lasersynthese gehört der Expansionswellengenerator nicht zu den Partikelerzeugungsprozessen, da er lediglich eine Dispergierung von kommerziell erhältlichen Pulverproben ermöglicht. Der Vollständigkeit halber wird er jedoch an dieser Stelle ebenfalls beschrieben.

Der Funkengenerator und der Expansionswellengenerator dienten zur Erzeugung von Aerosolen mit definierter Partikelphase und unterschiedlichen Kohlenstoffmodifikationen. Diese Partikelgeneratoren wurden im einzelnen dazu verwendet, um das Oxidationsverhalten verschiedenartiger Kohlenstoffpartikel im Detail zu untersuchen. Im Gegensatz dazu stellt die

CO_2-Laser induzierte Gasphasensynthese einen Anwendungsfall auf einen Partikelbildungsprozess dar, bei dem die Zusammensetzung der Partikelphase in komplexer Weise von einer Vielzahl von Prozessparametern abhängt.

3.2.1 Funkenentladung zwischen Graphitelektroden

Dieser Partikelgenerator basiert auf dem Prinzip des von Schwyn et al. [56] entwickelten Generators und wurde in ähnlicher Bauweise bereits zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Ozon und gasgetragenen Kohlenstoffpartikeln eingesetzt [18]. Der in dieser Arbeit benutzte Funkengenerator ist schematisch in Abb. 3.3 dargestellt. Er besteht im wesentlichen aus zwei gegenüberliegenden Graphitelektroden, zwischen denen über eine R-C Schaltung eine Hochspannung angelegt wird. Dabei wird der Kondensator durch einen konstanten Strom der Hochspannungsquelle aufgeladen. Beim Erreichen der Durchbruchspannung erfolgt eine Funkenentladung zwischen den Graphitelektroden, bei der in einem eng begrenzten Gebiet Temperaturen von über 10000 K entstehen [24]. Bei diesen Temperaturen verdampfen kleine Mengen des Elektrodenmaterials und es kommt zur Partikelbildung durch Nukleation und Kondensation.

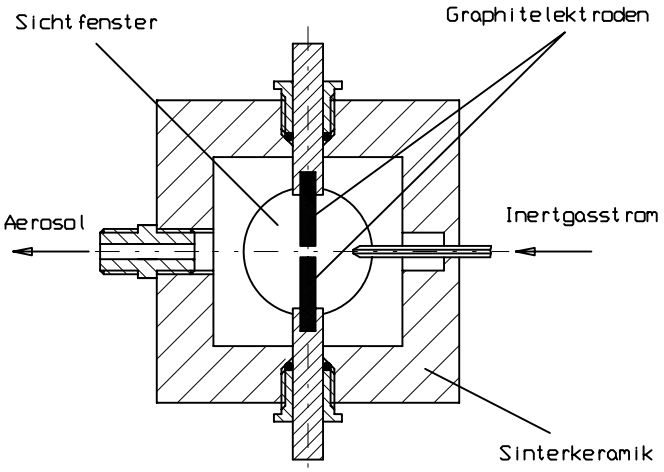


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung des Funkengenerators.

Während der Brenndauer des Funkens entlädt sich der Kondensator über der Elektrodenstrecke, und beim Unterschreiten einer Grenzspannung erlischt der Funken. Danach wird der Kondensator erneut bis zur Durchbruchspannung aufgeladen, so dass sich während des Betriebs eine periodische Funkenentladung einstellt. Die Funkenfrequenz und die dem Licht-

bogen zugeführte Energie sind bei der hier benutzten Ansteuerung miteinander gekoppelt und hängen vom Elektrodenabstand, der Durchbruchspannung des Gases und den Schaltungsdaten ab. Die hier benutzte Konfiguration erzeugte eine Funkenfrequenz von ca. 50 Hz bei einer Durchbruchspannung von 2 kV und einem Ladestrom von 3 mA. Hierzu wurde ein Elektrodenabstand von 1 mm eingestellt. Aufgrund des geringen Massenabbrands musste der Elektrodenabstand lediglich nach ca. 10 Stunden Betriebsdauer nachjustiert werden. Die bei der Entladung entstehenden Partikel werden durch einen kontinuierlichen Inertgasstrom aus dem Generator herausgeführt. Hierzu wurde Argon der Reinheit 6.0 mit einem Volumenstrom von 1 slpm benutzt. Die in dieser Arbeit eingesetzten, zylindrischen Elektroden bestanden aus glasartigem Graphit mit der Bezeichnung Sigradur G und hatten einen Durchmesser von 6 mm. Da die Partikelanzahlkonzentration im Aerosol des Funkengenerators stets größer war als die obere Messbereichsgrenze des hier benutzten CPCs, wurde dieser Generator in Verbindung mit der Verdünnungsstufe verwendet, die im späteren Verlauf dieses Kapitels beschrieben wird. Der Druck in der Entladungskammer betrug bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten 600 mbar.

3.2.2 Dispergierung von Pulvern mit Expansionswellen

Für die Erzeugung eines Aerosols aus pulverförmigen Partikelproben wurde ein Expansionswellengenerator mit anschließendem Ausgleichstank benutzt. Die Dispergierung von Pulverproben mit Hilfe einer Expansionswelle ist bereits vielfach im Rahmen von Untersuchungen der Reaktionskinetik von Partikeln in Stoßwellenrohren angewendet worden [69],[11]. Die Methode ist gut bekannt und wurde von Rajathurai [49] ausführlich untersucht. Im Gegensatz zu Stoßwellenexperimenten muss für die hier vorgestellten Messungen ein möglichst stabiles Aerosol über einen Zeitraum von 1 – 3 Stunden zur Verfügung stehen. Um dies zu gewährleisten, wurde ein Edelstahltank mit einem Volumen von 250 l als Ausgleichsbehälter benutzt. Der gesamte Aufbau ist schematisch in Abb.3.4 dargestellt. Der Expansionswellengenerator besteht aus einem 1.5 m langen Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 50 mm, an dessen Ende sich eine kugelförmige Aerosolkammer mit einem Volumen von 25 l anschließt. Innerhalb der Aerosolkammer ist eine Prallplatte aus Edelstahl angebracht.

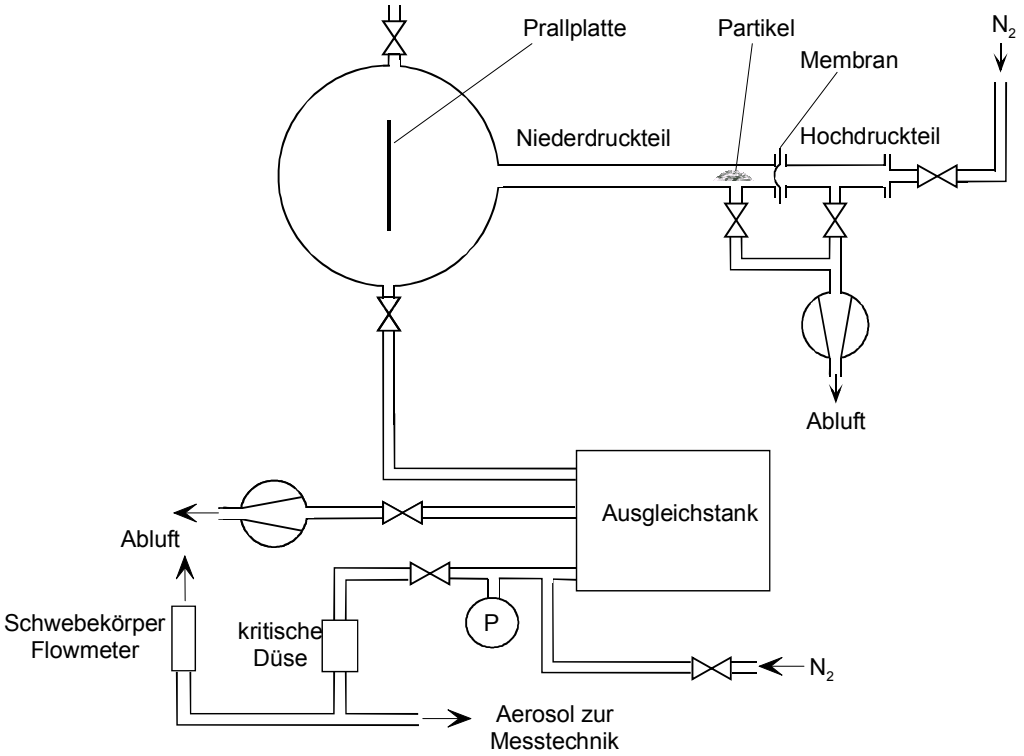


Abbildung 3.4 Schematische Darstellung des Expansionswellengenerators.

Das Glasrohr wird durch eine Membran aus Transparentpapier in einen Hochdruckteil und einen Niederdruckteil unterteilt. Das zu dispergierende Pulver befindet sich als Haufwerk auf einer Halteplatte im Niederdruckteil des Generators. Die Halteplatte ist in der Rohrmitte in der Nähe der Membran angebracht. Zu Beginn eines Experiments werden beide Teile des Rohrs und der Ausgleichstank auf ca. $2 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert. Die Rohrleitung zwischen Expansionswellengenerator und Ausgleichstank ist geschlossen. Anschließend wird der Hochdruckteil mit Stickstoff geflutet, bis die Membran bei ca. 30 mbar platzt. Die in den Niederdruckteil einlaufende Expansionswelle und der Aufprall der Partikel auf die Prallplatte führen zur Dispergierung des mitgerissenen Partikelmaterials. Unmittelbar nach dem Platzen der Membran wird die Verbindungsleitung zum Ausgleichstank geöffnet und das Aerosol strömt in diesen ein, bis ein Druck von 1 bar im Ausgleichstank erreicht ist. Nach dem Schließen der Verbindungsleitung zum Expansionswellengenerator wird der Druck im Ausgleichstank auf 3 bar durch eine an den Tank angebrachte Stickstoffzuleitung erhöht. Der Einsatz des Ausgleichstanks bietet mehrere Vorteile in Bezug auf das Erreichen eines zeitlich stabilen Aerosols. Die Prozesse die zur Änderung der Größenverteilung führen, sind Agglomeration durch zufällige Kollisionen von Partikeln in der Gasphase und Partikelverluste an den Wänden. Durch die Überführung in ein zehnfach größeres Volumen wird das Aerosol zunächst um diesen Betrag verdünnt, wobei sich die Kollisionswahrscheinlichkeit und somit die Agglomeration verringert. Der Druck im Ausgleichstank betrug zunächst 3 bar,

um ein möglichst großes Gesamtvolumen bei Normaldruck zur Verfügung zu stellen. Ein weiterer Vorteil der Druckanhebung besteht darin, dass sich die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, die proportional dem reziproken Druck ist, verringert. Daher vermindert sich die Partikelmobilität und die damit verbundene diffusive Partikelbewegung. Hierdurch wird sowohl eine weitere Reduktion der Agglomeration als auch eine Verringerung der Partikelverluste an den Wänden des Ausgleichstanks erreicht.

Zur Durchführung der Messungen wird das Aerosol aus dem Tank über eine Düse mit einem Durchmesser von 0,4 mm abgelassen. Der sich einstellende Aerosolvolumenstrom ist abhängig vom Druck im Ausgleichstank und sinkt von einem Wert von 2,3 slpm bei 3 bar auf 1,5 slpm bei Erreichen von 2 bar ab. Da zur Durchführung der Messungen lediglich ein Volumenstrom von ca. 0,3 slpm notwendig ist, wird der überschüssige Volumenstrom über ein Schwebekörper-Flowmeter abgelassen. Da die Anzahlkonzentration des Aerosol im Ausgleichstank bei den hier benutzten Parametern im Messbereich des verwendeten CPCs lag, wurde die Verdünnungsstufe bei diesen Experimenten nicht verwendet. Die eingebrachte Partikelmenge war bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Messungen 50 mg. Der benutzte Stickstoff wurde aus dem hauseigenen Stickstoffnetz entnommen und hatte eine Reinheitsklasse von ca. 5.0.

3.2.3 CO_2-Laser induzierte Gasphasensynthese

Ein besonders in jüngster Vergangenheit vielbeachtetes Verfahren zur Erzeugung von submikronen Partikeln ist die CO_2-Laser induzierte Gasphasensynthese. Charakteristisch für dieses Verfahren ist die schnelle Aufheizung eines oder mehrerer gasförmiger Reaktanten durch einen intensiven Strahl eines CO_2-Lasers. Die Energieeinkopplung geschieht dabei durch Anregung von Vibrations- bzw. Rotationszuständen der Moleküle im Reaktionsgasstrom. Hierdurch werden sowohl direkt photochemische Reaktionen ausgelöst, als auch eine effektive Aufheizung der Reaktionsgasmischung gewährleistet. Im Verlauf der komplexen Reaktionen kommt es zu einer Partikelbildung durch homogene Nukleation und anschließender Kondensation. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht in der direkten Einkopplung der Laserenergie in die gasförmigen Vorläufersubstanzen, wodurch eine Aufheizung von Rohrwänden vermieden wird. Hierdurch sinkt die Gefahr von Kontaminationen und unerwünschten heterogenen Reaktionen, wie sie in wandbeheizten Partikelreaktoren auftreten können. Die Voraussetzung für eine effektive Energieeinkopplung ist jedoch eine genügend hohe Absorbtion der Laserstrahlung durch die Reaktionsgasmischung. Hierzu muss das

Infrarot-Spektrum mindestens einer der Reaktanten eine starke Absorbtionsbande im Bereich der Frequenz des emittierten Laserlichtes aufweisen. Es ergeben sich daher Limitierungen in Bezug auf die einsetzbaren Reaktionsgase. In der Vergangenheit wurden CO_2-Laser induzierte Gasphasenreaktionen vielfach zur Erzeugung keramischer Partikel verwendet. Eine umfangreiche Darstellung der Bildung von Si bzw. Si_3N_4 wird z. B. in [34] und [9] gegeben. Entwickelt wurde das Verfahren von Haggerty und Danforth zur Herstellung von Si-, Si_3N_4- und SiC-Partikeln [14].

Die Motivation, dieses Verfahren zur Erzeugung von Kohlenstoffpartikeln einzusetzen, geht auf Arbeiten von Bürki et. al. zurück [10], dessen Ergebnisse eine Bildung von Diamantpartikeln bei einer CO_2-Laser induzierten Pyrolyse von Ethylen bzw. Ethylen-Wasserstoff-Mischungen vermuten lassen. Da die experimentellen Arbeiten im Zusammenhang mit diesem Erzeugungsprozess hauptsächlich zur Untersuchung einer möglichen Diamantbildung dienten, ist die verwendete Apparatur im Wesentlichen Aufbau vergleichbar mit derjenigen von Bürki et. al., die detailliert in [65] beschrieben ist. Eine schematische Darstellung der hier benutzten Versuchsanordung ist in Abb. 3.5 gezeigt.

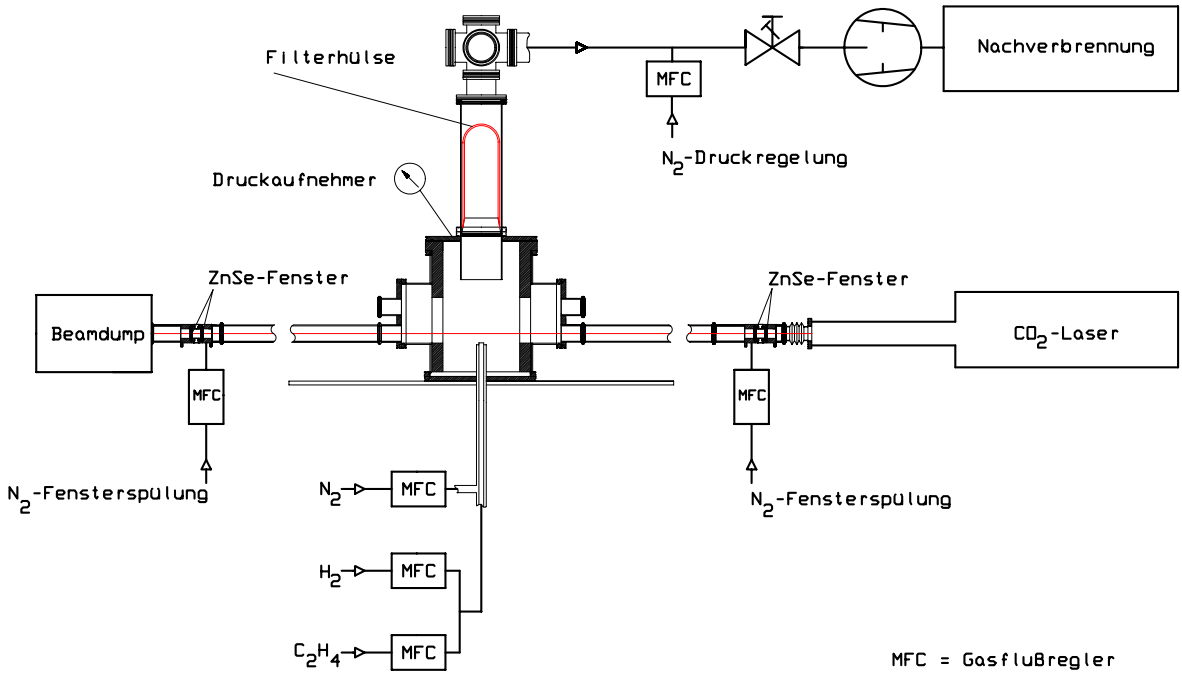


Abbildung 3.5 Schematische Darstellung der Apparatur zur CO_2-Laser induzierten Gasphasensynthese von Kohlenstoffpartikeln.

Die Anlage ist in ihrer Auslegung für die Produktion von großen Pulvermengen konzipiert und unterscheidet sich daher grundlegend von den bisher beschriebenen Generatoren, die

lediglich zur Erzeugung von Testaerosolen eingesetzt werden. Das Grundelement wird durch eine zylindrische Brennerkammer aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 250 mm gebildet. Im unteren Teil werden die Reaktionsgase über eine koaxiale Anordnung zweier Edelstahlrohre in die Brennerkammer geleitet. Das Zentralrohr dient dabei zur Einleitung der vorgemischten Ethylen-Wasserstoff-Gasmischung. Durch das Außenrohr (∅ 39 mm) wird ein Inertgasstrom (Stickstoff) zugeführt, der zur Stabilisierung der flammenähnlichen Reaktionszone dient. Diese bildet sich oberhalb des Reaktionsgasaustritts aus, wo der fokussierte Strahl eines CO_2-Lasers die koaxiale Rohrströmung im 90° Winkel kreuzt. Der Laserstrahl wird durch zwei Fenster aus Zinkselenid (∅ 2″) in die Brennerkammer eingekoppelt, die jeweils durch eine Ringdüse mit einem Stickstoffstrom gespült werden, um eine Belegung mit Partikeln zu verhindern. Das entstehende Aerosol wird mit einer Pumpe aus der Brennerkammer gefördert, wobei die Partikel in einem Cellulosefilter abgeschieden werden. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden einer Nachverbrennung zugeführt. Der Druck in der Brennerkammer wird über eine Druckregelung während eines Experiments konstant gehalten, indem ein geregelter Stickstoffstrom die Pumpenleistung über ein Plattenventil drosselt. Im Verlauf dieser Arbeit wurden Experimente mit zwei unterschiedlichen Konfigurationen der Reaktionsgaszuführung durchgeführt, die sich in der Form des Zentralrohres unterscheiden. Es wurde sowohl ein ¼“- Rohr als auch ein Rohr mit rechteckigem Gasaustritt (10 mm x 3 mm) verwendet, das in dieser Arbeit als Schlitzdüse bezeichnet wird. Zur Anregung der Reaktionsgase wurde ein abstimmbarer CO_2-Laser mit einer maximalen Ausgangsleistung von 1 kW verwendet (Oerlikon Precision Laser, Modell OPL 3500). Mittels eines einstellbaren Beugungsgitters kann der Laser auf eine Emissionslinie des CO_2-Spektrums eingestellt werden, das sich im Bereich zwischen 9,166 µm und 10.886 µm auf zwei Emissionsbande des CO_2-Moleküls verteilt. Eine Darstellung des Emissionsspektrums des verwendeten Lasers ist im Anhang abgebildet. Der Laserstrahl wird durch eine Optik aus zwei Spiegeln fokussiert, wodurch der Strahldurchmesser im Bereich der Reaktionszone einen konstanten Wert von 2,5 mm aufweist. Eine Darstellung des Strahlprofils ist ebenfalls im Anhang abgebildet. Da lediglich ein Teil der eingestrahlten Laserleistung durch die Reaktionsgase absorbiert wird, dient ein Beamdump zur Absorption der aus dem Reaktor austretenden Strahlung. Mit dem verwendeten Gerät kann ebenfalls die Leistung der transmitierten Strahlung gemessen werden. Die in der Reaktionszone absorbierte Strahlleistung kann somit aus der Differenz zwischen eingestrahlter und transmitierter Leistung ermittelt werden.

Für eine effektive Anregung des C_2H_4-Moleküls muss eine Wellenlänge des Lasers gewählt werden, die im Bereich einer starken Absorptionsbande des C_2H_4 Moleküls liegt.

Hierzu sind in der Literatur bereits Untersuchungen bekannt, wobei die stärkste Überlappung zwischen der P14-Laserlinie bei 10,532 µm mit der ν_7-Beugeschwingung des C_2H_4 Moleküls angegeben wird [36]. Eine etwas schwächere Absorption ergibt sich für die P20-Linie (10,591 µm), die ebenfalls für einige Experimente gewählt wurde. Die Überlappung und somit die Absorption ist jedoch ebenfalls vom Druck in der Reaktionskammer abhängig. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Breiten der Absorptionsübergänge des C_2H_4-Moleküls bei steigendem Druck größer werden, was zu einer effektiveren Überlappung mit den Emissionslinien des Lasers führt [31]. Neben dem Druck ergeben sich weitere Prozessparameter, welche die absorbierte Leistung und die Reaktion beeinflussen. Auf diese wird bei der Beschreibung der experimentellen Ergebnisse genauer eingegangen.

3.3 Die Verdünnungsstufe

Für die Verdünnung der zu untersuchenden Kohlenstoffaerosole wurde im Rahmen einer Studienarbeit eine Verdünnungsstufe entwickelt, die neben einer ausreichend hohen Verdünnungsrate ebenfalls eine Druckanhebung des Aerosols erlaubt. Eine Druckerhöhung ist in vielen Fällen notwendig, da die Synthese von Kohlenstoffpartikeln oftmals bei Drücken unterhalb des Atmosphärendrucks erfolgt, wohingegen die hier eingesetzten Verfahren der Aerosolmesstechnik vorzugsweise bei Atmosphärendruck betrieben werden. In der vorliegenden Arbeit war dies insbesondere bei der Laser induzierten Gasphasensynthese notwendig, da der Reaktionskammerdruck zwischen 400 mbar und 1500 mbar variierbar sein sollte. Eine Anpassung der Messtechnik an den Unterdruck ist dabei sehr viel aufwendiger als die Verwendung der hier vorgestellten Verdünnungsstufe, die in Abb. 3.6 schematisch dargestellt ist. Sie basiert auf dem Prinzip einer Strahlpumpe, wobei als Treibmedium ein partikelfreier Stickstoffstrom (5.0) benutzt wird. Dieser Treibvolumenstrom wird in einer Ringspaltdüse beschleunigt und erzeugt einen Unterdruck, mit dessen Hilfe ein Probenvolumenstrom des unverdünnten Aerosol angesaugt wird. Im Bereich der Mischkammer kommt es zu einer starken Verdünnung durch die Vermischung der beiden Volumenströme. Dabei ist dessen Querschnitt so ausgelegt, dass sich eine turbulente Strömung einstellt, die zu einer guten Vermischung beider Volumenströme führt. Die divergente Form des anschließenden Diffusors verringert die Strömungsgeschwindigkeit. Die durch die Verringerung frei werdende kinetische Energie wird in Druckenergie umgewandelt und führt zur Verdichtung des Aerosol auf einen höheren Druck.

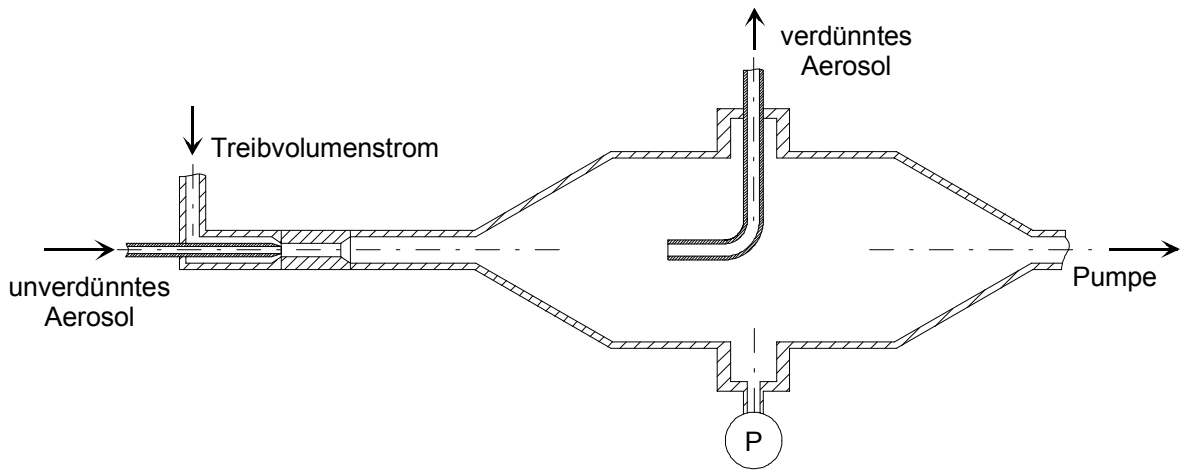


Abbildung 3.6 Schematische Darstellung der Verdünnungsstufe.

Der Volumenstrom des angesaugten Aerosols ist abhängig vom Volumenstrom des Treibstrahls, vom Druck in der Synthesekammer und vom Gegendruck am Diffusorausgang. Letzterer wurde mittels eines einstellbaren Pumpenvolumenstroms stets auf Atmosphärendruck eingestellt. Bei der hier benutzten Konfiguration konnte bei einem maximalen Treibvolumenstrom von 50 slpm ein Aerosolvolumenstrom aus ca. 550 mbar auf Atmosphärenniveau angehoben werden. Je nach Einstellung des Treibvolumenstroms und Druckbedingung in der Synthesekammer variierte das Verdünnungsverhältnis von ca. 1/10 bis 1/100.

Bei der Verwendung des Funkengenerators wurde der gesamte Aerosolvolumenstrom durch die Verdünnungsstufe geleitet. Im Falle der Laser induzierten Gasphasensynthese wurde die in Abb.3.7 dargestellte Konfiguration benutzt. Hierbei wurde ein Teilvolumenstrom des erzeugten Aerosols durch ein Edelstahlröhrchen angesaugt und unmittelbar am Ort der Probennahme verdünnt. Aufgrund der schnellen Reduktion der Partikelkonzentration wird der Einfluss von aerosoldynamischen Prozessen wie Agglomeration in den anschließenden Transportleitungen drastisch herabgesetzt, so dass der Zustand der Partikelphase quasi eingefroren wird.

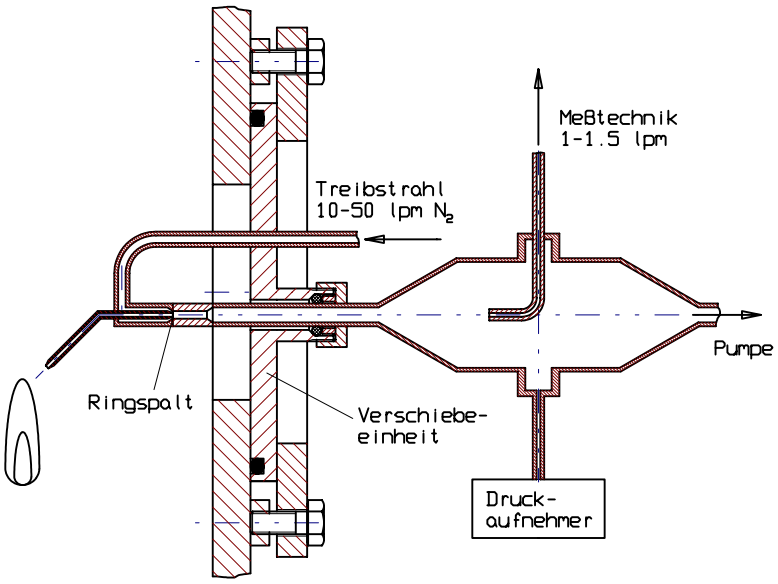


Abbildung 3.7 Darstellung der Konfiguration der Verdünnungsstufe bei der laser-induzierten Gasphasensynthese.

3.4 Die Partikelprobennahme

Für eine Analyse der Partikel nach einer Oxidation im Rohrofen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden ein Abscheider benötigt, der eine Deposition der Partikel aus der Gasphase auf TEM Probenträger ermöglicht. Hierzu wurde der in Abb. 3.8 schematisch dargestellte elektrostatische Abscheider eingesetzt. Er besteht im Wesentlichen aus einer metallischen Zuleitung, an dessen Ende sich eine Halterung für die Probenträger befindet und die gegenüber der Rohleitung über eine Teflonbuchse isoliert ist. Durch Anlegen einer Hochspannung von 2,5 kV bildet sich zwischen dem Probenträger und der Rohrwand ein elektrisches Feld aus. Partikel entsprechender Polarität werden hierdurch in Richtung des Probenträgers abgelenkt und auf diesen abgeschieden. Durch Ändern der Polarität der Hochspannung können sowohl negative als auch positive Partikel abgeschieden werden. Bei dem hier verwendeten Volumenstrom durch den Abscheider von 0,335 slpm war die Abscheideeffizienz im betrachteten Partikelgrößenbereich im Allgemeinen sehr hoch und betrug etwa 70 % aller geladener Partikel. Für die Aufladung der Partikel wurde eine Kr^{85}-Quelle verwendet, die ebenfalls für die elektrostatische Klassierung (DMPS-System) benötigt wurde und im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

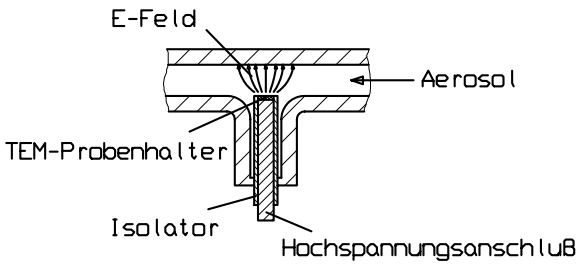


Abbildung 3.8 Darstellung des elektrostatischen Abscheiders zur Deposition von Partikeln aus der Gasphase auf Probenträger zur TEM-Analyse.

3.5 Der differentielle Mobilitätsanalysator (DMA)

Der differentielle Mobilitätsanalysator (DMA) ermöglicht die Separation einzelner Partikelgrößenklassen aus einem polydispersen Aerosol. Somit können Eigenschaften gasgetragener Partikel größenabhängig untersucht werden. Zusammen mit einem CPC kann der DMA ebenfalls zur Bestimmung der Größenverteilung gasgetragener Partikel eingesetzt werden. Da der DMA in der Vergangenheit bereits in einer Vielzahl von veröffentlichten Studien untersucht wurde [61], soll an dieser Stelle lediglich das Wirkungsprinzip erläutert werden.

Der DMA besteht hauptsächlich aus einem Zylinderkondensator, zwischen dessen Elektroden eine variable Hochspannung angelegt wird (Abb. 3.9). Das polydisperse Aerosol strömt durch einen Ringspalt in der Außenelektrode in den DMA ein und bleibt durch die laminare Strömung eines partikelfreien Inertgasstromes (Schleiergas) von der Innenelektrode getrennt. Durch das sich senkrecht zur Strömungsrichtung einstellende radialsymetrische, elektrische Feld erfahren geladene Partikel entsprechender Polarität eine Kraft in Richtung zur Innenelektrode. Die Bewegung der Partikel in radialer Richtung wird dabei durch deren elektrische Mobilität Z_p bestimmt, die das Produkt aus mechanischer Mobilität B und der Partikelladung $q \cdot e$ ist:

$$Z_p = q\ e\ B = \frac{q\,e\,C_c}{3\pi\eta D_p}. \tag{3.1}$$

q ist die Anzahl der Elementarladungen e. Partikel einer bestimmten elektrischen Mobilität treffen die Innenelektrode im Bereich des engen Auslassschlitzes und werden mit einem Gasstrom zum monodispersen Ausgang transportiert. Die elektrische Mobilität der Partikel am

monodispersen Ausgang ist eine Funktion der angelegten Spannung U und berechnet sich zu [62]:

$$Z_p = \frac{(\dot{V}_A + \dot{V}_S)\ln(r_2 / r_1)}{2\pi U l} \quad . \tag{3.2}$$

r_1, r_2 und l sind durch die Geometrie des DMAs gegeben, und $\dot{V}_A$ und $\dot{V}_S$ sind die Volumenströme des Aerosols bzw. des Schleiergases (Abb. 3.9). Vorausgesetzt wird, dass die zu- und abgeführten Aerosolvolumenströme gleich groß sind, was dem normalen Betriebszustand des DMAs entspricht.

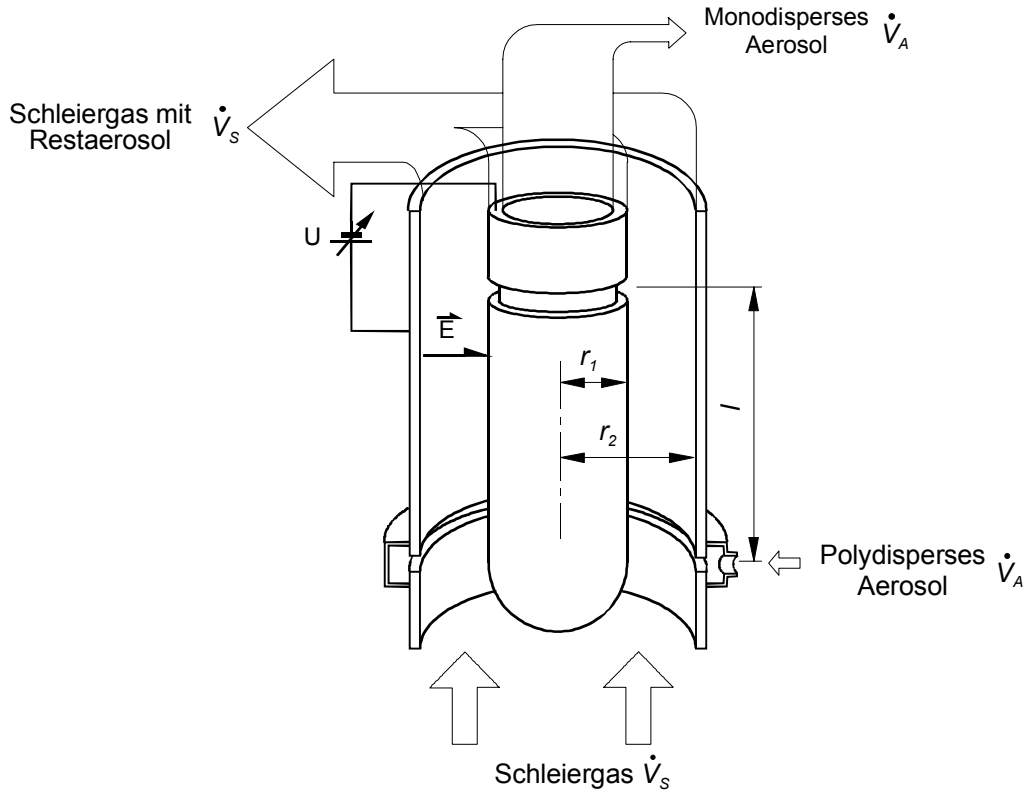


Abbildung 3.9 Schematische Darstellung des DMAs.

Aufgrund des Übertragungsverhaltens des DMAs ist das Aerosol am Ausgangsschlitz nicht absolut monodispers. Es enthält vielmehr Partikel mit einer schmalen Mobilitätsbandbreite, die durch

$$\Delta Z_p = 2\, Z_p\, (\dot{V}_A / \dot{V}_S) \tag{3.3}$$

gegeben ist [62]. Bei einem typischen Verhältnis von $\dot{V}_A / \dot{V}_S = 1/10$ ergibt sich eine Bandbreite von +/-10 % um den mit der DMA-Spannung eingestellten Mobilitätswert.

Aus Gl. 3.1 ist ersichtlich, dass für die Bestimmung des Partikeldurchmessers deren Ladungszustand bekannt sein muss. Um dies zu gewährleisten, wird das Aerosol durch einen sog. Neutralisator geleitet, bevor es in den DMA eintritt. Der Neutralisator enthält eine ^{85}Kr Strahlungsquelle, deren β-Strahlung zu einer Ionisierung der Trägergasmoleküle führt. Durch Diffusionsanlagerung der Ionen an die Partikel stellt sich eine definierte Gleichgewichtsladungsverteilung ein, die einer modifizierten Fuchs-Verteilung [71] entspricht. Hierbei ist die Wahrscheinlichkeit für Partikel mit $D_p < 100$ nm, mehr als eine Elementarladung zu erhalten, kleiner als 6 %. In diesem Größenbereich sind in guter Näherung alle Partikel einfach geladen und das Aerosol am Ausgang des DMAs ist monodispers bezüglich der Partikelgröße. Mit steigender Partikelgröße wird die Wahrscheinlichkeit für mehrfach geladene Partikel größer, so das im Ausgangsaerosol ebenfalls größere, mehrfach geladenen Partikel auftreten.

Für eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wird die Spannung am DMA schrittweise erhöht und die Anzahlkonzentration der Partikel wird am Ausgang mit einem CPC bestimmt. Die zunächst erhaltene Mobilitätsverteilung kann unter Berücksichtigung der Ladungswahrscheinlichkeiten der Partikel in eine Größenverteilung umgerechnet werden. Zur Berücksichtigung von Mehrfachladungen kann ein in [62] angegebener Algorithmus verwendet werden.

Aus dem Wirkungsprinzip des DMAs ist ersichtlich, dass die Klassierung der Partikel durch ihr Transportverhalten in einem gasförmigen Medium erreicht wird, das unter der Voraussetzung einfach geladener Partikel durch die Mobilität B gegeben ist. Der über das modifizierte Stokesche Gesetz abgeleitete Durchmesser hat jedoch lediglich für sphärische Partikel eine direkte geometrische Bedeutung. Für davon abweichende Partikelmorphologien stellt er einen Äquivalentdurchmesser dar, der das Transportverhalten der Partikel über ihre Mobilität charakterisiert. Er wird daher auch als Mobilitätsdurchmesser bezeichnet. Eine geometrische Deutung dieses Durchmessers muss im Einzelnen anhand der Morphologie der zu untersuchenden Partikel erfolgen. Bei Agglomeraten aus vielen Primärpartikeln besteht jedoch ein Zusammenhang zwischen der Anzahl der Partikel je Agglomerat, dem Mobilitätsdurchmesser sowie dem Primärpartikeldurchmesser. Dabei wird die Agglomeratstruktur durch die fraktale Dimension D_f quantifiziert (siehe Kapitel 2.4).

4 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse

Kapitel 2.2 thematisierte die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxidation verschiedener Kohlenstoffmodifikationen und stellte das Shrinking-Core-Modell vor – ein einfacher Ansatz zur Bestimmung des zeitlichen Abbrandverhaltens kugelförmiger Partikel, mit dem eine quantitative Abschätzung der gemessenen Konzentrationsprofile erfolgen kann. Die Berechnung der Konzentrationsprofile ermöglicht einen Vergleich mit vorhandenen Daten zur Reaktionskinetik und somit eine Bewertung der Messmethode. Hierfür ist jedoch die genaue Kenntnis der Reaktionsparameter erforderlich, zu denen die Reaktionstemperatur, der Sauerstoffpartialdruck und die Reaktionszeit zählen. Insbesondere die Temperatur und die Reaktionszeit sind aufgrund der inhomogenen Temperaturverteilung und des sich einstellenden Strömungsprofils in einem Rohrofen nicht in einfacher Weise gegeben und erfordern eine genauere Betrachtung.

In einem ersten Teilabschnitt werden daher experimentelle Ergebnisse vorgestellt, die eine messtechnische Erfassung dieser Parameter zum Ziel haben. Hierbei werden ebenfalls Partikelverluste an den Rohrwänden durch Thermophorese und Diffusion betrachtet, die neben der Oxidation zu einem Rückgang der Partikelkonzentration führen und somit die Konzentrationsprofile beeinflussen.

In den beiden anschließenden Teilkapiteln wird das Oxidationsverhalten unterschiedlicher Modifikationen von Kohlenstoffpartikeln untersucht. Die Ergebnisse sollen eine Aussage darüber zulassen, ob die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten zu deutlichen Unterschieden in den Konzentrationsprofilen führen. Hierzu werden Experimente mit den Partikeln aus der Funkenentladung und kommerziell erhältlichen Pulvern vorgestellt. Das Aerosol des Funkengenerators dient als Modellaerosol für amorphe Partikel, mit dem einige prinzipielle Fragestellungen der Messmethode untersucht werden. Dabei spielt insbesondere das Auftreten von Agglomeraten und die daraus resultierenden Konsequenzen für das Abbrandverhalten der Partikel eine wichtige Rolle. Hierzu werden die gemessenen Konzentrationsprofile mit Berechnungen auf der Basis des Shrinking-Core-Modells verglichen. Neben der Annahme von kugelförmigen Partikeln wird ein Ansatz vorgestellt, der die Berechnung der Konzentrationsprofile von fraktalähnlichen Agglomeraten ermöglicht. Ausgehend von den dabei gewonnenen Ergebnissen wird das Oxidationsverhalten von submikronen Diamantpartikeln und einem Industrieruß untersucht und mit dem der Funkengeneratorpartikel verglichen.

Den Abschluss der experimentellen Arbeiten bildet die Anwendung der Methode auf die Partikelphase der CO_2-Laser induzierten Gasphasensynthese. Im Vordergrund steht der prinzipielle Nachweis einer Diamantbildung bei diesem Prozess.

4.1 Charakterisierung der Rohrofenstrecke

Die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse dienten zur experimentellen Bestimmung der Reaktionsparameter sowie der Partikelverluste im Rohrofen. Die Kenntnis dieser Größen ist für die qualitative und quantitative Interpretation der Messergebnisse zum Oxidationsverhalten von großer Bedeutung. Wichtig sind hier die Aufenthaltsdauer der Partikel im Rohrofen und die Temperaturen, denen sie während dieser Zeit ausgesetzt sind. Weiterhin sollen die Partikelverluste durch Deposition an den Rohrofenwänden bestimmt werden, um deren Einfluss auf die gemessenen Konzentrationsprofile zu prüfen.

Für die gesamten in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde der in Abb. 4.1 schematisch dargestellte Rohrofen (Ströhlein Instruments, Modell CTF 15/50) mit einem Al_2O_3-Rohr mit einem Innendurchmesser von 17 mm verwendet. Das Aerosol wird über eine Edelstahlleitung mit einem Innendurchmesser von 4 mm dem Ofenrohr zugeführt und durchläuft zunächst eine 310 mm lange, ungeheizte Strecke im Ofenrohr. An dieser schließt sich ein 125 mm langer Übergangsbereich an, der den beheizten Teil des Ofens von der Umgebung trennt. Der Ausgangsbereich ist entsprechend dem Einlass aufgebaut. Das Aerosol wird durch die interne Pumpe des CPCs durch den Ofen gefördert, wobei der verwendete CPC zwei Volumenströme von nominell 0,3 slpm und 1,5 slpm zulässt. Als zweckmäßig erwies sich der geringere Volumenstrom, um höhere Verweilzeiten der Partikel im Ofen zu erzielen. Eine Überprüfung des tatsächlich angesaugten Volumenstroms mittels eines Gillibrators ergab einen um ca. 10 % erhöhten Wert von 335 ccm/min bei 22 °C und 1013 mbar.

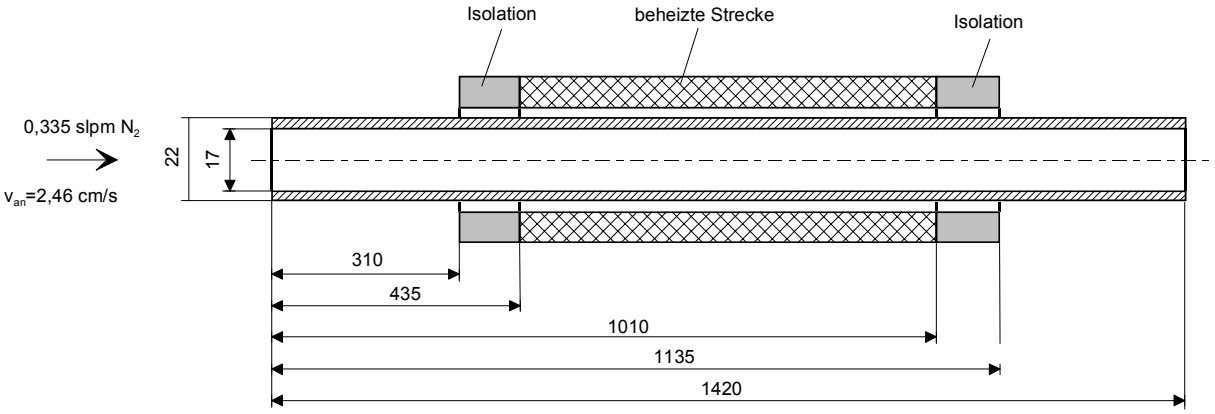


Abbildung 4.1 Darstellung des verwendeten Rohrofens.

4.1.1 Bestimmung der Reaktionsparameter im Rohrofen

Als Reaktionsparameter sind die Sauerstoffkonzentration, die Temperatur sowie die Verweilzeit der Partikel im Ofen zu betrachten. Für die folgenden Abschätzungen soll die Voraussetzung getroffen werden, dass die Gasphase des Aerosols als ideal angenommen werden kann. Da das Aerosol im Messaufbau stets bei Umgebungsdruck vorliegt, sind die Reaktionsbedingungen als isobar anzusehen. Der geringe Druckverlust über dem Ofenrohr kann vernachlässigt werden. Weitere Voraussetzung ist, dass sich die Strömung im Rohrofen durch eine laminare Rohrströmung beschreiben lässt. Dies kann durch die Reynoldszahl abgeschätzt werden, deren kritischer Wert für eine Rohrströmung bei 2300 liegt und die wie folgt definiert ist:

$$Re = d\frac{\overline{u}}{\nu}. \tag{4.1}$$

Dabei ist d der Innendurchmesser des Rohres, $\overline{u}$ die mittlere Strömungsgeschwindigkeit und ν die kinematische Viskosität. Für den ungünstigsten Fall, der bei Raumtemperatur eintritt, ergibt sich mit $\overline{u}$ =0,0246 m/s und ν(20 °C)=15,35·10^{-6} m²/ s (Luft [68]) ein Wert von Re = 272. Dieser liegt deutlich unter dem kritischen Wert und es kann davon ausgegangen werden, dass die Strömung weitgehend laminar ist. Abweichungen werden lediglich in den Übergangsbereichen auftreten. Diese liegen an den Übergängen zwischen Ofenrohr und den Zuleitungen sowie im Bereich zwischen geheizten und ungeheizten Teilen des Ofens, wo sich radiale Temperaturgradienten einstellen werden. Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse zeigen jedoch, dass diese nur geringen Einfluss auf die Reaktionsparameter haben. Die Strömungsgeschwindigkeit ist unter dieser Voraussetzung durch das Hagen-Poiseuille-Gesetz gegeben :

$$u(r) = 2\,\overline{u}\left[1-\left(\frac{r}{R}\right)^2\right]. \tag{4.2}$$

Gleichung 4.2 beschreibt einen parabelförmigen Verlauf der Geschwindigkeit u in Abhängigkeit des Radius r. In der Mitte des Rohres ist die Strömungsgeschwindigkeit maximal und hat dort den doppelten Wert der mittleren Geschwindigkeit $\overline{u}$.

