

**Entwicklung eines Sprayflammenreaktors zur Synthese
oxidischer Nanopartikel bei variablem Druck**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Sebastian Hardt
aus
Kevelaer

Gutachter: Prof. Dr. Christof Schulz
Prof. Dr. Lutz Mädler
Tag der mündlichen Prüfung: 22.06.2015

Für meine Eltern

Kurzfassung

Die Herstellung oxidischer Nanopartikel mit Hilfe der Sprayflammsynthese (SFS) ist in der vorliegenden Arbeit sowohl experimentell als auch auf Basis von Modellierungen theoretisch untersucht worden. Zu diesem Zweck wurde am Institut für Verbrennung und Gasdynamik ein Sprayflammenreaktor konstruiert, durch den es möglich ist, Partikel bei voller Kontrolle der Prozessparameter herzustellen. Um dies zu erreichen, wurde die Anlage als hermetisch geschlossenes System aufgebaut. Auf diese Weise konnten im Vergleich zum Stand der Technik der Einfluss des Druckes auf die Partikelqualität untersucht werden.

Neben Ex-situ-Untersuchungen zur Charakterisierung der hergestellten Pulver wurden Simulationen der reaktiven Strömung vorgenommen. Die Ergebnisse der Experimente halfen dabei, geeignete numerische Modelle zur Simulation des Reaktors zu finden. Die Ergebnisse der Simulationen wiederum trugen zur Verbesserung und Weiterentwicklung der bestehenden Anlage bei und können in Zukunft den experimentellen Aufwand herabsetzen. Auf diese Weise kann in Zukunft zeit- und ressourcenschonender gearbeitet werden. Somit haben sich in dieser Arbeit die beiden wissenschaftlichen Themenfelder ergänzt.

Die Experimente zeigten, dass der Prozessdruck Einfluss auf unterschiedliche Partikeleigenschaften hat. So wird mit sinkendem Prozessdruck das Partikelwachstum gehemmt. Diese Druckabhängigkeit des Partikelwachstums wurde auch von den Simulationen wiedergegeben. Darüber hinaus wurde bei der Synthese von Eisenoxid ein deutlicher Einfluss des Druckes auf die entstehenden Partikelphasen beobachtet. In zwei Versuchsreihen konnte gezeigt werden, dass der Magnetitanteil bei abnehmendem Druck zunimmt, während der Anteil von Maghemit zu etwa gleichen Teilen abnimmt.

Zusätzlich zu den Experimenten und Simulationen zur druckabhängigen Synthese von Nanopartikeln wird hier die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Düse zur Inline-Beschichtung von Nanopartikeln stromabwärts der Partikelbildungszone vorgestellt.

Abstract

The synthesis of nanoscaled oxidic particles via spray-flame synthesis (SFS) was investigated not only experimental but also theoretical. A reactor concept was developed at the Institute for Combustion and Gas Dynamics which enables full control of process parameters, while synthesizing particles. This was reached by developing the reactor system as hermetically closed. Therefore the influence of synthesis conditions such as pressure could be investigated. The experimental results showed that the synthesis pressure influences the particle properties.

In combination with the *ex situ* characterization of the particles, the synthesis was simulated via computational fluid dynamics (CFD). Based on the characterization results appropriate computational models could be found. The simulation results supported the improvement of the reactors and allow for a more dedicated synthesis of the desired materials. In this work, experiments and simulations complemented each other.

It was found that the gas pressure in the synthesis chamber influences various particle properties. By decreasing the pressure in the reactor chamber the average particle size decreases. This effect was also observed predicted by the simulations. The crystal structure of the particles was also influenced by the gas pressure. It was found that the amount of magnetite in the sample increases with decreasing pressure while the amount of maghemite decreases.

In addition to the experiments and simulations as part of the present work a nozzle for *in situ* coating of the nanoparticles was developed and is also shown in this work.