<u>Sauerstoffkonzentration</u>

Zunächst wird die Sauerstoffkonzentration betrachtet, die durch Zumischen eines Sauerstoffvolumenstroms vor dem Rohrofen eingestellt wird. Durch die in Strömungsrichtung fortschreitende Oxidation nimmt die O_2-Konzentration über der Rohrlänge stetig ab. Um die

Größenordnung des Rückgangs abzuschätzen, werden Bedingungen angenommen, bei denen eine maximale Reduktion zu erwarten ist. Der diesbezüglich ungünstigste Fall bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ist durch folgende Parameter gegeben:

- Partikelanzahlkonzentration $N = 1 \cdot 10^7$ 1/ccm
- mittlerer Partikeldurchmesser D_p = 200 nm (sphärisch)
- Dichte Partikelmaterial ρ_p = 3,51 g/ccm (Diamant)
- Sauerstoffkonzentration 5 % Vol. (Normalbedingungen).

Wenn alle Partikel vollständig zu CO_2 reagieren, ergibt sich eine relative Abnahme der O_2-Konzentration von 0,0006 % vom Startwert. Dieser geringe Wert ist auf die geringe Partikelgröße und die daraus resultierenden kleinen Massenkonzentration von Kohlenstoffteilchen zurückzuführen. Es kann daher von einer konstanten O_2-Konzentration im Ofenrohr ausgegangen werden.

Reaktionstemperatur und Verweilzeit

Die Verweilzeiten und Temperaturen sind von der Strömungssituation und der sich einstellenden Temperaturverteilung im Ofenrohr abhängig. Sowohl die Strömungsgeschwindigkeit als auch die Temperatur sind im Ofenrohr nicht homogen, sondern hängen von der axialen und radialen Position bezüglich der Rohrachse ab. Für eine quantitative Abschätzung der Oxidationsraten muss der Verlauf der Temperatur über der Verweilzeit der Partikel im Rohrofen bekannt sein. Hierzu wurden zunächst Messungen der Temperaturverteilungen durchgeführt, aus denen mit Hilfe des idealen Gasgesetzes Verweilzeiten bei verschiedenen Ofentemperaturen abgeleitet werden. Diese werden mit Laufzeitmessungen verglichen, bei denen die Verweilzeiten direkt gemessen wurden.

Zur Bestimmung der axialen Temperaturverteilung wurden Messungen mit einem Ni-CrNi-Thermoelement durchgeführt. Um die Strömung durch das Thermoelement nicht zu beeinflussen, wurde es von der stromabwärtigen Seite in das Ofenrohr eingebracht und der Gasstrom mittels eines Gasflussreglers auf den Wert von 335 sccm/min eingestellt. Die Position des Thermoelements war ungefähr in der Mitte des Ofenrohrs, jedoch konnten aufgrund der Rohrlänge Abweichungen von einigen Millimetern in radialer Richtung nicht vermieden werden. Die in Abb. 4.2 dargestellten Messwerte werden daher als mittlere Temperaturwerte an den entsprechenden axialen Positionen bezüglich des Rohranfangs interpretiert. Aufgrund der ungenauen radialen Positionierung des Thermoelements konnten keine radialen Temperaturprofile aufgenommen werden, die im Bereich des Ein- bzw. Auslasses zu erwarten sind.

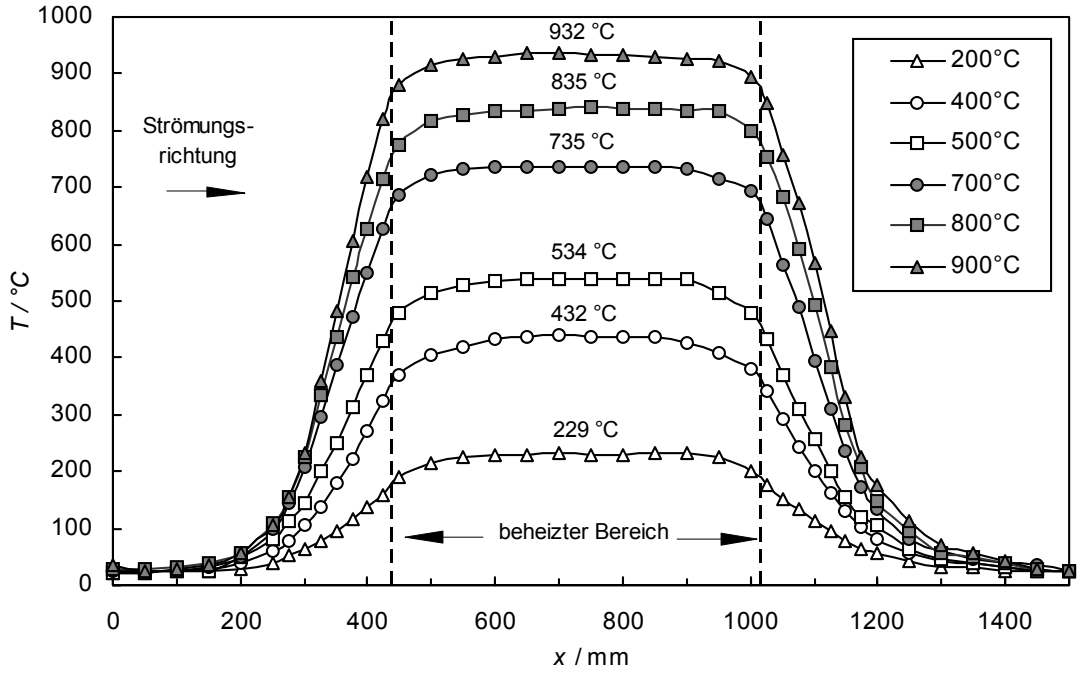


Abbildung 4.2 Axiale Temperaturverläufe im Ofenrohr.

Es ist zu erkennen, dass die Temperatur im beheizten Bereich nahezu konstant ist, wobei der Temperaturwert im Bereich des Plateaus im Mittel um 30 °C höher ist als die eingestellte Ofentemperatur. Durch die Temperaturvariation über der Ofenstrecke ändert sich die Dichte des Trägergases, was eine Geschwindigkeitsänderung zur Folge hat. Unter der Voraussetzung eines idealen Gases kann aus dem Temperaturprofil eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit über der Rohrachse ermittelt werden:

$$\overline{u}(x) = \overline{u}_{RT} \frac{T(x)}{T_{RT}} . \tag{4.3}$$

Hierbei ist $\overline{u}_{RT}$ die mittlere Strömungsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur T_{RT} . Unter der Voraussetzung, dass radiale Temperaturgradienten nur einen geringen Einfluss auf die Strömungssituation haben, können die so ermittelten Geschwindigkeiten als mittlere Werte einer laminaren Rohrströmung betrachtet werden, was durch einen späteren Vergleich mit den Ergebnissen der Laufzeitexperimente bestätigt wird. Durch eine Integration über der Rohrstrecke ergibt sich die Zeit, die ein Partikel mit der Geschwindigkeit $\overline{u}(x)$ zum Durchlaufen einer Strecke x benötigt:

$$t_{\overline{u}}(x) = \frac{T_{RT}}{\overline{u}_{RT}} \int_0^x \frac{1}{T(`x)} \mathrm{d}`x . \tag{4.4}$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass die Partikel der Geschwindigkeitsänderung unmittelbar folgen und sich mit der Gasgeschwindigkeit bewegen (Kapitel 2.3.1). Es ergeben sich die in Abb. 4.3

gezeigten Verläufe der Temperatur über der Aufenthaltsdauer im Rohrofen, welche die 'Temperaturgeschichte' der Partikel im Rohrofen wiedergeben.

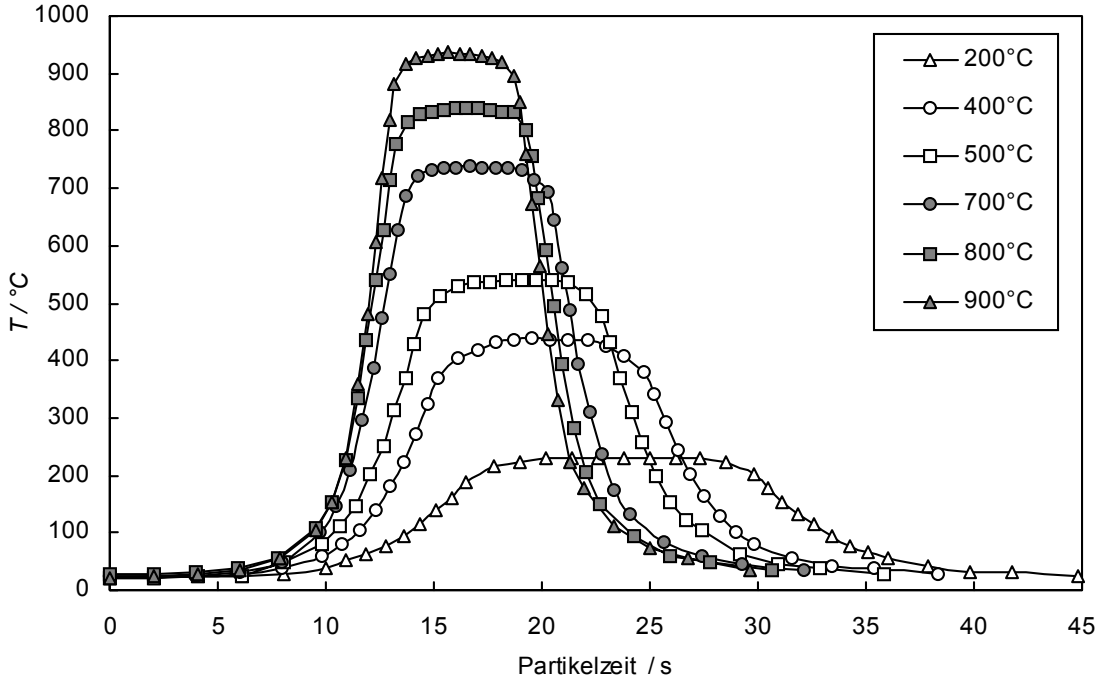


Abbildung 4.3 Aus den Temperaturprofilen abgeleitete Verläufe der Temperatur über der Aufenthaltsdauer im Rohrofen.

Die Verweilzeit der Partikel im Rohrofen wird bei steigender Ofentemperatur kleiner. Dies ist durch die Expansion des Trägergases und der damit verbundenen Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit in Bereichen hoher Temperaturen erklärbar. In Bezug auf die Oxidation von Kohlenstoffpartikeln ist die Reaktion hauptsächlich durch den Zeitraum des Plateaus bei maximaler Temperatur bestimmt. Da die Reaktionsrate exponentiell von der Temperatur abhängt, können die Raten bei den übrigen Zeiten vernachlässigt werden. Bereits für Temperaturen unterhalb von 95 % der Maximaltemperatur sinken die Raten für typische Aktivierungsenergien unter 50 % der Werte auf dem Plateau. Für die Berechnung des Abbrands der Partikel nach dem in Kapitel 2.2 vorgestellten Shrinking-Core-Modell kann somit von einer konstanten Reaktionsrate ausgegangen werden, die durch die Temperatur auf dem Plateau bestimmt ist. Die effektive Verweilzeit ergibt sich aus der zeitlichen Ausdehnung des Plateaus. Berücksichtigt wird jeweils der Zeitraum, in dem die Temperatur Werte oberhalb von 95 % der Maximaltemperatur aufweist. Die Temperaturabhängigkeit der so ermittelten Verweilzeiten weist ebenfalls eine Proportionalität zur reziproken Temperatur auf, so dass die

Verweilzeiten auf eine effektive beheizte Länge zurückgeführt werden können. Für die Berechnung können somit folgende Parameter angesetzt werden:

$$T_{eff} = T_{ofen} + 30\ K$$
$$t_{\bar{u},eff} = \frac{L_{eff}\ T_{RT}}{\bar{u}_{RT}} \frac{1}{T_{eff}} \quad \text{mit } L_{eff} = 52{,}7\,\text{cm} \quad \text{und } \bar{u}_{RT} = 2{,}46\,\frac{\text{cm}}{\text{s}} \tag{4.5}$$

Hierbei ist T_{ofen} die eingestellte Ofentemperatur in Kelvin und $t_{\bar{u},eff}$ die Aufenthaltsdauer im Bereich des Plateaus bei mittlerer Strömungsgeschwindigkeit.

Zur Überprüfung der Vorgehensweise und der Annahmen bezüglich der Strömungsgeschwindigkeiten wurden Laufzeitexperimente durchgeführt, die eine experimentelle Bestimmung der Verweilzeiten im Ofenrohr zum Ziel hatten. Diese können dann mit den aus den Temperaturprofilen abgeleiteten Werten verglichen werden. Die benutzte Versuchsanordnung ist schematisch in Abb. 4.4 dargestellt.

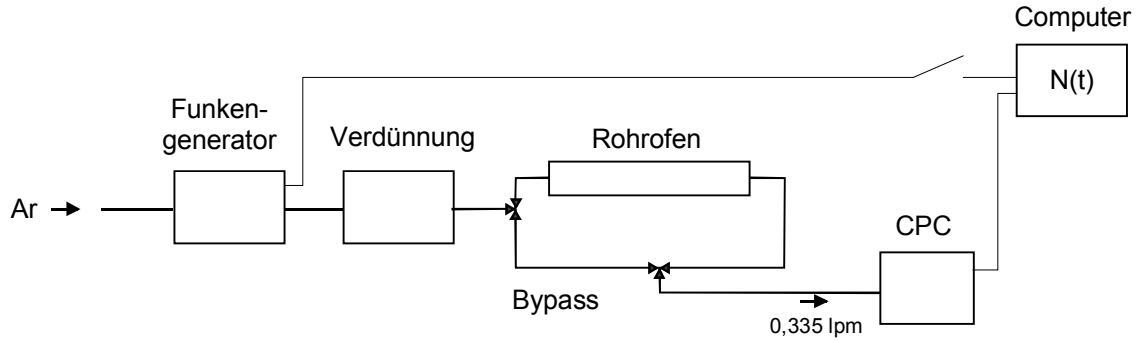


Abbildung 4.4 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Verweilzeiten der Partikel im Rohrofen.

Hiermit wurde der zeitliche Verlauf der Partikelanzahlkonzentration nach Einschalten des Funkengenerators gemessen. Der Funkengenerator hat den Vorteil, dass sich die Ausgangskonzentration der Partikel zeitlich sehr genau steuern lässt. Nach Einschalten des Hochspannungsnetzteils steigt die Konzentration sehr schnell von null auf einen Maximalwert an, so dass die Messungen als Sprungantwort des Systems gewertet werden können.

Um die Verweilzeiten in der Verdünnungsstufe und den restlichen Zuleitungen zu berücksichtigen, wurden Messungen über eine dünne Bypassleitung mit einem Innendurchmesser von 4 mm durchgeführt. Die Bypassleitung hatte die gleiche Länge wie die Zuleitungen zum Ofenrohr, so dass ihr Einfluss bezüglich der Verweildauer unberücksichtigt bleiben kann. Die Verweilzeiten im Rohrofen ergeben sich aus den zeitlichen Differenzen zwischen den Messverläufen über dem Rohrofen und der Bypassleitung. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil,

dass die Dynamik der Systemkomponenten wie z. B. das Ansprechverhalten des CPCs weitgehend kompensiert wird. In Abb. 4.5 sind die Messergebnisse für verschiedene Temperaturen dargestellt, wobei der Funkengenerator jeweils zum Zeitpunkt $t = 0$ s eingeschaltet wurde. Die Anzahlkonzentration ist jeweils auf den erreichten Endwert N_{end} bezogen, der sich nach entsprechend langer Messzeit am CPC einstellte.

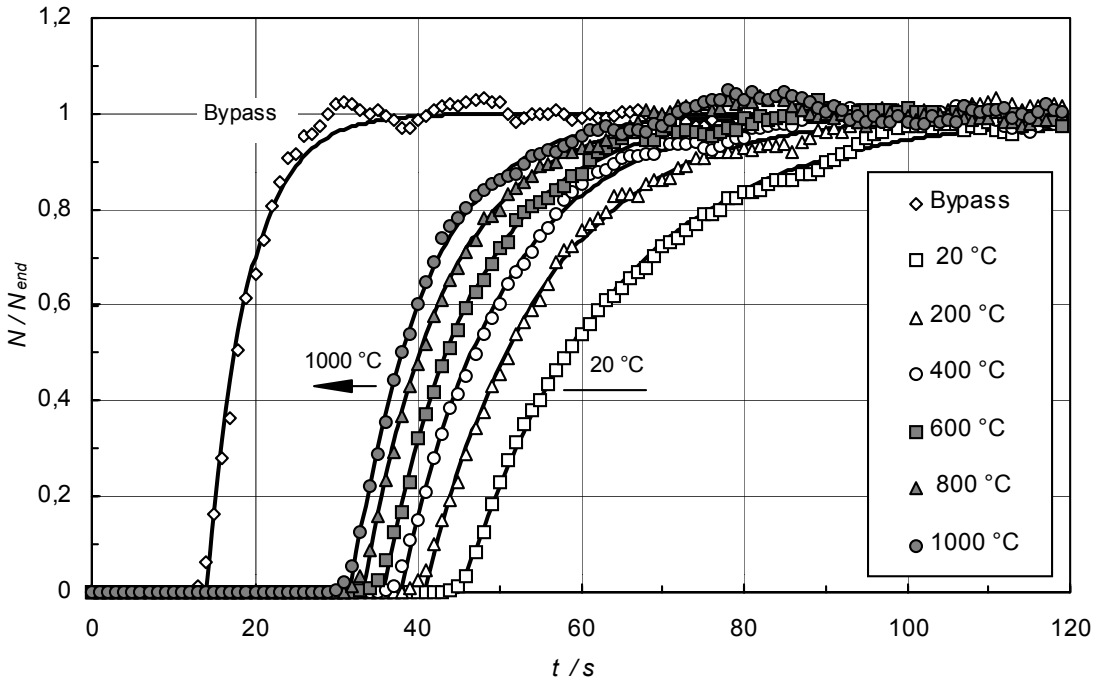


Abbildung 4.5 Gemessene Verläufe der relativen Anzahlkonzentrationen über der Zeit.

Wie aus den durchgezogenen Kurven zu erkennen ist, können die gemessenen Verläufe in weiten Bereichen gut an eine exponentielle Wachstumsfunktion der Form

$$\frac{N}{N_{end}}(t) = 1 + a\,(1 - \exp(-b\,t)) \tag{4.6}$$

angepasst werden, wobei die Parameter a und b durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt wurden. Durch die Anpassung können die zeitlichen Schwankungen im Bereich hoher relativer Konzentrationen eliminiert werden, die ansonsten bei der Differenzenbildung zwischen den Verläufen der Bypass- und Rohrofenstrecke zu nicht eindeutigen Ergebnissen führen würden. In Abb. 4.6 sind die Ergebnisse der Messungen nach Berücksichtigung des Verlaufs über der Bypassleitung dargestellt. Hierzu wurden für Werte $N/N_{end} > 0{,}1$ die angepassten Exponentialfunktionen verwendet.

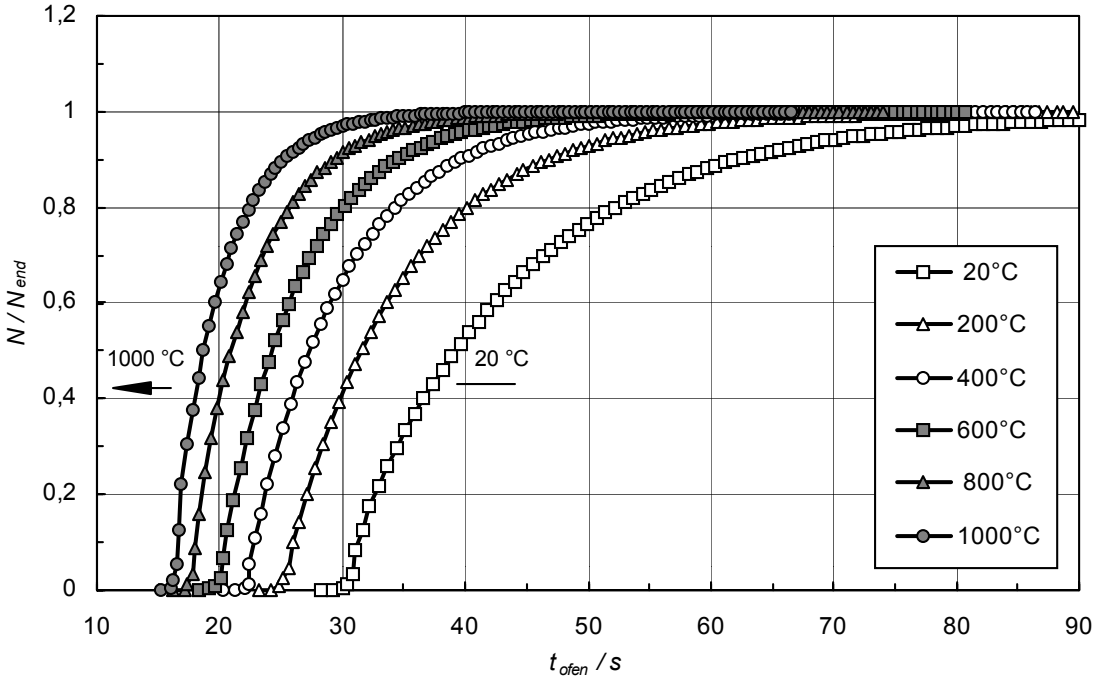


Abbildung 4.6 Gemessene Verläufe der relativen Anzahlkonzentrationen über der Zeit nach Berücksichtigung der Dynamik des Messsystems.

Zunächst wird deutlich, dass die Aufenthaltsdauer erwartungsgemäß mit steigender Temperatur kleiner wird. Weiterhin zeigen die Messverläufe, dass die Partikelkonzentrationen relativ langsam auf die Maximalwerte zustreben. Dies ist besonders bei niedrigen Temperaturen zu beobachten, während der Anstieg bei hohen Temperaturen deutlich steiler ist. Dieses Ergebnis kann so interpretiert werden, dass die Partikel nicht alle dieselbe Verweilzeit besitzen, sondern dass diese über einen gewissen Wertebereich verteilt ist. Die Ursache hierfür liegt in dem sich einstellenden Geschwindigkeitsprofil über dem Rohrquerschnitt begründet, was dazu führt, dass Partikel auf unterschiedlichen Trajektorien bezüglich der Rohrachse verschiedene axiale Geschwindigkeiten erfahren. Die resultierende Verteilung der Verweilzeiten ist im Allgemeinen vom radialen Geschwindigkeitsprofil der Gasströmung und der radialen Verteilung der Partikel über dem Rohrquerschnitt abhängig. Die messbare Anzahlkonzentration entspricht dem über dem Rohrquerschnitt gemittelten Wert („Mixing Cup Average“), der sich unter Vernachlässigung radialer Temperaturprofile zu

$$N(x,t) = \frac{1}{V_{RT}} \int_0^R u(r,x)\, n(r,x,t)\, 2\,\pi\, r\, \mathrm{d}r \tag{4.7}$$

berechnen lässt [59]. V_{RT} ist der Aerosolvolumenstrom bei Raumtemperatur und $n(r,x,t)$ das Anzahlkonzentrationsprofil an der Position x zur Zeit t. Dieser als konvektive Dispersion

bekannte Prozess wird im Allgemeinen von der diffusiven Partikelbewegung überlagert und wurde bereits in verschiedenen Arbeiten untersucht [58], [25].

Ein direkter Vergleich der Ergebnisse aus den Laufzeit- und Temperaturmessungen kann zunächst anhand der minimalen Verweilzeiten durchgeführt werden. Bei den Laufzeitmessungen ist dies diejenige Zeit, ab der ein Anstieg der Anzahlkonzentration am CPC beobachtet werden kann. Falls die aus den Temperaturprofilen abgeleiteten Geschwindigkeiten mit den Mittelwerten einer laminaren Rohrströmung korrespondieren, ergeben sich die minimalen Verweilzeit zu

$$t_{\min} = \frac{t_{\bar{u}}}{2} . \tag{4.8}$$

In Abb. 4.7 sind die minimalen Verweilzeiten aus den Temperatur- und Laufzeitmessungen gegenübergestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen beider Methoden, was die zuvor getroffenen Annahmen bezüglich Laminarität und Geschwindigkeit der Strömung im Ofenrohr bestätigt.

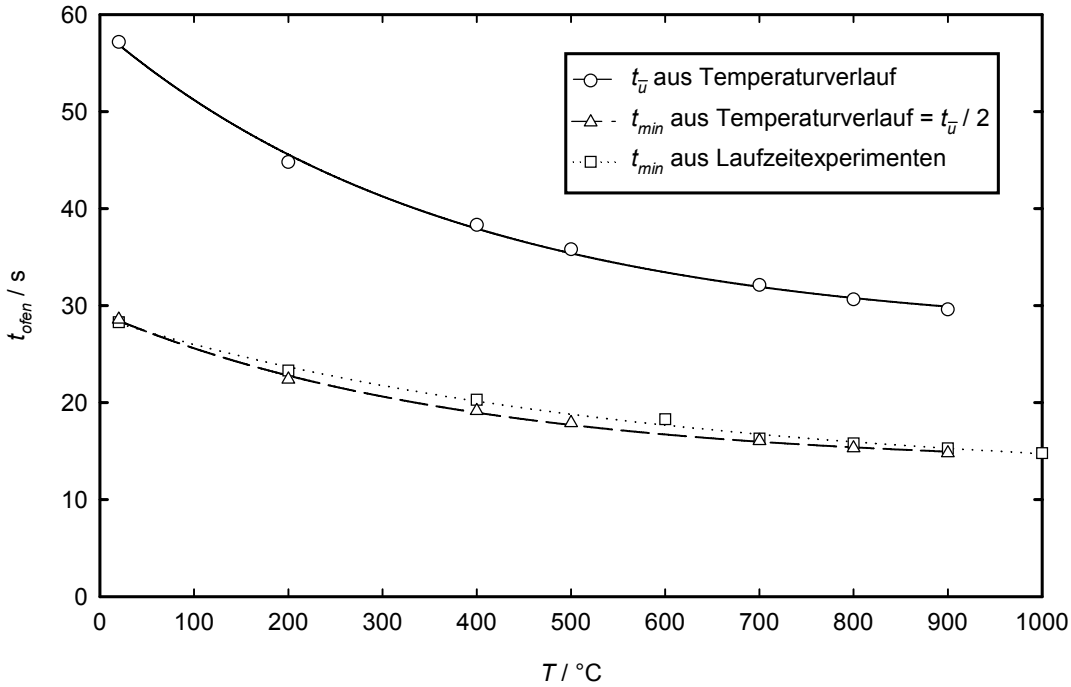


Abbildung 4.7 Vergleich der minimalen Verweilzeiten aus Laufzeitexperimenten mit denen aus Temperaturmessungen.

In Bezug auf die Oxidationsreaktion führt die Dispersion in der Ofenstrecke zu verschiedenen Reaktionszeiten, die sich in unterschiedlichen Durchmesserabnahmen der Partikel bemerkbar machen. Für die Auswertung der Messdaten ist es sinnvoll einen geeigneten Mittelwert für die Reaktionszeit zu definieren, der für die Berechnung von Partikeldurchmesserabnahmen benutzt werden kann. Zur Überprüfung der gemessenen Konzentrations-

verläufe werden diese zunächst mit den einfach zu berechnenden Verläufen für eine rein konvektive Dispersion verglichen. Der Einfluss der Diffusion kann durch die charakteristische Diffusionszeit

$$t_D = \frac{R^2}{D} \tag{4.9}$$

abgeschätzt werden, wobei D der Diffusionskoeffizient der Partikel ist. Falls $t_D << t_{\bar{u}}$, kann die Diffusion vernachlässigt werden und die Dispersion wird durch die Verteilung der Geschwindigkeiten bestimmt [58]. Bei den hier gezeigten Ergebnissen wurde ein polydisperses Aerosol verwendet, dessen Partikelgrößenverteilung mit einer logarithmischen Normalverteilung mit den Parametern CMD = 30,4 nm und $\sigma = 1{,}66$ beschrieben werden kann (siehe Gl. 4.19 in Kapitel 4.2). Für den Temperaturbereich 20 °C – 1000 °C variiert die charakteristische Diffusionszeit für $D_p = 30{,}4$ nm im Bereich zwischen $4{,}5 \cdot 10^4$ s und $1{,}3 \cdot 10^3$ s, was im Vergleich zu den Verweilzeiten deutlich größer ist. Die Größenverteilung weist jedoch ebenfalls Partikel mit Durchmessern kleiner 15 nm auf, die einen Anteil von ca. 10 % der Gesamtkonzentration ausmachen und deren charakteristische Diffusionszeit nicht klein gegenüber der Verweilzeit ist. Ein Einfluss der Diffusion kann daher nicht ganz ausgeschlossen werden. Für den Anstieg der Konzentration über der Zeit ergibt sich im Falle rein konvektiver Dispersion für eine laminare Rohrströmung folgender analytischer Ausdruck [25]:

$$\frac{N}{N_{end}}(t) = 0 \qquad \text{für } 0 \le t \le \frac{L}{2\,\bar{u}}\ , \tag{4.10}$$

$$\frac{N}{N_{end}}(t) = \left(1 - \left(\frac{t_{\bar{u}}}{2\ t}\right)^2\right) \quad \text{für } t \ge \frac{L}{2\,\bar{u}}\ . \tag{4.11}$$

Dabei wird ein kolbenförmiges Konzentrationsprofil über dem Rohrquerschnitt vorausgesetzt. In Abb. 4.8 sind für verschiedene Temperaturen die gemessenen Konzentrationsanstiege zusammen mit den theoretisch zu erwartenden Verläufen für eine rein konvektive Dispersion dargestellt. Für die Berechnungen nach Gleichung 4.11 wurden für $t_{\bar{u}}$ die aus den Temperaturprofilen ermittelten Verweildauern eingesetzt. Es ist zu erkennen, dass die gemessenen Anstiege tendenziell den berechneten Verläufen folgen, jedoch treten Abweichungen auf, die mit steigender Temperatur etwas zunehmen.

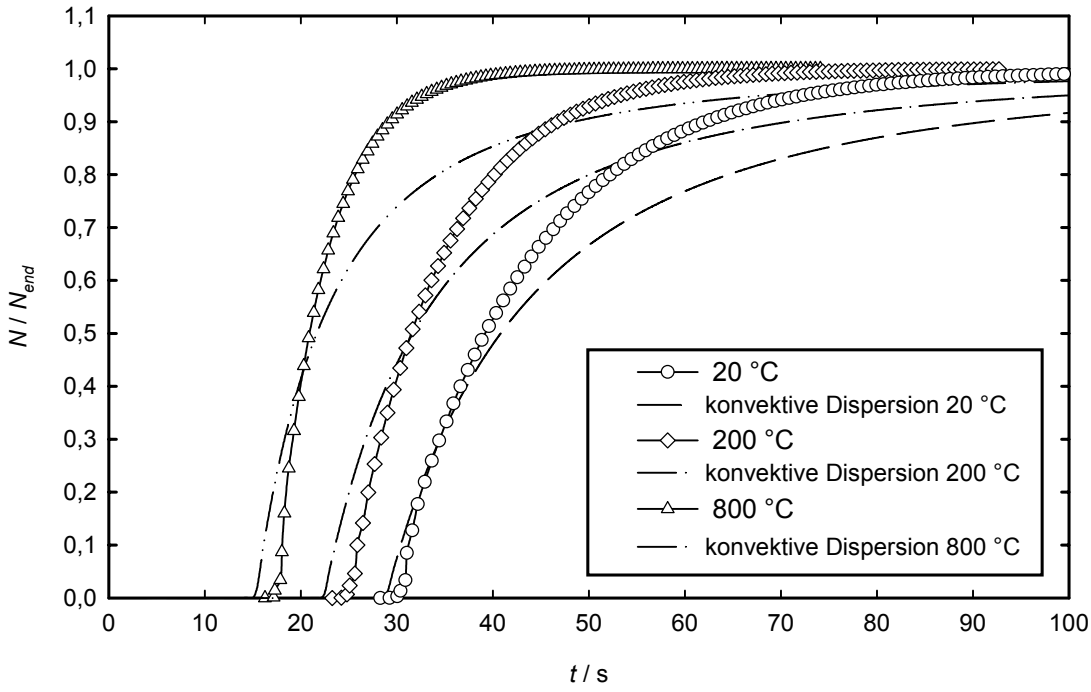


Abbildung 4.8 Vergleich der gemessenen Konzentrationsverläufe mit den theoretischen Verläufen für rein konvektive Dispersion.

Diese Abweichungen sind auf Diffusionsprozesse zurückzuführen, die unter anderem eine Konzentrationsgrenzschicht in der Nähe der Rohrwand zu Folge haben. In dieser Grenzschicht fällt die Partikelkonzentration stetig von einem Wert in der Mitte des Rohres auf Null an der Rohrwand. Da hier jedoch die geringsten Strömungsgeschwindigkeiten vorherrschen, wird der Anteil der langsamsten Partikel geringer sein als im Falle rein konvektiver Dispersion. Bezogen auf die gemessenen Konzentrationsanstiege führt dies dazu, dass die Verläufe schneller auf die Endwerte zustreben, was an den gemessenen Anstiegen erkennbar ist. Da die Diffusion einen sehr viel stärkeren Einfluss auf kleine Partikel hat, kann hier angenommen werden, dass die Abweichungen größtenteils auf die Partikelfraktion mit Durchmessern kleiner 15 nm zurückzuführen sind. Eine weitere Einflussgröße ist die thermophoretische Kraftwirkung in den Übergangsbereichen zwischen beheizten und unbeheizten Teilen des Ofenrohres. Durch die hier zu erwartenden radialen Temperaturgradienten wird eine Kraftwirkung in Richtung zu kälteren Bereichen auf die Partikel ausgeübt, was zu einer Veränderung des radialen Konzentrationsprofils führt. Aufgrund der Komplexität des Prozesses wird deutlich, dass eine einfache Berechnung der Verweilzeiten unter Berücksichtigung aller physikalischen Effekte nicht möglich ist. Da die auftretenden Differenzen zwischen den gemessenen Konzentrationsanstiegen und den theoretischen Verläufen für eine rein konvektive Dispersion qualitativ begründbar sind, kann jedoch davon ausgegangen

werden, dass die Messdaten die Verteilungen der Verweilzeiten der Partikel in guter Näherung wiedergeben. Als sinnvoller Mittelwert bezüglich der Reaktionszeit der Partikel im Ofenrohr kann der Zeitwert $t_{0,5}$ angesetzt werden, bei dem die relative Konzentration einen Wert von $N/N_{end} = 0{,}5$ erreicht. Für diese Zeit gilt, dass 50 % der Partikel am Ausgang des Rohrofens eine kürzere Verweilzeit aufweisen und 50 % eine höhere und diese somit dem Median der Verteilung der Verweilzeiten entspricht. In Abb. 4.9 sind die auf $t_{\bar{u}}$ bezogenen Werte von $t_{0,5}$ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Verhältnis $t_{0,5} / t_{\bar{u}}$ unabhängig von der eingestellten Ofentemperatur ist. Weiterhin zeigt sich, dass die gemessenen Werte gut mit dem theoretischen Wert für rein konvektive Dispersion von $t_{\bar{u}} / \sqrt{2}$ übereinstimmen, was ebenfalls aus den Verläufen in Abb. 4.8 ersichtlich ist.

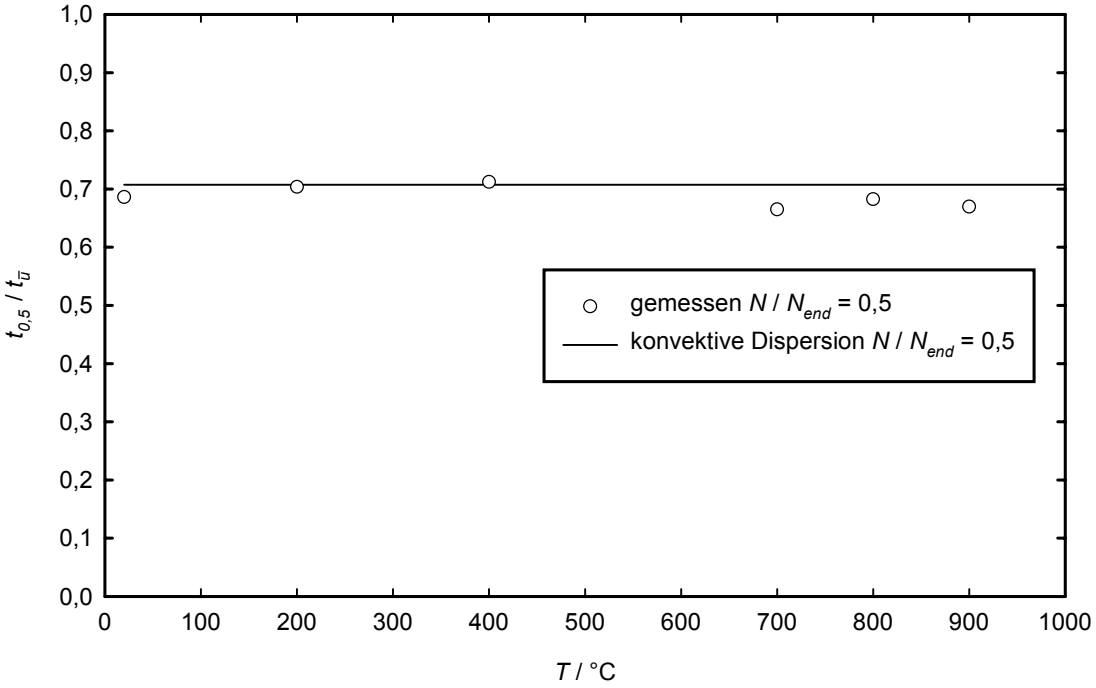


Abbildung 4.9 Verlauf von $t_{0,5} / t_{\bar{u}}$ über der Temperatur.

Diffusion und Thermophorese scheinen zwar einen Einfluss auf die Form der Verteilung zu haben, der Wert von $t_{0,5} / t_{\bar{u}}$ bleibt aber weitgehend unberührt. Eine einfache Begründung hierfür kann nicht gegeben werden. Da die Oxidationsreaktion auf einen Teil des Ofenrohrs mit einer effektiven Länge von 52,7 cm beschränkt ist, ergibt sich der Wert der Reaktionszeit zu:

$$t_{0,5,eff} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{L_{eff}\ T_{RT}}{\bar{u}_{RT}} \frac{1}{T_{eff}} \quad . \tag{4.12}$$

Vorausgesetzt wird, dass sich der Wert für $t_{0,5} / t_{\bar{v}}$ über der Rohrlänge nicht ändert.

4.1.2 Partikelverluste durch Diffusion und Thermophorese

Für eine Auswertung der gemessenen Konzentrationsprofile ist es notwendig, den Einfluss der Thermophorese und der Diffusion zu berücksichtigen. Beide Prozesse führen zu Partikelverlusten, die von der Ofentemperatur und der Partikelgröße abhängig sind. Der Rückgang der Partikelanzahlkonzentration am Ausgang des Rohrofens aufgrund dieser Verluste muss daher ermittelt werden. Von Interesse ist dabei lediglich die relative Änderung der Partikelanzahlkonzentration am Ausgang des Rohrofens als Funktion der Temperatur:

$$P_{th}(T, D_p) = \frac{N(T, D_p)}{N_0(D_p)} \quad , \tag{4.13}$$

wobei $N_0(D_p)$ die Konzentration am Ofenausgang bei Raumtemperatur ist. Die Ermittlung dieses Zusammenhangs wurde auf experimentellem Wege durchgeführt. Zwar existieren eine Reihe von Untersuchungen sowohl zur Thermophorese als auch zur Diffusion (z. B. [45], [59]), doch beschränken sich die meisten Näherungslösungen auf Parameterbereiche, die für diese Arbeit nicht anwendbar sind. Für einen späteren Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Messdaten wird auf die Lösung zur thermophoretischen Abscheideeffizienz E_{th} nach Walker [70] zurückgegriffen:

$$E_{th} = 1 - P_{th} = \frac{Pr\ K_{th}}{1 + \vartheta} \quad . \tag{4.14}$$

Hierbei ist Pr die Prandtl-Zahl, die als dimensionslose Kennzahl die Wärmeübertragungseigenschaften des Gases berücksichtigt und als Quotient aus kinematischer Viskosität ν und Temperaturleitfähigkeit a definiert ist:

$$Pr = \frac{\nu}{a} . \tag{4.15}$$

Die dimensionslose Temperatur ϑ ist folgendermaßen definiert:

$$\vartheta = \frac{T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \quad . \tag{4.16}$$

In Gl. 4.14 gibt E_{th} den prozentualen Anteil der Partikel an, der durch Thermophorese in einer laminaren Rohrströmung abgeschieden wird, wenn die Gastemperatur durch Abkühlen der Rohrwand von T_{max} auf T_{min} absinkt und sich anschließend im Temperaturgleichgewicht mit der Rohrwand befindet. Die Größe P_{th} wird als thermophoretische Penetration bezeichnet und entspricht dem Anteil der Partikel, die das Rohr verlassen. Zur experimentellen Bestimmung von P_{th} wurden Penetrationsmessungen mit dem in Abb. 4.10 gezeigten Versuchsaufbau durchgeführt. Zur Erzeugung eines monodispersen Aerosols wurde der Funkengenerator in

Kombination mit einem DMA eingesetzt. Durch die Verwendung von reinem Stickstoff als Trägergas kam es zu keiner signifikanten Änderung der Partikelgröße im Rohrofen, was messtechnisch überprüft wurde.

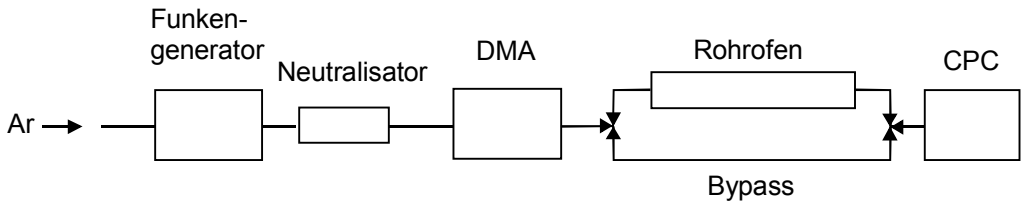


Abbildung 4.10 Versuchsaufbau zur Bestimmung der Partikelverluste über dem Rohrofen.

Für verschiedene Temperaturen und Partikeldurchmesser wurden abwechselnd die Partikelkonzentrationen über der Rohrofenstrecke und über der Bypassleitung gemessen. Hieraus wurden die Penetrationen

$$P(T,D_p) = \frac{N_{ofen}(T,D_p)}{N_{bypass}(D_p)} \tag{4.17}$$

bestimmt. Aus diesen können die gesuchten Werte

$$P_{th}(T,D_p) = \frac{P(T,D_p)}{P(20°C,D_p)} \tag{4.18}$$

berechnet werden. Der Weg über die Berechnung der Penetration aus den Ergebnissen zweier unmittelbar aufeinanderfolgender Messungen hat den Vorteil, dass der Einfluss von zeitlichen Schwankungen in der Eingangskonzentration minimiert wird. Davon ausgehend, dass die temperaturabhängigen Verluste durch thermophoretische Abscheidung im Bereich des Ofenausgangs dominiert werden, ist es sinnvoll, die Messdaten mit Gl. 4.14 zu vergleichen. Hierzu wurden aus den gemessenen Werten von P_{th} Abscheideeffizienzen 1-P_{th} bestimmt und gegen $1/(1+\vartheta)$ aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.11 dargestellt. Für die Berechnung von ϑ ist für T_{max} die effektive Gastemperatur und für T_{min} die Raumtemperatur eingesetzt worden. Die Messdaten folgen dem erwarteten linearen Verlauf. Jedoch zeigen die Ergebnisse für verschiedene Partikeldurchmesser eine Abhängigkeit der Steigung von der Partikelgröße. Bei rein thermophoretische Abscheidung sollten alle Kurven annähernd übereinander liegen, da der Einfluss der Partikelgröße bzw. der Temperatur auf T_{th} und Pr aus Gl. 4.14 im betrachteten Größenbereich gering ist. Diese Abweichungen können mit dem Einfluss der Diffusion erklärt werden, die in Gl. 4.14 nicht berücksichtigt wird. Dies ist daraus ersichtlich, dass die Abweichungen mit kleiner werdenden Partikeldurchmesser steigen, wohingegen im Falle von

großen Durchmessern, wo Diffusion nur einen geringen Einfluss hat, alle Kurven übereinander liegen.

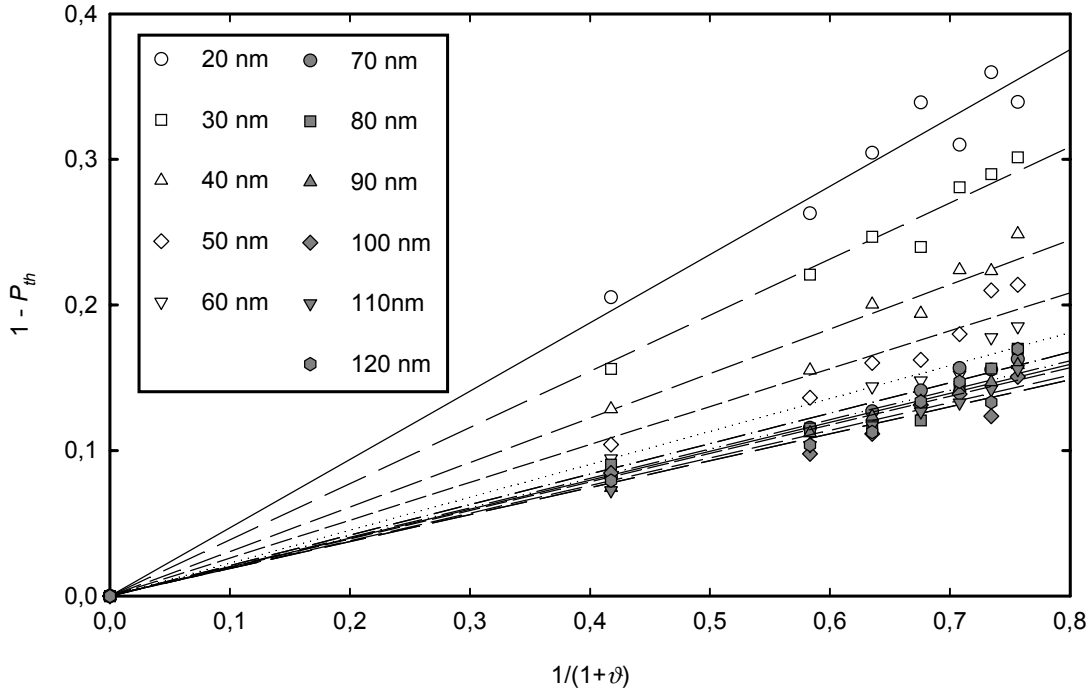


Abbildung 4.11 Verläufe der prozentualen Verluste von Partikeln im Rohrofen durch Thermophorese und Diffusion als Funktion der dimensionslosen Temperatur für verschiedene Partikeldurchmesser.

Da alle Ergebnisse in dieser Arbeit mit den gleichen Parametern (Rohrgeometrie, Volumenstrom etc.) gewonnen wurden, genügt für die weitere Vorgehensweise ein empirischer Zusammenhang für die Bestimmung der temperaturabhängigen Verluste am Rohrausgang, der die Größenabhängigkeit der Steigungen in Abb. 4.11 berücksichtigt:

$$P_{th}(T_{eff}, D_p) = 1 - (0{,}1822 + 0{,}7026 \exp(-0{,}0436\, D_p / \mathrm{nm}))\frac{(T_{eff} - 293\ K)}{T_{eff}}. \qquad (4.19)$$

In Abb. 4.12 sind die Messwerte mit den Ergebnissen dieser Gleichung zusammen aufgetragen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung.

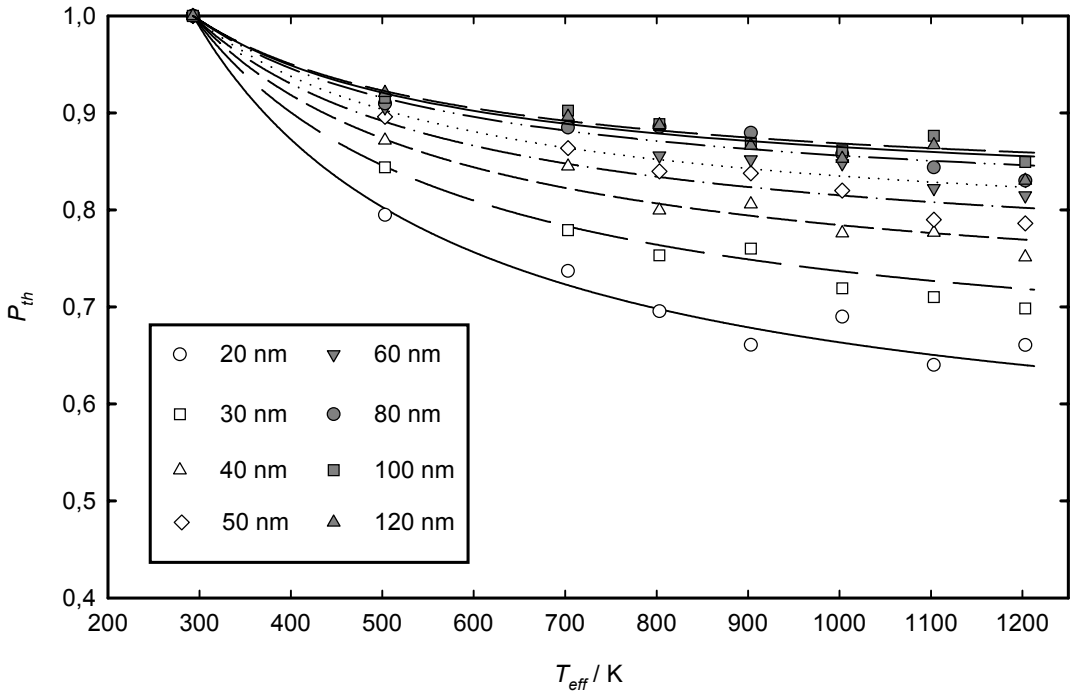


Abbildung 4.12 Verläufe der prozentualen Rückgänge der Partikelanzahlkonzentrationen am Ausgang des Rohrofens durch Thermophorese und Diffusion als Funktion der effektiven Temperatur für verschiedene Partikeldurchmesser.

4.2 Untersuchung des Oxidationsverhaltens der Partikelphase des Funkengenerators

Die Untersuchung der Oxidation gasgetragener Kohlenstoffpartikel wurde zunächst mit dem Aerosol des Funkengenerators durchgeführt. Das Ziel der Experimente bestand darin, Referenzdaten für die Oxidation von amorphem Kohlenstoff zu liefern, die im weiteren Verlauf der Arbeit einen Vergleich mit anderen Kohlenstoffmodifikationen ermöglichen. Da sich die Partikelgrößen und -strukturen aus den verschiedenen Bildungsprozessen voneinander unterscheiden, muss für einen sinnvollen Vergleich deren Einfluss berücksichtigt werden. Ein weiteres Ziel der Experimente bestand daher in der Untersuchung dieser Einflüsse auf die gemessenen Konzentrationsprofile. Eine wichtige Rolle spielt dabei das Auftreten der Partikel in Form von Agglomeraten aus einer Anzahl von Primärpartikeln. Eine Anwendung des einfachen Shrinking-Core-Modells zur Abschätzung der Konzentrationsverläufe muss dabei zwangsläufig zu größeren Abweichungen führen, da hierfür eine kugelförmige Partikelstruktur vorausgesetzt wird. Im Verlauf dieses Kapitels wird dies durch Berechnungen verdeutlicht. Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen wird ebenfalls ein einfacher Ansatz vorgestellt, mit dem die Konzentrationsverläufe von fraktalähnlichen Agglomeraten abgeschätzt werden können. Ebenso wird eine mögliche Änderung der Agglomeratstruktur untersucht, die Auswirkungen auf die Konzentrationsprofile haben kann.

Zur Einschätzung der Partikeleigenschaften des Funkengeneratoraerosols werden zunächst Ergebnisse zur Charakterisierung der unoxidierten Partikelphase vorgestellt. Abb. 4.13 zeigt eine typische Partikelgrößenverteilung, die mit der Kombination aus Neutralisator, DMA und CPC gemessen wurde. Die Verteilung stellt die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Partikelanzahlkonzentration über dem Mobilitätsdurchmesser dar. Sie repräsentiert den Zustand des Aerosols am Ausgang der Verdünnungsstation und weist die für Aerosolpartikel typische Form einer logarithmischen Normalverteilung auf, deren Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion durch

$$\frac{dN}{dD_p} = \frac{N_{tot}}{\sqrt{2\,\pi}\,\ln(\sigma_g)} \exp\left(-\frac{(\ln(D_p) - \ln(cmd))^2}{2\,(\ln(\sigma_g)^2)} \right) \tag{4.20}$$

definiert ist [26]. Die Parameter der Verteilung sind durch die Gesamtanzahlkonzentration N_{tot}, den Median des Mobilitätsdurchmessers *cmd* (count median diameter) und die geometri-

sche Standartabweichung σ_g gegeben. Eine Kurvenanpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt die in Abb. 4.13 gezeigten Werte für die Parameter.

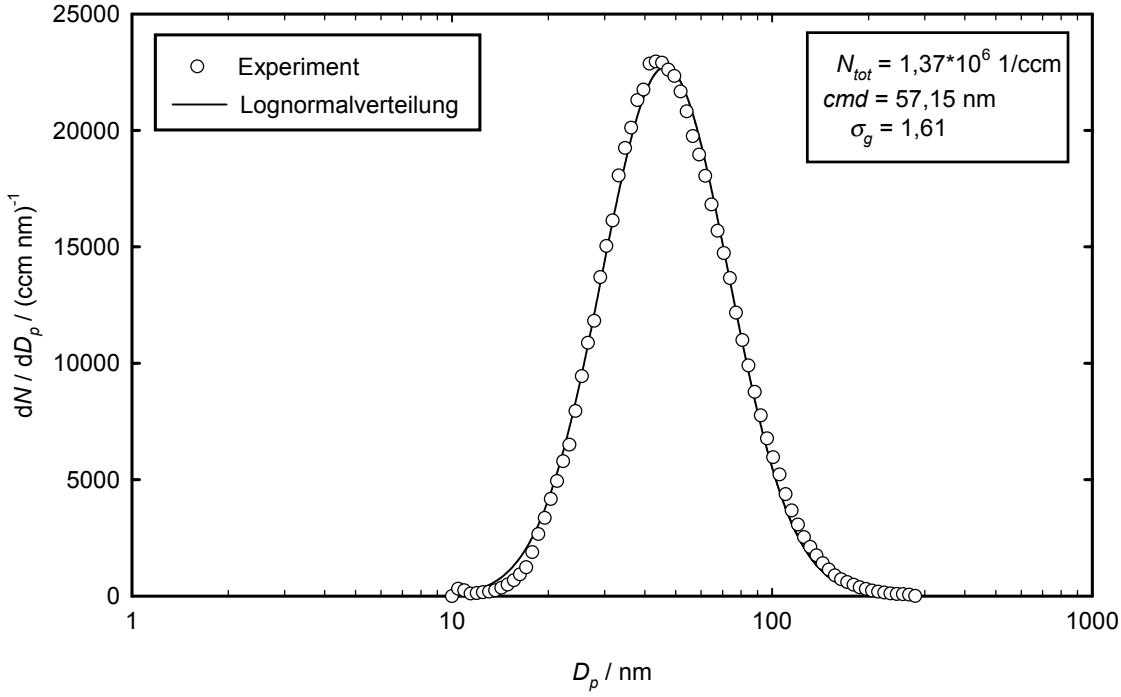


Abbildung 4.13 Typische Größenverteilung des Funkengeneratoraerosols am Ausgang der Verdünnungsstufe.

Zur Aufklärung der Struktur und Phase wurden Partikelproben mit dem elektrostatischen Abscheider abgeschieden und anschließend mittels TEM untersucht. In Abb. 4.14 und 4.15 sind Hellfeldaufnahmen dieser Partikel gezeigt. Abb. 4.14 zeigt die Struktur des größten Anteils der abgeschiedenen Partikel. Diese bestehen aus lockeren Agglomeraten, die sich aus kleinen Primärpartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 7 nm zusammensetzen. Dieser Wert wurde aus einer Mittelung der Primärpartikeldurchmesser aus verschiedenen Aufnahmen gewonnen. Er stimmt mit dem von Fendel [18] angegebenen Wert von 7,5 nm annähernd, wobei ein vergleichbarer Funkengenerator eingesetzt wurde. Die Ausdehnung der Agglomerate variiert stark im Größenbereich zwischen 30 und 150 nm, was in etwa der gemessenen Größenverteilung gleicht.

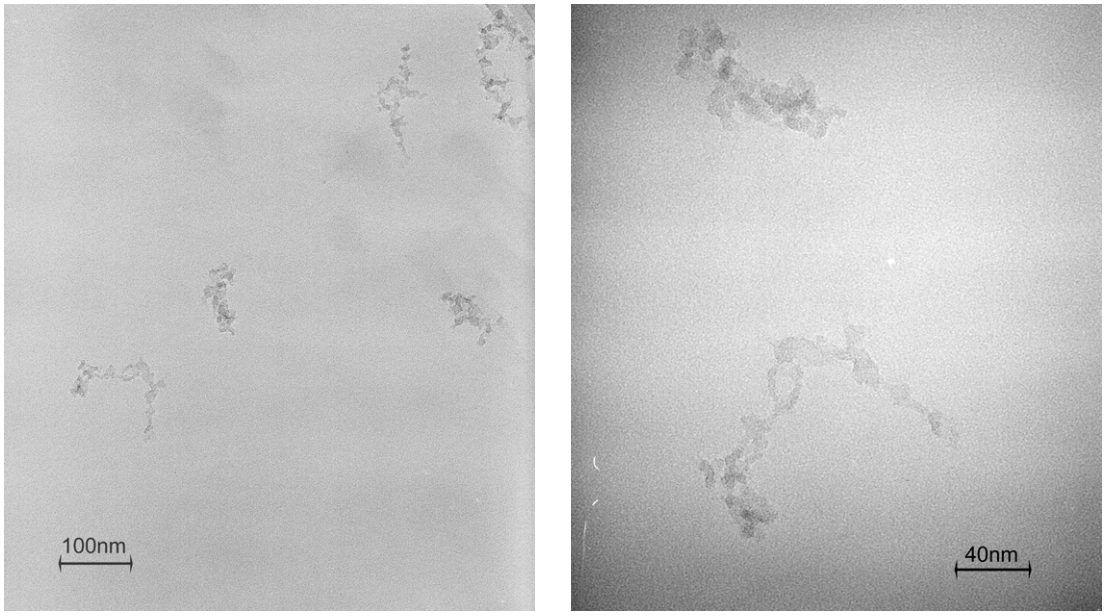


Abbildung 4.14 TEM-Aufnahmen von amorphen Kohlenstoffpartikeln des unoxidierten Funkengeneratoraerosols.

Der Hauptanteil der Partikelfraktion ist amorph und zeigt keinerlei Anzeichen von Kristallinität. Vereinzelt konnten jedoch Agglomerate beobachtet werden, die sich aus deutlich graphitisierten Partikeln zusammensetzen. Ein typisches Agglomerat ist in Abb. 4.15 dargestellt. Die Aufnahme auf der rechten Seite zeigt deutlich die Anordnung der Graphen-Ebenen, die in diesem Fall eine röhrenförmige Struktur bilden. Andere Partikel zeigen eine eher sphärische Struktur mit einer konzentrischen Anordnung von Graphen-Ebenen, die zu einem zwiebelartigen Aufbau führt. Insgesamt ähnelt diese Partikelfraktion den graphitischen Partikeln aus der Synthese mittels Lichtbogenverfahren [67]. Die Fraktion der graphitischen Partikel unterscheidet sich in ihrer Größe von den amorphen Partikeln. Die Primärteilchen weisen dabei Größen im Bereich zwischen ca. 5 - 20 nm auf, während die Ausdehnung der Agglomerate ca. 100 - 150 nm beträgt. Ebenso erscheint die Agglomeratstruktur kompakter als diejenige der amorphen Phase. Der Anteil dieser kristallinen Partikel am Gesamtkollektiv ist jedoch sehr gering.

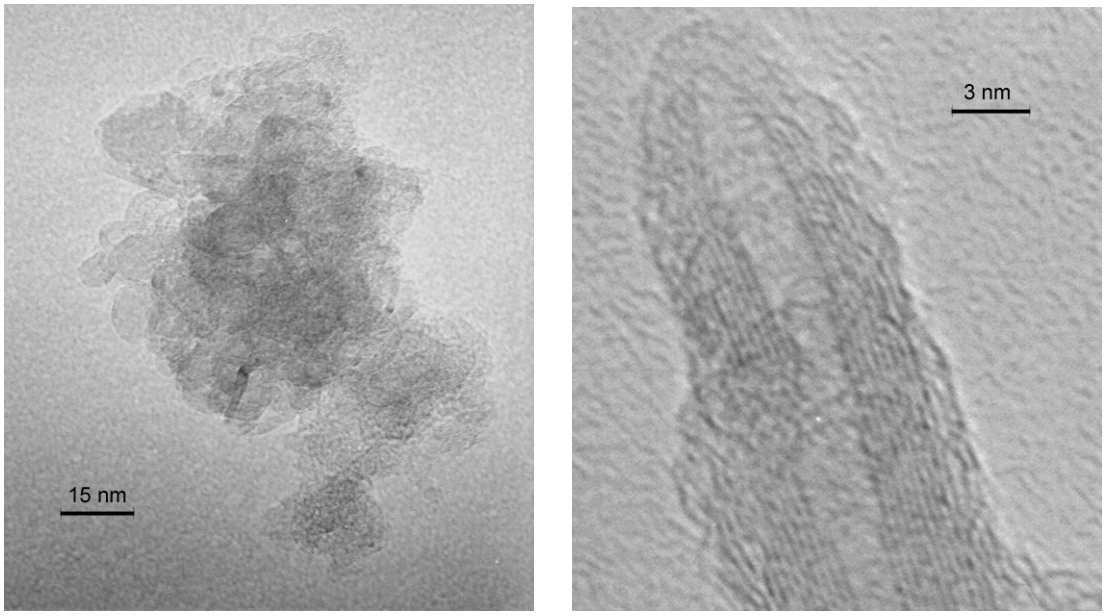


Abbildung 4.15 TEM-Aufnahmen von graphitischen Kohlenstoffpartikeln des unoxidierten Funkengeneratoraerosols.

4.2.1 Änderung der Partikelkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur

Zunächst werden die Ergebnisse von Anzahlkonzentrationsmessungen vorgestellt, die mit dem in Abb. 4.16 schematisch gezeigten Versuchsaufbau gemessen wurden.

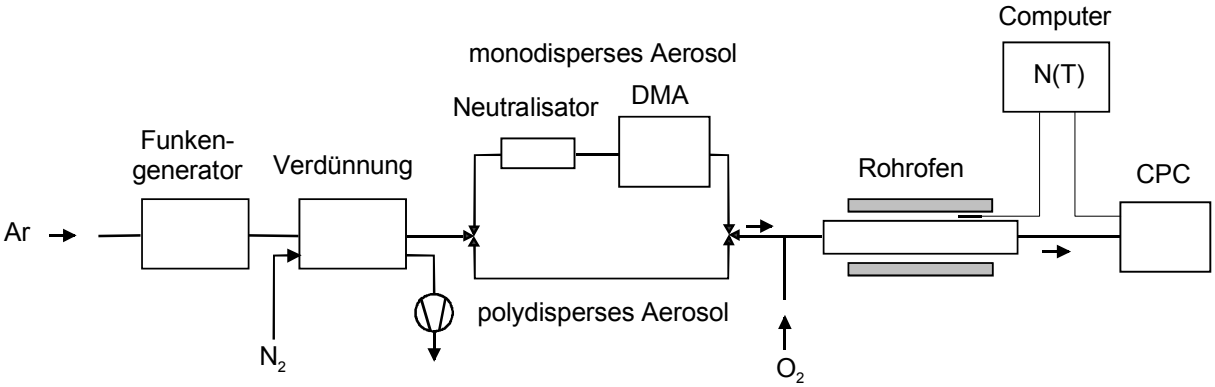


Abbildung 4.16 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung von Oxidationsprofilen des Funkengeneratoraerosols.

Hiermit kann das Abbrandverhalten der polydispersen Gesamtfraktion oder einer einzelnen Partikelgrößenklasse untersucht werden. Für den letzteren Fall wird das Aerosol über eine

Kombination aus Neutralisator und DMA geleitet. Die Sauerstoffkonzentration betrug bei den in diesem Abschnitt vorgestellten Konzentrationsprofilen 30 %. Zur Durchführung eines Experiments wurden zunächst alle Gasströme eingestellt und anschließend der Funkengenerator eingeschaltet. Nachdem sich am CPC eine konstante Partikelkonzentration einstellte, wurde der Rohrofen eingeschaltet und die Temperatur stieg langsam mit einer Rate von ca. 0,6 °C/s bis auf ca. 1000 °C an. Die Ofentemperatur und das CPC-Signal wurden von einem Computer kontinuierlich aufgenommen. Nach Erreichen der Maximaltemperatur wurde der Rohrofen ausgeschaltet und die Temperatur sank mit einer Rate von ca. 0,2 °C/s langsam wieder ab. Durch diese Vorgehensweise werden die Verläufe bei ansteigender und abfallender Temperatur gemessen, wodurch der Einfluss der Temperaturänderungsrate überprüfbar wird. Im Idealfall sollten beide gemessenen Kurven exakt übereinander liegen.

Zunächst soll jedoch der Einfluss der Partikelverluste im Rohrofen auf die Konzentrationsprofile verdeutlicht werden. Dies wird exemplarisch anhand der Messung mit einem monodispersen Aerosol mit D_p = 30 nm durchgeführt. In Abb. 4.17 ist der gemessene Verlauf dargestellt.

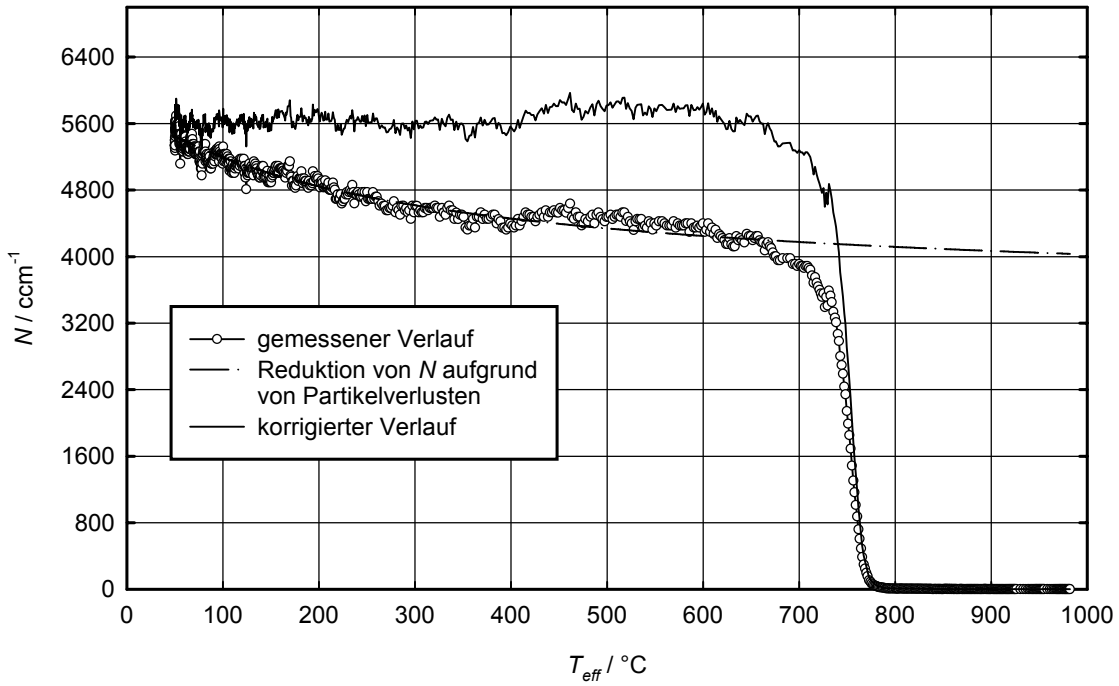


Abbildung 4.17 Verlauf der gemessenen Anzahlkonzentration N am Ende des Rohrofens über der effektiven Gastemperatur T_{eff}. Ebenfalls sind die zu erwartenden Partikelverluste sowie der korrigierte Verlauf dargestellt.

Zunächst fällt die Konzentration bis zu einer Temperatur von ca. 650 °C leicht ab. Bei einem weiteren Anstieg der Temperatur folgt ein sehr steilen Abfall, wobei die Konzentration bis

auf Null zurückgeht. Die zu erwartenden Partikelverluste, die mit Gl. 4.19 berechnet wurden, stimmen mit dem Konzentrationsverlauf bei niedrigen Temperaturen überein, so dass der Rückgang der Konzentration in diesem Temperaturbereich auf Partikelverluste zurückzuführen ist. Der steile Abfall im Bereich von ca. 750 °C ist durch die Oxidation der Kohlenstoffteilchen zu erklären. Mittels Gl. 4.19 können die Partikelverluste berücksichtigt werden. Der korrigierte Verlauf ist dann im Wesentlichen vom Konzentrationsrückgang aufgrund der Oxidation bestimmt (siehe Abb. 4.17). Neben der Messung mit $D_p = 30$ nm wurden Konzentrationsprofile mit $D_p = 150$ nm sowie des polydispersen Aerosols aufgenommen. Die Messungen der monodispersen Partikelfraktionen sollten den Einfluss der Partikelgröße auf die Konzentrationsprofile klären, wozu ein möglichst hoher Größenunterschied gewählt wurde. Die Ergebnisse der beiden Messungen mit monodispersen Partikelfraktionen sind in Abb. 4.18 und 4.19 auf der folgenden Seite dargestellt. Gezeigt sind jeweils die Profile bei steigender und fallender Ofentemperatur. Geringe Unterschiede zwischen den Verläufen bei steigender und fallender Temperatur stellen sich ein, was sich in einem geringen Temperaturversatz zwischen beiden Kurven von ca. 10 °C – 15 °C bemerkbar macht. Dieser ist durch die Laufzeit der Partikel zwischen dem Anfang des beheizten Rohrbereichs und dem CPC begründbar. Bei ansteigender Ofentemperatur beträgt diese ca. 13,5 s bei einer Temperatur von 700 °C. Da während dieser Zeit die Ofentemperatur um 8 °C ansteigt, ist die gemessene Temperatur um ca. diesen Wert zu groß, da die Temperatur und das CPC-Signal gleichzeitig vom Computer erfasst werden. Bei fallender Ofentemperatur sind die gemessenen Temperaturen um ca. 3 °C zu niedrig. Dieser geringere Wert ist durch die kleinere Rate des Temperaturrückgangs begründet. Die hieraus zu erwartende Differenz zwischen den Messverläufen von ca. 11 °C stimmt mit dem Temperaturversatz beider Kurven überein.

Bei einem Vergleich der Konzentrationsverläufe von 30 nm bzw. 150 nm Partikeln ist auffällig, dass bei 150 nm Partikeln eine kleine Stufe im Temperaturbereich zwischen 770 °C und 820 °C auftritt. In diesem Intervall bleibt die Konzentration konstant und sinkt erst bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf einen Wert von ca. 100 1/ccm ab. Dieser Konzentrationswert bleibt wiederum bis zur maximalen Temperatur konstant. Im Gegensatz dazu zeigt der Verlauf von 30 nm Partikeln einen stetigen Rückgang der Konzentration, die bei einer Temperatur von ca. 800 °C zu Null verschwindet.

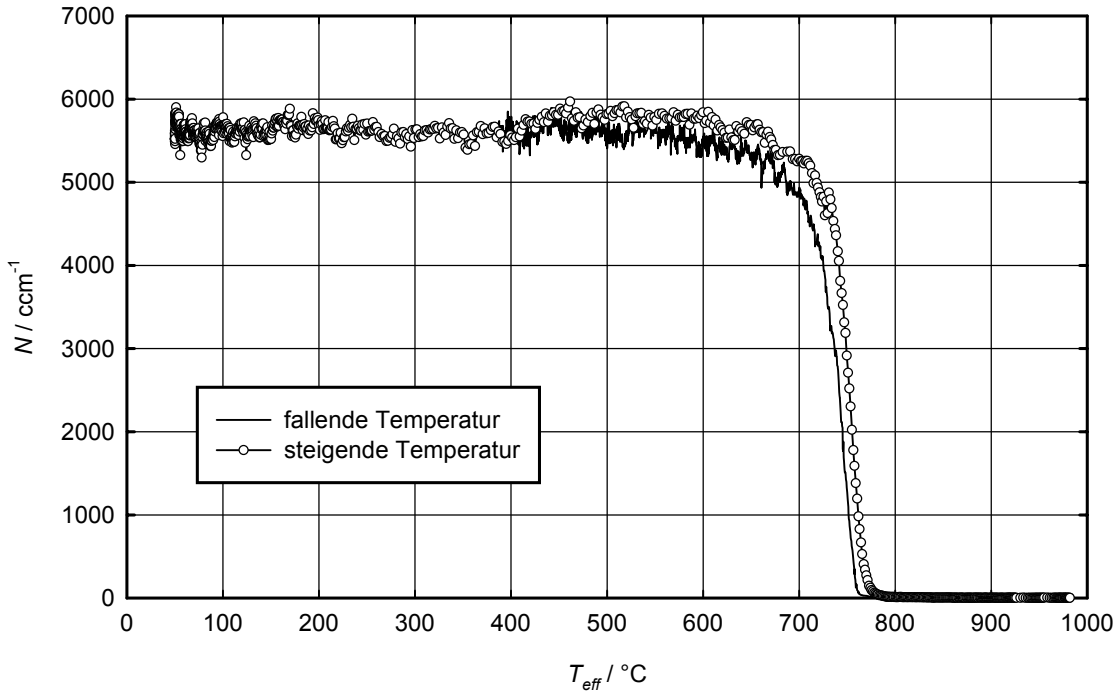


Abbildung 4.18 Anzahlkonzentration N am Ausgang des Rohrofens als Funktion der Oxidationstemperatur T_{eff}. Oxidiert wurden Partikel mit D_p = 30 nm in 30 % O_2.

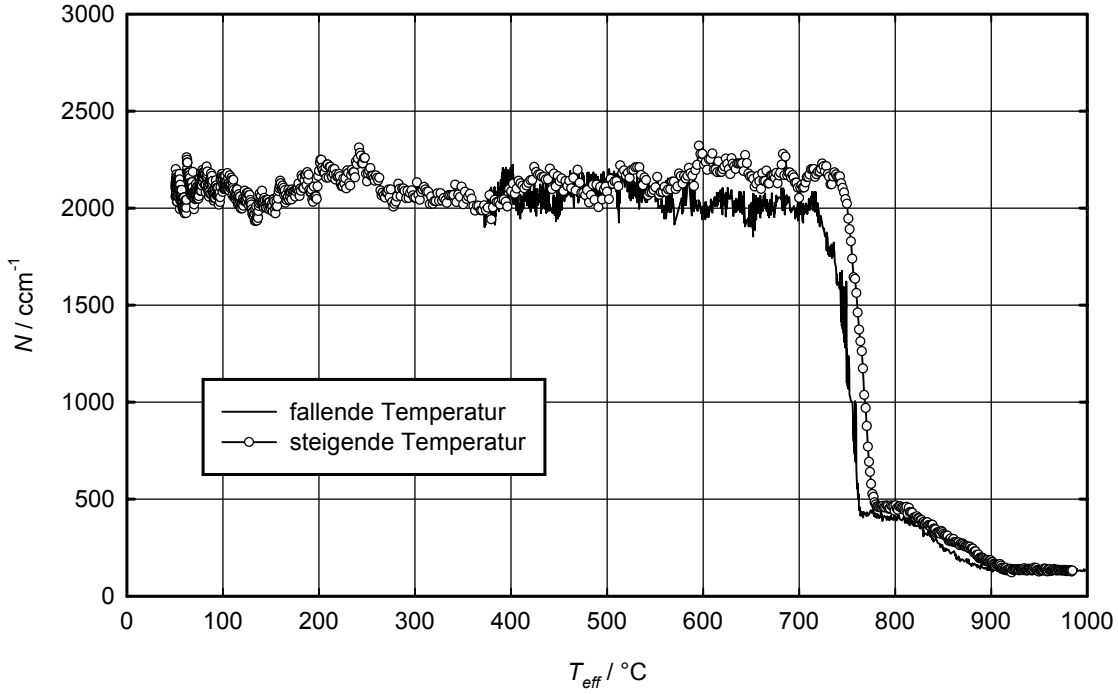


Abbildung 4.19 Anzahlkonzentration N am Ausgang des Rohrofens als Funktion der Oxidationstemperatur T_{eff}. Oxidiert wurden Partikel mit D_p = 150 nm in 30 % O_2.

Da bei den TEM-Untersuchungen der unoxidierten Partikelphase verschiedene Partikelfraktionen beobachtet wurden, liegt es nahe, den stufenförmigen Verlauf darauf zurückzuführen. Hierbei ist zunächst die amorphe Fraktion zu erwähnen, die den größten Anteil der Partikelphase ausmacht und die bei ca. 750 °C oxidiert. Durch die höhere Aktivierungsenergie der Oxidation von Graphit muss bei den beobachteten graphitischen Teilchen von einer höheren Temperatur ausgegangen werden, um merkliche Oxidationsraten zu erzielen. Das Auftreten zweier Stufen könnte eventuell auf die unterschiedlichen Strukturen der graphitischen Partikel zurückgeführt werden, die sowohl röhrenförmige als auch zwiebelartige Strukturen ausbilden. Da die zwiebelartigen Strukturen im Vergleich zu den beobachteten röhrenförmigen Partikeln geringere Anteile an reaktiven Prismenflächen aufweisen, kann bei diesen eine geringere Reaktivität erwartet werden. Neben diesen Unterschieden in den Kristallstrukturen zeigten die TEM-Untersuchungen ebenfalls Abweichungen in den Agglomeratstrukturen, die bei den graphitischen Teilchen kompakter erschienen. Wie im weiteren Verlauf diese Kapitels deutlich wird, kann dies ebenfalls zu Unterschieden im Abbrandverhalten führen und somit den Verlauf der Konzentrationsprofile beeinflussen.

Zur Klärung der gemessenen Verläufe wurden Partikel nach der Oxidation im Rohrofen abgeschieden. Da die absoluten Anzahlkonzentrationen bei Verwendung eines monodispersen Aerosols sehr gering waren, wurden die hierzu notwendigen Versuche mit dem polydispersen Aerosol durchgeführt. Der Konzentrationsverlauf über der Reaktionstemperatur unterscheidet sich dabei nicht wesentlich von den Messverläufen der monodispersen Partikelfraktionen. Aus Abb. 4.20 ist jedoch ersichtlich, dass sich der Rückgang der Anzahlkonzentration über einen größeren Temperaturbereich erstreckt, was mit den unterschiedlichen Partikelgrößen im Aerosol begründbar ist. Die Temperatur, bei der die Anzahlkonzentration auf 50 % des Wertes am Rohrofeneingang fällt, ist jedoch mit 745 °C im Bereich der Werte der monodispersen Fraktionen (743 °C bei $D_p = 30$ nm, 760 °C bei $D_p = 150$ nm). Ebenfalls zu erkennen ist der abflachende Verlauf ab einer Temperatur von 780 °C, wo im Falle der monodispersen Fraktion mit $D_p = 150$ nm die erste Stufe auftritt.

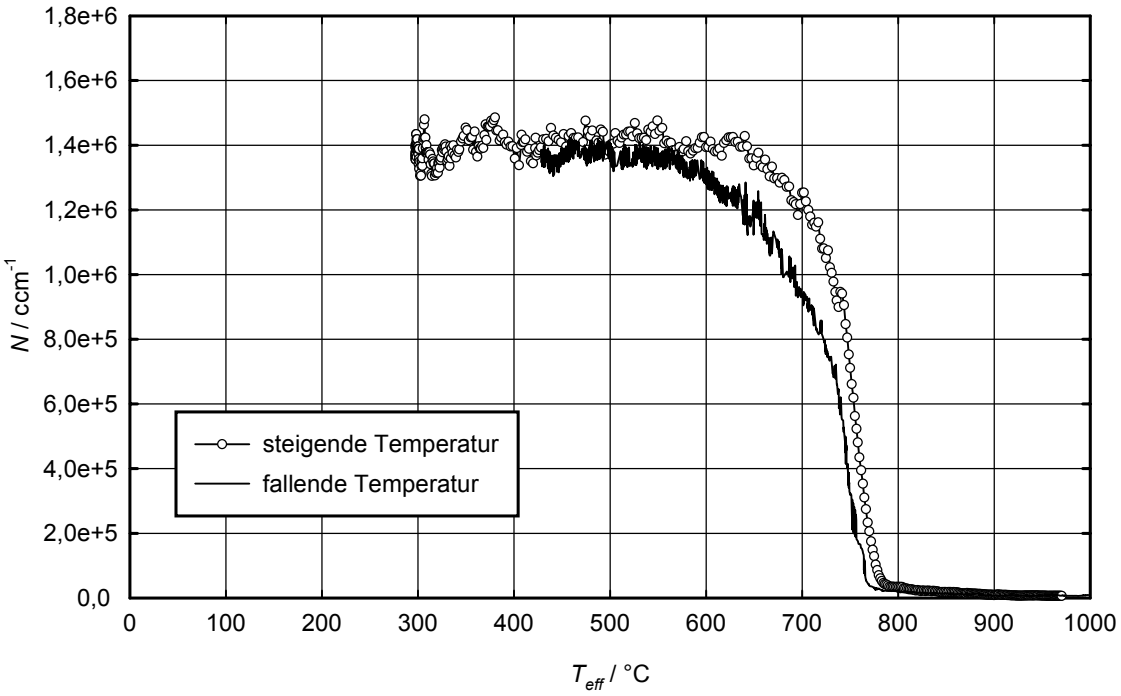


Abbildung 4.20 Anzahlkonzentration *N* am Ende des Rohrofens als Funktion der Oxidationstemperatur T_{eff}. Oxidiert wurde die polydisperse Partikelphase in 30 % O_2.

In diesem Temperaturbereich sinkt die Anzahlkonzentration nur langsam mit steigender Temperatur von einem Wert von $2 \cdot 10^4$ 1/ccm bei 780 °C auf einen Wert von $7 \cdot 10^3$ 1/ccm bei 950 °C ab. Dieser Konzentrationswert ändert sich auch bei einer Temperaturerhöhung auf 1000 °C nicht weiter.

Partikelproben wurden nach einer Oxidation bei 630 °C und 820 °C abgeschieden und anschließend mittels TEM untersucht. In Abb. 4.21 sind typische Agglomerate nach einer Oxidation bei 630 °C dargestellt. Es zeigt sich keine wesentliche Veränderung im Vergleich zu der unoxidierten Partikelphase. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur zu gering ist, um zu einer signifikanten Oxidation innerhalb der Verweilzeit im Rohrofen zu führen.

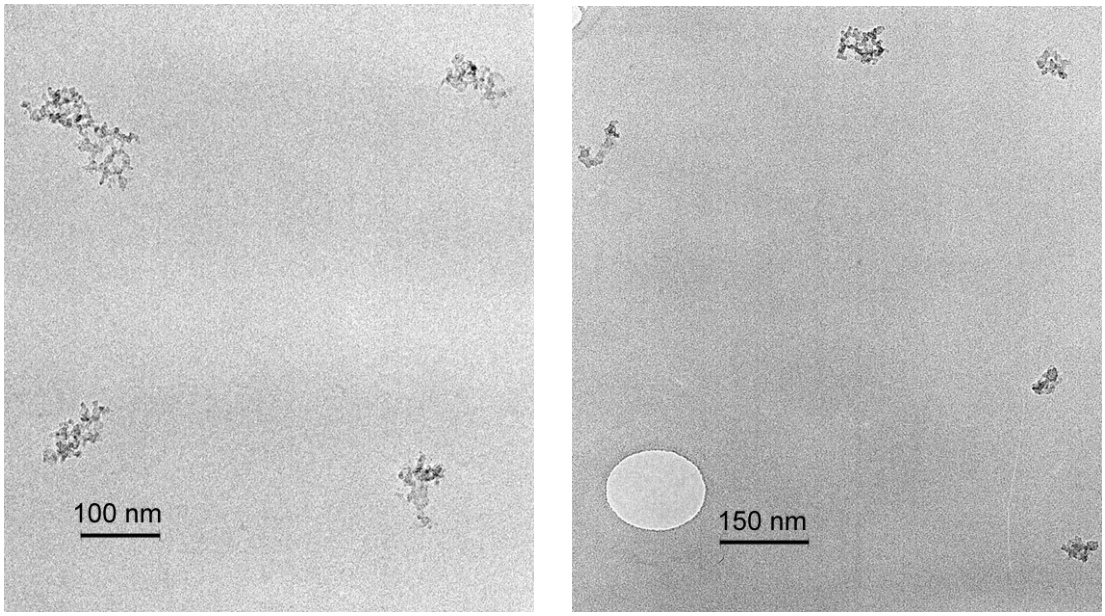


Abbildung 4.21 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln des Funkengeneratoraerosols nach einer Oxidation im Rohrofen bei 630°C mit 30 % O_2.

Nach einer Oxidation bei 820 °C konnte die typische Fraktion von kleinen amorphen Agglomeraten nicht mehr beobachtet werden, die bei dieser Temperatur vollständig oxidiert sind. Die abgeschiedenen Partikel zeigen graphitische Strukturen, wie sie in Abb. 4.22 dargestellt sind. Diese treten überwiegend in Form von Agglomeraten auf, die vereinzelt amorphe Bereiche aufweisen. Die graphitischen Partikel zeigen dabei die gleichen Strukturen wie diejenigen der unoxidierten Partikelphase. Aus diesem Ergebnis ist ersichtlich, dass die reaktionsträgere graphitische Phase erst bei höheren Temperaturen signifikante Oxidationsgeschwindigkeiten aufweist und verbrennt. Es ist daher möglich, bei geeigneter Wahl der Reaktionsparameter eine Trennung der Graphitphase durch eine selektive Oxidation der amorphen Phase zu erzielen. Diese Vorgehensweise wurde an abgeschiedenen Proben bereits im Zusammenhang mit der Separation von Nanotubes aus einem Gemisch aus amorphen und graphitischen Partikeln veröffentlicht [15]. Der dabei benutzte Temperaturwert von 800 °C (in 20 % O_2) ist in guter Übereinstimmung mit der hier benötigten Temperatur zur Oxidation der amorphen Phase von 820 °C.

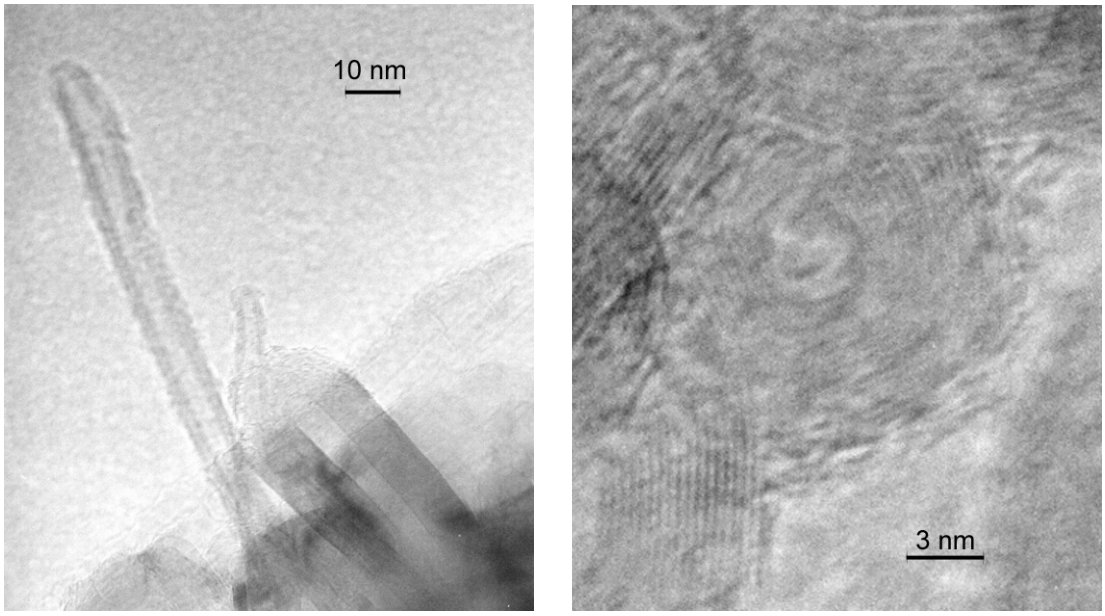


Abbildung 4.22 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln des Funkengeneratoraerosols nach einer Oxidation im Rohrofen bei 820°C mit 30 % O_2.

Zum Abschluss dieses Kapitels werden die gemessenen Oxidationsprofile der monodispersen Partikelfraktionen mit Berechnungen mittels des Shrinking-Core-Modells verglichen. Dabei soll gezeigt werden, dass die Annahme von sphärischen Partikeln zu größeren Abweichungen bei der Berechnung der Oxidationsprofile von Kohlenstoffagglomeraten führt. Für die im weiteren Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Vergleiche mit dem Oxidationsverhalten unterschiedlicher Kohlenstoffmodifikationen ist die Kenntnis des Einflusses der Partikelstruktur auf die Konzentrationsprofile eine wichtige Voraussetzung.

Für die Berechnung der Konzentrationsprofile wurde der Rückgang des Partikeldurchmessers mit dem in Kapitel 2.2 angegebenen Shrinking-Core-Modell in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit der Partikel im beheizten Bereich des Rohrofens bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Verweilzeit sowie die Dispersion im Ofenrohr wurde berücksichtigt. Die berechnete Partikelfraktion nach der Oxidation setzt sich aus dem Anteil der Partikel zusammen, deren berechnete Durchmesser oberhalb des Detektionslimits des CPCs von 10 nm liegen. Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten wurde ein in [52] angegebener Ahrrenius-Ansatz verwendet, der aus Oxidationsexperimenten von Rußpartikeln in sauerstoffreichen Flammen ermittelt wurde:

$$S = 725 \frac{(p_{O_2} \,/\, \mathrm{bar})^{0.5}}{(T \,/\, \mathrm{K})^{0.5}} \exp\left(\frac{-142 \text{ kJ / mol}}{k\,T} \right) \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^2\ \mathrm{s}} . \tag{4.21}$$

Für die Dichte der Partikel wurde ein typischer Wert von amorphem Kohlenstoff von $\rho = 2$ g/cm³ angenommen. Nach Abb. 4.23 ergibt sich mit diesem Ansatz eine befriedigende

Übereinstimmung zwischen dem berechneten Verlauf und der Messung der 30 nm Partikel. Die Konzentrationen sind hierbei auf den Wert am Rohrofeneingang normiert. Dabei kann angenommen werden, dass diese kleine Partikelfraktion am ehesten die Bedingung der Kugelform erfüllt. Erhebliche Abweichungen treten jedoch bei den Partikeln mit $D_P = 150$ nm auf. Diese oxidieren bei geringfügig höheren Temperaturen als die Partikel mit $D_P = 30$ nm, während die Rechnung eine deutlich zu hohe Temperatur für den Konzentrationsrückgang voraussagt.

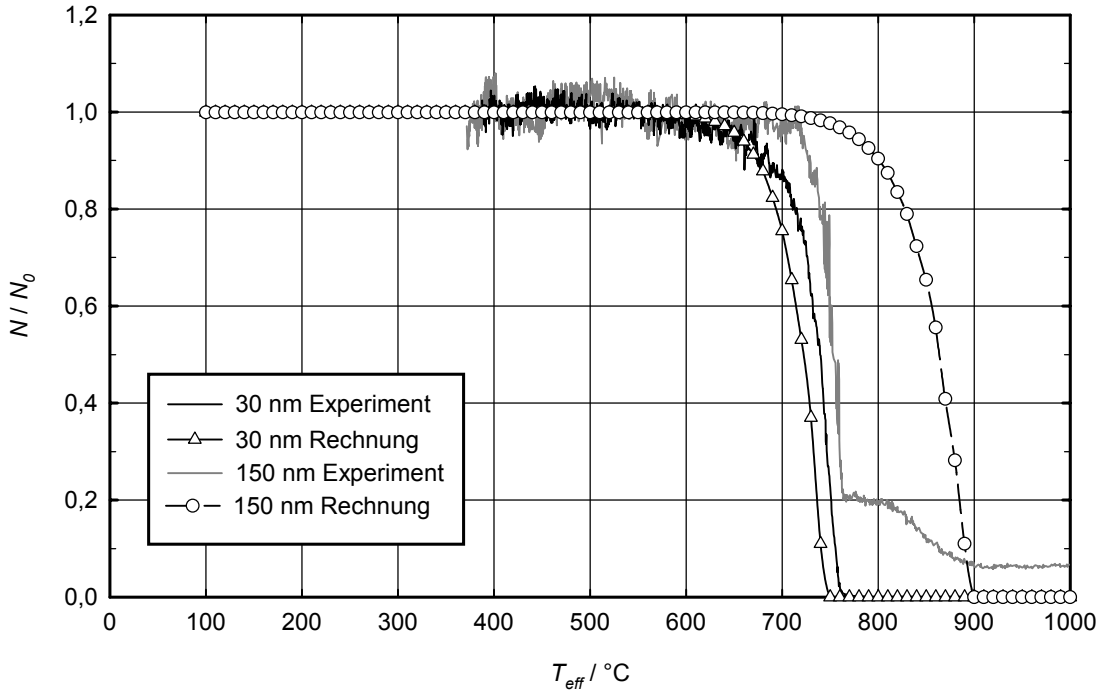


Abbildung 4.23 Vergleich der gemessenen Anzahlkonzentrationsprofile der monodispersen Partikelfraktionen mit Berechnungen mittels des Shrinking-Core Modells. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden nach [52] bestimmt.