Inhaltsverzeichnis

Formelsymbole.....	V
Konstanten.....	VII
Abkürzungen	VIII
Einleitung	1
1 Stand der Technik.....	6
2 Nanopartikelsynthese	9
2.1 Nukleationstheorie.....	10
2.2 Koagulation	13
2.3 Koaleszenz.....	14
2.4 Partikeltransport	15
3 Aufbau des Synthesereaktors	17
3.1 Bauarten von Zerstäuberdüsen für Flüssigkeiten	22
3.2 Versorgungssystem für Zerstäuberdüse	23
3.3 Integration der Zerstäuberdüse in den Brenner	24
3.4 Pilotflammdüse mit Flammenhalter	26
3.5 Anlagensteuerung.....	27
4 Charakterisierungsmethoden	29
4.1 Stickstoffadsorptionsmessungen (BET)	29
4.2 Röntgenbeugung (XRD).....	31
4.3 UV-VIS-Spektroskopie	33
4.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	34
4.5 Mößbauerspektroskopie	35
5 Transportprozesse, Aerosoldynamik und Strömungssimulation	37
5.1 Theoretische Grundlagen.....	38
5.1.1 Erhaltungsgleichungen der Kontinuumsmechanik.....	38
5.1.2 Turbulenzmodellierung	40
5.1.3 Modellierung des Sprays	43

5.1.4	Modellierung der Verbrennung und der chemischen Reaktionen	43
5.1.5	Modellierung der Partikeldynamik.....	45
5.2	Numerische Lösung.....	49
5.2.1	Grundlagen der finite Volumen Diskretisierung	49
5.2.2	Ortsdiskretisierung und Rechengitter	49
5.2.3	Zeitdiskretisierung.....	50
5.2.4	Partikeldynamik.....	50
5.2.5	Rechendomäne und Formulierung der Randbedingungen	52
6	Ergebnisse	55
6.1	Synthese von Titandioxid-Nanopartikeln.....	57
6.1.1	Experimentelle Ergebnisse	58
6.1.2	Simulationsergebnisse	64
6.1.3	Diskussion der Ergebnisse.....	69
6.2	Synthese von Eisenoxid.....	71
6.2.1	Experimentelle Ergebnisse	72
6.2.2	Simulation der Synthese	79
6.2.3	Diskussion der Ergebnisse.....	89
6.3	Prozessanalyse und -verständnis	90
7	Weiterentwicklungen und Ausblick	92
7.1	Entwicklung einer Düse zur Sprayflammsynthese	92
7.2	Entwicklung einer Düse zur Inline-Beschichtung von Nanopartikeln	96
8	Zusammenfassung.....	101
	Literaturverzeichnis.....	105
	Anhang: Blockdiagramm der Reaktorsteuerung	110
	Danksagung.....	111
	Eigene Publikationen.....	112

Formelsymbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\beta_{i,j}$	Kollisionskoeffizient zweier Partikel	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}}\right]$
ρ	Dichte	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$
τ_c	Charakteristische Zeit	[s]
μ_{Gas}	Chemisches Potential in der Gasphase	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$
μ_{Partikel}	Chemisches Potential in der Partikelphase	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$
κ	Isentropenexponent	[-]
η	Dynamische Viskosität	[Pa s]
Σ	Freie Oberflächenenergie pro Fläche	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right]$
Λ	Mittlere freie Weglänge	[m]
Θ	Spezifische Oberfläche	$\left[\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right]$
A	Querschnittsfläche	[m ²]
A_∞	Partikeloberflächenkonzentration	$\left[\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}\right]$
A_{ad}	Platzbedarf eines Adsorptivmoleküls	[m ²]
$A(n)$	Oberfläche eines Clusters	[m ²]
a_1	Monomeroberfläche auf dem Adsorbens	$\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]$
D	Diffusionskoeffizient	[m ² s]
d_p	Partikeldurchmesser	[nm]
ΔE	Freie Energie	[J]
J	Nukleations- oder Keimbildungsrate	$\left[\frac{\#}{\text{s m}^3}\right]$
j_{konv}	Konvektive Partikelstromdichte	$\left[\frac{\#}{\text{s m}^2}\right]$
j_{diff}	Diffusive Partikelstromdichte	$\left[\frac{\#}{\text{s m}^2}\right]$
K	Vorfaktor zur Berechnung der Keimbildungsrate	$\left[\frac{\#}{\text{s m}^3}\right]$
L	Charakteristische Länge	[m]