Die Ursache hierfür liegt in der Agglomeratstruktur der Partikel, die in diesem Fall stark von der Kugelform abweicht. Daher kann aus dem Mobilitätsdurchmesser nicht mehr auf die Oberfläche bzw. Masse der Partikel geschlossen werden, wodurch eine direkte Anwendung auf das Shrinking-Core-Modell nicht mehr zulässig ist. Vorausgesetzt, dass die Agglomerate aus annähernd sphärischen Primärpartikeln bestehen, so sind die Agglomeratoberfläche und -masse durch die Anzahl und Größe dieser Primärpartikel bestimmt. Bei einer gleichmäßigen Reaktion über der gesamten Oberfläche ist daher eher die Primärpartikelgröße für die vollständige Oxidation maßgebend. Hierfür spricht ebenfalls die Beobachtung, dass die Konzentrationsprofile von Agglomeraten mit stark unterschiedlichen Mobilitätsdurchmessern in einem ähnlichen Temperaturbereich vollständig oxidieren.

4.2.2 Anwendung eines modifizierten Shrinking-Core Modells auf die Oxidation von fraktalen Kohlenstoffagglomeraten

Auf der Basis der Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts wird im folgenden Kapitel ein einfacher Ansatz vorgestellt werden, der eine Berechnung der Konzentrationsprofile von lockeren Agglomeraten ermöglicht. Er basiert auf der Beobachtung, dass Agglomerate mit unterschiedlichem Mobilitätsdurchmesser in einem engen Temperaturbereich vollständig verbrennen. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Oxidation über der gesamten Agglomeratoberfläche fortschreitet und zu einem gleichmäßigen Abbrand der Primärpartikel führt. Da die Primärpartikelgröße unabhängig vom Mobilitätsdurchmesser für alle Agglomerate gleiche Werte aufweist, müssen diese bei den selben Reaktionsbedingungen (Temperaturen) vollständig verbrennen. Für die folgenden Betrachtungen sollen dabei folgende vereinfachende Annahmen getroffen werden:

- Ein Agglomerat besteht aus einer Anzahl annähernd sphärischer Primärpartikel.
- Die Agglomeratstruktur ist locker, so dass alle Primärpartikel dem Trägergas ausgesetzt sind.
- Die Anzahl der Primärpartikel in einem Agglomerat ändert sich während der Oxidation nicht; es tritt eine gleichmäßiger Abbrand ein.

Aufgrund dieser Voraussetzungen kann der hier beschriebene Ansatz keine generelle Gültigkeit für die Oxidation von Kohlenstoffagglomeraten haben. Er stellt, wie die Annahme von sphärischen Partikeln, einen Extremfall bezüglich der Partikelstruktur dar. Aus den TEM-Aufnahmen der Agglomerate des Funkengeneratoraerosols kann jedoch geschlossen werden, dass die Voraussetzungen an dieser Stelle erfüllt werden. Neben der letztgenannten Annahme einer konstanten Primärpartikelanzahl wird weiter vorausgesetzt, dass Agglomerate während der Oxidation nicht auseinanderbrechen. Dieses hätte eine Erhöhung der Anzahlkonzentration zur Folge, was bei den Experimenten mit dem Funkengeneratoraerosol nicht beobachtet wurde. Unter der Voraussetzung einer konstanten Primärpartikelanzahl N_{pr} kann mit Hilfe des fraktalen Konzeptes folgende Beziehung angegeben werden:

$$N_{pr} = \left(\frac{D_{p0}}{d_{pr0}}\right)^{D_{f0}} = \left(\frac{D_p}{d_{pr}}\right)^{D_f} . \tag{4.22}$$

Hierbei ist D_{p0} der Mobilitätsdurchmesser, d_{pr0} der Primärpartikeldurchmesser und D_{f0} die fraktale Dimension der Agglomerate vor der Oxidation. Die Variablen auf der rechten Seite der Gleichung entsprechen den Werten nach der Oxidation. Diese sind von der Kinetik der Mechanismen während der Reaktion abhängig. Durch Umstellen dieser Gleichung erhält man

eine Beziehung, mit der sich die Änderung des Mobilitätsdurchmessers nach der Oxidation berechnen lässt:

$$D_p = d_{pr} \left(\frac{D_{p0}}{d_{pr0}} \right)^{\frac{D_{f0}}{D_f}} . \tag{4.23}$$

Aus der Gleichung geht hervor, dass neben der Änderung des Primärpartikeldurchmessers über D_f ebenfalls eine Änderung der Agglomeratstruktur den Mobilitätsdurchmesser beeinflussen kann. Diese Strukturänderung kann jedoch zumindest bei kleinen Agglomeraten für eine Berechnung von Konzentrationsprofilen an dieser Stelle vernachlässigt werden. Dies wird im nächsten Kapitel deutlicher, in dem die Restrukturierung der Agglomerate genauer untersucht wird. Somit wird für die Berechnungen in diesem Kapitel der Quotient $D_{f0}/D_f = 1$ gesetzt. Aufgrund der Annahme von sphärischen Primärpartikeln kann das Shrinking-Core-Modell auf den Primärpartikeldurchmesser angewendet werden. Dieser berechnet sich dann zu:

$$d_{pr} = d_{pr0} - \frac{2}{\rho} t\, S \tag{4.24}$$

Mit den Gleichungen 4.23 und 4.24 kann der Mobilitätsdurchmesser nach der Oxidation bestimmt werden, falls die Reaktionsgeschwindigkeit S bekannt ist. Ebenso können unter Berücksichtigung der Dispersion im Rohrofen Anzahlkonzentrationsprofile berechnet werden. Zunächst wird auf dieser Basis eine Abschätzung der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors im Arrhenius-Ansatz der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen. Hierzu werden diese Parameter durch eine Kurvenanpassung an das gemessene Konzentrationsprofil der 30 nm Partikel ermittelt. Durch den geringen Mobilitätsdurchmesser und der damit verknüpften geringen Anzahl an Primärpartikeln ist der Einfluss einer Strukturänderung bei dieser Größenklasse am geringsten. Dabei dienen die so ermittelten Parameter lediglich als Berechnungsgrundlage. Das eigentliche Ziel ist, die Lage der Abbrandkurven der verschiedenen Mobilitätsdurchmesser zueinander zu verdeutlichen. Für die Kurvenanpassung wurde folgender Arrhenius-Ansatz angenommen:

$$S = A \left(\frac{p_{O_2} / \text{bar}}{T / \text{K}} \right)^{0,5} \exp\left(-\frac{E_a}{k\, T} \right) . \tag{4.25}$$

Der Wert der Reaktionsordnung von 0,5 ist hierbei zunächst willkürlich gewählt. Er stellt aber für den hier benutzten Temperaturbereich einen typischen Literaturwert dar [37]. Als weitere Parameter wurde eine Partikeldichte von $\rho = 2$ g/cm² und ein Primärpartikeldurchmesser von $d_{pr0} = 7$ nm angesetzt, wobei letzterer aus den TEM-Aufnahmen der Partikel

stammt. Zur Durchführung der Kurvenanpassung werden die Parameter E_a und A variiert, bis die Summe der Fehlerquadrate aus berechnetem und gemessenem Konzentrationsverlauf ein Minimum annimmt. Das Ergebnis ist $E_a = 155$ kJ/mol und $A = 608$ g/cm² s. Ein Vergleich dieser Werte mit den in Kapitel 2.2 angegebenen Literaturdaten zeigt eine gute Übereinstimmung mit Daten von amorphem Kohlenstoff. Ebenfalls liegen die mit diesen Parametern berechenbaren Reaktionsgeschwindigkeiten im Bereich der Werte, die mit den Arrhenius-Ansätzen aus Kapitel 2.2 bestimmt werden können. Die nach dem fraktalen Ansatz mit diesen Parametern berechneten Konzentrationsprofile sind zusammen mit den Messdaten in Abb. 4.24 dargestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Insbesondere die Lage der Abbrandkurven zueinander kann durch den hier beschriebenen Ansatz erklärt werden.

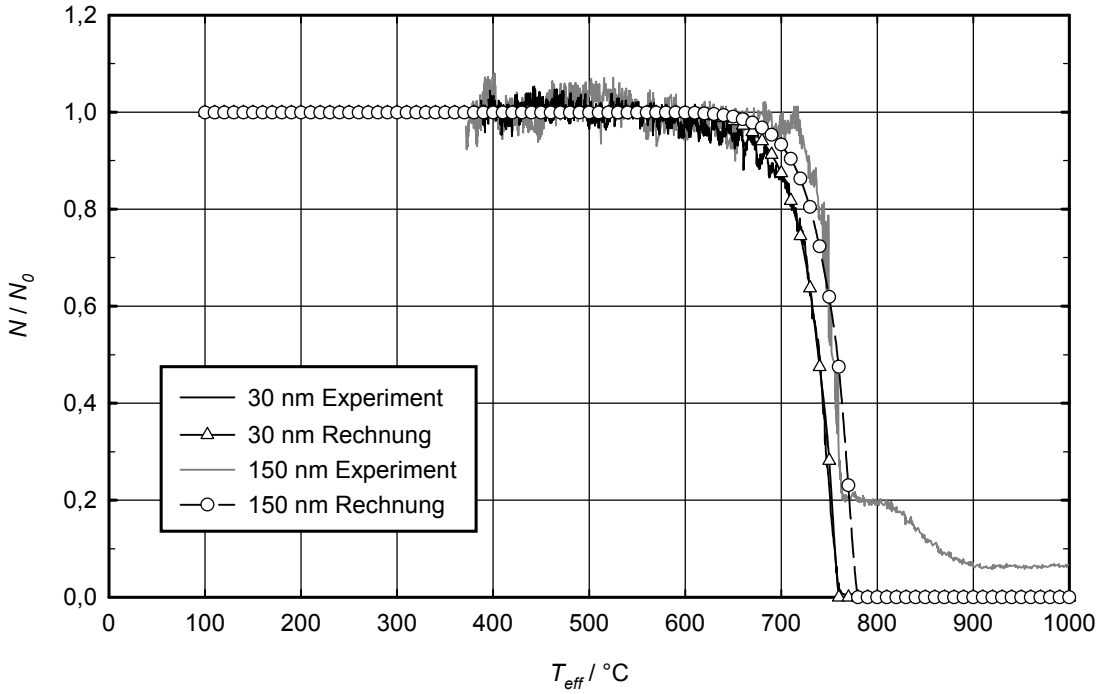


Abbildung 4.24 Vergleich der gemessenen Anzahlkonzentrationsprofile der monodispersen Partikelfraktionen mit Berechnungen mittels des fraktalen Ansatzes.

Der geringe Temperaturversatz ist dabei im Wesentlichen durch das Detektionslimit des Partikelzählers bestimmt. Dies wird bei der Betrachtung der Abnahme des Mobilitätsdurchmessers im folgenden Kapitel deutlich (siehe Abb. 4.26).

Die auftretenden Stufen im Falle des Konzentrationsprofils der 150 nm Partikel können nicht mit dem berechneten Profil in Einklang gebracht werden, da hier die unterschiedliche Reaktionskinetik zu einem Abbrand erst bei höheren Temperaturen führt. Eine Abschätzung der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors kann für diese Fraktion nicht gegeben werden, da die Partikel weder sphärisch sind, noch die Bedingung von

lockeren Agglomeraten erfüllen. Ebenso weist ein Teil der Primärpartikel eine röhrenförmige Struktur auf, was die Bedingung der Kugelform verletzt.

Zusammenfassend ergeben sich aus den vorangegangenen Berechnungen auf der Basis verschiedener Partikelstrukturen Möglichkeiten der Interpretation der gemessenen Oxidationsprofile. So zeigt die Berechnung unter der Annahme von sphärischen Partikeln, dass die Konzentrationsprofile bezüglich ihrer Lage auf der Temperaturachse weit auseinander liegen, während die Profile im Fall von lockeren Agglomeraten nahezu im selben Temperaturbereich zusammenfallen. Aus den Messdaten für Partikel mit unterschiedlichen Mobilitätsdurchmessern kann somit qualitativ auf die Partikelstruktur geschlossen werden. Liegen die gemessenen Kurven weit auseinander, so handelt es sich um annähernd sphärische Partikel. Fallen die beiden Kurven jedoch aufeinander, so muss von lockeren Agglomeraten ausgegangen werden. Dies zeigt, dass die hier vorgestellte Methode neben der Trennung verschiedener Kohlenstoffphasen weiterführende Möglichkeiten zur Charakterisierung gasgetragener Kohlenstoffpartikel bietet. Für die Interpretation von Stufen im Konzentrationsprofil ergeben sich ebenfalls Konsequenzen aus den strukturbedingten Unterschieden im Oxidationsverhalten. So kann, wie im Fall des Funkengeneratoraerosols, die Oxidation bei höheren Temperaturen auf eine Phase mit geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten zurückgeführt werden. Jedoch sind ebenfalls Unterschiede in der Partikelstruktur vorstellbar, die zu einer erhöhten Oxidationstemperatur führen. Eine Aufklärung kann dabei lediglich durch ex-situ Untersuchungen der resistenteren Partikelfraktion erfolgen, z. B. mittels TEM. Die Ursache der auftretenden Stufen muss dabei kritisch beurteilt werden. So können diese mit Inhomogenitäten in der zu untersuchenden Partikelphase begründet sein. Ebenso können Veränderungen der Partikelphase während der Oxidation Einfluss auf das Abbrandverhalten haben. Die Änderung der Agglomeratstruktur ist dabei eine Möglichkeit, die im folgenden Kapitel behandelt wird.

4.2.3 Strukturänderung gasgetragener Kohlenstoffagglomerate durch eine Oxidation

Im folgenden Kapitel wird die Strukturänderung von Agglomeraten des Funkengeneratoraerosols durch eine Oxidation im Rohrofen untersucht. Eine solche Veränderung konnte in der Vergangenheit bereits für kleine metallische Agglomerate aus Gold bzw. Silber beobachtet werden [29], [30]. Dabei zeigen diese Agglomerate eine Kompaktierung während einer Temperung in einer beheizten Gasströmung. Dieser Prozess wird auch als Restrukturierung bezeichnet und ist durch eine Vergrößerung der fraktalen Dimension gekennzeichnet. Es

konnte beobachtet werden, dass sich die Agglomeratstruktur bei entsprechend hohen Temperaturen von einer vormals lockeren Form ($D_f \approx 2$) bis auf eine kompakte Kugelform ($D_f = 3$) ändern kann. Dieser Prozess führt ebenfalls zu einer Verringerung des Mobilitätsdurchmessers. Für gasgetragene Kohlenstoffagglomerate wurde die Restrukturierung bisher nicht untersucht. Im Zusammenhang mit der Oxidation von porösen Kohlenstoffen wurde jedoch über Strukturänderungen berichtet, die zu einer Verdichtung des Materials führen können [27]. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass eine Strukturänderung während der Oxidation im Rohrofen eintritt und somit Einfluss auf die Anzahlkonzentrationsprofile nehmen kann. Bei den Agglomeraten des Funkengeneratoraerosols ist dieser Einfluss zwar nicht ausgeprägt, es sollte jedoch untersucht werden, ob eine Restrukturierung prinzipiell auftritt. Bei der späteren Interpretation von Messergebnissen der Aerosole des Expansionswellengenerators und der laser-induzierten Synthese wird die Strukturänderung größeren Einfluss haben. Da die Restrukturierung durch ein Vergrößerung der fraktalen Dimension gekennzeichnet ist, hatten die hier vorgestellten Messungen die Bestimmung dieses Strukturparameters in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und der Sauerstoffkonzentration zum Ziel. Hierzu gelten dieselben Voraussetzungen für die Oxidation der Agglomerate, wie im vorangegangenen Kapitel. Grundlage für die Bestimmung ist wiederum die aus dem fraktalen Konzept abgeleitete Beziehung, die durch Gleichung 4.22 gegeben ist. Hierzu werden die Mobilitätsdurchmesser von Agglomeraten nach einer Oxidation im Rohrofen bestimmt. Werden diese Messungen für verschiedene monodisperse Partikelfraktionen bei den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, kann die Änderung der fraktalen Dimension bestimmt werden. Da die fraktale Dimension und der Primärpartikeldurchmesser unabhängig von der gewählten Mobilitätsklasse sind, sollte eine doppelt logarithmische Auftragung der D_p-Werte (nach der Oxidation) gegen die entsprechenden D_{p0}-Werte (vor der Oxidation) auf eine Gerade führen. Die Messungen können daher ebenfalls zur Verifizierung von Gl. 4.22 herangezogen werden. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt dieser Geraden können die Werte der fraktalen Dimension und des Primärpartikeldurchmessers bestimmt werden. Für die Durchführung der hierzu notwendigen Messungen wurde der in Abb. 4.25 dargestellte Tandem-DMA-Aufbau verwendet.

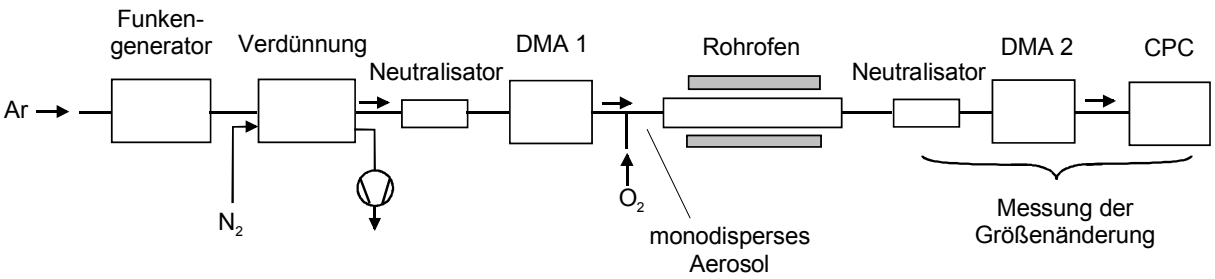


Abbildung 4.25 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung der Änderung des Mobilitätsdurchmessers durch eine Oxidation im Rohrofen.

Er ist bis auf den zweiten DMA am Ausgang des Rohrofens weitgehend identisch mit dem im letzten Kapitel gezeigten Aufbau. Mit dem ersten DMA werden Agglomerate mit einem definierten Mobilitätsdurchmesser aus dem polydispersen Aerosol separiert und im Rohrofen oxidiert. Die resultierende Größenänderung wird durch die Messung einer Verteilung mit dem zweiten DMA und dem CPC ermittelt. Der Rohrofen wird dabei im stationären Betrieb eingesetzt. Zur Bestimmung der Änderung der fraktalen Dimension in Abhängigkeit der Reaktionsparameter wurden zwei Messreihen durchgeführt. Die erste diente zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit und wurde bei einer konstanten Sauerstoffkonzentration von 30 % durchgeführt. Die zweite Messreihe sollte den Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die fraktale Dimension klären. Hierzu wurde die Konzentration bei einer konstanten Temperatur von 630 °C variiert. Bei allen Reaktionsparametern wurden die Mobilitätsdurchmesser nach der Oxidation von jeweils vier mit dem ersten DMA selektierter Größenklassen ermittelt. Die Ergebnisse der ersten Messreihe sind in Abb. 4.26 dargestellt. Ebenfalls eingezeichnet sind die mittels des fraktalen Konzeptes berechneten Verläufe ohne Berücksichtigung einer Restrukturierung. Die Messdaten zeigen für alle Größenklassen eine Verringerung des Mobilitätsdurchmessers mit steigender Temperatur. Der gemessene Rückgang ist jedoch in weiten Temperaturbereichen sehr viel größer als derjenige der berechneten Werte. Erst bei höheren Temperaturen kann eine asymptotische Annäherung der Messdaten an die berechneten Verläufe beobachtet werden. Die starke Verringerung des Mobilitätsdurchmessers kann dabei nicht allein auf die Oxidation zurückgeführt werden. Dies würde sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten bei relativ niedrigen Temperaturen voraussetzen. Die Aktivierungsenergie müsste hierfür Werte im Bereich um 60 kJ/mol annehmen, was deutlich unterhalb der üblichen Literaturwerte liegt. Aus den unterschiedlich großen Abweichungen für verschiedene Mobilitätsklassen würde weiterhin folgen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Partikelgröße wäre.

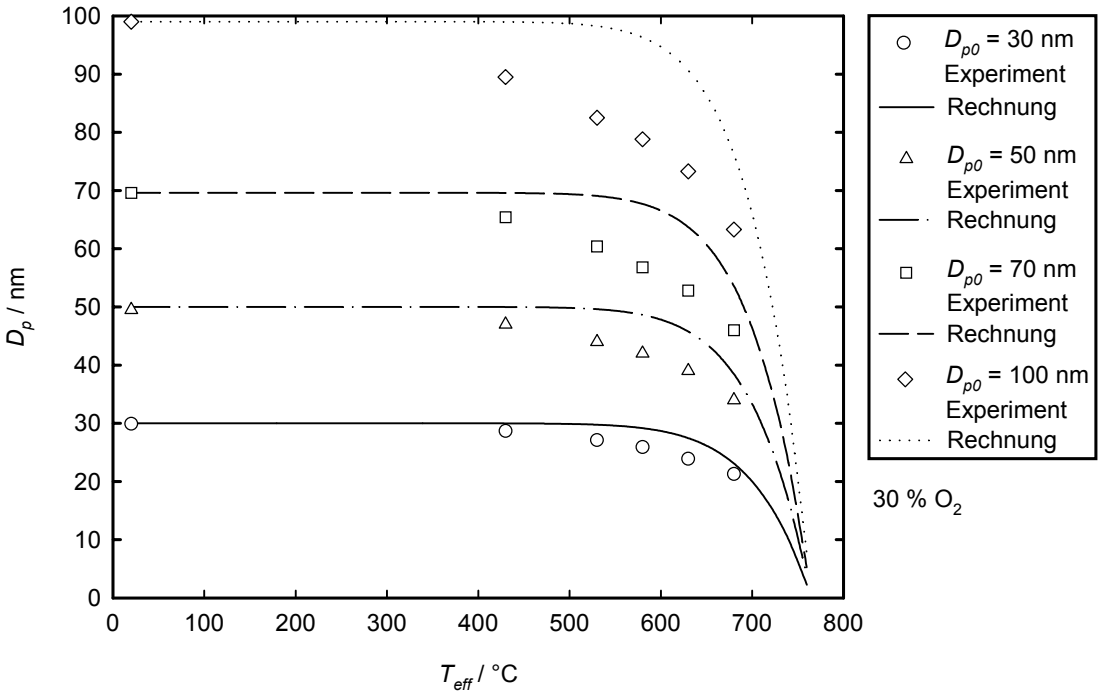


Abbildung 4.26 Änderung des Mobilitätsdurchmessers D_p als Funktion der Oxidationstemperatur. Die durchgezogenen Kurven zeigen die nach dem fraktalen Ansatz berechneten Verläufe unter der Annahme einer konstanten fraktalen Dimension.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die zweite Messreihe, deren Ergebnisse in Abb. 4.27 dargestellt sind. Wiederum sind die nach dem fraktalen Ansatz berechneten Verläufe eingezeichnet. Anhand der Messdaten kann eine deutliche Abhängigkeit des Mobilitätsdurchmessers von der Sauerstoffkonzentration beobachtet werden, wobei dieser bei allen Größenklassen mit steigender Konzentration sinkt. Der Rückgang ist dabei wiederum deutlich größer als bei den berechneten Werten. Dieser große Unterschied kann nicht allein durch eine falsche Annahme der Reaktionsordnung begründet werden. Eine reine Temperung ohne Sauerstoff führt zu keiner signifikanten Reduktion im Mobilitätsdurchmesser, wie es bei kleinen metallischen Partikeln beobachtet werden konnte.

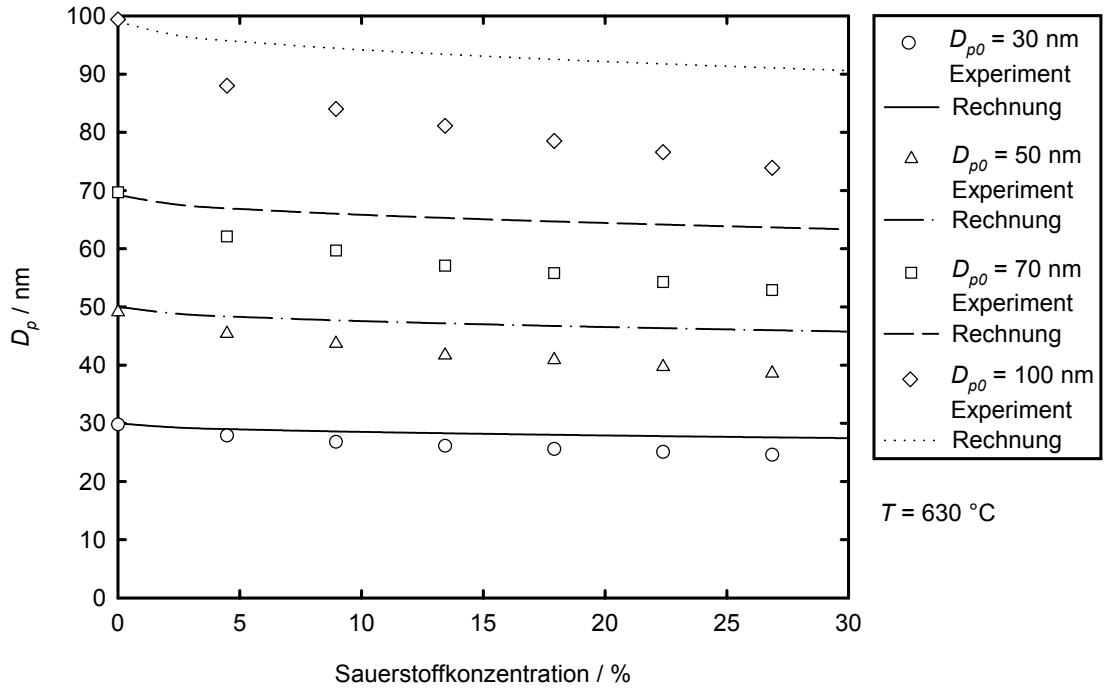


Abbildung 4.27 Änderung des Mobilitätsdurchmessers als Funktion der Sauerstoffkonzentration. Die durchgezogenen Kurven zeigen die nach dem fraktalen Ansatz berechneten Verläufe unter der Annahme einer konstanten fraktalen Dimension.

Zur Bestimmung der fraktalen Dimension und des Primärpartikeldurchmessers werden für alle Reaktionsbedingungen die gemessenen D_p-Werte gegen die D_{p0}-Werte doppelt logarithmisch aufgetragen. Exemplarisch ist dies für die erste Messreihe in Abb. 4.28 gezeigt. Es ergeben sich Übereinstimmungen mit linearen Verläufen. Die ebenfalls eingezeichneten Geraden entsprechen den Ergebnissen von linearen Regressionen, wobei die Regressionskoeffizienten stets größer als 0,998 sind. Somit wird der durch Gl. 4.22 gegebene Zusammenhang bestätigt. Für die zweite Messreihe ergibt sich eine ähnlich gute Übereinstimmung. Aus den Parametern der ermittelten Geradengleichungen können daher für die verschiedenen Reaktionsbedingungen Werte für den Primärpartikeldurchmesser und der fraktalen Dimension bestimmt werden. Für eine absolute Bestimmung müssen jedoch die ursprünglichen Werte vor der Oxidation bekannt sein. Für den Primärpartikeldurchmesser kann hierfür der aus den TEM-Aufnahmen ermittelte Wert von d_{pr0} = 7 nm angesetzt werden. Die fraktale Dimension kann jedoch nicht auf einfache Weise bestimmt werden, so dass im Folgenden lediglich die auf ihren Anfangswert bezogenen fraktalen Dimensionen betrachtet werden.

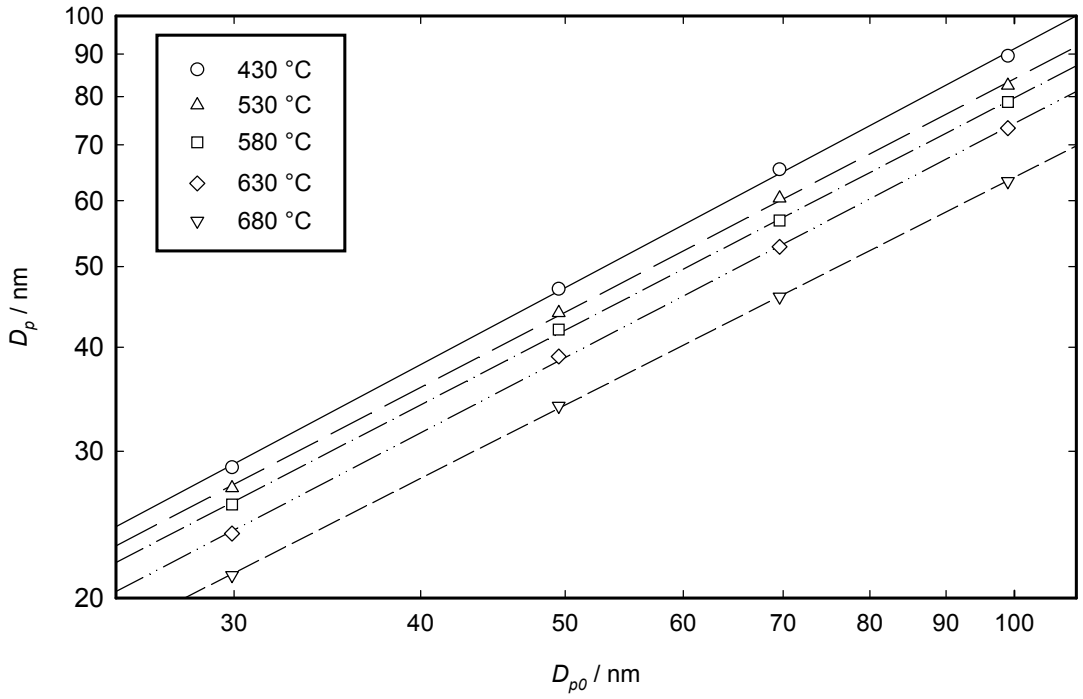


Abbildung 4.28 Doppelt logarithmischer Verlauf der Mobilitätsdurchmesser nach der Oxidation über den Werten vor der Oxidation für verschiedene Reaktionstemperaturen. Die Sauerstoffkonzentration betrug bei allen Messungen 30 %.

Dies ist für eine qualitative Beurteilung der Strukturänderung ausreichend. Die relativen Werte ergeben sich direkt aus den Kehrwerten der Steigungen. Die Ergebnisse für die beiden Messreihen sind in Abb. 4.29 und 4.30 auf der folgenden Seite dargestellt. Ebenfalls eingezeichnet sind die mittels des Shrinking-Core-Modells berechneten Werte des Primärpartikeldurchmessers. Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde dabei der im letzten Kapitel aus einer Kurvenanpassung ermittelte Arrhenius-Ansatz verwendet. Es zeigt sich für beide Messreihen eine tendenziell gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Verläufen der Primärpartikeldurchmesser und den Werten, die aus den linearen Regressionen folgen. Hieraus ergibt sich eine weitere Bestätigung der im vorangegangenen Kapitel getroffenen Annahmen bezüglich der Oxidation der Kohlenstoffagglomerate. Die Verläufe der relativen fraktalen Dimensionen zeigen für beide Messreihen eine ansteigende Tendenz, die als Restrukturierung der Agglomerate interpretiert werden muss. In der ersten Messreihe zeigt der Verlauf einen Anstieg der fraktalen Dimension um ca. 10 % vom Ausgangswert bei maximaler Temperatur von 680 °C. Setzt man einen typischen Wert von $D_{f0} = 2$ für die unoxidierten Agglomerate voraus, so ergibt sich eine maximale fraktale Dimension von 2,2.

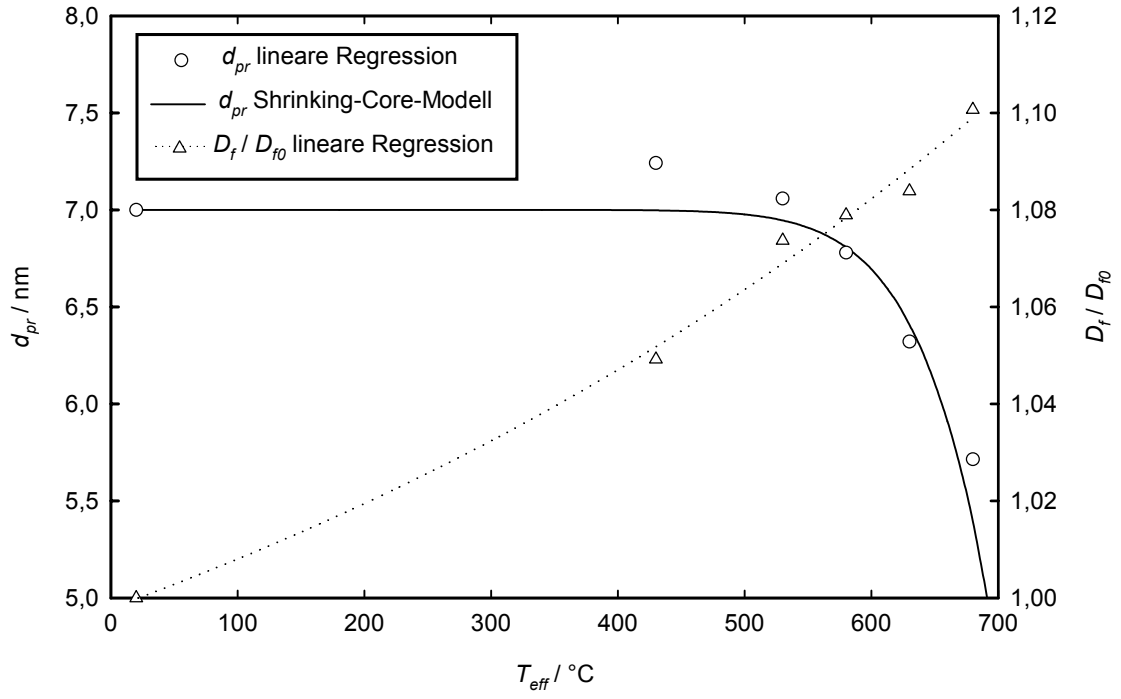


Abbildung 4.29 Aus den linearen Regressionen ermittelte Werte für den Primärpartikeldurchmesser d_{pr} und die relative fraktale Dimension D_f/D_{f0} in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur. Ebenfalls dargestellt ist der nach dem Shrinking-Core-Modell berechnete Verlauf des Primärpartikeldurchmessers.

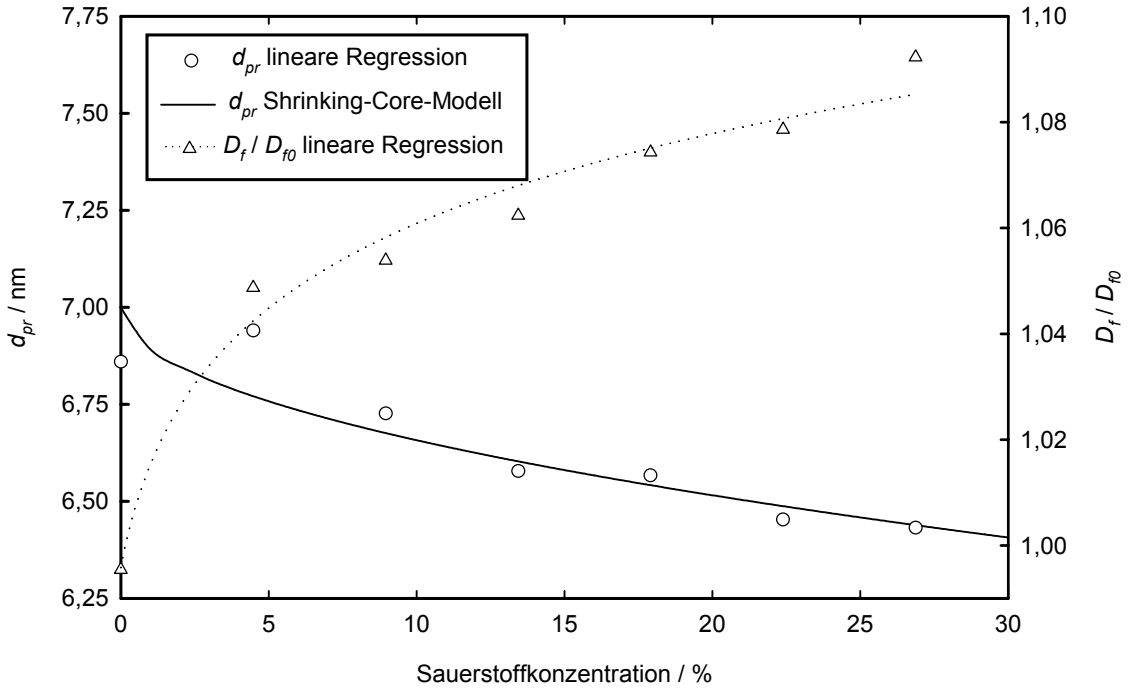


Abbildung 4.30 Aus den linearen Regressionen ermittelte Werte für den Primärpartikeldurchmesser d_{pr} und die relative fraktale Dimension D_f/D_{f0} in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration. Ebenfalls dargestellt ist der nach dem Shrinking-Core-Modell berechnete Verlauf des Primärpartikeldurchmessers.

Dieser Wert deutet an, dass selbst bei hohen Temperaturen die Agglomeratstruktur noch weit von der kompakten Kugelform entfernt ist. Jedoch zeigen die Ergebnisse der zitierten Studien bei der Untersuchung von metallischen Agglomeraten, dass bereits eine solch geringe Steigerung der fraktalen Dimension zu einer starken Verringerung des Mobilitätsdurchmesser führt. Die hier beobachtete Verkleinerung des Mobilitätsdurchmesser bei geringen Temperaturen kann demzufolge als Restrukturierung interpretiert werden. Erst bei Temperaturen ab ca. 500 °C tritt eine merkliche Verringerung des Primärpartikeldurchmessers durch die Oxidation ein. Diese führt dann zu einer verstärkten Reduzierung des Mobilitätsdurchmessers und dominiert diesen bei hohen Temperaturen. Es ergibt sich ein sehr komplexer Ablauf während der Reaktion, der von zwei Prozessen überlagert ist. Die Ergebnissen der zweiten Messreihe verdeutlichen, dass die Restrukturierung mit der Anwesenheit von Sauerstoff verknüpft ist. Für eine reine Temperung zeigen die Messergebnisse keine signifikante Änderung der fraktalen Dimension. Erst durch Sauerstoff im Trägergas kann ein wachsender Wert mit steigender Konzentration beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass erst eine Reaktion des Sauerstoffs mit der Partikeloberfläche eine Strukturänderung ermöglicht. Dabei kommt es jedoch erst bei höheren Temperaturen zu einer signifikanten Desorption der Reaktionsprodukte CO und/oder CO_2, die durch eine Reduktion des Primärpartikeldurchmessers begleitet wird. Da eine Oberflächenreaktion abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Partikel ist, wie z. B. Kristallstruktur und Verunreinigungen, kann nicht generell davon ausgegangen werden, dass die Strukturänderung für alle Kohlenstoffe gleich abläuft. Die vorliegenden Ergebnisse mit den Partikeln des Funkengeneratoraerosol zeigen lediglich eine geringe Kompaktierung der Agglomerate während der Oxidation. Diese hat zwar einen signifikanten Einfluss auf den Mobilitätsdurchmesser bei geringen Temperaturen, führt jedoch nicht zu einer wesentlichen Veränderung in den gemessenen Oxidationsprofilen. Die im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellten Experimente mit einem Industrieruß und den Partikeln der laserinduzierten Synthese zeigen aber, dass Strukturänderungen für die Interpretation der gemessenen Oxidationsprofile berücksichtigt werden müssen.

4.3 Untersuchung des Oxidationsverhaltens von kommerziellen Pulverproben

Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Messungen war es, die Oxidation von kommerziell erhältlichen Partikelproben mit der hier vorgestellten Methode zu untersuchen. Hierzu wurden Anzahlkonzentrationsprofile von gasgetragenen Diamantpartikeln und einem Industrieruß aufgenommen. Die Messung mit Diamant sollte klären, ob eine Verbrennung dieser Partikel im Vergleich zu amorphem Kohlenstoff erst bei höheren Temperaturen eintritt, und somit eine Trennung dieser Phase aus einem Mischaerosol möglich ist. Dies ist für die im späteren Verlauf dieser Arbeit gezeigten experimentellen Untersuchen mit dem Aerosol aus der CO_2-Lasersynthese von Bedeutung, da hierbei eine Bildung von Diamantpartikeln möglich scheint. Da bei diesem Prozess jedoch hauptsächlich rußartiger Kohlenstoff entsteht, müssen eventuell auftretende Diamantpartikel von dem Ruß separiert werden. Neben einer nasschemischen Methode wurde ebenfalls die hier entwickelte Oxidationsmethode angewendet. Dafür muss sichergestellt sein, dass der Ruß bei niedrigeren Temperaturen verbrennt als Diamant. Die Messung mit dem Industrieruß stellt einen Anwendungsfall auf kommerziell erhältliche Kohlenstoffpartikel dar, die bereits oft im Rahmen von Untersuchungen der Reaktionskinetik von Kohlenstoffpartikeln eingesetzt wurden.

4.3.1 Diamantpartikel

Für die Experimente mit Diamant wurde eine kommerziell erhältliche Probe von Diamantpartikeln im Grössenbereich von wenigen Nanometern eingesetzt. Zur Charakterisierung der Kristallstruktur, der Partikelgröße und der Reinheit der Probe wurde diese zunächst mittels Röntgenbeugung und TEM untersucht. Das Ergebnis der Röntgenbeugung ist in Abb. 4.31 dargestellt. Als Strahlungsquelle diente ein Kobalt Kα Strahler mit einer Wellenlänge von 1,7902 A. Der obere Teil der Abbildung zeigt eine Überlagerung der Diffraktogramme der Partikelprobe und des Probenträgers aus Aluminium. Zum Vergleich ist im unteren Teil der Abbildung das Diffraktogramm des Probenträgers ohne Partikel dargestellt. Aus dem oberen Spektrum ergeben sich drei Beugungsmaxima der Partikelprobe bei 2Θ-Werten von 51.493°, 90.591° und 112.53° . Diese können den (111), (220) und (311) Reflexen von Diamant zugeordnet werden.

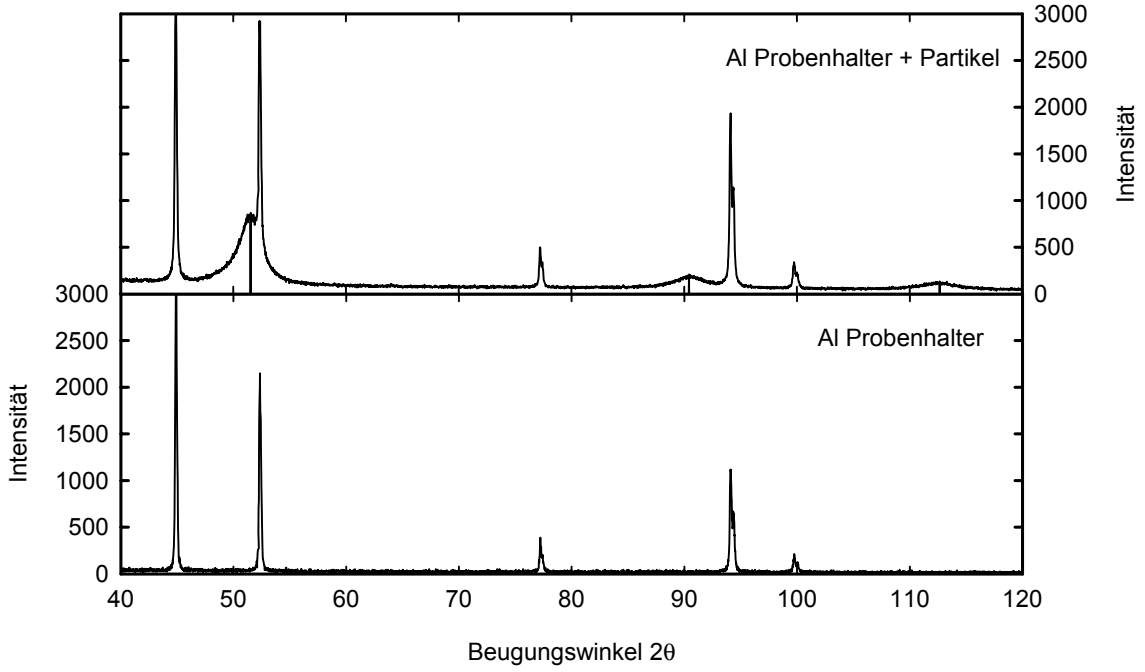


Abbildung 4.31 Röntgendiffraktogramm der Diamantpartikel. Der obere Verlauf zeigt eine Überlagerung der Spektren von Diamant und dem Probenträger aus Aluminium.

Aus der Lage der Maxima können die Netzebenenabstände berechnet werden und mit den Werten von Diamant verglichen werden. Ebenso müssen die relativen Intensitäten der Maxima ein bestimmtes Verhältnis zueinander aufweisen. In Tabelle 4.1 sind die berechneten Netzebenenabstände und die auf das erste Maximum bezogenen Intensitäten mit den theoretischen Werten von Diamant gegenübergestellt. Es zeigt sich in beiden Fällen eine sehr gute Übereinstimmung mit kubischem Diamant. Die berechnete Gitterkonstante von 3,5674 +/- 0,003 A stimmt sehr gut mit der von Diamant von 3,567 A überein.

hkl	2Θ Spektrum	d [A] Spektrum	d [A] Diamant	I/I0 [%] Spektrum	I/I0 [%] Diamant
111	51.493	2,061	2,06	100	100
220	90.591	1,260	1,26	22,5	25
311	112.53	1,076	1,07	13	16

Tabelle 4.1 Vergleich der berechneten Netzebenenabstände aus dem Beugungsspektrum und der theoretischen Werte für Diamant. Ebenfalls aufgelistet ist ein Vergleich der relativen Intensitäten der Beugungsmaxima bezogen auf den Wert des ersten Maximums.

Aus den Breiten der auftretenden Beugungsmaxima kann auf die Kristallitgröße geschlossen werden. Die relativ breiten Reflexe der Diamantprobe weisen bereits auf ein nano-kristallines Material hin. Eine Berechnung der Kristallitgröße kann aus der Halbwertsbreite der Maxima

mit Hilfe der Formel von Scherrer erfolgen [47]. Daraus ergibt sich für die untersuchte Diamantprobe ein Wert von 5,6 nm. Neben der Röntgenbeugung wurden die Diamantpartikel ebenfalls mittels TEM untersucht. In Abb. 4.32 sind hierzu eine Hellfeldaufnahme der Partikel und das Beugungsbild derselben Stelle gezeigt. Aus der Hellfeldaufnahme kann ein mittlerer Partikeldurchmesser von 5,8 nm ermittelt werden. Aus einem Vergleich mit dem Wert der Kristallitgröße von 5,6 nm kann geschlossen werden, dass es sich bei den Partikeln um einkristalline Diamantpartikel handelt.

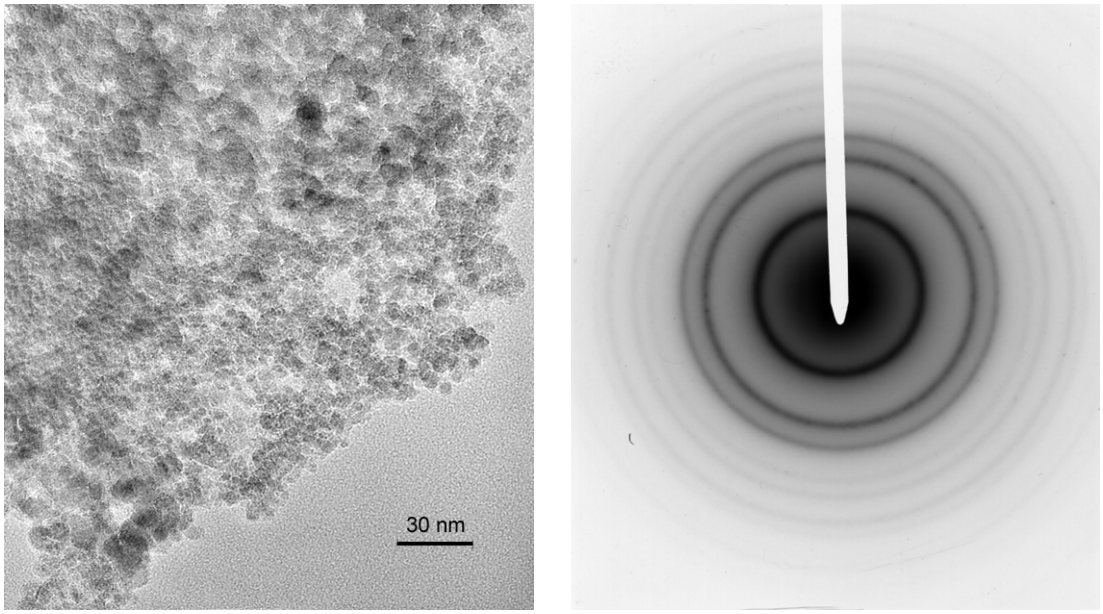


Abbildung 4.32 TEM-Aufnahmen von Diamantpartikeln. Das linke Bild zeigt eine Hellfeldaufnahme der Partikel, das rechte Bild die Beugungsaufnahme derselben Stelle.

Die Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahme zeigte wie die Röntgenbeugung eine gute Übereinstimmung mit der Kristallstruktur von kubischem Diamant. Die berechnete Gitterkonstante betrug hierbei 3,554 +/- 0,023 A. Zur Detektion eventuell vorhandener Verunreinigungen wurden mehrere Stellen der Probe mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Da im EDX-Spektrum ähnlich wie bei der Röntgenbeugung stets ein Hintergrundsignal vom Material des Probenträgers auftritt, wurden Proben sowohl auf Trägern aus Gold als auch auf Kupfer untersucht. Hierdurch konnte ausgeschlossen werden, dass die Probe mit einem dieser Materialien kontaminiert war. In den Spektren konnte außer Kohlenstoff lediglich ein geringer Anteil an Sauerstoff detektiert werden. Ein Auftreten weiterer Materialien wurde nicht beobachtet, so dass von einer Probe hoher Reinheit ausgegangen werden kann.

Um die Oxidation der Partikel zu untersuchen, wurden diese mit dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Expansionswellengenerator in die Gasphase überführt. Zunächst wurden einige Vorexperimente durchgeführt, um das dynamische Verhalten der Partikelgrößenverteilung im Aerosol am Ausgang des Ausgleichstanks zu überprüfen. Hierzu wurden über mehrere Stunden nach dem Befüllen des Tanks Größenverteilungen der Partikel gemessen. Die Ergebnisse zeigten, dass sich die Partikelgrößenverteilung nach ca. 30 min nur noch geringfügig änderte, so dass für ca. 2 Stunden ein stabiles Aerosol zur Verfügung stand. In Abb. 4.33 ist eine typische Größenverteilung der Diamantpartikel im Aerosol am Ausgang des Ausgleichstanks dargestellt, die mit dem DMPS-System gemessen wurde. Es zeigt sich eine sehr breite Verteilung, die auf relativ große Agglomerate schließen lässt. Der Median des Partikeldurchmessers ist mit einem Wert von 278 nm deutlich größer als bei dem Funkengeneratoraerosol (*cmd* = 57,2 nm). Die Verteilung kann durch eine logarithmische Normalverteilung angenähert werden, deren Parameter in Abb. 4.33 aufgelistet sind.

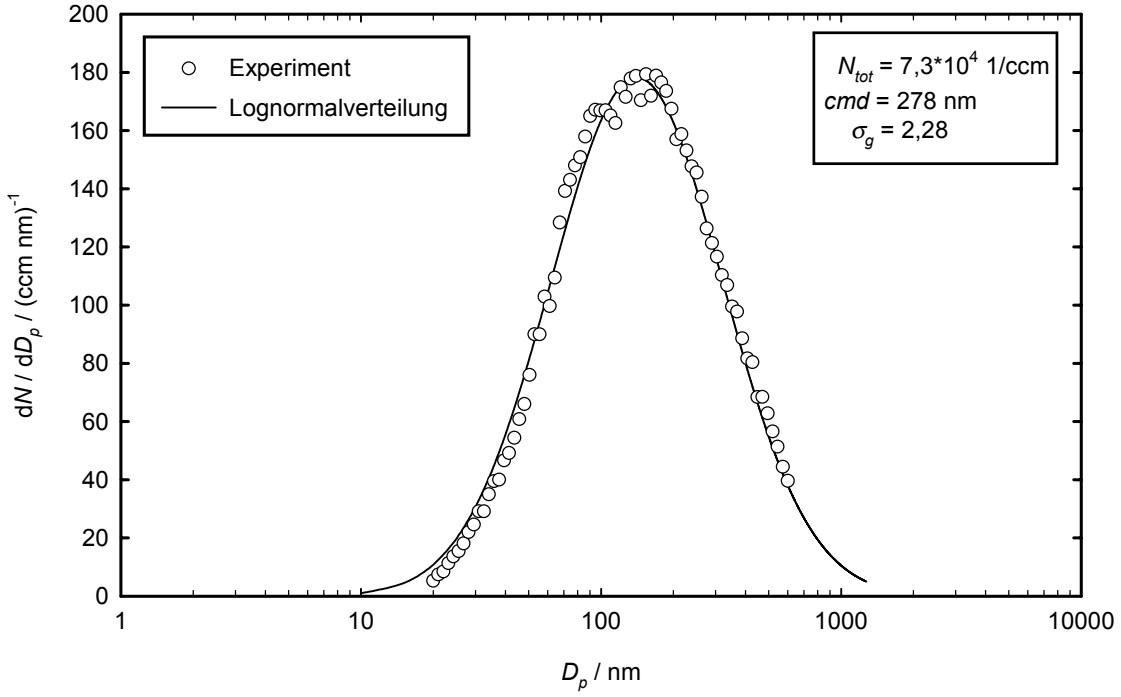


Abbildung 4.33 Größenverteilung der mit dem Expansionswellengenerator dispergierten Diamantpartikel.

Messungen von Konzentrationsprofilen wurden mit dem in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt (Abb. 4.16). Zur Einschätzung des Oxidationsverhaltens der Diamantpartikel bietet sich zunächst ein Vergleich mit den Messverläufen des Funkengeneratoraerosols an, da die Primärpartikelgröße mit $d_{pr} = 7$ nm nur geringfügig vom

Durchmesser der Diamantpartikel abweicht. Da die Konzentrationsverläufe jedoch erheblich durch die Partikelstruktur bestimmt werden, ist ein solcher Vergleich nur dann sinnvoll, wenn die Diamantpartikel eine ähnlich lockere Agglomeratstruktur aufweisen wie die Partikel des Funkengeneratoraerosols. Dies kann aufgrund der unterschiedlichen Bildungsprozesse nicht vorausgesetzt werden. TEM-Aufnahmen bestätigen, dass die Agglomerate aus den Experimenten des Expansionswellengenerators eine kompaktere Struktur aufweisen. Ein Vergleich sollte daher ebenfalls mit einem Konzentrationsprofil von sphärischen Partikeln mit rußähnlichem Oxidationsverhalten erfolgen. Dieser Verlauf kann mit Hilfe des Shrinking-Core-Modells abgeschätzt werden. Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten kann dabei der in Kapitel 4.2 bestimmte Arrhenius-Ansatz benutzt werden. Für den Vergleich der Abbrandkurven wurde eine möglichst kleine Größenklasse von Diamantpartikeln mit der Kombination aus Neutralisator und DMA aus dem polydispersen Aerosol separiert und anschließend im Rohrofen bei abfallender Temperatur oxidiert. Dabei wurde eine Sauerstoffkonzentration von 30 % eingestellt. In Abb. 4.34 ist das resultierende Konzentrationsprofil über der Reaktionstemperatur dargestellt.

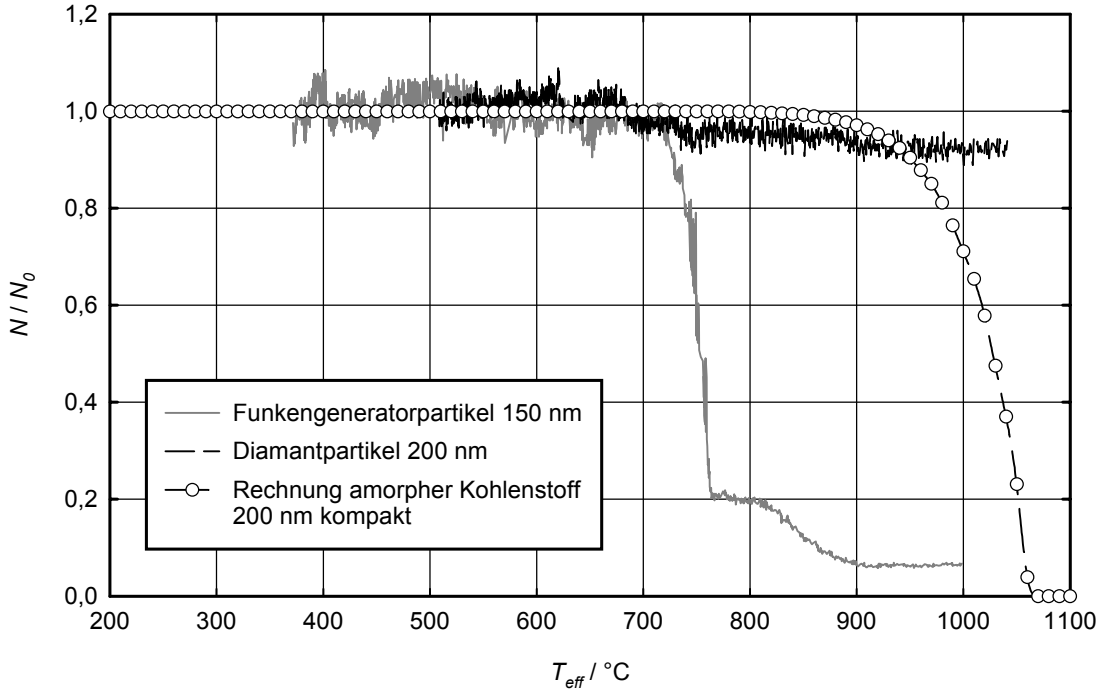


Abbildung 4.34 Anzahlkonzentration von Diamantpartikeln nach einer Oxidation im Rohrofen in Abhängigkeit der Temperatur. Oxidiert wurde eine monodisperse Partikelfraktion mit D_p = 200 nm in 30 % Sauerstoff. Zum Vergleich sind das gemessene Oxidationsprofil der 150 nm Partikelfraktion des Funkengeneratoraerosols sowie ein berechnetes Profil unter der Annahme kugelförmiger Partikel mit D_p = 200 nm dargestellt.

Die Partikelkonzentrationen sind dabei auf den Wert am Eingang des Rohrofens bezogen, der bei dem Diamantaerosol ca. 1000 1/ccm betrug. Die Konzentration der Diamantpartikel nimmt lediglich geringfügig im betrachteten Temperaturbereich ab. Der maximale Rückgang beträgt dabei ca. 7 % bezogen auf den Wert am Ofeneingang. Die ebenfalls dargestellten Konzentrationsverläufe des monodispersen Funkengeneratoraerosols mit D_p =150 nm und der Berechnung für sphärische Partikel mit D_p = 200 nm grenzen den möglichen Bereich der Oxidation von amorphem Kohlenstoff ein. Da innerhalb dieses Bereichs kein signifikanter Rückgang der Konzentration bei der Messung mit Diamantpartikeln auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von Diamant geringer ist als diejenige der amorphen Kohlenstoffpartikel. Eine Fraktion von Diamantpartikeln in einem Rußaerosol sollte daher durch die Messung eines Konzentrationsprofils sicher detektierbar sein. Für eine weitere Überprüfung wurden Partikelproben nach einer Oxidation bei 710 °C und 800 °C am Ausgang des Rohrofens abgeschieden und mittels TEM untersucht. Ein Reaktionsfortschritt sollte anhand einer Verringerung des Primärpartikeldurchmessers beobachtbar sein. Die Temperaturen wurden dabei so gewählt, dass sie den Bereich des steilen Konzentrationsabfalls des Funkengeneratoraerosols eingrenzen. Dieser Verlauf ist mit den Oxidationsprofilen der Ruße aus den Lasersynthesen vergleichbar. In Abb. 4.35 sind TEM-Aufnahmen von Diamantpartikeln nach einer Oxidation bei 710 °C dargestellt.

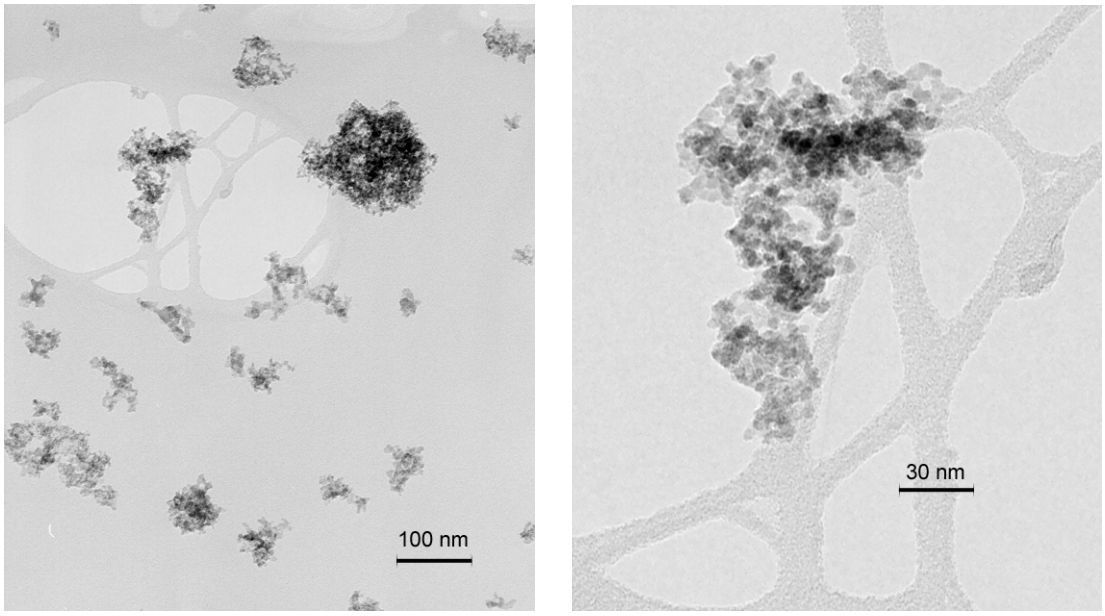


Abbildung 4.35 TEM-Aufnahmen von Diamantpartikeln nach einer Oxidation im Rohrofen bei 710 °C mit 30 % Sauerstoff.

Die Agglomerate weisen hier eine erheblich kompaktere Struktur im Vergleich zu denen des Funkengeneratoraerosols auf. Der Primärpartikeldurchmesser zeigt jedoch keine signifikante Änderung durch die Oxidation. Der mittlere Werte wurde zu 6 nm bestimmt. In Abb.4.36 sind TEM-Aufnahmen von Partikeln nach einer Oxidation bei 800 °C dargestellt. Die Agglomerate besitzen ebenfalls eine kompakte Struktur, die etwas dichter erscheint als nach einer Oxidation bei 710 °C. Der Primärpartikeldurchmesser weist jedoch keine signifikante Reduktion auf und ist mit 5,9 nm im Bereich der Größe der unoxidierten Partikel. Die etwas kompaktere Struktur könnte auf eine Restrukturierung der Agglomerate zurückzuführen sein, wie sie bereits bei den Messungen mit der Partikelphase des Funkengenerators beobachtet wurde.

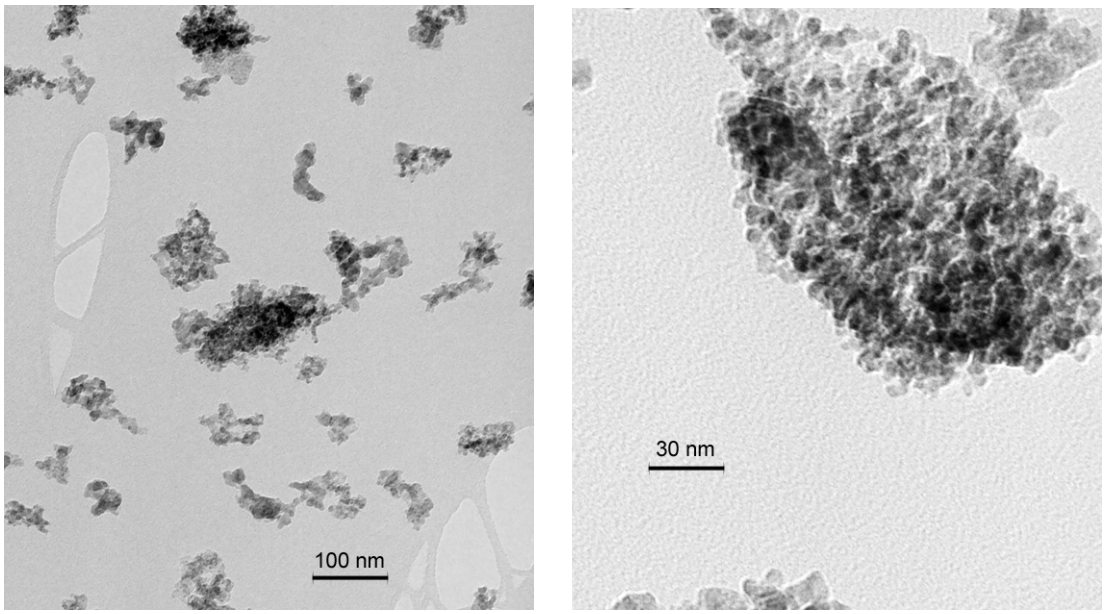


Abbildung 4.36 TEM-Aufnahmen von Diamantpartikeln nach einer Oxidation im Rohrofen bei 800 °C mit 30 % Sauerstoff.

4.3.2 Rußpartikel

Neben den Experimenten mit Diamantpartikeln wurde ein kommerziell erhältlicher Industrieruß der Firma Degussa untersucht. Es handelt sich dabei um einen Pigmentruß mit der Firmenbezeichnung FW1, der nach dem Gasrußverfahren hergestellt wird. Dieser Ruß wurde bereits oft im Rahmen von Untersuchung der Reaktion von Sauerstoff mit Kohlenstoffpartikeln verwendet und ist ausführlich gut charakterisiert [53]. Er zeichnet sich durch einen hohen Kohlenstoffanteil von 94,5 % (Massenprozent) aus und weist einen geringen Anteil flüchtiger Bestandteile von 5 % auf. Neben Kohlenstoff beinhaltet der Ruß kleinere Mengen an Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel, die größtenteils an der Oberfläche gebunden sind. Ebenso treten metallische Verunreinigungen in geringen Konzentrationen auf, wobei Eisen den größten Anteil stellt (< 60 ppm). Zur Untersuchung des Rußes wurde dieser mit dem Expansionswellengenerator dispergiert. Eine typische Größenverteilung der gasgetragenen Partikel am Ausgang des Ausgleichstanks ist in Abb. 4.37 dargestellt.

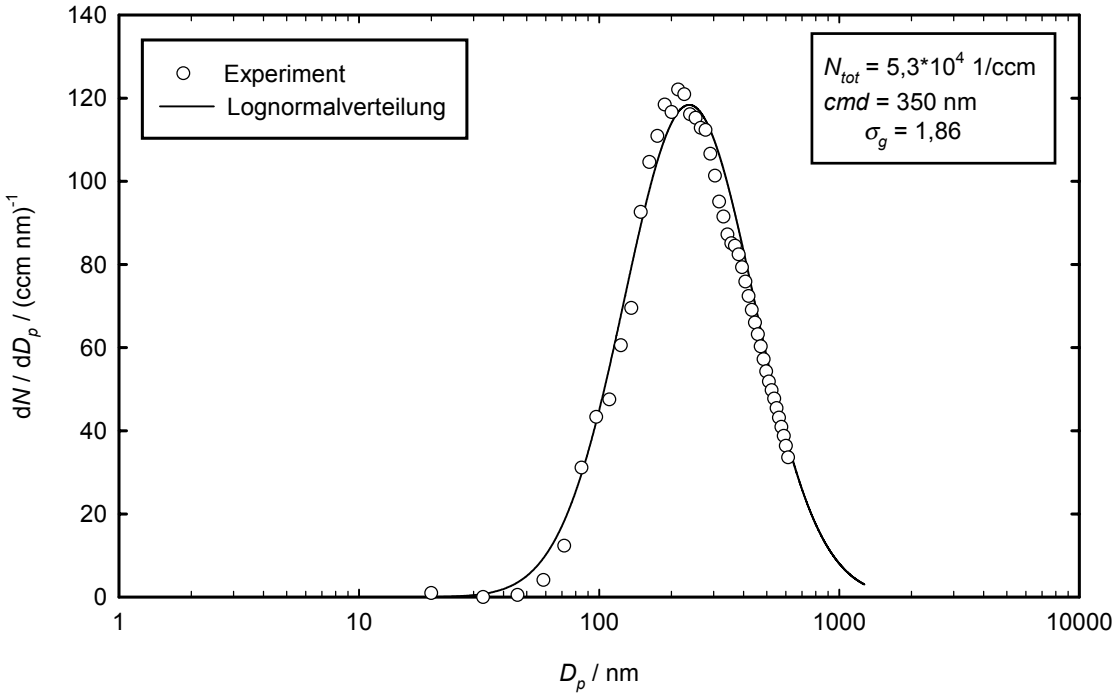


Abbildung 4.37 Größenverteilung der mit dem Expansionswellengenerator dispergierten Rußpartikel.

Die Verteilung wurde ca. 30 min nach dem Befüllen des Tanks mit dem DMPS-System gemessen. Sie weist ebenfalls die Form einer logarithmischen Normalverteilung auf. Wie im Falle der Diamantpartikel kann aus der Verteilung auf ein breites Größenspektrum von agglomerierten Partikeln geschlossen werden. In Abb. 4.38 sind TEM-Aufnahmen der unoxidierten Rußagglomerate dargestellt, die auf einem Probenträger im Glaskolben des

Expansionswellengenerators abgeschieden wurden. Es können teilweise sehr große Agglomerate beobachtet werden, die eine kompaktere Struktur aufweisen als die Partikel des Funkengeneratoraerosols. Der Primärpartikeldurchmesser stimmt mit der Angabe des Herstellers von 13 nm überein.

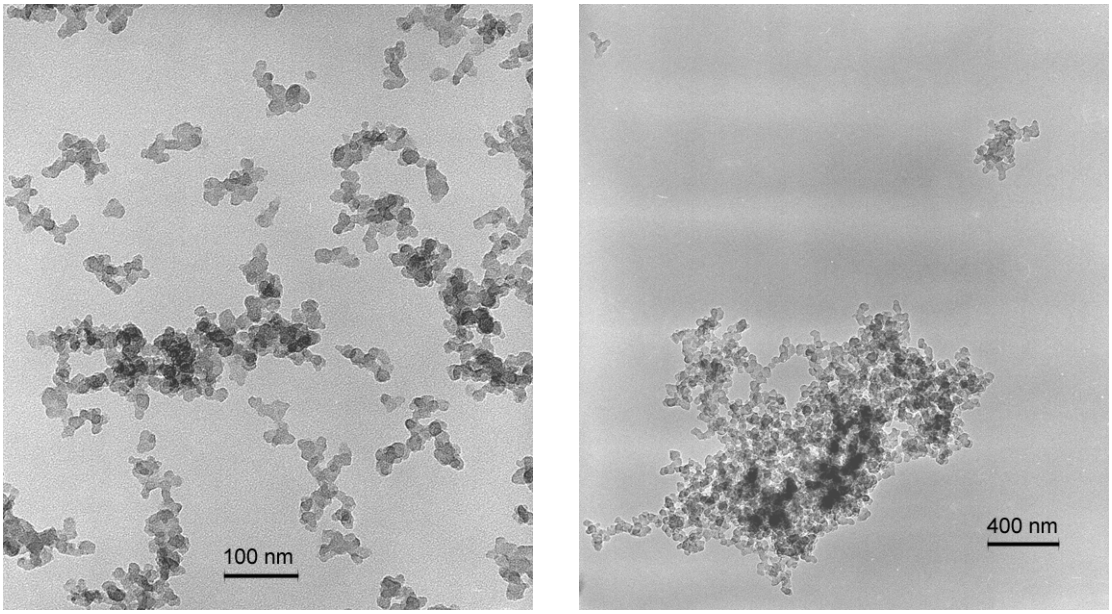


Abbildung 4.38 TEM-Aufnahmen der unoxidierten Rußpartikel.

Zur Untersuchung der Oxidation der Rußpartikel wurde, wie im Falle der Diamantpartikel, eine monodisperse Partikelfraktion mit einem Mobilitätsdurchmesser von $D_P = 200$ nm aus dem polydispersen Aerosol separiert und durch den Rohrofen geleitet. Die Partikelkonzentration wurde bei abfallender Ofentemperatur und einer Sauerstoffkonzentration von 30 % gemessen. Da die Primärpartikelgröße des Rußes deutlich höhere Werte aufweist als die bei dem Funkengeneratoraerosol, ist ein direkter Vergleich der Konzentrationsprofile nicht mehr sinnvoll. Zur Einschätzung des Oxidationsverhaltens der Rußpartikel wird das gemessene Profil daher mit Berechnungen auf der Basis der Reaktionsgeschwindigkeiten der Funkengeneratorpartikel verglichen. Diese können mit dem Arrhenius-Ansatz abgeschätzt werden, der aus den Experimenten mit dem Funkengeneratoraerosol ermittelt wurde. Mit diesem wird jeweils ein Konzentrationsprofil unter der Annahme von lockeren Agglomeraten und von kompakten, sphärischen Partikeln bestimmt. Für die Berechnung der lockeren Agglomeratstruktur wird ein Primärpartikeldurchmesser von 13 nm vorausgesetzt. Für die Dichte des Partikelmaterials wird der Wert der Herstellerangabe von 1,8 g / cm³ verwendet. In Abb. 4.39 ist das gemessene Konzentrationsprofil der 200 nm Rußpartikel zusammen mit den berechneten Verläufen dargestellt. Die gemessenen Konzentrationen sind hierbei auf den Wert am

Eingang des Rohrofens normiert. In einem Temperaturbereich zwischen 650 °C und 770 °C zeigt sich zunächst eine gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Verlauf und der berechneten Kurve für lockere Agglomerate. Verglichen mit dem Funkengeneratoraerosol ist hier der Konzentrationsabfall um ca. 30 °C in Richtung zu höheren Temperaturen verschoben, was auf den größeren Primärpartikeldurchmesser zurückgeführt werden kann. In diesem Temperaturbereich kann die Oxidation der Rußpartikel gut mit Hilfe des fraktalen Ansatzes und den Reaktionsgeschwindigkeiten der Funkengeneratorpartikel beschrieben werden.

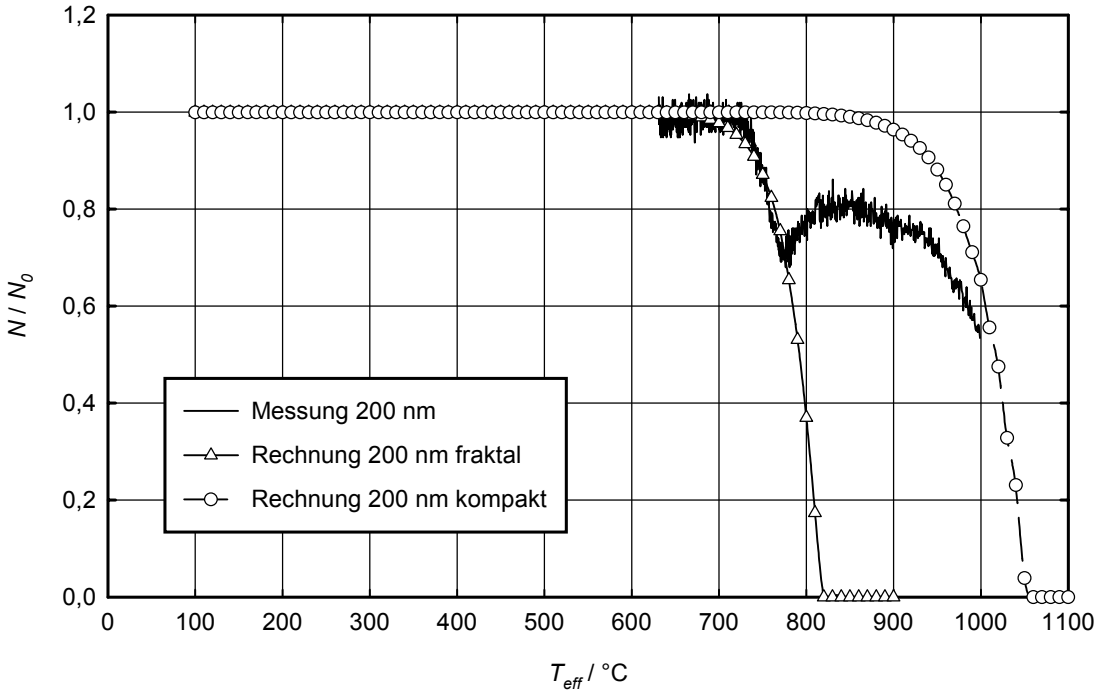


Abbildung 4.39 Anzahlkonzentration von Rußpartikeln nach einer Oxidation im Rohrofen in Abhängigkeit der Temperatur. Oxidiert wurde eine monodisperse Partikelfraktion mit D_p = 200 nm in 30 % Sauerstoff. Zum Vergleich sind berechnete Oxidationsprofile unter der Annahme verschiedener Partikelstrukturen dargestellt.

Im Bereich von höheren Temperaturen zeigen die Messdaten einen unerwarteten Verlauf mit einem Anstieg der Konzentration zwischen 770 °C und 830 °C. Zur Erläuterung dieses Verlaufs muss auf die Unterschiede zwischen der hier benutzten Messtechnik und Methoden mit konstanter Partikelmenge hingewiesen werden. Da der Rohrofen ständig vom Aerosol durchströmt wird, ist die Partikelmenge nicht begrenzt, wodurch ein Anstieg in der Konzentration möglich ist. Bei Methoden wie der Thermogravimetrie, bei der eine konstante Partikelmasse oxidiert wird, kann ein Anstieg im Messverlauf nicht auftreten. Es zeigen sich somit klare Unterschiede zwischen der hier verwendeten Technik und Methoden, bei denen eine konstante Partikelmenge untersucht wird. Zur Interpretation des Anstiegs sind

verschiedene Mechanismen vorstellbar. Es erscheint zunächst plausibel, dass die Agglomerate während der Oxidation auseinander brechen und somit eine erhöhte Anzahlkonzentration auftritt. Dieses würde jedoch die Struktur der einzelnen Fragmente nicht verändern, so dass die Oxidation weiterhin auf der gesamten Agglomeratoberfläche fortschreiten würde. Die kleineren Fragmente müssten daher in einem ähnlichen Temperaturbereich vollständig oxidieren wie die ursprünglichen Agglomerate und nicht erst bei sehr viel größeren Temperaturen, wie der Messverlauf zeigt. Der Anstieg der Konzentration bei höheren Temperaturen kann daher durch ein Auseinanderbrechen allein nicht erklärt werden. Eine weitere Interpretationsmöglichkeit des Anstiegs ist ein geringerer Abbrand der Partikel bei größeren Temperaturen. Dieser kann durch eine Verkleinerung der reagierenden Oberfläche begründet werden, wobei zwei Mechanismen vorstellbar sind. Da die Agglomerate eine teilweise sehr kompakte Form aufweisen, ist es denkbar, dass die schnelle Bildung der Produkte CO/CO_2 den Transport von Sauerstoff in die poröse Agglomeratstruktur behindert und somit nur noch ein Teil der Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht. Eine solche Transportlimitierung ist in der Literatur bei der Oxidation von porösen Kohlenstoffen bekannt [37]. Der Anteil der reagierenden Oberfläche ist dabei von der Reaktionstemperatur abhängig. Im Bereich niedriger Temperaturen ist die gesamte Oberfläche für die Oxidation zugänglich, während bei höheren Temperaturen lediglich die äußere Oberfläche des porösen Kohlenstoffs an der Reaktion teilnimmt. Dies entspricht qualitativ dem beobachteten Messverlauf, der bei niedrigen Temperaturen ein Oxidationsverhalten von lockeren Agglomeraten aufweist, bei denen laut Definition die Reaktion über der gesamten Agglomeratoberfläche abläuft. Verstärkt werden könnte dieser Effekt durch eine Änderung der Agglomeratstruktur, wie sie bei den Messergebnissen des Funkengeneratoraerosols beobachtet wurde. Eine solche Änderung würde zu einer kompakteren Struktur führen, deren Oxidationsverhalten eher der Kugelform entspräche. Aus dem Verlauf des gemessenen Konzentrationsprofils ist zu erkennen, dass im Bereich hoher Temperaturen sich die Messdaten an das berechnete Profil für kompakte, sphärische Partikel annähern. Der Messverlauf könnte somit durch die Überlagerung der beiden Prozesse erklärt werden.

Zur weiteren Untersuchung wurden Partikelproben nach einer Oxidation bei 710 °C und 960 °C am Ausgang des Rohrofens abgeschieden und mittels TEM untersucht. Da die Anzahlkonzentrationen einer separierten Mobilitätsklasse sehr gering waren, wurden die Proben nach der Oxidation des polydispersen Aerosols abgeschieden. Das Oxidationsverhalten unterscheidet sich dabei nicht von dem in Abb. 4.39 dargestellten Profil. Typische Partikel nach einer Oxidation bei 710 °C sind in Abb. 4.40 gezeigt. Dabei weisen die Agglome-

rate keine wesentliche Veränderung durch die Reaktion im Rohrofen auf. Es kann jedoch eine Verringerung des Primärpartikeldurchmessers auf einen mittleren Wert von ca. 11,6 nm beobachtet werden.

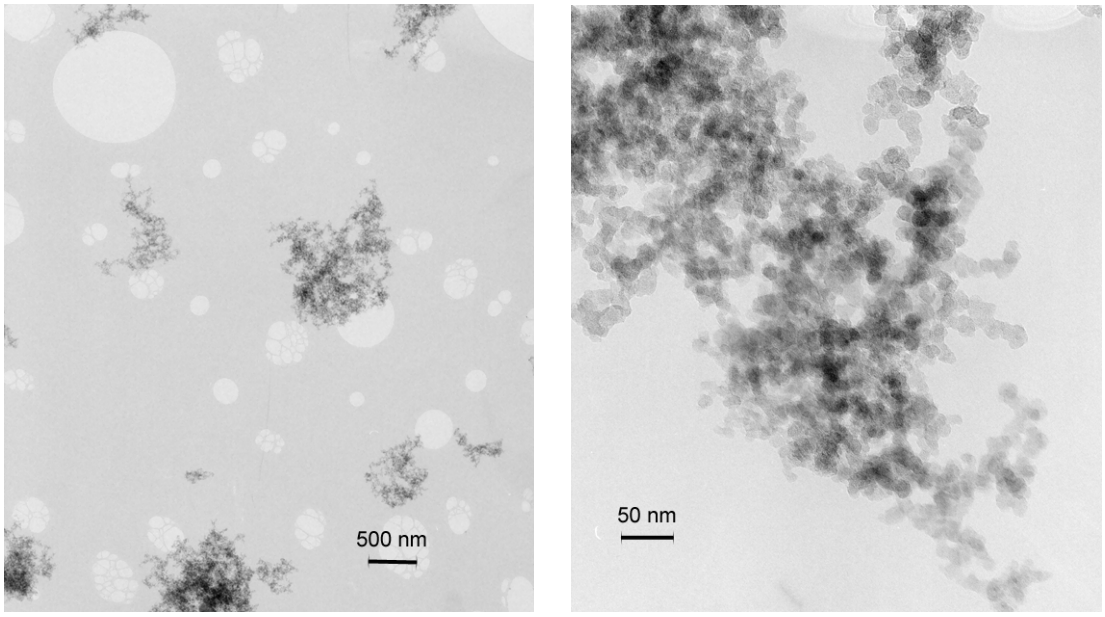


Abbildung 4.40 TEM-Aufnahmen von Rußpartikeln nach einer Oxidation im Rohrofen bei 710 °C in 30 % Sauerstoff.

Ein verändertes Bild zeigt sich bei den Partikeln, die nach einer Oxidation bei 960 °C abgeschieden wurden. Aus den TEM-Aufnahmen in Abb. 4.41 ist zu erkennen, dass es sich hierbei um nahezu sphärische Partikel handelt, deren Durchmesser bis zu 150 nm beträgt. Die Detailaufnahme auf der rechten Seite zeigt, dass ein Teil der Partikel kleinere Bereiche mit erhöhtem Kontrast aufweist, die mittels EDX als Verunreinigungen identifiziert wurden. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Eisen, das in den Partikeln aus amorphem Kohlenstoff eingeschlossen erscheint. Da dieses Element als Hauptbestandteil metallischer Verunreinigungen im ursprünglichen Ruß auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass die Oxidation der großen Agglomerate zu einer Anreicherung der Verunreinigung in den verbleibenden Partikeln führt. Deutlich wird jedoch, dass eine Änderung der Partikelstruktur eingetreten ist, die ebenfalls bei Partikeln ohne Einschlüsse beobachtet werden kann. Diese zeigen ebenfalls eine sphärische Morphologie, wobei deren Durchmesser deutlich über dem Wert des ursprünglichen Primärpartikeldurchmessers liegt.

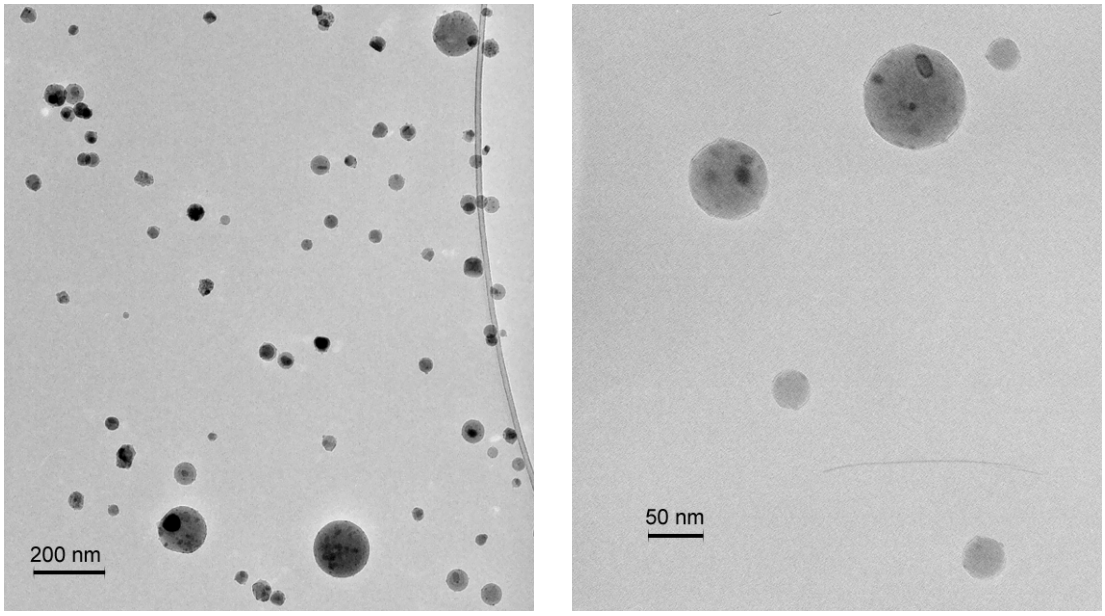


Abbildung 4.41 TEM-Aufnahmen von Rußpartikeln nach einer Oxidation im Rohrofen bei 960 °C in 30 % Sauerstoff.

Obwohl der genaue Einfluss der Verunreinigungen auf die Strukturänderung und das Oxidationsverhalten nicht bekannt ist, bestätigen die TEM-Aufnahmen qualitativ die Annahme einer Strukturänderung und die sich daraus ergebenden Konsequenzen für das gemessene Konzentrationsprofil. Für hohe Temperaturen ergibt sich ein Verlauf, der sich dem von sphärischen Partikeln annähert.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen des Industrierußes, dass dessen Reaktionsgeschwindigkeiten gut mit dem Arrhenius-Ansatz aus den Funkengeneratorexperimenten abgeschätzt werden können. Dies wird durch die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Konzentrationsverläufen für niedrige Temperaturen deutlich. Weiterhin zeigt der Konzentrationsverlauf einen verringerten Abbrand der Partikel bei höheren Temperaturen, der durch eine Verringerung der an der Reaktion beteiligten Oberfläche erklärt werden kann.

4.4 Synthese von Kohlenstoffpartikeln mittels CO_2-Laser induzierter Gasphasenprozesse und Untersuchung des Oxidationsverhaltens der Partikel

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Oxidation gasgetragener Kohlenstoffpartikel im Detail untersucht. Dabei wurden Partikelgeneratoren verwendet, die eine Erzeugung von Aerosolen mit definierter Partikelphase ermöglichten. Hiermit konnte das Oxidationsverhalten unterschiedlicher Kohlenstoffmodifikationen sowie der Einfluss der Partikelstruktur auf die gemessenen Konzentrationsprofile untersucht werden. Die im folgenden Kapitel vorgestellten Untersuchungen stellen einen Anwendungsfall der hier entwickelten Methode auf einen komplexen Syntheseprozess dar, bei dem die Eigenschaften der erzeugten Partikelphase von einer Vielzahl von Prozessparametern abhängen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente sollten im Wesentlichen Aussagen über eine mögliche Diamantbildung bei CO_2-Laser induzierten Pyrolysen von ethylenhaltigen Gasmischungen liefern, wie sie von Bürki und Leutwyler berichtet wurde [13]. Aus den Ergebnissen der zitierten Studie und anderen Berichten über die laser-induzierte Gasphasensynthese von Kohlenstoffpartikeln [10] konnte bereits im Vorfeld der Untersuchungen abgeschätzt werden, dass mit einem Hauptanteil an amorphem Ruß in den Reaktionsprodukten zu rechnen war. Diese Partikel sind durch ihr unterschiedliches Oxidationsverhalten von einer Fraktion von Diamantpartikeln unterscheidbar. Das Auftreten eines stufenförmigen Verlaufs in den Konzentrationsprofilen ist dabei ein notwendiges Kriterium für das Vorhandensein einer Diamantfraktion. Es kann jedoch aufgrund von größen- und strukturbedingten Unterschieden nicht als hinreichendes Kriterium angesetzt werden, so dass eine Analyse der Partikelphase ebenfalls mittels TEM durchgeführt werden musste. Die Oxidationsmethode wurde hier als begleitendes Hilfsmittel zur ex-situ Analyse der Partikel eingesetzt.

Da das Ziel der experimentellen Arbeiten zunächst in der Reproduktion der Ergebnisse von Bürki et. al. bestand, wurden die Prozessparameter anhand der experimentellen Daten aus [13] eingestellt. Zu diesen sind folgende Größen zu zählen:

- Brennkammerdruck
- Anströmgeschwindigkeiten der Gase aus dem Brenner
- Laserleistung bzw. Laserleistungsdichte
- Wellenlänge der Laserstrahlung
- Eduktgaszusammensetzung
- Reinheit der verwendeten Gase

- Geometrie des Brennerrohrs.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden zunächst die Versuche zur Reproduktion der Ergebnisse von Bürki und Leutwyler vorgestellt. Eine Analyse der dabei gebildeten Partikel konnte aus weiter unten angegebenen Gründen ausschließlich mittels ex-situ Methoden erfolgen. Zur Separation einer eventuell gebildeten Diamantphase aus den rußartigen Produkten wurde ein nasschemisches Aufschlussverfahren angewendet. Aufgrund der negativen Ergebnisse der Untersuchungen wurden Versuche mit abgewandelter Eduktgas-zusammensetzung durchgeführt, die sich an Erkenntnissen aus dem Bereich der CVD-Diamantsynthese orientieren. Ebenso wurde die Möglichkeit einer Diamantbildung durch die Einwirkung eines intensiven CO_2-Laserstrahls auf im Gas suspendierte Partikel untersucht. Zur Analyse der Aerosole wurde in diesen Fällen ebenfalls die Oxidationsmethode im Rohrofen angewendet.

4.4.1 Synthesen mit C_2H_4 / H_2 – Gasmischungen

Zur Reproduktion der Ergebnisse von Bürki und Leutwyler wurden Partikel durch Pyrolysen von Ethylen-Wasserstoff-Gasmischungen mit der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Anlage erzeugt. Der Bereich der oben genannten Prozessparameter wurde bei diesen Versuchen nach den Angaben in der zitierten Arbeit eingestellt. Durch die Absorption der Infrarotstrahlung des CO_2-Lasers bildet sich eine flammenähnliche Reaktionszone aus, deren räumliche Ausdehnung und Intensität stark von den Versuchsparametern abhängt. Im Allgemeinen zeigt die Flamme ein weiß leuchtendes Fundament in der Umgebung des Laserstrahls, das bei höheren Drücken (1000 mbar) sehr hell erscheint. Oberhalb des Strahls geht die Flamme in einen gelblichen Farbton thermischen Rußleuchtens über, an das sich eine dichte Rußfahne anschließt. Abb. 4.42 zeigt eine typische Pyrolyseflamme. Deutlich zu erkennen ist die starke Rußentwicklung, die bei allen Versuchen mit Prozessparametern der zitierten Arbeit auftrat. Aufgrund der schnell einsetzenden Agglomeration bilden sich unmittelbar oberhalb der Reaktionsflamme große, sichtbare Rußflocken, die eine Aerosolprobennahme bei diesen Versuchsbedingungen unmöglich macht. Dies ist durch das stark unterschiedliche Transport-verhalten der Flocken im Vergleich zu submikronen Partikeln erklärbar. Aufgrund der Größe der Flocken folgen diese Richtungsänderungen der Gasströmung nur noch sehr verzögert, was eine starke Partikeldeposition in den Rohrleitungen zur Folge hat. Der Einsatz der Aerosol-messtechnik kann daher bei diesen Bedingungen nicht mehr erfolgen. Der Versuch, eine Aerosolprobe zu einem möglichst frühen Stadium der Agglomeration zu entnehmen, führte

bei diesen Einstellungen nicht zum Erfolg, da hierzu ein Probennahmeröhrchen sehr dicht an die Reaktionszone gebracht werden musste. Dies hatte eine Beeinflussung der Reaktionszone und eine starke Partikeldeposition auf dem Probennahmerohr zur Folge. Die Untersuchung der Partikelphase erfolgte daher ausschließlich mittels ex-situ Methoden. Durch die starke Rußentwicklung konnte bei einigen Versuchsbedingungen zusätzlich eine Rückströmung eines Teils der Partikel beobachtet werden. Hierdurch wurden diese Partikel durch den Laserstrahl geleitet, was durch ein thermisches Aufleuchten begleitet wurde.