Ma	Machzahl	$[-]$
M_x	Molare Masse des Stoffes x	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right]$
m_1	Monomermasse	$\left[\frac{\text{kg}}{\#} \right]$
N_∞	Partikelanzahlkonzentration	$\left[\frac{\#}{\text{m}^3} \right]$
n_1	Monomerkonzentration	$\left[\frac{\#}{\text{m}^3} \right]$
n_{ad}	Adsorbierte Gasmenge auf Adsorbens	$[\text{mol}]$
n_{kr}	Kritische Molekülanzahl	$[\#]$
$p_{\text{ü}}$	Druck übersättigten Dampfes	$[\text{Pa}]$
p_1	Partialdruck der Monomere	$[\text{Pa}]$
$p_\infty(T)$	Sättigungsdampfdruck (temperaturabhängig)	$[\text{Pa}]$
r_{kr}	Kritischer Radius des Clusters	$[\text{m}]$
R	Reaktionsrate	$\left[\frac{\#}{\text{m}^3 \text{s}} \right]$
S	Lokale Übersättigung	$[-]$
T	Temperatur	$[\text{K}]$
t_{koal}	Koaleszenzzeit	$[\text{s}]$
t_c	Kollisionszeit	$[\text{s}]$
\boldsymbol{v}	Geschwindigkeitsvektor	$\left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$
v	Geschwindigkeit	$\left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$
v_1	Monomervolumen	$\left[\frac{\text{m}^3}{\#} \right]$
v_{Mol}	Molekülvolumen	$[\text{m}^3]$
v_m	Molares Volumen	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} \right]$
\tilde{v}	Mittlere Geschwindigkeit	$\left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$
\dot{V}	Volumenstrom	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]$
V_∞	Partikelvolumenkonzentration	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3} \right]$
Y_x	Massenanteil des Stoffes x	$[-]$

Konstanten

Symbol	Bedeutung	Zahlenwert
c	Lichtgeschwindigkeit	$2,99 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$
g	Erdbeschleunigung	$9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$6,63 \cdot 10^{-34} \text{Js}$
k_B	Boltzmannkonstante	$1,3806488 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
N_A	Avogadro-Konstante	$6,02214129 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$
R	Universelle Gaskonstante	$8,31446 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

Abkürzungen

AZO	Aluminium dotiertes Zinkoxid
BET	Stickstoffadsorptionsmethode nach Brunauer, Emmet und Teller
DC	Direct current
EBU	Eddy break-up
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FASP	Flame-Assisted Spray Pyrolysis
FSP	Flame Spray Pyrolysis
FTIR	Fourier transformierte Infrarotspektroskopie
FVM	Finite Volumen Methode
IR	Infrarotspektroskopie
IS	Impedanzspektroskopie
ITO	Indiumzinnoxid
LES	Large Eddy Simulation
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
NSG	Navier-Stokes-Gleichung
PDA	Phasendoppleranemometrie
RANS	Reynolds-Averaged Navier-Stokes
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Radio frequency
SFS	Sprayflammsynthese
SLM	Standard-Liter pro Minute
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
HR-TEM	Hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop
TTIP	Titantetraisopropoxid

UV	Ultravioletter Wellenlängenbereich des Lichts
VIS	Sichtbarer Wellenlängenbereich des Lichts
XRD	Röntgendiffraktometrie