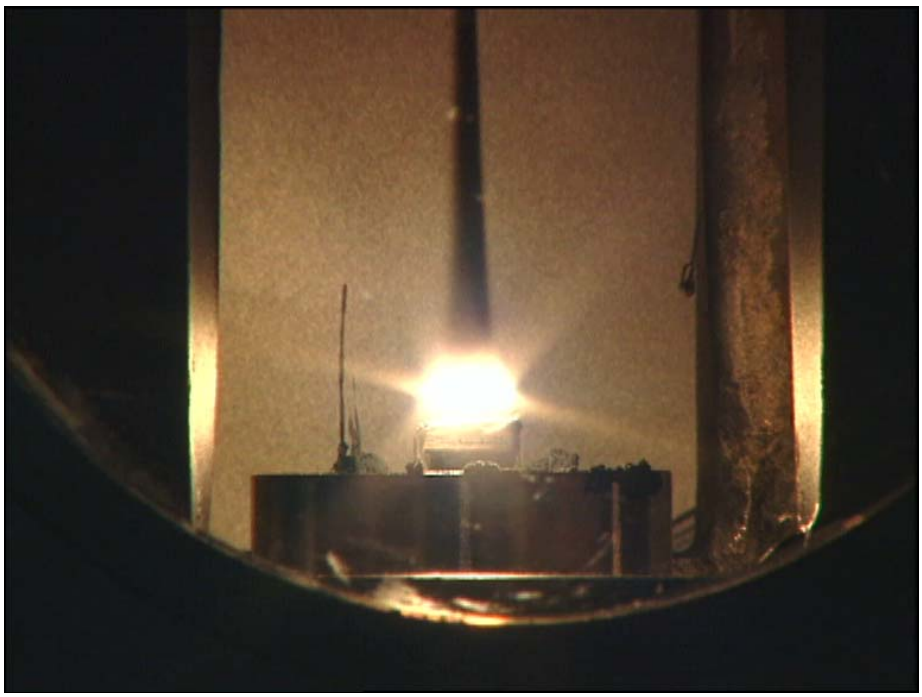


Abbildung 4.42 Aufnahme einer typischen Reaktionsflamme bei der Pyrolyse einer C_2H_4/H_2-Gasmischung.

Zur ex-situ Analyse der Partikelphase wurde eine Reihe von Experimenten zum Sammeln von Ruß durchgeführt, deren wichtigste Versuchsparameter in der Tabelle auf der folgenden Seite zusammengefasst sind. Der Stickstoffstrom durch das Außenrohr der koaxialen Brenneranordnung wurde dabei stets so eingestellt, dass sich eine möglichst laminare Flamme ausbildete und ein guter Abtransport der Partikel gewährleistet wurde. Die Anströmgeschwindigkeit musste hierzu auf ca. 10 – 15 % der Werte für die Reaktionsgase eingestellt werden. Die oben angesprochene Rückströmung konnte jedoch nicht in allen Fällen ausgeschlossen werden. Die Versuchsdauer der aufgelisteten Experimente betrug jeweils eine Stunde, wobei ca. 1 – 3 g Rußpartikel im Cellulosefilter gesammelt wurden..

Nr.	Druck [mbar]	Anström-geschwin-digkeit $C_2H_4+H_2$ [cm/s]	Verhältnis C_2H_4 zu H_2 [%]	Reinheit der Gase $C_2H_4/H_2/N_2$	Brenner-rohr	Laserleistung [W] P_{ein}	P_{abs}	Wellen-länge [µm]
1	350	65	100 zu 0	3.5 / - / 4.8	Schlitzdüse	365	50	10,591
2	800	31	89 zu 11	3.5 / 5.0 / 4.8	Schlitzdüse	363	101	10,591
3	1000	23,8	89 zu 11	2.8 / 5.0 / 4.8	Schlitzdüse	353	104	10,591
4	1000	23,8	100 zu 0	3.5 / - /4.8	Schlitzdüse	340	127	10,591
5	1000	32	100 zu 0	3.5 / - / 4.8	Schlitzdüse	412	192	10,532
6	1000	100	100 zu 0	2.8 / - /4.8	Schlitzdüse	408	270	10,532
7	1000	32	89 zu 11	2.8 / 5.0 / 4.8	½" Rohr	380	160	10,532
8	1000	32	89 zu 11	3.5 / 5.0 / 4.8	½" Rohr	395	148	10,532
9	1000	32	89 zu 11	3.5 / 5.0 / 5.0	½" Rohr	395	113	10,532
10	1000	60,0	100 zu 0	3.5 / - / 4.8	½" Rohr	389	246	10,532
11	1000	10,3	70 zu 30	3.5 / 5.0 / 4.8	½" Rohr	390	132	10,532
12	1200	26,5	89 zu 11	2.8 / 5.0 / 4.8	Schlitzdüse	359	119	10,591
13	1400	32	100 zu 0	2.8 / 5.0 / 4.8	Schlitzdüse	450	202	10,532
14	1600	32	100 zu 0	2.8 / 5.0 / 4.8	Schlitzdüse	440	234	10,532

Tabelle 4.2 Zusammenfassung der Versuchsparameter zur laser-induzierten Synthese von Kohlenstoffpartikeln mit C_2H_4/H_2 Gasmischungen.

Neben den Reaktionsparametern sind in der Tabelle ebenfalls die Werte der absorbierten Laserleistung aufgeführt. Im Allgemeinen ist der Zusammenhang zwischen eingestrahlter und transmittierter Lichtintensität durch ein absorbierendes Medium durch das Lambert-Beer-Gesetz gegeben [6]. Hierzu muss jedoch die Konzentration der absorbierenden Spezies im Bereich des Laserstrahls bekannt sein. Da bei den vorliegenden Experimenten eine Reihe

chemischer Reaktionen im Bereich des absorbierenden Volumens ablaufen, die zu einer Abnahme der C_2H_4-Konzentration und einer Zunahme von Reaktionsprodukten mit unbekanntem Absorptionsverhalten führen, kann das Lambert-Beer-Gesetz nicht mehr zur quantitativen Auswertung der Daten herangezogen werden. Es ergeben sich jedoch qualitative Aussagen bezüglich der Abhängigkeit der absorbierten Leistung von den Reaktionsparametern. Den größten Einfluss haben hierbei der Brennkammerdruck und der Anteil des C_2H_4 in der Reaktionsgasmischung. Eine Vergrößerung beider Parameter führt zu einer Erhöhung der absorbierten Leistung aufgrund der erhöhten C_2H_4-Konzentration im Reaktionsvolumen. Damit verknüpft ist eine verstärkte Rußentwicklung und eine intensiver leuchtende Flamme. Die übrigen Parameter zeigen ebenfalls einen Einfluss auf die absorbierte Leistung, wobei eine eindeutige Tendenz jedoch nicht zu beobachten ist.

Bei allen Experimenten zeigte die im Filter gesammelte Partikelphase eine trockene und pulverförmige Konsistenz und wies eine bräunliche bis schwarze Farbe auf. Eine Untersuchung dieser Partikel mittels TEM zeigte, dass es sich dabei hauptsächlich um rußartige Partikel handelt. Ebenso konnte eine geringe Fraktion von graphitisierten Partikeln beobachtet werden. Diese zeigten meist eine sphärische Gestalt mit konzentrisch um den Partikelkern angeordneten Graphen-Ebenen. TEM-Aufnahmen typischer Partikel aus der Pyrolyse einer C_2H_4/H_2-Gasmischung sind in Abb. 4.43 dargestellt.

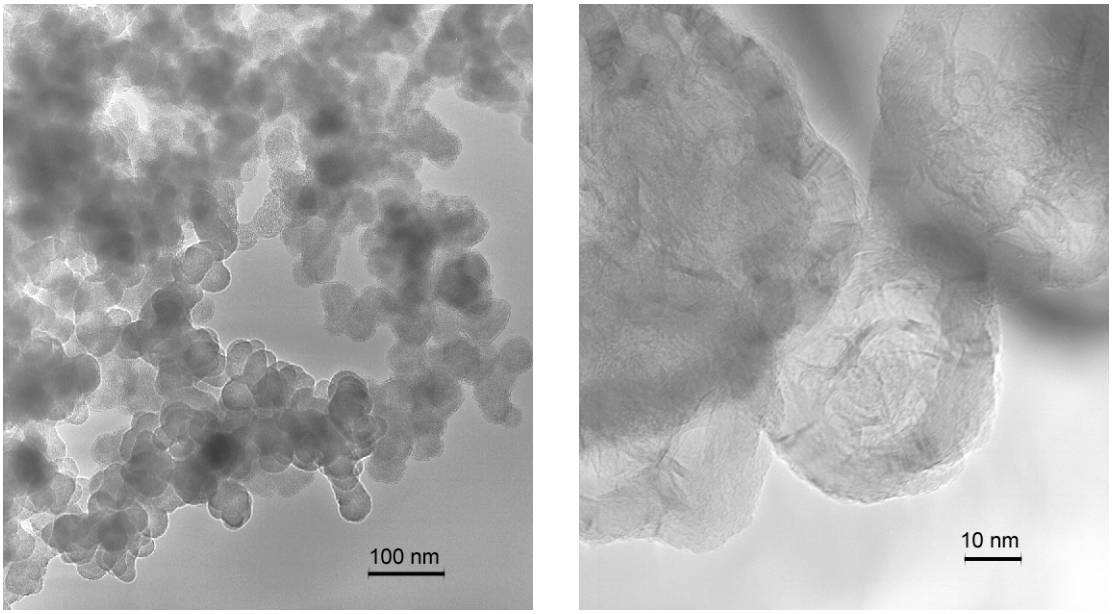


Abbildung 4.43 TEM-Aufnahmen typischer Rußpartikel aus der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/H_2 -Gasmischung. Die rechte Aufnahme zeigt deutlich graphitisierte Partikel. Die Partikel entstammen dem Versuch Nr. 6.

Eine Fraktion von Diamantpartikeln konnte in keiner der unbehandelten Proben nachgewiesen werden. Zur Separation einer eventuell geringen Menge von Diamantpartikeln wurde ein Teil der gesammelten Partikelphase mittels eines nasschemischen Aufschlussverfahrens in konzentrierten Säuren nachbehandelt. Diese Art der Aufbereitung ist als Standardverfahren zur Separation von Diamant aus einem Gemisch unterschiedlicher Kohlenstoffphasen in der Literatur bekannt [12], [39]. Es wurde ebenfalls von Bürki und Leutwyler auf deren Reaktionsprodukte angewendet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Teil der Partikelphase in einem Teflonbecher mit konzentrierten Säuren eingedampft und anschließend mehrmals mit bi-destilliertem Wasser aufgenommen. Die verbleibende Suspension musste ggf. mit Natronlauge neutralisiert werden, bevor ein TEM-Probenträger benetzt werden konnte. Alternativ zur Neutralisierung mittels Natronlauge wurde ein von Frenklach vorgeschlagenes Verfahren angewendet [22]. Hierzu wurde die Partikelphase mittels einer Zentrifuge aus der sauren Suspension separiert. Für eine detailliertere Beschreibung der Vorgehensweise soll an dieser Stelle auf den Anhang verwiesen werden. Durch den Säureaufschluss wurde die eingebrachte Partikelmenge von ca. 100 mg auf einen Bruchteil reduziert, deren Masse nicht mehr durch Wägung festgestellt werden konnte. Bei den anschließenden Untersuchungen dieser Partikel mittels TEM konnte hauptsächlich Graphit als Kohlenstoffmodifikation beobachtet werden. Diese Partikel zeigten ähnliche Strukturen wie die graphitisierten Partikel im unaufgeschlossenen Ruß. Eine typische Fraktion der Partikel nach einem Säureaufschluss ist in Abb. 4.44 dargestellt. In vereinzelten Fällen traten ebenfalls amorphe Kohlenstoffpartikel auf. Eine Fraktion von Diamantpartikeln konnte jedoch in keiner der Proben entdeckt werden. Auch nach wiederholten und intensiven TEM-Untersuchungen von mehreren TEM-Probenträgern und mehreren Aufschlüssen des selben Versuchs konnte kein Diamant nachgewiesen werden. Neben den bereits erwähnten Kohlenstoffmodifikationen zeigte sich jedoch ein teilweise erheblicher Anteil an Kontaminationen auf den untersuchten Probenträgern. Da diese Kontaminationen in den unaufgeschlossenen Rußen nicht beobachtet wurden, können sie eindeutig dem Säureaufschluss zugeordnet werden. Obwohl für den Aufschluss ausschließlich hochreine Säuren und bi-destilliertes Wasser benutzt wurden, kann ein geringer Anteil an Fremdstoffen nie völlig ausgeschlossen werden. Berücksichtigt man zudem, dass nach dem Aufschluss lediglich ein Bruchteil der eingebrachten Kohlenstoffphase in der Suspension verbleibt, so ist das Verhältnis von Fremdstoffen zu Kohlenstoff im vorliegenden Fall als relativ hoch einzuschätzen.

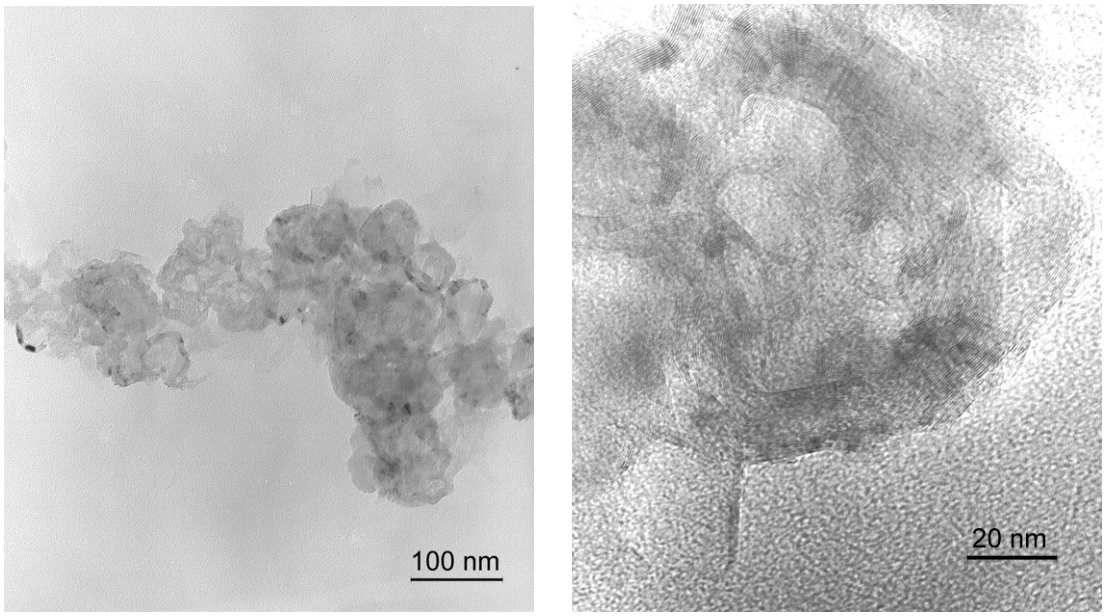


Abbildung 4.44 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/H_2 -Gasmischung nach einem Säureaufschluss. Die verbleibende Kohlenstoffphase ist überwiegend graphitisch. Die Partikel entstammen dem Versuch Nr. 6 (siehe Tab. 4.2).

Die Suche nach Diamant muss daher als Spurenanalyse bewerten werden, bei der das Einbringen geringster Mengen an Verunreinigungen eine erhebliche Kontamination der Produkte zur Folge hat. Von der Möglichkeit einer gezielten Synthese von Diamant unter diesen Versuchsbedingungen kann daher nicht ausgegangen werden.

Die beschriebenen Ergebnisse wurden durch Untersuchungen der Ruße und der Rückstände nach dem Aufschluss von verschiedenen Instituten bestätigt. Diese wurden durch Herrn Sauer und Herrn Mestl am Fritz-Haber-Institut in Berlin und durch Herrn Spliethoff am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim durchgeführt. Hierzu wurden die Partikel mittels Ramanspektroskopie, Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) untersucht. In keiner Probe konnte dabei Diamant nachgewiesen werden. Aufgrund der negativen Ergebnisse der Untersuchung einer Vielzahl von Proben aus Synthesen unterschiedlichster Reaktionsbedingungen muss abschließend das Fazit gezogen werden, dass eine Diamantsynthese durch eine laser-induzierte Pyrolyse von C_2H_4/H_2 -Gasmischungen nicht reproduziert werden konnte.

Auf der Basis der experimentellen Beobachtungen und von Literaturberichten aus dem Bereich der CVD-Diamantsynthese wurden weitergehend zwei Hypothesen untersucht, die die unterschiedlichen Ergebnisse der hier vorgestellten Experimente und derjenigen von

Bürki und Leutwyler aufklären sollten. Dabei wurde zunächst die Möglichkeit einer veränderten Reaktionsgaszusammensetzung untersucht.

4.4.2 Synthesen mit C_2H_4 / CO_2 – Gasmischungen

Aufgrund der Ergebnisse der Pyrolysen von C_2H_4/H_2-Gasmischungen, die ausschließlich zur Bildung von rußartigen bzw. graphitischen Partikeln führten, wurden Experimente mit einer veränderten Reaktionsgaszusammensetzung durchgeführt. Die Wahl einer geeigneten Gasmischung orientierte sich dabei an Erkenntnissen aus dem Bereich der Herstellung dünner Diamantschichten mittels CVD-Methoden. Bei diesem Verfahren wird in eine kohlenstoffhaltige Gasphase Energie eingekoppelt und Diamant auf einem heißen Substrat abgeschieden. Da dieser Prozess mit heterogenen Reaktionen zwischen den gasförmigen Reaktanten und einem Substrat verknüpft ist, kann er nicht direkt mit dem hier untersuchten homogenen Partikelbildungsprozess verglichen werden. Es ist jedoch vorstellbar, dass die Bildung von Diamant bei der laser-induzierten Pyrolyse durch heterogene Prozesse auf bereits gebildete Rußpartikel stattfinden kann. Die eingesetzten Reaktionsbedingungen bei der CVD-Synthese, wie z. B. Reaktionskammerdruck und eingekoppelte Leistung, variieren je nach Energiequelle in einem großen Wertebereich. Sie liegen jedoch für einige verwendete Verfahren im Bereich der hier benutzten Prozessparameter [7]. Da die CVD-Diamantsynthese bereits vielfach untersucht wurde, sind eine große Anzahl von Studien veröffentlicht worden, deren Ziel die Optimierung der Reaktionsgaszusammensetzung war. Als Ergebnis wurde von Bachmann ein Mischungsdreieck bezüglich der atomaren Zusammensetzung von Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff eingeführt, in dem sich ein schmaler Bereich für die Bildung von Diamant ergibt [8]. Die Wahl eines geeigneten Verhältnisses dieser Elemente in der Reaktionsgaszusammensetzung ist eine notwendige Voraussetzung für die Abscheidung von Diamant. Überträgt man die Ergebnisse aus der Literatur auf die bisher in dieser Arbeit eingesetzten Gasmischungen, so kann daraus abgeleitet werden, dass diese für eine Diamantsynthese ungeeignet sind. Um in den Bereich der Diamantbildungszone im Mischungsdreieck zu gelangen, müsste entweder der Wasserstoffanteil stark erhöht oder eine sauerstoffhaltige Gaskomponente eingeführt werden. Für die weiteren Experimente der vorliegenden Arbeit wurde eine Mischung aus C_2H_4 und CO_2 als aussichtsreich beurteilt, wobei das C_2H_4 für die Absorption der Infrarotstrahlung und somit der Energieeinkopplung notwendig ist. Diese Gaszusammensetzung wurde bereits in verschiedenen Studien zur Abscheidung von Diamant aus einem Mikrowellenplasma erfolgreich eingesetzt [44], [41]. Der prozentuale Anteil des

Ethylens in der Gasmischung kann aus dem von Bachmann angegebenen Mischungsdreieck und den Daten aus [44] zu 33 % bis 35,1 % ermittelt werden.

Mit dieser veränderten Gaszusammensetzung wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, die sowohl zum Sammeln von festen Reaktionsprodukten, als auch zur Durchführung von Oxidationsmessungen diente. Der optische Eindruck der Reaktionszone war bei diesen Versuchen vergleichbar mit denen der C_2H_4/H_2 -Pyrolysen. Obwohl die Intensität der sich ausbildenden Flammen abnahm, konnte insbesondere bei Drücken oberhalb von 1000 mbar eine sehr helle, weißlich leuchtende Zone im Bereich des Laserstrahls beobachtet werden. Die optisch sichtbare Rußproduktion war im Vergleich zu den C_2H_4/H_2 Pyrolysen auf einen Bruchteil reduziert und konnte bei Drücken unterhalb von 800 mbar nicht mehr beobachtet werden. Die Variation der Versuchsparameter beschränkte sich im Wesentlichen auf die Änderung des Brennkammerdrucks, der Anströmgeschwindigkeit der Reaktionsgase aus dem Brennerrohr, sowie des Anteils von C_2H_4 an der Gaszusammensetzung. In der nachfolgenden Tabelle sind die Versuchsparameter der durchgeführten Experimente zusammengefasst. Ebenfalls aufgenommen sind die Werte der eingestrahlten und absorbierten Laserleistung. Um einen möglichst hohen Absolutwert an Laserleistung in die Reaktionszone einzukoppeln, wurde die eingestrahlte Leistung auf einen hohen Wert von 600 W eingestellt. Da CO_2 im unangeregten Zustand keine Absorption im Bereich der Wellenlängen des CO_2-Lasers aufweist, wird die Laserleistung zunächst ausschließlich über die C_2H_4-Moleküle eingekoppelt. Durch die verringerten C_2H_4-Konzentrationen bei den eingesetzten Gasmischungen, war das Verhältnis von absorbierter zu eingestrahlter Leistung daher stets geringer als im Falle der Experimente mit C_2H_4/H_2-Mischungen. Der Rückgang ist jedoch nicht so stark ausgeprägt, wie aufgrund der Verringerung der C_2H_4-Konzentration aus dem Lambert-Beer-Gesetzt zu erwarten wäre. Ein Teil der Laserleistung wird vermutlich von Reaktionsprodukten absorbiert. Die Abhängigkeit der absorbierten Laserleistung von den Versuchsparametern ist qualitativ vergleichbar mit den Resultaten der C_2H_4/H_2-Gasmischungen. Auch hier zeigt sich ein Anstieg in der absorbierten Laserleistung mit steigendem Brennkammerdruck und wachsender C_2H_4-Konzentration. Sehr ausgeprägt ist die Abhängigkeit der absorbierten Leistung von der Anströmgeschwindigkeit der Reaktionsgase. Dabei zeigt sich ein starker Anstieg der absorbierten Leistung mit steigender Anströmgeschwindigkeit, was aus einem Vergleich der Versuche 4 – 6 deutlich wird.

Nr.	Druck [mbar]	Anströmgeschwindigkeit C_2H_4+CO2 [cm/s]	Verhältnis C_2H_4 zu CO2 [%]	Laserleistung [W] P_{ein}	P_{abs}
1	400	60	33 zu 67	607	43
2	700	60	33 zu 67	616	68
3	800	60	33 zu 67	601	92
4	1000	30	33 zu 67	614	108
5	1000	60	33 zu 67	623	156
6	1000	100	33 zu 67	621	251
7	1000	30	54 zu 46	615	143
9	1000	30	18 zu 82	611	78
10	1500	30	33 zu 67	598	209
Für alle Einstellungen gilt: Brennerrohrgeometrie: Schlitzdüse Laserwellenlänge : 10,532 μm (10P14 Emissionslinie) Gasreinheiten : 3.5 für C_2H_4, 5.0 für N_2 und 4.5 für CO_2					

Tabelle 4.3 Zusammenfassung der Versuchsparameter zur laser-induzierten Synthese von Kohlenstoffpartikeln mit C_2H_4/CO_2 -Gasmischungen.

Durch den erhöhten Massenstrom erscheint die Reaktionszone bei großen Anströmgeschwindigkeiten von ca. 100 cm/s deutlich schwächer, was auf eine reduzierte Temperatur schließen lässt.

Die im Filter abgeschiedenen Partikel der C_2H_4/CO_2-Pyrolysen hatten eine schwarze bis bräunliche Farbe, wobei letztere überwiegend bei niedrigen Drücken und hohen Anströmgeschwindigkeiten beobachtet wurden. Bei diesen Einstellungen erschienen die im Filter gesammelten Produkte nicht mehr trocken und pulverförmig, sondern bildeten einen dünnen Film, der eine feuchte Konsistenz aufwies. Eine Analyse der unbehandelten Partikelphase mittels TEM zeigte, dass die veränderte Gaszusammensetzung keinen wesentlichen Einfluss auf die Art der festen Reaktionsprodukte hatte. Wie im Falle der Synthesen mit C_2H_4/H_2-Gasmischungen besteht der Hauptanteil der erzeugten Partikel aus amorphen, rußartigen

Partikeln, wie sie in Abb. 4.45 auf der linken Seite dargestellt sind. Lediglich ein geringer Anteil der Partikelphase wies graphitisierte Strukturen auf, die die einzige, kristalline Kohlenstoffmodifikation darstellte. Eine Fraktion von Diamant konnte auch bei diesen Synthesebedingungen nicht beobachtet werden. Eine TEM-Aufnahme von Graphitpartikeln ist in der rechten Aufnahme in Abb. 4.45 zu sehen.

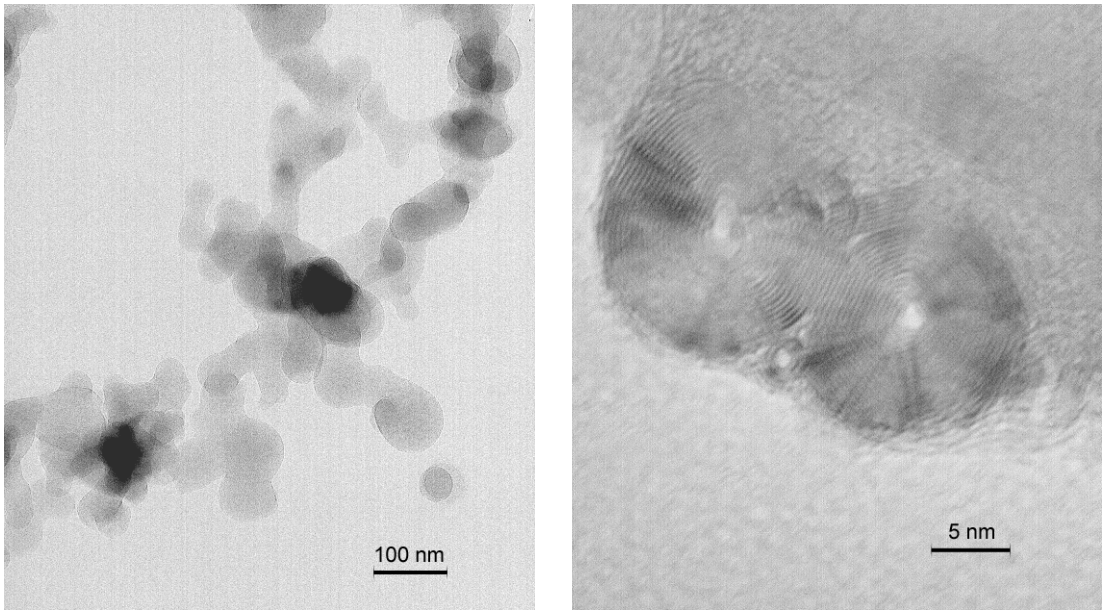


Abbildung 4.45 TEM-Aufnahmen von Partikeln aus der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/CO_2 -Gasmischung. Die rechte Aufnahme zeigt deutlich graphitisierte Partikel. Die Partikel entstammen dem Versuch Nr. 6.

Dabei handelt es sich um Partikel, deren Graphen-Ebenen in einer fast perfekten zwiebelartigen Anordnung verlaufen. Diese zwiebelartige Struktur konnte nur selten beobachtet werden. Häufiger traten die graphitisierten Partikel mit einer eher ungeordneten Anordnung der Graphenebenen auf, wie sie bereits bei den Ergebnissen der Pyrolysen von C_2H_4/H_2-Gasmischungen gezeigt wurden. In Analogie zur Vorgehensweise der C_2H_4/H_2-Synthesen wurden Teile der gesammelten Partikelphase einem nasschemischen Säureaufschluss unterzogen. Die Untersuchung der verbleibenden Rückstände führte zu vergleichbaren Ergebnissen. Auch in diesem Fall konnte lediglich Graphit als einzige kristalline Kohlenstoffmodifikation beobachtet werden. Die Struktur der Teilchen ist vergleichbar mit der der graphitisierten Partikel, die nach Säureaufschlüssen der Produkte aus C_2H_4/H_2-Synthesen beobachtet wurde. Zum Vergleich sind in Abb. 4.46 typische graphitisierte Partikel nach einem Säureaufschluss dargestellt. Neben diesen Partikeln konnte wiederum eine Reihe von Verunreinigungen auf den TEM-Probenträgern festgestellt werden, die dem nasschemischen Aufschluss zugeordnet werden müssen.

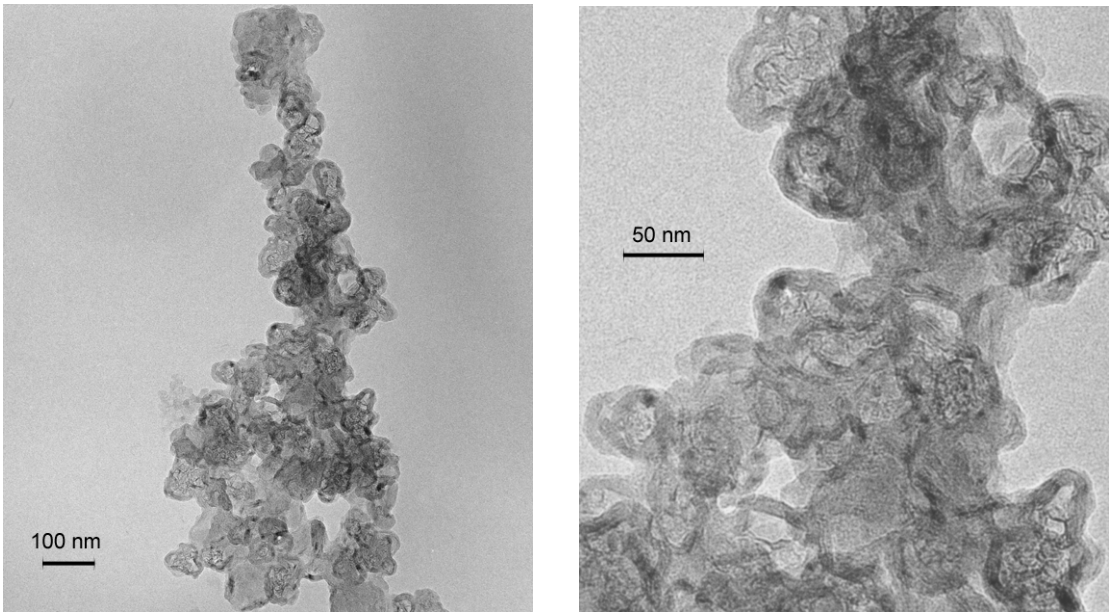


Abbildung 4.46 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/CO_2 -Gasmischung nach einem Säureaufschluss. Die verbleibende Kohlenstoffphase ist überwiegend graphitisch. Die Partikel entstammen dem Versuch Nr. 6.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der ex-situ Analysen, dass die veränderte Gaszusammensetzung nicht zur Bildung einer Fraktion von Diamant führte. Der Hauptanteil der erzeugten Partikel besteht aus amorphem Ruß, der nach einem Säureaufschluss nicht mehr beobachtet wird. Lediglich der geringe Anteil der ebenfalls gebildeten Graphitpartikel kann als einzige kristalline Form des Kohlenstoffs identifiziert werden.

Für eine abschließende Beurteilung dieser Ergebnisse wurde das Oxidationsverhalten der Partikelphasen aus Synthesen mit C_2H_4/CO_2-Gasmischungen untersucht. Die Ergebnisse sind Gegenstand des folgenden Kapitels.

4.4.3 Untersuchung des Oxidationsverhaltens der Partikelphase aus Synthesen mit C_2H_4 / CO_2 – Gasmischungen

Aufgrund der stark verminderten Partikelkonzentration konnte bei den Versuchsbedingungen mit C_2H_4/CO_2-Gasmischungen eine Charakterisierung der Partikelphase mittels Aerosolmethoden erfolgen. Hierzu wurde ein Teilvolumenstrom des Pyrolyseaerosols durch ein Edelstahlrohr aus der Brennerkammer abgesaugt und anschließend in einem Verhältnis von ca. 1/100 stark mit Stickstoff verdünnt. Das Edelstahlrohr war stromabwärts der Reaktionszone in einer Höhe von ca. 8 cm über dem Brennerrohr positioniert. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden zunächst für einige Synthese-Einstellungen bei einem Brennkammerdruck von p_B = 1000 mbar vorgestellt. Typische Partikelgrößenverteilung im verdünnten Pyrolyseaerosol sind in Abb. 4.47 dargestellt. Diese wurden mit dem DMPS-System am Ausgang der Verdünnungsstufe gemessen und zeigen die Abhängigkeit der Partikelgröße von der C_2H_4-Konzentration in der Reaktionsgaszusammensetzung. Dabei wurde bei einer konstanten Anströmgeschwindigkeit von v_{an} = 30 cm/s der C_2H_4-Anteil im Bereich zwischen 18 % und 54 % variiert.

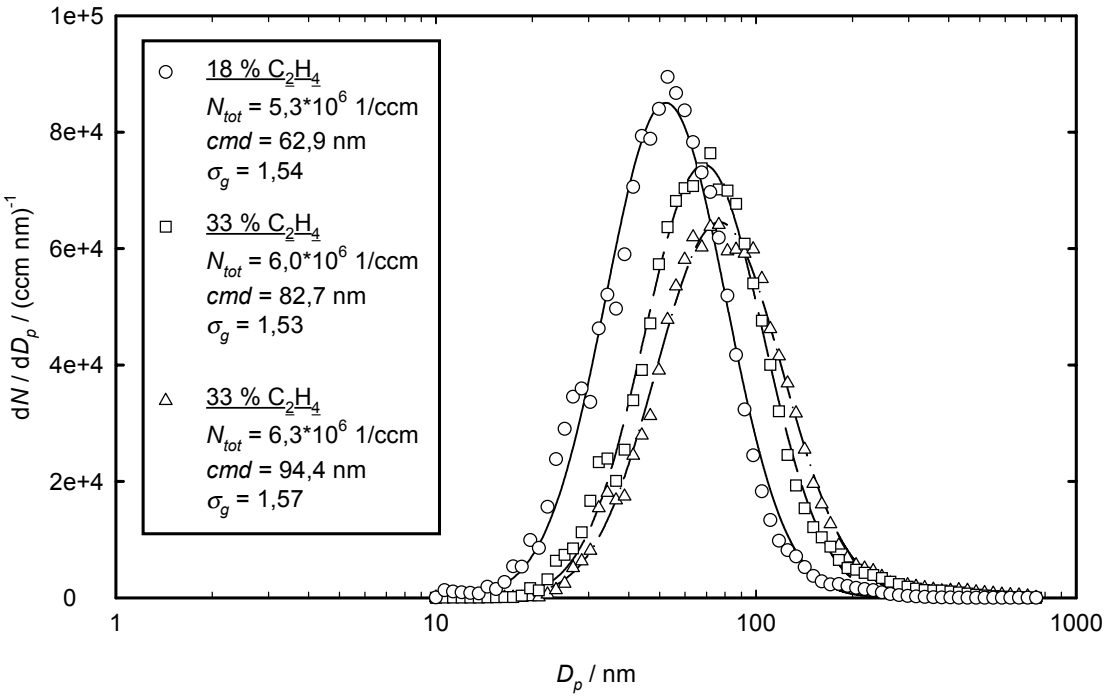


Abbildung 4.47 Größenverteilungen der Partikel im Aerosol der laser-induzierten Pyrolyse von C_2H_4/CO_2 Gasmischungen für verschiedene Anteile C_2H_4.
Synthesebedingungen: p_B = 1000 mbar, v_{an} = 30 cm/s

Die Verteilungen weisen die für Aerosolpartikel typische Form von logarithmischen Normalverteilungen auf, deren Parameter ebenfalls in Abb. 4.47 aufgeführt sind. Erwartungsgemäß führte eine Erhöhung der C_2H_4-Konzentration zu einer verstärkten Bildung von Rußpartikeln, was durch die Vergrößerung des Partikeldurchmessers und den Anstieg der Partikelkonzentration deutlich wird. Die Vergrößerung des Partikeldurchmessers ist hauptsächlich auf eine verstärkte Agglomeration aufgrund der erhöhten Konzentration gebildeter Rußpartikel zurückzuführen. Verdeutlicht wird dies durch TEM-Aufnahmen von Partikeln aus der Synthese mit einer C_2H_4-Konzentration von 33 %, die mit dem elektrostatischen Abscheider direkt aus der Gasphase auf Probenträger abgeschieden wurden. Dabei zeigen die in Abb. 4.48 dargestellten Aufnahmen, dass die Partikel überwiegend aus Agglomeraten bestehen, die sich aus Primärpartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 26 nm zusammensetzen.

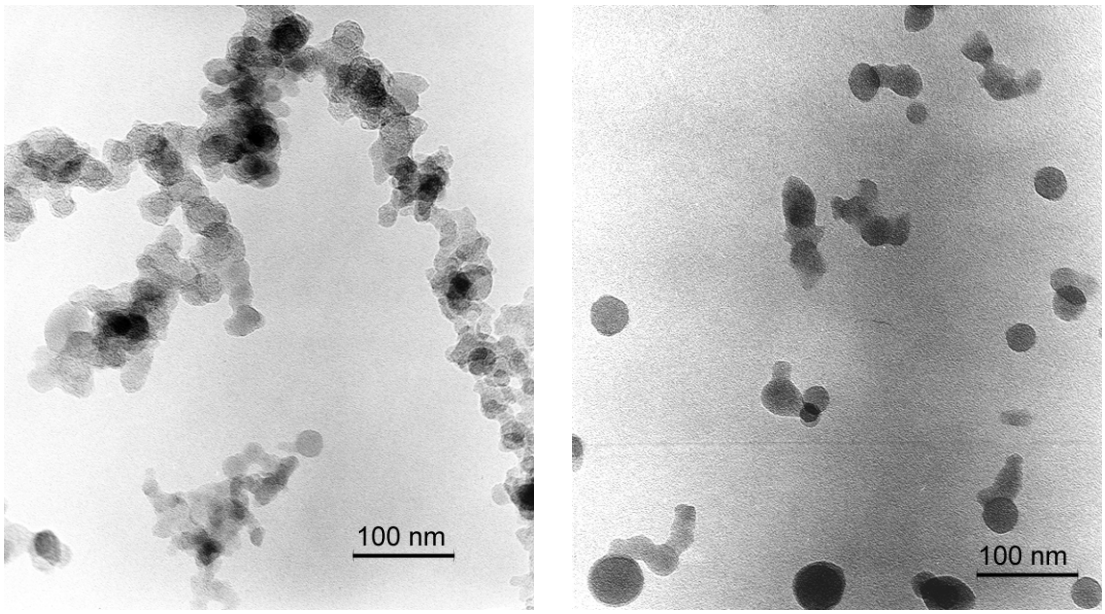


Abbildung 4.48 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/CO_2 -Gasmischung.
Synthesebedingungen: p_B = 1000 mbar, v_{an} =30 cm/s, 33 % C_2H_4.

Nur eine kleine Fraktion der abgeschiedenen Partikel trat in einem nicht-agglomerierten Zustand auf, wie die rechte TEM-Aufnahme zeigt. Diese Partikel weisen einen etwas erhöhten Partikeldurchmesser auf, der im Mittel bei 34,8 nm liegt. Die Untersuchungen der Proben aus den Versuchen mit C_2H_4-Konzentrationen von 18 % und 54 % zeigten ein vergleichbares Resultat. Lediglich die Primärpartikelgröße der agglomerierten Partikel wies einen Anstieg mit steigender C_2H_4-Konzentration auf. Dabei wurden mittlere Werte von 23,5 nm (18 % C_2H_4) und 29,5 nm (54 % C_2H_4) aus TEM-Aufnahmen bestimmt.

Zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens der Partikelphase wurde das verdünnte Pyrolyseaerosol mit Sauerstoff angereichert und durch den Rohrofen geleitet. Die Messungen zum Oxidationsverhalten werden zunächst für Partikel aus drei verschiedenen Synthesen vorgestellt, deren Oxidationsprofile in Abb. 4.49 gezeigt sind. Die Synthesebedingungen waren in zwei Fällen mit denen der oben gezeigten Größenverteilungen identisch. Zum Vergleich ist ebenfalls ein Oxidationsprofil von Partikeln aus einer Synthese mit erhöhter Anströmgeschwindigkeit von 100 cm/s dargestellt. Die Größenverteilung dieser Partikel unterscheidet sich dabei nicht wesentlich von den gezeigten Verteilungen. Für einen Vergleich der Profile sind die Anzahlkonzentrationen auf die entsprechenden Werte der unoxidierten Partikelphase normiert.

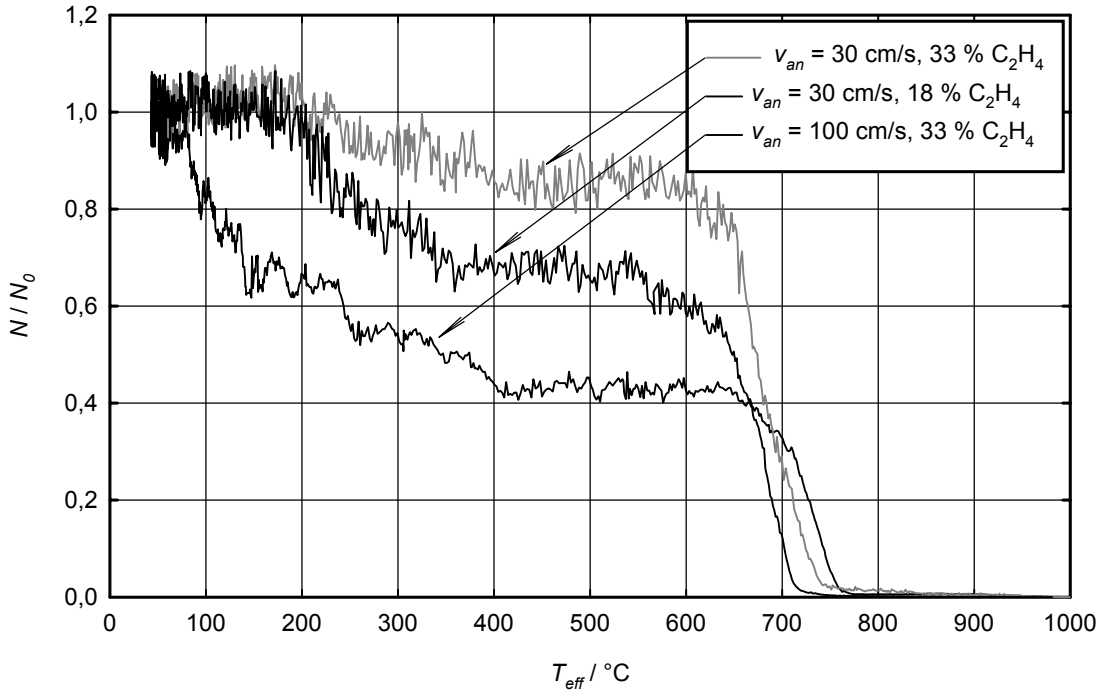


Abbildung 4.49 Anzahlkonzentrationen von Partikel aus Pyrolysen von C_2H_4/CO_2-Gasmischungen nach einer Oxidation im Rohrofen in Abhängigkeit der Temperatur. Oxidiert wurde jeweils die gesamte polydisperse Partikelfraktion in 30 % Sauerstoff.

Im Gegensatz zu den Oxidationsprofilen des Funkengeneratoraerosols zeigen die Verläufe bereits bei relativ niedrigen Temperaturen einen starken Rückgang der Anzahlkonzentration. Dieser tritt bei allen Messungen in einem Temperaturbereich zwischen 200 °C und 400 °C auf. Bei der Synthese mit einer erhöhten Anströmgeschwindigkeit ist ebenfalls ein starker Rückgang der Partikelkonzentration im Temperaturbereich zwischen 80 °C und 150 °C zu beobachten. Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass die laser-induzierte Pyrolyse zur Bildung verschiedener Partikelfraktionen führt, die bei unterschiedlichen Temperaturen oxidieren oder verdampfen. Dabei handelt es sich bei einem Teil der Partikel vermutlich um schwer flüchtige

Kohlenwasserstoffe die im Verlauf der komplexen Pyrolysereaktion gebildet werden und bei einer Abkühlung des Aerosols zu Partikeln kondensieren. Der Abfall der Konzentrationsprofile im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 400 °C könnten auf die Oxidation bzw. das Verdampfen solcher Kondensatanteile in der Partikelphase zurückgeführt werden. Der Anteil dieser Partikelfraktion nimmt tendenziell mit einer Verringerung der C_2H_4-Konzentration zu. Aus dem Rückgang der Konzentration im Temperaturbereich zwischen 80 °C und 150 °C kann auf die Bildung von kleinen Wassertröpfchen geschlossen werden, die jedoch erst bei hohen Anströmgeschwindigkeiten auftreten. Da Wasser ein guter Absorber von Infrarotstrahlung ist, könnte das Auftreten von Wasserdampf im Photolysereaktor den beobachteten starken Anstieg der absorbierten Leistung bei hohen Anströmgeschwindigkeiten erklären.

Im Temperaturbereich zwischen 650 °C und 750 °C weisen die Oxidationsprofile einen zusätzlichen Abfall in der Anzahlkonzentration auf, der einer Oxidation von Rußpartikeln zugeordnet werden kann. Der Temperaturbereich, in dem die Partikel vollständig oxidieren, deutet auf das Vorhandensein von lockeren Agglomeraten hin, deren Abbrandverhalten durch die Primärpartikelgröße bestimmt wird. Da die Primärpartikeldurchmesser im Vergleich zu den bisher untersuchten Partikeln deutlich größere Werte aufweisen, müsste der Abfall der Konzentration jedoch erst bei höheren Temperaturen erfolgen. Es ist daher zu vermuten, dass die Partikel einen deutlich erhöhten Wasserstoffanteil aufweisen, was zu einer vollständigen Oxidation bei geringeren Temperaturen führt. Die Unterschiede in den gezeigten Oxidationsprofilen sind daher nicht allein auf die verschiedenen Primärpartikelgrößen zurückzuführen, sondern werden ebenfalls durch die Anteile von Kohlenstoff und Wasserstoff im Ruß bestimmt.

Bei Temperaturen über dem für Rußpartikel charakteristischen Konzentrationsabfall konnte bei einigen Messungen noch eine geringer Anteil an Partikeln beobachtet werden, der erst oberhalb von 800 °C vollständig verbrennt. Dieses Verhalten soll exemplarisch anhand der Ergebnisse für Partikel aus einer Synthese bei reduziertem Brennkammerdruck von p_b = 700 mbar dargestellt werden. Auf der folgenden Seite sind die Ergebnisse von Größenverteilungsmessungen, sowie das Oxidationsprofil der Partikel dargestellt. Die Größenverteilungen wurden hierzu am Ausgang des Rohrofens gemessen und repräsentieren die Partikelphase im unoxidierten Zustand, sowie nach einer Oxidation bei 720 °C in 30 % Sauerstoff.

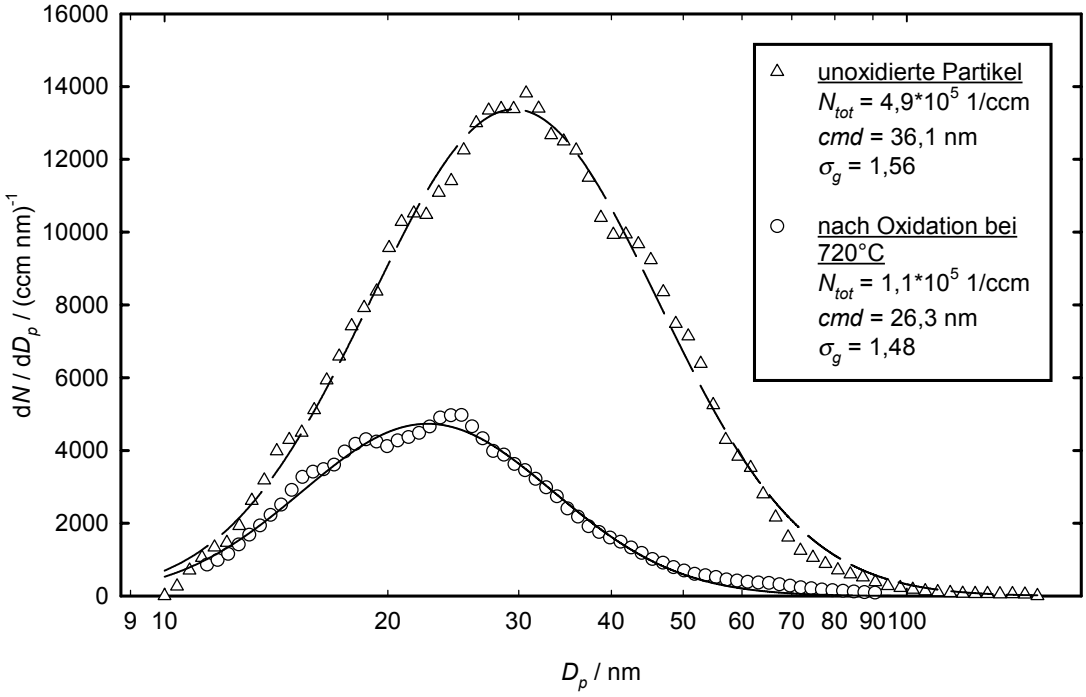


Abbildung 4.50 Größenverteilungen von Partikeln im Aerosol einer laser-induzierten C_2H_4 /CO_2 -Pyrolyse im unoxidierten Zustand und nach einer Oxidation bei 720 °C in 33 % Sauerstoff.
Synthesebedingungen: p_B = 700 mbar, v_{an} = 60 cm/s, 33 % C_2H_4

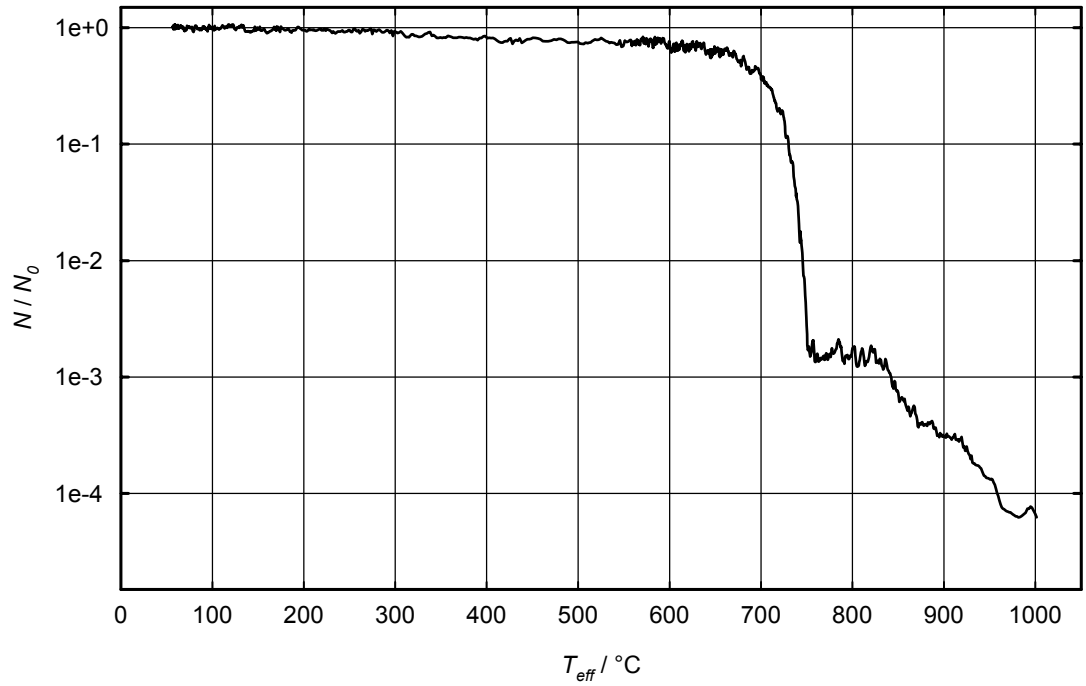


Abbildung 4.51 Anzahlkonzentration der Partikel aus einer C_2H_4/CO_2-Pyrolyse nach einer Oxidation im Rohrofen in Abhängigkeit der Temperatur. Oxidiert wurde die gesamte polydisperse Partikelfraktion in 30 % Sauerstoff.
Synthesebedingungen: p_B = 700 mbar, v_{an} = 60 cm/s, 33 % C_2H_4

Ein Vergleich der Verteilungen zeigt eine deutliche Abnahme des Partikeldurchmessers und der Anzahlkonzentration durch die Oxidation im Rohrofen. Der sich aus den Größenverteilungen ergebende Rückgang der Anzahlkonzentration korrespondiert dabei gut mit dem Abfall der Konzentration im Oxidationsprofil. Hierbei sind die, auf den Wert der unoxidierten Partikelphase normierten Konzentrationen, logarithmisch dargestellt, um die auftretende Stufe im Bereich von 800 °C zu verdeutlichen. Diese wird durch eine kleine Fraktion von Partikeln gebildet, die erst bei Temperaturen oberhalb von 830 °C verbrennt. Für eine Beurteilung der auftretenden Stufe wurden Partikelproben am Ausgang des Rohrofens direkt auf TEM-Probenträgern abgeschieden. Aufnahmen der unoxidierten Partikelphase sind in Abb. 4.52 dargestellt.

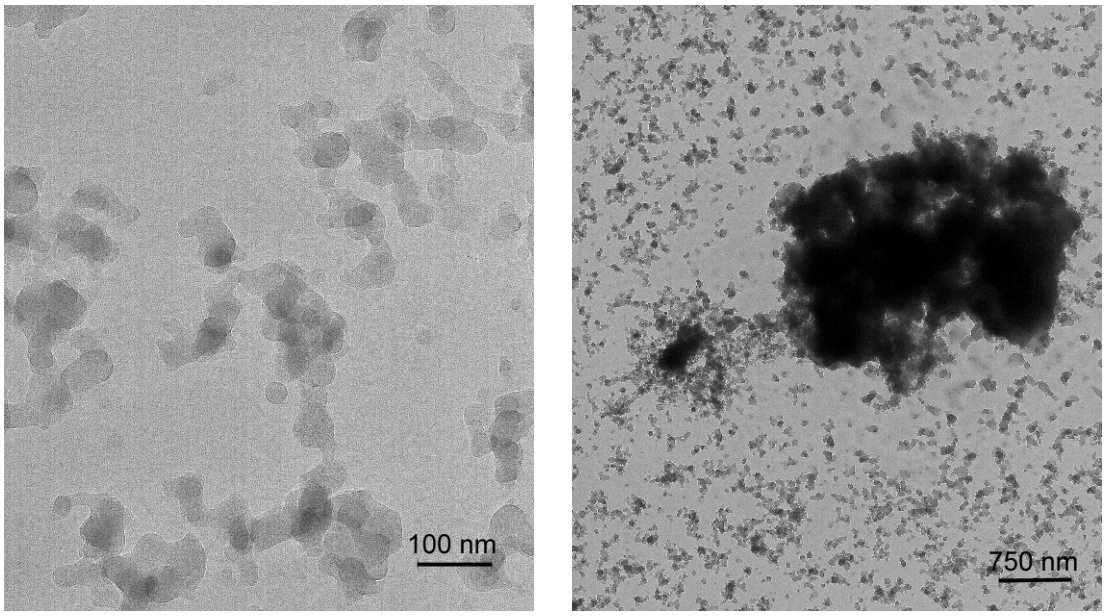


Abbildung 4.52 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/CO_2 Gasmischung.
Synthesebedingungen: p_B = 700 mbar, v_{an} =60 cm/s, 33 % C_2H_4.

Die Hauptanteil der Partikelphase besteht aus kleinen Agglomeraten amorpher Rußpartikel, wie sie bereits bei den bisher gezeigten Ergebnissen auftraten. Die Agglomerate weisen keine Anzeichen von kristallinen Bereichen auf und bestehen aus Primärteilchen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 34 nm. Auf den Probenträgern konnte jedoch ebenfalls ein Anteil von agglomerierten Partikeln beobachtet werden, deren Größe und Struktur sich stark von dieser Fraktion unterscheidet. Diese Agglomerate sind mit einigen hundert Nanometern deutlich größer und besitzen eine kompaktere Struktur. Bezüglich der Partikelanzahl stellen sie jedoch einen sehr geringen Anteil an der Gesamtfraktion dar. Die Ursache für das Auftreten dieser großen Agglomerate kann auf Inhomogenitäten in der Prozessführung

zurückgeführt werden. Hierfür kommen z.B. Wandablösungsprozesse von Partikeln, die sich während der Synthese an den Brennkammerwänden abgeschieden haben, in Frage. Als weitere Ursache kann die bereits angesprochene Rückströmung angegeben werden. Diese führt bei einem kleinen Anteil der Partikel zu einer vergrößerten Aufenthaltsdauer in der Brennkammer, was eine verstärkte Agglomeration und eine eventuelle Beeinflussung durch den Laserstrahl zur Folge hat. Welcher Prozess für die auftretenden Unterschiede in Frage kommt, kann letztendlich nicht geklärt werden. Das Resultat ist jedoch ein Pyrolyseaerosol, das sich aus verschiedenartigen Partikeln zusammensetzt, für die ein unterschiedliches Oxidationsverhalten erwartet werden muss.

Zur weiteren Untersuchung wurden Partikelproben nach einer Oxidation bei Temperaturen von 720 °C und 780 °C abgeschieden. In Bezug auf das Oxidationsprofil liegen diese Temperaturen am Beginn des steilen Konzentrationsabfalls und auf der Stufe um 800°C. TEM-Aufnahmen der Partikel nach einer Oxidation bei 720 °C sind in Abb. 4.53 dargestellt.

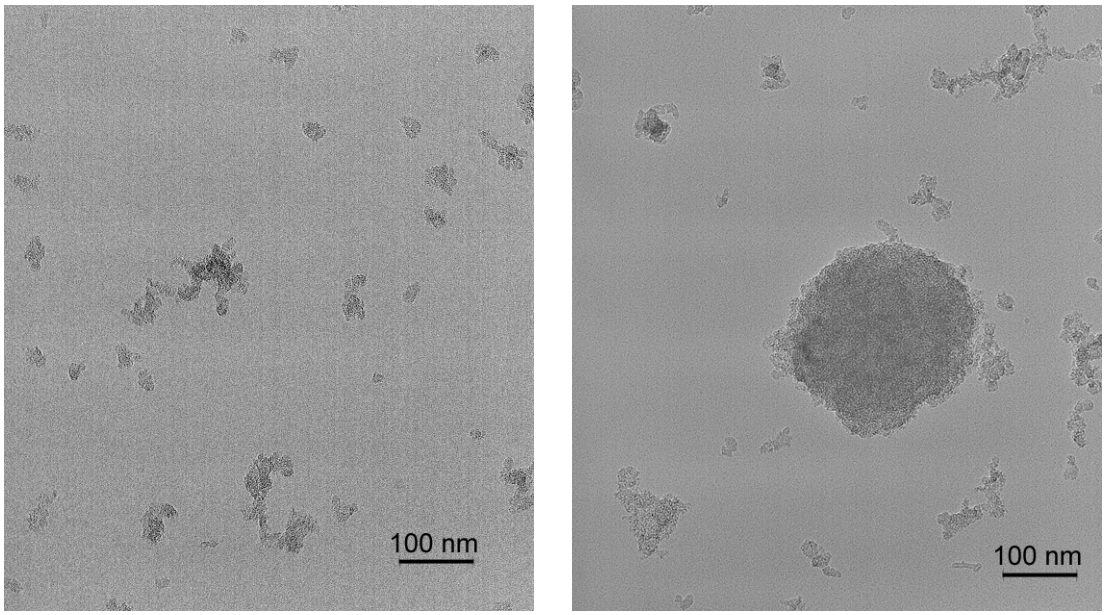


Abbildung 4.53 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/CO_2 -Gasmischung nach einer Oxidation bei 720 °C in 33 % Sauerstoff. Synthesebedingungen: p_B = 700 mbar, v_{an} =60 cm/s, 33 % C_2H_4.

Sie zeigen, dass die Oxidation bei dieser Temperatur bereits deutlich zu einer Verkleinerung der Partikel führt, während die Agglomeratstruktur sich im Wesentlichen nicht geändert hat. Lediglich der Anteil der großen, kompakten Agglomerate scheint eine eher kugelförmige Struktur aufzuweisen. Insgesamt sind die Beobachtungen im Einklang mit der Annahme, dass die Oxidation zu einem gleichmäßigen Abbrand der Primärpartikel führt. Im vorliegenden Fall ist eine Reduktion des Primärpartikeldurchmessers von ursprünglich 34 nm auf ca. 24 nm

eingetreten. Die damit verknüpfte Verringerung der Agglomeratgröße ist in qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DMPS-Messungen, bei denen ebenfalls eine Reduktion im Mobilitätsdurchmesser beobachtet wurde.

Nach einer Oxidation bei 780 °C ist der größte Anteil der Partikelphase vollständig verbrannt, so dass auf den Probenträgern der Anteil der kleinen Agglomerate nicht mehr beobachtet wurde. Die nach der Oxidation abgeschiedenen Partikel sind in Abb. 4.54 dargestellt.

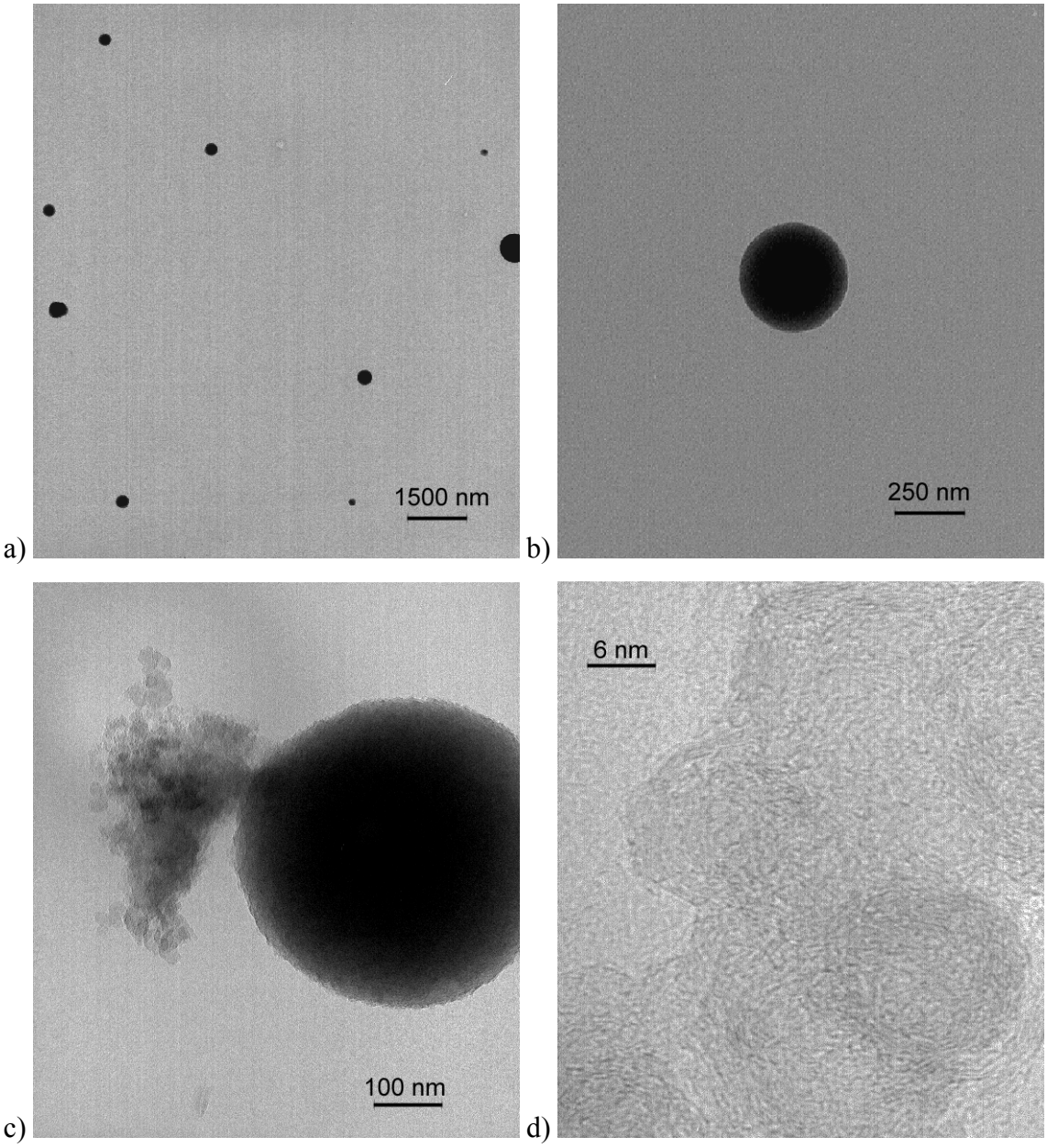


Abbildung 4.54 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/CO_2 Gasmischung nach einer Oxidation bei 780 °C in 33 % Sauerstoff. Synthesebedingungen: p_B = 700 mbar, v_{an} =60 cm/s, 33 % C_2H_4.

Es treten überwiegend relativ große Partikel mit Durchmesserwerten im Bereich zwischen 150 nm und 500 nm auf. Die Aufnahmen a) und b) zeigen die bemerkenswert sphärische Morphologie der Partikel, die in dieser Form bei den unoxidierten Proben nicht beobachtet wurde. Abweichungen von der Kugelform treten lediglich bei wenigen Partikeln auf, an denen Agglomerate von kleinen Primärteilchen haften. Ein typisches Partikel ist hierzu in der Aufnahme c) abgebildet. Die Detailvergrößerung der agglomerierten Partikel in Aufnahme d) zeigt Ansätze zur Ausbildung von parallelen Graphen-Ebenen, die zu einer turbostratischen Anordnung kleiner, kristalliner Bereiche führt. Im Gegensatz dazu erscheinen die großen, sphärischen Partikeln amorph und weisen keine Anzeichen von Kristallinität auf. Eine Fraktion von Diamantpartikeln konnte auf dem Probenträger nicht beobachtet werden, so dass die im Oxidationsprofil auftretende Stufe durch die Fraktion der sphärischen Partikel gebildet wird. Der Ursprung dieser Partikel kann dabei auf die, bereits in der unoxidierten Partikelphase beobachteten, großen Agglomerate zurückgeführt werden. Die kompaktere Struktur dieser Partikel führte in diesem Fall zu einem geringeren Abbrand aufgrund der kleineren spezifischen Oberfläche. Die nach der Oxidation zu beobachtende sphärische Morphologie lässt ebenfalls auf eine Strukturänderung schließen. Diese begünstigt zusätzlich ein ungünstigeres Verhältnis von reagierender Oberfläche zu Partikelmasse, was eine, im Vergleich zu den kleinen Agglomeraten, erhöhte Abbrandtemperatur zu Folge hat.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen der Partikelphase aus Pyrolysen von C_2H_4/CO_2-Gasmischungen, dass die festen Reaktionsprodukte hauptsächlich aus amorphem Ruß mit geringen Anteilen an graphitischen Partikeln besten. Aus den ermittelten Oxidationsprofilen kann ebenfalls auf einen erheblichen Anteil an flüchtigen Kohlenwasserstoffen bzw. Wassertröpfchen geschlossen werden. Ebenso zeigten die Konzentrationsprofile bei einigen Synthesebedingungen einen stufenförmigen Verlauf oberhalb der charakteristischen Oxidationstemperatur der Rußagglomerate. Dieser konnte auf Inhomogenitäten in der Größe bzw Struktur der Partikel zurückgeführt werden. Ein Anteil an Diamantpartikeln konnte dabei nicht festgestellt werden, so dass auch die Oxidationsexperimente zu einer eindeutigen Negativaussage bezüglich einer Diamantbildung führen.

Zur abschließenden Beurteilung einer möglichen Diamantbildung durch einen CO_2-Laser induzierten Prozess wurde ebenfalls ein heterogener Umwandlungsprozess untersucht, der Gegenstand des letzten Kapitels ist.

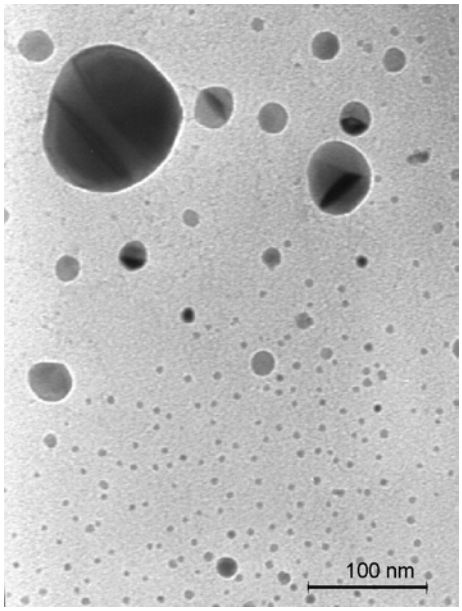
4.4.4 Einfluss eines intensiven CO_2-Laserstrahls auf gasgetragene Partikel

Die Suche nach einer möglichen Ursache für die Bildung von Diamant durch einen CO_2-laser-induzierten Prozess, führte auf Veröffentlichungen von Fedoseev et. al. [17] und Alam et. al. [3]. Diese Autoren beschreiben Experimente bei denen Ruß- bzw. Graphitpartikel bei atmosphärischem Druck in Luft oder Argon dispergiert und anschließend durch den Fokus eines intensiven CO_2-Laserstrahls geleitet wurden. Untersuchungen mit Elektronen- und Röntgenbeugung zeigten bei einigen Partikeln nach dem Laserbeschuss eine Kristallstruktur, die mit derjenigen von Diamant übereinstimmte. In gleicher Weise wurden von den Autoren weitere Hochdruckmodifikationen von Kohlenstoff wie Londsdalite und Chaoite identifiziert. Die bei diesem Prozess umgesetzte Partikelmasse wurde jedoch als sehr gering beschrieben, so dass bei allen Experimenten eine Aufbereitung der gesammelten Produkte erfolgen musste, um die Fraktion von Diamant aus den rußartigen bzw. graphitischen Partikeln zu separieren. Hierzu wurde die Partikelphase in einem Sauerstoffplasma [17] oder durch eine thermische Oxidation mit molekularem Sauerstoff in einem Ofen nachbehandelt [3]. Die Aufbereitungsmethode ist demnach vergleichbar mit der hier eingesetzten Oxidation im Rohrofen. Als Begründung für die beobachtete Phasentransformation wurde die sehr schnelle Aufheizrate der Partikel beim Durchqueren des Laserstrahls und die anschließende schnelle Abkühlung angegeben. Dabei wurde vermutet, dass die Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit und der thermischen Ausdehnung in Graphitteilchen zur Ausbildung von mechanischen Spannungen führt, die einen hohen Druck im Inneren der Partikel zur Folge haben. Diese Vorstellung setzt daher das Vorhandensein von kleinen graphitischen Teilchen voraus, die entweder bereits im Ausgangsmaterial auftreten oder durch eine Graphitisierung der Rußteilchen im Laserstrahl gebildet werden.

Die Relevanz für eine Untersuchung dieses Prozesses folgte aus der beobachteten Rückströmung von Rußpartikeln durch den Laserstrahl, die mit einem thermischen Aufleuchten dieser Partikel verbunden war. Es war demnach nicht auszuschließen, dass eine Bildung von Diamant bei den Experimenten von Bürki und Leutwyler aufgrund des oben beschriebenen Prozesses eingetreten ist, und nicht durch eine homogenen Nukleation, wie von den Autoren vermutet wurde. Die experimentellen Bedingungen bei den Pyrolyseexperimenten wie Druck in der Reaktionskammer und Laserleistungsdichte sind dabei mit denen der oben beschriebenen Experimente vergleichbar. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde ein mit Partikeln beladener Gasstrom durch das Zentralrohr des Brenners geleitet, so dass die Partikel den Laserstrahl durchquerten. Als Ausgangsmaterial dienten

sowohl Partikel aus einem Pyrolyseexperiment einer C_2H_4/H_2-Gasmischung, als auch die Partikelphase des Funkengenerators. Zur Dispergierung der Laserrußpartikel wurden diese in einem Glaskolben deponiert, der über eine Rohrleitung mit dem zentralen Brennerrohr verbunden war. Durch eine Zuleitung wurde Stickstoff in das Haufwerk geblasen, wodurch ein Teil der Partikel in die Gasphase überführt wurde. Im Falle des Funkengenerators wurde das erzeugte Aerosol direkt über eine Rohrleitung dem zentralen Brennerrohr zugeführt. Die Austrittsgeschwindigkeit des Aerosolvolumenstroms aus dem Brennerrohr betrug ca. 50 cm/s und die Laserleistung war 600 W. Dies entspricht einer Leistungsdichte von ca. 12 kW/cm² im Fokus des Laserstrahls. Bei der Durchführung der Experimente konnte stets ein Aufleuchten der Partikel im Laserstrahl beobachtet werden. Da die Dispergierung des Laserrußes zu deutlich größeren Partikeln im Bereich einiger Mikrometer führte, war die Absorption der Laserstrahlung und somit die Intensität der Leuchterscheinung deutlich größer als im Falle der Funkengeneratorpartikel. Zur Analyse der laserbestrahlten Partikel wurde die in einem Cellulosefilter gesammelte Partikelphase einem nasschemischen Aufschluss unterzogen und anschließend mittels TEM untersucht. Die Analyse der Proben führte jedoch auch bei diesen Experimenten nicht zum Nachweis von Diamantpartikeln. Als einzige kristalline Kohlenstoffmodifikation konnte Graphit gefunden werden, wie er bereits in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde. Eine Aussage inwiefern der Anteil der graphitischen Phase durch die Laserbestrahlung zugenommen hat, kann jedoch nicht getroffen werden, da die Partikelmassen für eine Wägung zu gering waren.

Neben den graphitischen Kohlenstoffpartikeln traten ebenfalls Kontaminationen auf, die einem der Prozessschritte des nasschemischen Aufschlussverfahrens zugeschrieben werden müssen. Neben Salzpartikeln, die während der Benetzung der TEM-Probenträger aus der neutralisierten Suspension auskristallisierten, konnten bei einigen der hier untersuchten Proben geringe Anteile submikroner Kupferpartikel beobachtet werden. Die Identifizierung dieser kristallinen Verunreinigungen kann dabei leicht zu Fehlinterpretationen führen, was beispielhaft anhand einer Fraktion von Partikeln erläutert werden soll, die in Abb. 4.55 dargestellt ist. Diese wurden auf einem Probenträger beobachtet, der mit den Rückständen eines nasschemischen Aufschlusses von laserbestrahlten Funkengeneratorpartikeln belegt wurde. Die Hellfeldaufnahme zeigt annähernd sphärische Partikel, die in Größe und Morphologie mit den von Bürki et al. gezeigten Diamantpartikeln übereinstimmen. Da sowohl Diamant als auch Kupfer ein kubisches Kristallgitter besitzen, ist deren Beugungsbild sehr ähnlich. Die Gitterkonstante von Kupfer weicht dabei mit einem Wert von 3,615 A lediglich um ca. 1,3 % von derjenigen von Diamant ab, die einen Wert von 3,567 A aufweist.



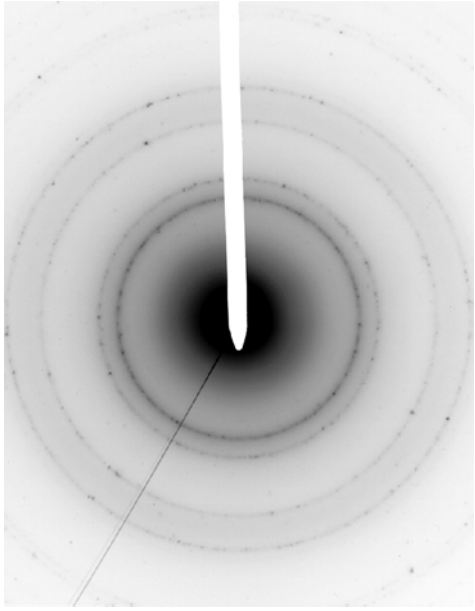


Abbildung 4.55 TEM-Aufnahme von Kupferpartikeln, die nach einem nasschemischen Aufschluss als Kontamination beobachtet wurden. Die rechte Aufnahme zeigt die Beugungsaufnahme der Partikel.

Erfolgt eine Identifizierung des Partikelmaterials ausschließlich auf der Basis einer Beugungsaufnahme, so kann relativ leicht eine Fehlinterpretation erfolgen. Dies wird durch die Auswertung der oben gezeigten Beugungsaufnahme in Tabelle 4.4 verdeutlicht, wobei die ermittelten Netzebenenabstände mit denen von Kupfer und Diamant verglichen werden. Es ist ersichtlich, dass die Netzebenenabstände für Kupfer deutlich geringere Abweichungen aufweisen als diejenigen von Diamant. Setzt man jedoch Kohlenstoff als Material voraus und interpretiert die Partikel anhand der Beugung als Diamant, so sind die prozentualen Abweichungen zu den theoretischen Werten von Diamant im Mittel lediglich 1,67 %. Eine fälschliche Identifizierung von Diamant ist daher leicht möglich. Sehr viel größer ist die Gefahr einer Fehlinterpretation, wenn die Bestimmung der Gerätekonstante des Elektronenmikroskops nicht durch eine kristalline Referenzprobe für jede Beugungsaufnahme ermittelt wird. Dies war zumindest bei einem Teil der von Bürki gezeigten Beugungsaufnahmen der Fall [13]. Die Vorgehensweise wurde von Bürki so beschrieben, dass das Auftreten von kristallinen Partikeln a priori mit Diamant gleichgesetzt wurde. Die Bestimmung der Gerätekonstante erfolgte dann anhand des ersten Beugungsringes, der dem 111-Reflex von Diamant zugeordnet wurde. Mit dieser Gerätekonstante wurden dann alle höher indizierten Netzebenenabstände bestimmt. Auf diese Weise können praktisch viele Materialien, die eine kubische Kristallstruktur aufweisen, fälschlicherweise als Diamant interpretiert werden. Im vorliegenden Fall der Kupferpartikel würde diese Vorgehensweise auf Netzebenenabstände

führen, die im Mittel lediglich um 0,4 % von Diamant abweichen. Die Frage, ob eventuelle Verunreinigungen bei den Aufbereitungen der Russe in der Arbeit von Bürki eine Rolle gespielt haben, kann letztendlich nicht beantwortet werden. Es ist nicht auszuschließen, dass diese die Ergebnis beeinflusst haben.

Tabelle 4.4 Ermittelte Netzebenenabstände aus der Beugungsaufnahme in Abb. 4.55 . Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für Kupfer und Diamant dargestellt.

hkl	d(A) Beugung	d(A) Kupfer	d(A) Diamant	Proz. Abweichung bezüglich Kupfer	Proz. Abweichung bezüglich Diamant
111	2,082	2,087	2,06	0,24	1,07
200 (f)	1,811	1,808	1,783	0,17	1,6
220	1,284	1,278	1,261	0,45	1,82
311	1,093	1,090	1,0754	0,28	1,63
222 (f)	1,045	1,044	1,03	0,1	1,46
400	0,908	0,904	0,8916	0,44	1,84
331	0,832	0,829	0,8182	0,36	1,67
420 (f)	0,808	0,808	0,7976	0	1,3
422	0,738	0,738	0,728	0	1,37
511	0,695	0,696	0,6864	0,14	1,25

Da für eine thermische Oxidation im Rohrofen die Partikel im gasgetragenen Zustand verbleiben, ist die Gefahr der Kontamination erheblich verringert. Die ex-situ Analyse der Partikelphase wurde daher durch Oxidationsmessungen erweitert, die eventuelle Änderungen des Oxidationsverhaltens durch die Beeinflussung der Laserbestrahlung ermitteln sollten. Aufgrund der schlechten Dispergierbarkeit der Laserrußpartikel wurden diese Messungen ausschließlich mit dem Aerosol des Funkengenerators durchgeführt. Die Messungen von Oxidationsprofilen der laserbestrahlten Partikel erfolgte dabei mit den selben Einstellungen des Funkengenerators und der anschließenden Oxidation, wie im Falle der unbehandelten Partikelphase, so dass ein direkter Vergleich möglich ist. In Abb. 4.56 sind die Oxidationsprofile der gesamten polydispersen Partikelphase mit und ohne Laserbeschuss dargestellt. Es zeigt sich im gesamten Temperaturbereich kein signifikanter Unterschied im Oxidationsverhalten der Partikel durch die Beeinflussung des Laserstrahls. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass eine Umwandlung der Partikel zu einer mehr graphitischen Phase oder Diamant nicht erfolgte.

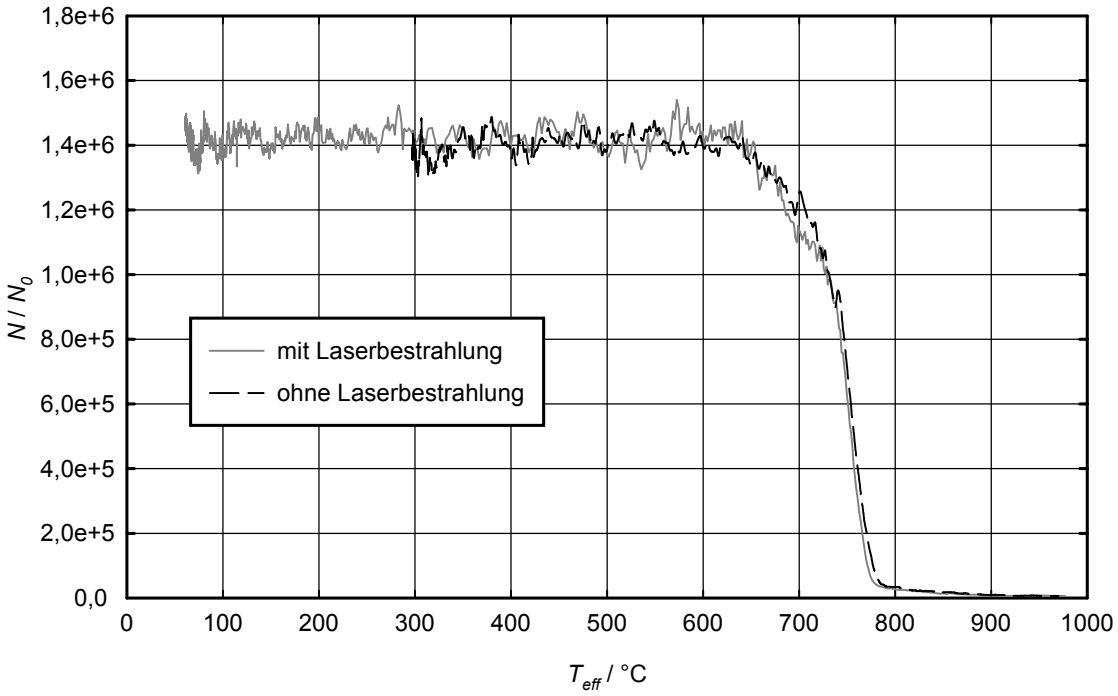


Abbildung 4.56 Anzahlkonzentration N am Ausgang des Rohrofen als Funktion der Oxidationstemperatur T_{eff}. Oxidiert wurde die polydisperse Partikelphase des Funkengeneratoraerosols in 30 % O_2. Die Verläufe zeigen das Oxidationsverhalten der Partikel mit und ohne Beschuss durch den CO_2-Laserstrahl bei einer Leistung von P_{ein} = 600 W.

Die Oxidationsmessung unterstützt dabei die Ergebnisse der ex situ Analysen, die zu vergleichbaren Aussagen bezüglich einer Bildung von Diamantpartikeln führt.

Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der hier beschriebenen Experimente und denen von Fedoseev und Alam können viele Ursachen haben. Dabei sind Einflussgrößen wie Partikelgröße, Partikelmaterial, Aufenthaltsdauer der Partikel im Laserstrahl sowie Zusammensetzung des Trägergases zu nennen. Der wohl größte Unterschied muss wahrscheinlich der Partikelgröße zugesprochen werden, wobei allerdings keine genauen Angaben in den zitierten Arbeit gegeben wurden. Die verwendete Technik mittels derer die Partikel durch den Laserstrahl geleitet wurden, lässt jedoch darauf schließen, dass diese bei den Arbeiten von Fedoseev und Alam deutlich größer waren. Dabei wurden die Partikel mittels einer Schütteleinrichtung, die oberhalb des Laserstrahls angebracht war, durch den Laser geschüttet. Es ist daher davon auszugehen, dass die Partikel eher in Form von größeren Flocken den Laserstrahl passiert haben und nicht wie im vorliegenden Fall in Form kleinerer Agglomerate. Da im Allgemeinen die von einem Partikel absorbierte Laserleistung proportional zu dessen Querschnittsfläche ist, kann diese bei den hier beschriebenen Experimenten deutlich geringer gewesen sein. Dies gilt insbesondere für die Partikelphase des Funkengenerators deren Partikelgrößen hauptsächlich unterhalb von 100 nm liegen. Nach dem

Bericht von Alam ist ebenfalls die Kristallstruktur des Ausgangsmaterials entscheidend für eine Bildung von Diamant. Dabei konnte z.B. bei Experimenten mit Graphitteilchen keine Phasenumwandlung beobachtet werden, während Rußpartikel zur Bildung von Diamant führten. Es ist daher ebenfalls denkbar, dass die Zusammensetzung bzw. Kristallstruktur der hier benutzten partikelförmigen Ausgangsmaterialien nicht geeignet für eine Phasenumwandlung war.

Zusammenfassend sind es eine Reihe von unbekannten Prozessparametern, die eine Reproduktion der Ergebnisse von Fedoseev und Alam im vorliegenden Fall verhinderten. Bedenkt man die sehr geringen Bildungsraten von Diamant bei den Experimenten der Autoren, die stets eine Nachbehandlung der Partikelphase notwendig machten, um überhaupt eine Nachweis für eine Diamantbildung zu erbringen, so kann ebenfalls ein nicht abzuschätzender, parasitärer Effekt für eine Phasenumwandlung ausschlaggebend gewesen sein.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Messmethode entwickelt, mit der das Oxidationsverhalten gasgetragener Kohlenstoffpartikel untersucht werden kann. Die Oxidation findet in einer beheizten Rohrstrecke statt, die kontinuierlich von dem partikelbeladenen Gas durchströmt wird. Dieses wird zuvor durch eine starke Verdünnung und durch Zumischen eines definierten Sauerstoffvolumenstroms konditioniert. Als Messgröße dient die Partikelanzahlkonzentration am Ausgang der Rohrofenstrecke. Die Charakterisierung des Oxidationsverhaltens erfolgt durch eine kontinuierliche Messung der Partikelkonzentration bei langsam steigender Ofentemperatur. Aufgrund des Anstiegs der Reaktionsgeschwindigkeit führt die Oxidation bei hohen Temperaturen zu einer vollständigen Verbrennung der Partikel, wodurch deren Konzentration sinkt. Das Ergebnis einer solchen Messung ist ein charakteristisches Oxidationsprofil, das die Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Reaktionstemperatur wiedergibt.

Mit dieser Methode wurden erstmals Verfahren der Aerosolmesstechnik zur detaillierten Untersuchung des Oxidationsverhaltens gasgetragener Kohlenstoffpartikel eingesetzt. Hierdurch konnte ein System entwickelt werden, das eine echtzeitfähige Charakterisierung von Kohlenstoffaerosolen aus Gasphasensyntheseprozessen ermöglicht. Durch die Erweiterung mit Mitteln der Aerosolmesstechnik wurde erstmals die Untersuchung des Oxidationsverhaltens in Abhängigkeit von der Partikelgröße ermöglicht. Ebenso konnten Größenänderungen der gasgetragenen Partikel nach der Oxidation bestimmt werden. Die Größe der Partikel wird bei diesen Aerosolverfahren über die Partikelmobilität im Gas bestimmt.

Eine notwendige Voraussetzung für die qualitative und quantitative Interpretation der Oxidationsprofile war eine möglichst genaue Charakterisierung der Rohrofenstrecke. Hierzu wurden Experimente durchgeführt, deren Ziele die Bestimmung der Reaktionsparameter sowie der Partikelverluste durch Thermophorese und Diffusion waren. Aus den Messungen wurden Werte für die effektive Reaktionstemperatur sowie die Verweildauer der Partikel in der Rohrofenstrecke bestimmt. Ebenso konnte eine semi-empirische Beziehung zur Berücksichtigung der Partikelverluste in Abhängigkeit von der Partikelgröße und der Reaktionstemperatur hergeleitet werden, wodurch eine dynamische Korrektur der Rohdaten ermöglicht wurde.

Für die experimentellen Untersuchungen mit dem Messsystem wurden verschiedene Kohlenstoffaerosole aus unterschiedlichen Erzeugungsprozessen verwendet. Ein Funken-

generator und ein Expansionswellengenerator dienten zur Bereitstellung von Modellaerosolen mit möglichst definierter Partikelphase. Diese bestand bei dem Aerosol des Funkengenerators überwiegend aus amorphem Kohlenstoff mit einem geringen Anteil graphitisierter Teilchen. Mit Hilfe des Expansionswellengenerators konnten kommerzielle Pulver in die Gasphase überführt werden, wodurch die Untersuchung von Diamantpartikeln sowie eines Industrierußes ermöglicht wurde. Zur Charakterisierung der unoxidierten Partikelphasen wurden deren Größenverteilungen im gasgetragenen Zustand bestimmt sowie TEM Untersuchungen von abgeschiedenen Partikeln durchgeführt.

Für eine Interpretation der gemessenen Oxidationsprofile dieser Modellaerosole und einen Vergleich der Ergebnisse für verschiedene Kohlenstoffmodifikationen, mussten die Einflüsse der Partikelgröße und -struktur auf die Messdaten beurteilt werden. Einen wesentlichen Einfluss zeigte hierbei die von der Kugelform abweichende Struktur der Partikel, die in Form von Agglomeraten aus einer Anzahl von Primärpartikeln auftraten. Es konnte gezeigt werden, dass deren Verbrennungstemperatur weitestgehend unabhängig von der Agglomeratgröße ist und im Wesentlichen von der Größe der Primärpartikel bestimmt wird. Im Gegensatz dazu muss bei kompakten, sphärischen Partikeln mit gleichem Mobilitätsdurchmesser von deutlich höheren Temperaturen für eine vollständige Verbrennung ausgegangen werden, was durch Berechnungen mittels eines einfachen Shrinking-Core-Modells abgeschätzt wurde. Durch die Erweiterung des Shrinking-Core-Modells konnte ein einfacher Ansatz angegeben werden, der die Berechnung der Oxidationsprofile von lockeren Agglomeraten ermöglicht. Ohne die Kenntnis der genauen Partikelstruktur können die beiden Modelle zur Vorhersage des Temperaturbereichs herangezogen werden, in dem der Rückgang der Anzahlkonzentration zu erwarten ist. Die berechneten Verläufe für lockere Agglomerate und kompakte, sphärische Partikel grenzen diesen Temperaturbereich ein. Bei bekannter Partikelstruktur kann eine Abschätzung der Reaktionskinetik der Oxidation erfolgen. Für das Aerosol des Funkengenerators wurde hierzu ein Arrhenius-Verhalten angenommen, wobei die Parameter mittels einer Kurvenanpassung an ein gemessenes Oxidationsprofil bestimmt wurden. Der ermittelte Wert der Aktivierungsenergie von E_a=155 kJ/mol ist in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben für amorphen Russ.

Da der Verlauf der Oxidationsprofile stark von der Partikelstruktur abhängt, wurde ebenfalls eine mögliche Strukturänderung während der Oxidation untersucht. Hierzu wurde erstmals das fraktale Konzept zur Strukturbeschreibung von Aerosolagglomeraten auf kleine Kohlenstoffteilchen angewendet. Aus den Abnahmen der Mobilitätsdurchmesser für verschiedene monodisperse Partikelfraktionen konnten Werte für den Primärpartikel-

durchmesser und die Änderung der fraktalen Dimension bestimmt werden. Letztere ist ein Maß für die Agglomeratstruktur. Als Parameter wurden sowohl die Temperatur als auch die Sauerstoffkonzentration variiert. Die Ergebnisse zeigen, dass neben der Verringerung des Primärpartikeldurchmessers ebenfalls eine Kompaktierung der Agglomerate eintritt, die durch eine Erhöhung der fraktalen Dimension gekennzeichnet ist. Dabei steigt die fraktale Dimension mit steigender Temperatur und steigender Sauerstoffkonzentration. Ohne Sauerstoffzugabe konnte keine Änderung des Mobilitätsdurchmessers gemessen werden, so daß eine Restrukturierung durch eine reine Temperung ausgeschlossen werden kann.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Einflußfaktoren, wie Partikelgröße und -struktur, konnten qualitative Aussagen über das Oxidationsverhalten der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen gemacht werden. Dabei zeigte insbesondere die Fraktion der Diamantpartikel eine deutlich geringere Reaktivität mit Sauerstoff als die Partikelphase des Funkengeneratoraerosols. Letztere weist Reaktionsgeschwindigkeiten auf, die mit denen von Russpartikeln mit hohem Kohlenstoffanteil vergleichbar sind. Lediglich der geringe Anteil der Graphitpartikel im Funkengeneratoraerosol zeigte eine deutlich geringere Reaktivität, was sich in einem stufenförmigen Verlauf in einigen Konzentrationsprofilen bemerkbar machte. Hierdurch zeigt sich die Verwendbarkeit der Oxidationsmethode zur Charakterisierung von Aerosolen mit verschiedenen kristallinen Kohlenstoffpartikeln. Das Verfahren war somit geeignet eine mögliche Diamantfraktion im Aerosol der CO_2-Laser induzierte Gasphasenprozesse zu separieren.

Die experimentellen Arbeiten zur Synthese von Kohlenstoffpartikeln durch CO_2-Laser induzierte Gasphasenprozesse orientierte sich zunächst an den Angaben von Bürki et. al. [13]. Es wurden Versuche zur Pyrolyse von C_2H_4/H_2-Gasmischungen bei verschiedenen Prozessbedingungen durchgeführt. Bei den Untersuchungen der erzeugten Partikel konnte ausschließlich amorpher Ruß mit einem geringen Anteil an graphitisierten Teilchen beobachtet werden. Die Bildung einer Fraktion von Diamantpartikeln konnte bei keiner Versuchseinstellung nachgewiesen werden. Auf der Basis von Erkenntnissen aus dem Bereich der CVD-Diamantsynthese wurden Versuche mit einer abgewandelten Gasmischung aus CO_2 und C_2H_4 durchgeführt. Ebenso wurde eine mögliche Phasenumwandlung von gagetragenen Kohlenstoffpartikeln durch einen Beschuss mit dem CO_2-Laserstrahl untersucht. Auch diese Versuche führten nicht zu einer Diamantbildung.

Neben der Oxidation im Rohrofen wurde ebenfalls ein nasschemischer Säureaufschluss zur Separation einer möglichen Diamantfraktion aus den produzierten Rußen eingesetzt. Obwohl bei diesem Verfahren stets hochreine Säuren verwendet wurden, konnte

eine Kontamination der Proben mit Fremdsubstanzen nie vollständig verhindert werden. Die anschließende Charakterisierung der Partikel mittels TEM wurde hierdurch stark erschwert. Hier zeigten sich deutliche Vorteile durch eine selektive Oxidation, bei der die Partikel bis zur Abscheidung auf den Probenträgern in der Gasphase verbleiben. Eine Kontamination konnte daher bei der Anwendung der gasgetragenen Oxidation nicht beobachtet werden.

Insgesamt zeigen die in dieser Arbeit vorgestellten Messergebnisse, dass die Anwendung von aerosolmesstechnischen Verfahren wertvolle Informationen zum Oxidationsverhalten kleiner Partikel liefern. Sie ermöglichen sowohl eine detaillierte Untersuchung einzelner Partikelgrößenklassen als auch eine sehr sensitive Bestimmung der Partikelgrößenänderung und Partikelanzahlkonzentration. Für zukünftige Messungen könnte der hier vorgeschlagene Aufbau durch eine Analyse der gasförmigen Spezies erweitert werden. Eine quantitative Messung der Reaktionsprodukte CO und/oder CO_2 könnte zur Bestimmung der Massenreduktion der Partikel herangezogen werden. Aufgrund der geringen Partikelmassenkonzentrationen müssen jedoch sehr sensitive Verfahren angewendet werden. Weiterhin bietet sich eine Anwendung der hier entwickelten Technik auf umweltrelevante Rußemissionen wie z. B. Dieselabgase an.

Verwendete Formelzeichen

Symbol	Einheit	Erklärung
a	m²/s	Temperaturleitfähigkeit
A	kg/m²s	präexponentieller Faktor im Arrhenius-Ansatz
A_f	m²	Festkörperoberfläche
A_p	m²	Partikeloberfläche
B	s/kg	Partikelmobilität
C_c	-	Slipkorrekturfaktor
$C_{1\text{-}3}$	-	Konstanten zur Berechnung des Slipkorrekturfaktors
CMD	m	Median der Partikelgrößenverteilung
D	m²/s	Diffusionskoeffizient
D_f	-	fraktale Dimension
D_p	m	Partikeldurchmesser
d	m	Durchmesser des Ofenrohrs
d_{pr}	m	Primärpartikeldurchmesser
E_a	J/mol	Aktivierungsenergie
E_{th}	-	thermophoretische Abscheideffizienz
F_D	N	Widerstandskraft
f	kg/s	Reibungskoeffizient
K	kg/m²s	Reaktionskoeffizient
K_{th}	-	thermophoretischer Koeffizient
Kn	-	Knudsen-Zahl
L_{eff}	m	effektiv beheizte Länge des Ofenrohrs
k_g	W/mK	Wärmeleitfähigkeit des Trägergases
k_p	W/mK	Wärmeleitfähigkeit des Partikelmaterials
k^*	-	Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases zum Partikelmaterial
l	m	Länge zwischen Ein- und Auslassschlitz des DMAs
m_p	kg	Partikelmasse
N	1/m³	Partikelanzahlkonzentration
N_{end}	1/m³	stationäre Endkonzentration bei Laufzeitexperimenten

N_{pr}	-	Anzahl der Primärpartikel eines Agglomerates
N_0	1/m³	Partikelanzahlkonzentration am Ausgang des Rohrofens bei Raumtemperatur
n	-	Reaktionsordnung der Oxidation in Sauerstoff
Pr	-	Prandtl-Zahl
P_{th}	-	thermophoretische Penetration
P_{ein}	W	eingestrahlte Laserleistung
P_{abs}	W	absorbierte Laserleistung
p_{O2}	bar	Sauerstoffpartialdruck
p_B	bar	Brennkammerdruck
q	-	Anzahl der Elementarladungen eines geladenen Partikels
R	m	Innenradius des Ofenrohrs
Re	-	Reynoldszahl
R_g	m	Trägheitsradius
r_1	m	Radius der Innenelektrode des DMA
r_2	m	Radius der Aussenelektrode des DMA
S	kg/m²s	Reaktionsgeschwindigkeit
t	s	Zeit allgemein
t_r	s	Reaktionszeit
$t_{\bar{u}}$	s	Partikelverweilzeit im gesamten Ofenrohr bei einer Partikelgeschwindigkeit von $\bar{u}$
$t_{\bar{u},eff}$	s	Partikelverweilzeit im beheizten Bereich des Ofenrohrs bei einer Partikelgeschwindigkeit von $\bar{u}$
$t_{0,5}$	s	Median der Verweilzeiten der Partikel im gesamten Ofenrohr
$t_{0,5,eff}$	s	Median der Verweilzeiten der Partikel im beheizten Bereich des Ofenrohrs
T	K	Temperatur
T_{eff}	K	effektive Reaktionstemperatur im Rohrofen
T_{min}	K	maximale Temperatur zur Berechnung der thermophoretischen Abscheideeffizienz
T_{min}	K	minimale Temperatur zur Berechnung der thermophoretischen Abscheideeffizienz
T_{ofen}	K	am Rohrofen eingestellte Temperatur
T_{RT}	K	Raumtemperatur

u	m/s	Strömungsgeschwindigkeit
$\overline{u}$	m/s	über dem Rohrquerschnitt gemittelter Wert von u
u_p	m/s	Partikelgeschwindigkeit
$\overline{u}_{RT}$	m/s	über dem Rohrquerschnitt gemittelter Wert von u bei Raumtemperatur
u_{th}	m/s	thermophoretische Driftgeschwindigkeit
U	V	elektrische Spannung
v_{an}	m/s	Anströmgeschwindigkeit der kalten Reaktionsgase aus dem Brennerrohr bei der CO2-Laser induzierten Partikelsynthese
$\dot{V}_A$	m³/s	Aerosolvolumenstrom im DMA
$\dot{V}_{RT}$	m³/s	Volumenstrom durch den Rohrofen bei Raumtemperatur
$\dot{V}_S$	m³/s	Schleiergasvolumenstrom im DMA
x	m	axiale Position im Ofenrohr
Z_p	m²/Vs	elektrische Partikelmobilität

Griechische Symbole

η	kg/ms	dynamische Viskosität
λ	m	mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle
ν	m²/s	kinematische Viskosität
ϑ	-	dimensionslose Temperatur
θ	°	Beugungswinkel
ρ_p	kg/m³	Dichte (Partikel)
σ	-	geometrische Standartabweichung
τ_p	s	Relaxationszeit

Konstanten

e	Elementarladung	$1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ A s
k	Boltzmann-Konstante	$1{,}038062 \cdot 10^{-23}$ J / K
R	Gaskonstante	8,31441 J / K mol

Literaturverzeichnis

[1] Ajayan, P.M.; Ebbesen, T.W.; Ichihashi, T.; Iijima, S.; Tanigaki, K.; Hiura, H.
Opening Carbon Nanotubes with Oxygen and Implications for Filling
Nature, Vol. 362, pp. 522-525

[2] Alam, M.; Debroy, T.; Roy, R.
Separation of Synthetic Diamond from Carbon Black by Oxidation
Carbon, Vol. 26, 1988, pp. 591-593

[3] Alam, M.; Debroy, T.; Roy, R.
Diamond Formation in Air by the Fedoseev-Derjaguin Laser Process
Carbon, Vol. 27, No. 2, 1989, pp. 289-294

[4] Aleksenskii, A..E.; Baidakova, M.V.; Vul', A.Ya.; Davydov, V. Yu.; Pevtsova, Yu.A.
Diamond-Graphite Phase Transition in Ultradisperse-Diamond Clusters
Phys. Solid State, Vol. 39, No. 6, pp. 1007-1015, 1997

[5] Atamny, F.; Blöcker, J.; Dübotzky, A.; Kurt, H.; Timpe, O.; Loose, G.; Mahdi, W.; Schlögl, R.
Surface Chemistry of Carbon: Activation of Molecular Oxygen
Molecular Physics, Vol. 76, No. 4, pp. 851-886, 1992

[6] Atkins, P. W.
Physikalische Chemie
VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1.Auflage, ISBN 3-527-25913-9, 1987

[7] Bachmann, P.K.
Diamond Deposition Technologies
Diamond and Related Materials, Vol. 1 pp. 1021-1034, 1992

[8] Bachmann, P.K.; Leers, D.; Lydtin, H.
Towards a General Concept of Diamond Chemical Vapour Deposition
Diamond and Related Materials, Vol. 1, pp. 1-12,1991

[9] Bauer, R. A.
Laser Chemical Vapor Precipitation of Ceramic Powders
Ph.D. Thesis, University of Delft, 1991

[10] Bi, X. X.; Jagtoyen, M.; Endo, M.; Das Chowdhury, K.; Ochoda, R.; Derbyshire, F. J.; Dresselhaus, M.S.; Eklund, P.C.
Nanoscale Carbon Blacks Produced by CO_2 Laser Pyrolysis
J. Mater. Res., Vol. 10, No. 11, 1995, pp. 2875-2884

[11] Brandt, O.
IR-Laserspektroskopie zur Messung heterogener Reaktionsraten eines Hochtemperatur-Ruß/Sauerstoff/Argon -Aerosols
Dissertation; Universität Duisburg 1991

[12] Breusov, O.N.; Abrosimova, G.A.; Ananiin, A.V.; Aronin, A.S.; Drobyshev, V.N.; Tatsii, V.F.; Ponyatovsky, E.G.
Diamond-Like Amorpous Carbon and Nanocrystalline Diamond Obtained by Detonation Method
High Pressure Research, Vol. 15, pp. 191-197, 1996

[13] Buerki P.
CO_2-Laser induzierte Gasphasensynthese von Siliziumnitrid und Diamant
Dissertation; Universität Bern 1991

[14] Cannon, W.R.; Danforth, S.C.; Flint, J.H.; Haggerty, J.S.; Marra, R.A.
Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modellig; II, Powder Charakteristics and Process Variables.
J. Am. Ceram. Soc., Vol. 65, pp. 324-335, 1982

[15] Ebbesen, T.W.; Ajayan, P. M.; Hiura, H.; Tanigaki, K.
Purification of Nanotubes
Nature, Vol. 367, p. 519, 1994

[16] Enckevort, W. J. P.
Etching of Diamond. in: Properties and Growth of Diamond, Editor Davies, G.
emis Datareview Series No. 9, Inspec Publication, pp. 301-308, 1994

[17] Fedoseev, D.V.; Derjaguin, B.V.; Varshavskaya, I.G.; Lavrentev, A.V.
Transition of Graphite into Diamond in a Solid Phase under the Atmospheric Pressure
Carbon, Vol. 21, No. 3, 1983, pp. 237-241

[18] Fendel, W.
UV-Licht induzierte Änderung der elektrischen Beweglichkeit von Aerosolpartikeln
Dissertation, Universität Duisburg, 1995

[19] Fenimore, C.P.; Jones G.W.
Oxidation of Soot by Hydroxyl Radicals.
Journal of Physical Chemistry, Vol. 71, No. 3, pp.593-597,1967

[20] Ferch, F.
Pigmentruße
Vincent Verlag, ISBN 3-87870-426-7, 1995

[21] Forest, S. R.; Witten T.A
Long-Range Correlation in Smoke-Particle Aggregates
J. Phys. A: Math. Gen., Vol. 12, No. 5, pp. L109-L117, 1979

[22] Frenklach, M.; Kematick, R.; Huang, W.; Howard, W.; Spear, K.E.
Homogeneous Nucleation of Diamond Powder in the Gas Phase
Journal of Applied Physics, Vol. 66, No. 1, 1989

[23] Friedlander, S.K.
Smoke, Dust and Haze. Fundamentals of Aerosol Behaviour
John Wiley & Sons, ISBN 0-471-01468-0, 1977

[24] Gänger, B.
Der elektrische Durchschlag von Gasen
Springer Verlag Berlin 1953

[25] Gomes, M.S.P.; Pui, D.Y.H.; Vincent, J.H.;Liu, B.Y.H.
Convective and Diffusive Dispersion of Particles in Laminar Tube Flow: Effects on Time-Dependent Concentration Measurements
J. Aerosol Sci., Vol. 24, No.5, pp.643-654, 1993

[26] Hinds, W.C.
Aerosol Technology
John Wiley & Sons, 1982

[27] Hurt, R.H.; Sarofim, A.F.; Longwell, J.P.
Gasification-Induced Densification of Carbons: From Soot to Form Coke
Combustion and Flame, Vol. 95, pp. 430-432, 1993

[28] Joshi, A.; Nimmagadda, R.; Herrington, J.
Oxidation Kinetics of Diamond, Graphite and Chemical Vapor Deposited Films by Thermal Gravimetry
J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 8, No. 3 1990, pp. 2137-2142

[29] Kleinwechter, H.; Friedlander, S. K.; Schmidt-Ott, A.
Investigation of Agglomerate Restructuring
Journal of Aerosol Science, Vol. 28, Suppl. 1, pp. S763-S764, 1997

[30] Kleinwechter, H.; Friedlander, S. K.; Schmidt-Ott, A.
Distinction between Soft and Hard Agglomerates
Partec 98, 7th European Symposium, Preprints I Particle Characterisation, pp. 329-338
ISBN 3-921590-53-1

[31] Knippers, W.; Luijks, G.; Stolte, S.; Reuss, J.
Raman Analysis of C_2H_4 Molecular Jets Excited By CW CO_2 Laser
Ann. d. Physik, Vol. 36, pp. 981-994, 1911

[32] Knudsen, M.; Weber, S.
Luftwiderstand gegen die langsame Bewegung kleiner Kugeln
Ann. d. Physik, Vol. 36, pp. 981-994, 1911

[33] Koch, W.; Friedlander, S. K.
Particle Growth by Coalescence and Agglomeration
Journal of Aerosol Science, Vol. 21, Suppl. 1, pp. S73-S76, 1990

[34] Kruis, F. E.
Particle Formation in a Laser-Heated Aerosol Reactor
Ph.D. Thesis, University of Delft, 1993

[35] Lahaye, J.;Prado, G.
Morphology and Internal Structure of Soot and Carbon Blacks. in: Particulate Carbon, Editor Siegla, D.C.; Smith, G.W.
Plenum Press, New York, 1981

[36] Lambeau, Ch.; Fayt, A.
The Absorbtion of Ethylene in the 10-μm Region
Journal of Molecular Spectroskopy, Vol. 81, pp. 227-247, 1980

[37] Laurendeau, N. M.
Heterogeneous Kinetics of Coal Char Gasification and Combustion
Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 4, pp. 221-270, 1978

[38] Lee, K. B.; Thring, M. W.; Beer, J. M.
On the Rate of Combustion of Soot in a Laminar Soot Flame
Combustion and Flame, Vol. 6, pp. 137-145, 1962

[39] Maillard-Schaller, E.; Kuettel, O.M.; Diederich, L.;Schlapbach, L.; Zhirnov, V.V.; Belobrov, P.I.
Surface Properties of Nanodiamond Films Deposited by Electrophoresis on Si(100)
Diamond and Related Materials, No. 8, pp. 805-808, 1999

[40] Mandelbrot, B.B.
The Fractal Geometry of Nature
W.H. Freeman and Company, New York, ISBN 0-7167-1186-9, 1983

[41] Marinelli, M.; Milani, E.; Montuori, M.; Paoletti, A.; Tebano, A.
Compositional and Spectroscopic Study of the Growth of Diamond Films from Several Gaseous Mixtures
Journal of Applied Physics, Vol. 76, No. 10, 1994

[42] Matsoukas, T.; Friedlander S. K.
Dynamics of Aerosol Agglomerate Formation
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 146, No. 2, pp. 495-506, 1991

[43] Miki-Yoshida, M.; Castillo, R.; Ramos, S.; Rendon, L.; Tehuacanero, S.; Zou, B.S.; Jose-Yacaman, M.
High Resolution Electron Microscopy Studies in Carbon Soots
Carbon, Vol. 32, No. 2, pp. 231-245, 1994

[44] Mollart, T.P.; Lewis, K.L.
Optical-Quality Diamond Growth from CO_2-Containing Gas Chemistries
Diamond and Related Materials, Vol. 8, pp. 236-241, 1999

[45] Montassier, N.; Boulaud, D.; Renoux, A.
Experimental Study of Thermophoretic Particle Deposition in Laminar Tube Flows
Journal of Aerosol Science, Vol. 22, No. 5, pp. 677-687, 1991

[46] Morishita, K.; Takarada, T.
Gasification Behaviour of Carbon Nanotubes
Carbon, Vol. 35, No. 7, pp. 977-981, 1997

[47] Neff, H.
Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse
R. Oldenburg München, 2. Auflage, 1962

[48] Pierson, H. O.
Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes
Noyes Publications, 1993

[49] Rajathurai, A. M.
Untersuchungen zur Dispergierung und Desagglomeration von submikronen Partikelensemblen
Dissertation, Universität Duisburg, 1985

[50] Rao, R.; Nimmagadda, R., Joshi, A.; Hsu, W.L.
Role of Microstructure on the Oxidation Behavior of Microwave Plasma Synthesized Diamond and Diamond-Like Films
J. Mater. Res., Vol. 5, No. 11, 1990, pp. 2445-2450

[51] Rodriguez-Reinoso, F.; Thrower, P. A.; Walker, P. L.
Kinetic Studies of the Oxidation of Highly Oriented Pyrolytic Graphites
Carbon, No. 12, Vol. 63, 1974

[52] Rybak, W.; Chambrion P.; Lahaye, J.
Oxidation of Carbon Black Particles in a Premixed Flame Under Pressure
Carbon, Vol. 3, No. 3, pp.259-264, 1995

[53] Schlögl, R.
Zum Mechanismus der Oxidation von elementarem Kohlenstoff mit Sauerstoff
Chemie in unserer Zeit, Nr. 4, Jahrgang 28, 1994

[54] Schmidt-Ott , A.
New Approaches to In Situ Characterization of Ultrafine Agglomerates
Journal of Aerosol Science, Vol. 19, No. 5, pp. 553-563, 1988

[55] Schmidt-Ott , A.
In Situ Measurement of the Fractal Dimensionality of Ultrafine Aerosol Particles
Applied Physics Letters, Vol. 52, No. 12, pp. 954-956, 1988

[56] Schwyn, E.; Garwin, D.; Schmidt-Ott , A.
Aerosol Generation by Spark Discharge
J. Aerosol Sci., Vol. 19, No. 5, 1988, pp. 639-642

[57] Sekar, C.; Subramanian, C.
Purification and Characterization of Buckminsterfullerene, Nanotubes and their By-Products
Vakuum, Vol. 47, No. 11, 1996, pp. 1289-1292

[58] Shapiro, M.; Lekhtmakher, S.
Measurement of Aerosol Effective Transport Coefficients in Cylindrical Tubes
J. Aerosol Sci., Vol. 30, No. 8, pp.1041-1056, 1999

[59] Stratmann, F.
Partikeltransport in einer gekühlten laminaren Rohrströmung durch gleichzeitige Konvektion, Diffusion und Thermophorese
Dissertation, Universität Duisburg, 1992

[60] Stratmann, F.; Wiedensohler, A.
A New Data Inversion Algorithm for DMPS-Measurements
J. Aerosol Sci., Vol. 27, Suppl. 1, 1996, pp. 339-340

[61] Stratmann, F.; Kauffeldt, Th.; Hummes, D.; Fissan, H.
Differential Electrical Mobility Analysis: A Theoretical Study
Aerosol Science and Technology, Vol. 26, pp. 368-383, 1997

[62] Stolzenburg, M.R.
An Ultrafine Aerosol Size Distributiom Measuring System
Ph.D. Thesis, University of Minnesota, 1988

[63] Sun Q.; Alam M.
Relative Oxidation Behavior of Chemical Vapor Deposited and Type IIa Natural Diamond
J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 3, 1992

[64] Thomas, J.M.
Topographical Studies of oxidized graphite surface: A summary of the present position
Carbon, Vol. 7, No. 3, pp. 359-364, 1969

[65] Troxler, T.
Laser-getriebene Gasphasensynthese ultrafeiner Si_3N_4-Partikel
Diplomarbeit, Univerität Bern 1988

[66] Uchida, N.; Kurita, T.; Uematsu, K.; Saito, K.
Thermochemical Etching effect on CVD Diamond film in an oxygen atmosphere
Journal of Materials Science Letters, 9, pp. 249-250, 1990

[67] Ugarte, D.
Morphology and Structure of Graphitic Soot Particles Generated in Arc-Discharge C_{60} production
Chemical Physics Letters, Vol. 198, No. 6, 1992, pp. 596-602

[68] VDI-Wärmeatlas
6. Auflage, 1991

[69] von Gersum, S.
Untersuchung zum Reaktionsverhalten von C-haltigen Aerosolen bei hohen Temperaturen
Dissertation; Universität Duisburg, 1995

[70] Walker, K. L.; Homsy, G. M.; Geyling, F. T.
Thermophoretic Deposition of Small Particles in Laminar Tube Flows
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 69, No. 1, pp. 138-147, 1979

[71] Wiedensohler, A.
Die bipolare Diffusionsaufladung von Partikeln in chemisch trägen Reinstgasen
Dissertation; Universität Duisburg, 1989

[72] Witten, T. A.; Sander, L. M.
Diffusion-Limited Aggregation, a Critical Phenomenon
Physical Review Letters, Vol. 47, No. 19, pp. 1400-1403, 1981

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Schematische Darstellung der räumlichen Struktur von a) kubischem Diamant und b) hexagonalem Graphit. 6

Abbildung 2.2 Schematische Darstellung verschiedener Strukturen kleiner Kohlenstoffpartikel. 7

Abbildung 2.1 Konzentrationsprofile durch Diffusion an einer ebenen Wand. 18

Abbildung 2.2 Thermophoretischer Koeffizient als Funktion der Knudsen-Zahl. 19

Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der Bildung von Partikelagglomeraten bei der Gasphasensynthese. 20

Abbildung 2.4 Schematische Darstellung verschiedener Agglomeratstrukturen mit den korrespondierenden fraktalen Dimensionen. 22

Abbildung 3.1 Schematische Darstellung der angewendeten Methode zur Charakterisierung gasgetragener Kohlenstoffpartikel durch eine Oxidation im Rohrofen. 24

Abbildung 3.2 Schematische Darstellung des Aufbaus zur Untersuchung der Partikelgrößenänderung durch eine Oxidation im Rohrofen. 26

Abbildung 3.3 Schematische Darstellung des Funkengenerators. 27

Abbildung 3.4 Schematische Darstellung des Expansionswellengenerators. 29

Abbildung 3.5 Schematische Darstellung der Apparatur zur CO_2-Laser induzierten Gasphasensynthese von Kohlenstoffpartikeln. 31

Abbildung 3.6 Schematische Darstellung der Verdünnungsstufe. 34

Abbildung 3.7 Darstellung der Konfiguration der Verdünnungsstufe bei der laser-induzierten Gasphasensynthese. 35

Abbildung 3.8 Darstellung des elektrostatischen Abscheiders zur Deposition von Partikeln aus der Gasphase auf Probenträger zur TEM-Analyse. 36

Abbildung 3.9 Schematische Darstellung des DMAs. 37

Abbildung 4.1 Darstellung des verwendeten Rohrofens. 40

Abbildung 4.2 Axiale Temperaturverläufe im Ofenrohr. 44

Abbildung 4.3 Aus den Temperaturprofilen abgeleitete Verläufe der Temperatur über der Aufenthaltsdauer im Rohrofen. 44

Abbildung 4.4 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Verweilzeiten der Partikel im Rohrofen. 45

Abbildung 4.5 Gemessene Verläufe der relativen Anzahlkonzentrationen über der Zeit. 46

Abbildung 4.6 Gemessene Verläufe der relativen Anzahlkonzentrationen über der Zeit nach Berücksichtigung der Dynamik des Messsystems. 47

Abbildung 4.7 Vergleich der minimalen Verweilzeiten aus Laufzeitexperimenten mit denen aus Temperaturmessungen. 48

Abbildung 4.8 Vergleich der gemessenen Konzentrationsverläufe mit den theoretischen Verläufen für rein konvektive Dispersion. 50

Abbildung 4.9 Verlauf von $t_{0,5} / t_{\bar{u}}$ über der Temperatur. 51

Abbildung 4.10 Versuchsaufbau zur Bestimmung der Partikelverluste über dem Rohrofen. 53

Abbildung 4.11 Verläufe der prozentualen Verluste von Partikeln im Rohrofen durch Thermophorese und Diffusion als Funktion der dimensionslosen Temperatur für verschiedene Partikeldurchmesser. 54

Abbildung 4.12 Verläufe der prozentualen Rückgänge der Partikelanzahlkonzentrationen am Ausgang des Rohrofens durch Thermophorese und Diffusion als Funktion der effektiven Temperatur für verschiedene Partikeldurchmesser. 55

Abbildung 4.13 Typische Größenverteilung des Funkengeneratoraerosols am Ausgang der Verdünnungsstufe. 57

Abbildung 4.14 TEM-Aufnahmen von amorphen Kohlenstoffpartikeln des unoxidierten Funkengeneratoraerosols. 58

Abbildung 4.15 TEM-Aufnahmen von graphitischen Kohlenstoffpartikeln des unoxidierten Funkengeneratoraerosols. 59

Abbildung 4.16 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung von Oxidationsprofilen des Funkengeneratoraerosols. 59

Abbildung 4.17 Verlauf der gemessenen Anzahlkonzentration *N* am Ende des Rohrofens über der effektiven Gastemperatur T_{eff}. Ebenfalls sind die zu erwartenden Partikelverluste sowie der korrigierte Verlauf dargestellt. 60

Abbildung 4.18 Anzahlkonzentration *N* am Ausgang des Rohrofens als Funktion der Oxidationstemperatur T_{eff}. Oxidiert wurden Partikel mit D_p = 30 nm in 30 % O_2. 62

Abbildung 4.19 Anzahlkonzentration *N* am Ausgang des Rohrofens als Funktion der Oxidationstemperatur T_{eff}. Oxidiert wurden Partikel mit D_p = 150 nm in 30 % O_2. 62

Abbildung 4.20 Anzahlkonzentration *N* am Ende des Rohrofens als Funktion der Oxidationstemperatur T_{eff}. Oxidiert wurde die polydisperse Partikelphase in 30 % O_2. 64

Abbildung 4.21 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln des Funkengeneratoraerosols nach einer Oxidation im Rohrofen bei 630°C mit 30 % O_2. 65

Abbildung 4.22 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln des Funkengeneratoraerosols nach einer Oxidation im Rohrofen bei 820°C mit 30 % O_2. 66

Abbildung 4.23 Vergleich der gemessenen Anzahlkonzentrationsprofile der monodispersen Partikelfraktionen mit Berechnungen mittels des Shrinking-Core Modells. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden nach [52] bestimmt. 67

Abbildung 4.24 Vergleich der gemessenen Anzahlkonzentrationsprofile der monodispersen Partikelfraktionen mit Berechnungen mittels des fraktalen Ansatzes. 70

Abbildung 4.25 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung der Änderung des Mobilitätsdurchmessers durch eine Oxidation im Rohrofen. 73

Abbildung 4.26 Änderung des Mobilitätsdurchmessers D_p als Funktion der Oxidationstemperatur. Die durchgezogenen Kurven zeigen die nach dem fraktalen Ansatz berechneten Verläufe unter der Annahme einer konstanten fraktalen Dimension. 74

Abbildung 4.27 Änderung des Mobilitätsdurchmessers als Funktion der Sauerstoffkonzentration. Die durchgezogenen Kurven zeigen die nach dem fraktalen Ansatz berechneten Verläufe unter der Annahme einer konstanten fraktalen Dimension. 75

Abbildung 4.28 Doppelt logarithmischer Verlauf der Mobilitätsdurchmesser nach der Oxidation über den Werten vor der Oxidation für verschiedene Reaktionstemperaturen. Die Sauerstoffkonzentration betrug bei allen Messungen 30 %. 76

Abbildung 4.29 Aus den linearen Regressionen ermittelte Werte für den Primärpartikeldurchmesser d_{pr} und die relative fraktale Dimension D_f/D_{f0} in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur. Ebenfalls dargestellt ist der nach dem Shrinking-Core-Modell berechnete Verlauf des Primärpartikeldurchmessers. 77

Abbildung 4.30 Aus den linearen Regressionen ermittelte Werte für den Primärpartikeldurchmesser d_{pr} und die relative fraktale Dimension D_f/D_{f0} in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration. Ebenfalls dargestellt ist der nach dem Shrinking-Core-Modell berechnete Verlauf des Primärpartikeldurchmessers. 77

Abbildung 4.31 Röntgendiffraktogramm der Diamantpartikel. Der obere Verlauf zeigt eine Überlagerung der Spektren von Diamant und dem Probenträger aus Aluminium. 80

Abbildung 4.32 TEM-Aufnahmen von Diamantpartikeln. Das linke Bild zeigt eine Hellfeldaufnahme der Partikel, das rechte Bild die Beugungsaufnahme derselben Stelle. 81

Abbildung 4.33 Größenverteilung der mit dem Expansionswellengenerator dispergierten Diamantpartikel. 82

Abbildung 4.34 Anzahlkonzentration von Diamantpartikeln nach einer Oxidation im Rohrofen in Abhängigkeit der Temperatur. Oxidiert wurde eine monodisperse Partikelfraktion mit D_p = 200 nm in 30 % Sauerstoff. Zum Vergleich sind das gemessene Oxidationsprofil der 150 nm Partikelfraktion des Funkengeneratoraerosols sowie ein berechnetes Profil unter der Annahme kugelförmiger Partikel mit D_p = 200 nm dargestellt. 83

Abbildung 4.35 TEM-Aufnahmen von Diamantpartikeln nach einer Oxidation im Rohrofen bei 710 °C mit 30 % Sauerstoff. 84

Abbildung 4.36 TEM-Aufnahmen von Diamantpartikeln nach einer Oxidation im Rohrofen bei 800 °C mit 30 % Sauerstoff. 85

Abbildung 4.37 Größenverteilung der mit dem Expansionswellengenerator dispergierten Rußpartikel. 86

Abbildung 4.38 TEM-Aufnahmen der unoxidierten Rußpartikel. 87

Abbildung 4.39 Anzahlkonzentration von Rußpartikeln nach einer Oxidation im Rohrofen in Abhängigkeit der Temperatur. Oxidiert wurde eine monodisperse Partikelfraktion mit D_p = 200 nm in 30 % Sauerstoff. Zum Vergleich sind berechnete Oxidationsprofile unter der Annahme verschiedener Partikelstrukturen dargestellt. 88

Abbildung 4.40 TEM-Aufnahmen von Rußpartikeln nach einer Oxidation im Rohrofen bei 710 °C in 30 % Sauerstoff. 90

Abbildung 4.41 TEM-Aufnahmen von Rußpartikeln nach einer Oxidation im Rohrofen bei 960 °C in 30 % Sauerstoff. 91

Abbildung 4.42 Aufnahme einer typischen Reaktionsflamme bei der Pyrolyse einer C_2H_4/H_2-Gasmischung. 94

Abbildung 4.43 TEM-Aufnahmen typischer Rußpartikel aus der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/H_2 -Gasmischung. Die rechte Aufnahme zeigt deutlich graphitisierte Partikel. Die Partikel entstammen dem Versuch Nr. 6. 96

Abbildung 4.44 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/H_2 -Gasmischung nach einem Säureaufschluss. Die verbleibende Kohlenstoffphase ist überwiegend graphitisch. Die Partikel entstammen dem Versuch Nr. 6 (siehe Tab. 4.2). 98

Abbildung 4.45 TEM-Aufnahmen von Partikeln aus der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/CO_2 -Gasmischung. Die rechte Aufnahme zeigt deutlich graphitisierte Partikel. Die Partikel entstammen dem Versuch Nr. 6. 102

Abbildung 4.46 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/CO_2 -Gasmischung nach einem Säureaufschluss. Die verbleibende Kohlenstoffphase ist überwiegend graphitisch. Die Partikel entstammen dem Versuch Nr. 6. 103

Abbildung 4.47 Größenverteilungen der Partikel im Aerosol der laser-induzierten Pyrolyse von C_2H_4/CO_2 Gasmischungen für verschiedene Anteile C_2H_4. Synthesebedingungen: p_B = 1000 mbar, v_{an} = 30 cm/s 104

Abbildung 4.48 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/CO_2 -Gasmischung. 105

Abbildung 4.49 Anzahlkonzentrationen von Partikel aus Pyrolysen von C_2H_4/CO_2-Gasmischungen nach einer Oxidation im Rohrofen in Abhängigkeit der Temperatur. Oxidiert wurde jeweils die gesamte polydisperse Partikelfraktion in 30 % Sauerstoff. 106

Abbildung 4.50 Größenverteilungen von Partikeln im Aerosol einer laser-induzierten C_2H_4 /CO_2 -Pyrolyse im unoxidierten Zustand und nach einer Oxidation bei 720 °C in 33 % Sauerstoff. Synthesebedingungen: p_B = 700 mbar, v_{an} = 60 cm/s, 33 % C_2H_4 108

Abbildung 4.51 Anzahlkonzentration der Partikel aus einer C_2H_4/CO_2-Pyrolyse nach einer Oxidation im Rohrofen in Abhängigkeit der Temperatur. Oxidiert wurde die gesamte polydisperse Partikelfraktion in 30 % Sauerstoff. Synthesebedingungen: p_B = 700 mbar, v_{an} = 60 cm/s, 33 % C_2H_4..... 108

Abbildung 4.52 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/CO_2 Gasmischung. 109

Abbildung 4.53 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/CO_2 -Gasmischung nach einer Oxidation bei 720 °C in 33 % Sauerstoff. 110

Abbildung 4.54 TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln der laser-induzierten Pyrolyse einer C_2H_4/CO_2 Gasmischung nach einer Oxidation bei 780 °C in 33 % Sauerstoff. 111

Abbildung 4.55 TEM-Aufnahme von Kupferpartikeln, die nach einem nasschemischen Aufschluss als Kontamination beobachtet wurden. Die rechte Aufnahme zeigt die Beugungsaufnahme der Partikel. 115

Abbildung 4.56 Anzahlkonzentration *N* am Ausgang des Rohrofen als Funktion der Oxidationstemperatur T_{eff}. Oxidiert wurde die polydisperse Partikelphase des Funkengenerator-aerosols in 30 % O_2. Die Verläufe zeigen das Oxidationsverhalten der Partikel mit und ohne Beschuss durch den CO_2-Laserstrahl bei einer Leistung von P_{ein} = 600 W. 117

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1 Literaturwerte von Parametern zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxidation von partikelförmigen Kohlenstoffen. 11

Tabelle 2.2 Werte von Aktivierungsenergien der Oxidation von dünnen Kohlenstoffschichten aus [50]. 12

Tabelle 2.3 Einteilung des Partikelgrößenbereichs in Bezug auf die konvektiven Partikeltransporteigenschaften. 15

Tabelle 2.4 Konstanten zur Berechnung der Slipkorrektur. 16

Tabelle 4.1 Vergleich der berechneten Netzebenenabstände aus dem Beugungsspektrum und der theoretischen Werte für Diamant. Ebenfalls aufgelistet ist ein Vergleich der relativen Intensitäten der Beugungsmaxima bezogen auf den Wert des ersten Maximums. 80

Tabelle 4.2 Zusammenfassung der Versuchsparameter zur laser-induzierten Synthese von Kohlenstoffpartikeln mit C_2H_4/H_2 Gasmischungen. 95

Tabelle 4.3 Zusammenfassung der Versuchsparameter zur laser-induzierten Synthese von Kohlenstoffpartikeln mit C_2H_4/CO_2 -Gasmischungen. 101

Tabelle 4.4 Ermittelte Netzebenenabstände aus der Beugungsaufnahme in Abb. 4.55 . Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für Kupfer und Diamant dargestellt. 116

Anhang

A. 1 Nasschemisches Aufschlussverfahren

Eine Separation chemisch unreaktiver Kohlenstoffmodifikationen aus einem Phasengemisch kann mittels eines nasschemischen Aufschlussverfahrens erfolgen, bei dem die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Kohlenstoffphasen mit stark oxidierenden Säuren ausgenutzt werden [48]. Das Verfahren wurde in der Literatur oft im Zusammenhang mit der Separation von Diamantpartikeln aus den Reaktionsprodukten von Detonationsexperimenten erwähnt [12], [39]. Hierbei liegen die Diamantpartikel im Grössenbereich von einigen Nanometern vor und sind mit den Überresten des Sprengstoffs und nicht umgewandeltem Kohlenstoff vermischt. In der vorliegenden Arbeit wurde das Verfahren auf die festen Reaktionsprodukte aus der laser-induzierten Gasphasensynthese angewendet um eventuell gebildete Diamantpartikel zu separieren. Es diente hauptsächlich zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der von Bürki et. al. veröffentlichten Ergebnisse und orientierte sich daher an der dort angegebenen Vorgehensweise und Säuremischung [13].

Für den Säureaufschluss wurden ca. 100 bis 300 mg der während eines Versuchs in einem Zellulosefilter gesammelten Partikel entnommen und in einem Teflonbecher vorgelegt. Anschliessend wurden im Verhältnis 3 zu 1 nacheinander eine 70 %ige Perchlorsäure (suprapur, Merck) und eine 65 %ige Salpetersäure (suprapur, Merck) dem Ruß hinzugegeben. Die verwendeten Säuren stellen bezüglich ihrer Reinheit den höchsten kommerziell erhältlichen Standard dar. Die entstehende Suspension wurde ca. 1 h bei Zimmertemperatur im Abzug stehen gelassen, weil ein sofortiges Erhitzen zu einer heftigen, unkontrollierten Reaktion führen konnte. Nach dieser Zeitspanne wurde der Teflonbecher langsam auf der kleinsten Stufe des verwendeten Kochfelds erhitzt. Eine Entwicklung nitroser Gase konnte in einigen Fällen beobachtet werden. Die Lösung wurde vorsichtig mehrere Tage erhitzt und bei Bedarf die Säuremischung nachgefüllt. Der Versuch, den Ruß mit Hilfe eines Mikrowellengenerators als Heizquelle aufzuschließen, zeigte keine Verbesserung bezüglich der benötigten Aufschlußdauer. Im Anschluss an die Säurebehandlung wurde die Suspension mit bi-destilliertem Wasser versetzt, eingedampft und diese Prozedur mehrfach wiederholt. Nach Prüfen des pH-Wertes und eventuellem Neutralisieren mit Natronlauge wurde die Lösung mit einer Pasteurpipette auf ein TEM-Probenhalter aufgetragen. Nach dem Trocknen des Grids konnte dieses für die TEM-Untersuchung verwendet werden. Während des Eintrocknens der Suspen-

sion kristallisierten gewöhnlich Salze aus, die eine TEM-Untersuchung erschwerten. Es wurde daher ein allternatives Verfahren zur Präparation der TEM-Probenhalter mit den Partikeln aus dem Säureaufschluss angewendet, dass ebenfalls von Frenklach et. al. beschrieben wird [22]. Hierzu wurden die Partikel aus der sauren Suspension mittels einer Zentrifuge bei ca. 10000 Umdrehungen/min aus der Flüssigphase separiert. Nach dem Zentrifugieren der Suspension waren die Partikel auf dem Boden des Zentrifugengefäßes (Quartzglass) abgeschieden und die Flüssigphase konnte mit einer Pasteurpipette abpipettiert werden. Die Partikel wurden anschließend erneut in bi-destilliertem Wasser aufgenommen und der Zentrifugiervorgang mehrmals wiederholt, bis sich eine neutrale Suspension einstellte. Für das Aufbringen der Partikel auf TEM-Probenhalter wurde in gleicher Weise verfahren, wie bei der Neutralisierung mittels Natronlauge.

Der hier beschriebene Vorgang wurde auf eine Probe kommerziell erhältlicher Diamantpartikel im Größenbereich weniger Nanometer angewendet. Durch Wägung konnte keine Massenänderung der eingebrachten Partikelmenge nach der Prozedur festgestellt werden. Eine signifikante Reaktion zwischen Säure und Diamantpartikeln kann ausgeschlossen werden.

A. 2 Emissionsspektrum des CO_2-Lasers und Strahlengang der Optik

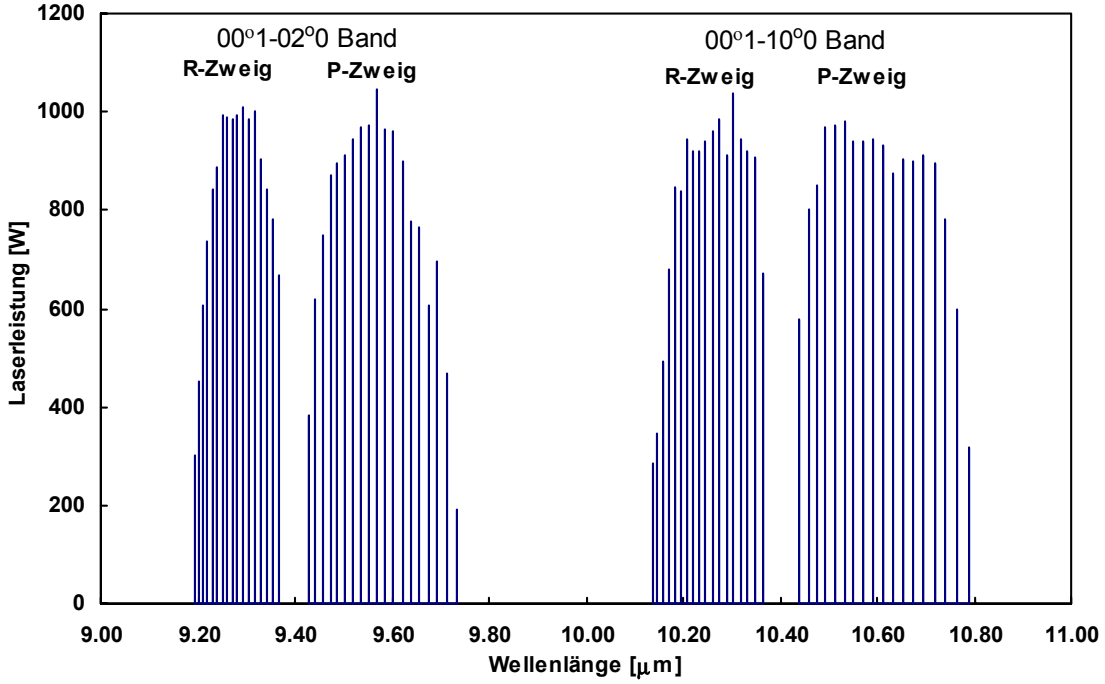


Abbildung A2.1 Ausgangsspektrum des verwendeten CO_2-Lasers (OPL 3500, Oerlikon Precision Laser).

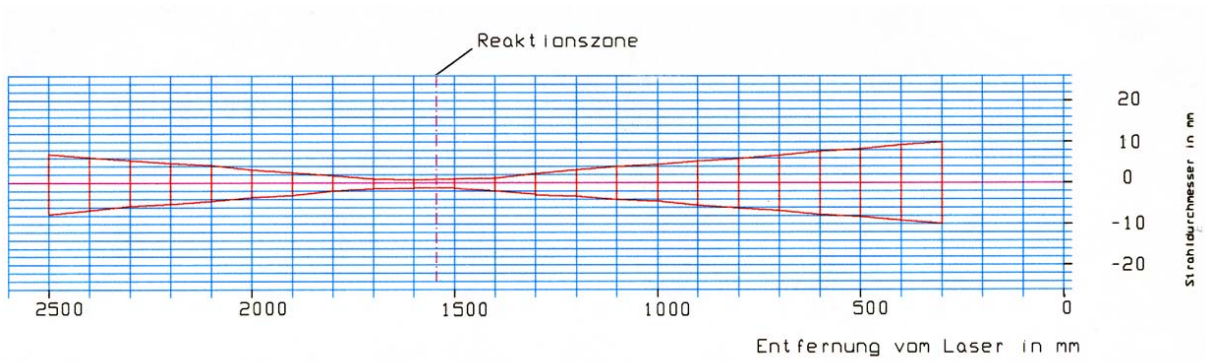


Abbildung A2.2 Strahlprofil der verwendeten Optik zur Fokussierung des Laserstrahls

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg. Sie basiert auf den experimentellen und theoretischen Ergebnissen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Projekts „Untersuchungen zur homogenen Nukleation von Diamantpartikeln durch CO_2-Laser induzierte Gasphasen-reaktionen - Teilprojekt Diagnostik“.

Zunächst geht mein herzlicher Dank an meinen Doktorvater Prof. Dr. sci. tech. Andreas Schmidt-Ott, der mich stets bei meiner Arbeit unterstützt und in zahlreichen Diskussionen wertvolle Anregungen gegeben hat. Ebenso bedanke ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Paul Roth für die Übernahme des Korreferats. Sein Engagement hat zum schnellen und reibungslosen Ablauf meines Promotionsverfahrens beigetragen.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei all meinen Kollegen, die mir stets mit fachlichem Rat und freundschaftlicher Unterstützung zur Seite standen. Hervorheben möchte ich an dieser Stelle die Zusammenarbeit mit Christian Janzen, Hans Kirsch, Boris Kock, Jörg Knipping, Thomas Kauffeldt, Martin Lohmann, sowie Hartmut Wiggers. Neben der fachlichen Kompetenz hat stets die positive Atmosphäre in der Arbeitsgruppe zur Motivation und zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Ein herzliches Dankeschön geht an all meine Freunde, die mit viel Geduld die Korrekturen der Texte vornahmen. Dabei möchte ich insbesondere die Mitglieder unserer „Lerngruppe“ Tatjana Pawlowski, Nil Yurdatap und Jens Sturm erwähnen.

Zu guter Letzt gilt mein ganz besonderer Dank meiner Lebensgefährtin Katharina Lemke, die mir hilfreich und mit viel Geduld zur Seite gestanden hat.

Essen, August 2001

Henning Kleinwächter

Lebenslauf

Name:	Henning Kleinwechter
Geburtsdatum:	29.02.1968
Geburtsort:	Düsseldorf
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Ausbildungsdaten:

1974 – 1978	städtische Grundschule, Essen
1978 – 1985	städtische Realschule, Essen Abschluss: Fachoberschulreife
1985 – 1989	Berufsausbildung zum Elektroanlageninstallateur und Energieanlagenelektroniker bei der Firma Calor Emag AG in Ratingen
1989 – 1990	Fachoberschule für Technik, Essen Abschluss: Fachhochschulreife
1990 – 1996	Studium der Elektrotechnik an der Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg Studienrichtung: Nachrichtentechnik Abschluss: Diplom Ingenieur (D II)

Berufstätgkeit:

01.1989 – 07.1989	Energieanlagenelektroniker bei der Firma Calor Emag AG in Ratingen
03.1993 – 12.1994	Studentische Hilfskraft im Fachbereich Elektrotechnik an der Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg Fachgebiet: Aerosolmesstechnik
03.1993 01.1995 – 05.1996	Studentische Hilfskraft im Fachbereich Maschinenbau an der Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg Fachgebiet: Institut für Verbrennung und Gasdynamik
06.1996 - heute	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Maschinenbau am Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Gerhard-Mercator-Universität-Duisburg