Einleitung

Das Wort „nano“ stammt aus dem Griechischen (nannos) resp. dem Lateinischen (nanus) und bedeutet in beiden Sprachen so viel wie Zwerg. Die Nutzung dieses Wortstammes für Begriffe die die Nanotechnologie und Nanopartikel betreffen rührt daher, dass die Materialien, mit denen man sich hier beschäftigt, in der Regel in mindestens einer Dimension von der Größenordnung im Nanometerbereich – also im Bereich von 10^{-9} m – liegen. Die Nanotechnologie befasst sich demnach mit der Entwicklung, Erzeugung und Erforschung von Materialien und Hilfsmitteln in einem Größenbereich, der nur wenig über dem Stoßquerschnitt einzelner Atome ($\sim 10^{-19} \text{m}^2 = 0,1 \text{nm}^2$) liegt. Eine genaue Abgrenzung, wann ein Verfahren zur Nanotechnologie gezählt wird und wann nicht mehr, ist schwierig. Es existieren verschiedene Ansätze, eine allgemeingültige Richtlinie zu bilden. Eine recht treffende, weil allgemein gehaltene Definition des Begriffs *Nanotechnologie* lautet folgendermaßen:

„Die Nanotechnologie ist eine interdisziplinäre Wissenschaft aus Bereichen der Physik, Chemie und Biologie, die Effekte und Phänomene ausnutzt, die aufgrund des kausalen Zusammenhangs zwischen den Strukturgrößen bis hin zu 100 nm und den Eigenschaften eines Materials entstehen oder ermöglicht werden.“ [1].

Nanomaterialien zeichnen sich durch besondere physikalische Eigenschaften aus, die sich zum Teil erheblich von denen des Volumenmaterials unterscheiden. Partikel mit Äquivalenzdurchmessern von einigen wenigen bis hin zu etwa einhundert Nanometern haben eine wesentlich größere Oberfläche als ein identisches Halbzeug bei gleicher Masse und somit eine wesentlich größere Anzahl von Atomen, die mit der Umwelt interagieren können. Anders ausgedrückt, Nanopartikel haben ein großes Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen. Unter der Annahme sphärischer Partikel lässt sich dieses Verhältnis F mit Hilfe folgender Formel abschätzen [2],

$$F = 4/n^{1/3} \qquad \text{Gl. 0.1}$$

wobei n die Anzahl der Atome im Partikel ist. Hieraus folgt, dass zum Beispiel bei einem Partikel – bestehend aus rund 8000 Atomen – mit einem Partikeldurchmesser von 6 nm rund 20% der Atome auf der Partikeloberfläche liegen. Ferner treten materialspezifisch bei Partikeln mit einer Größe unter ca. 10 nm quantenmechanische Effekte auf, die sich in Änderungen der physikalischen Eigenschaften äußern. Diese „neuen Eigenschaften“ wie zum Beispiel ein reduzierter Schmelzpunkt oder Änderungen in den elektronischen und optischen Eigenschaften machen Nanomaterialien so interessant für Forschung und Industrie.

Vor einigen Jahren waren die Begriffe Nanotechnologie und Nanopartikel noch relativ unbekannt. Dies hat sich recht schnell geändert. Heute sind diese Begriffe allgegenwärtig und beinahe schon Synonym für neue, verbesserte Produkte, sei es in den Medien oder in der Forschung. Trotzdem sind der Begriff und der Einsatz dieser Technologie den meisten Menschen bis heute kaum verständlich. Nur Wenigen dürfte bewusst sein, dass Partikel im nanoskaligen Bereich bereits im Mittelalter gezielt hergestellt und verwendet wurden, und zwar hauptsächlich als Pigment zum Einfärben von Glas oder zur Herstellung von Tuschen für die Malerei und Kaligrafie [3, 4]. Die erste bekannte wissenschaftliche Veröffentlichung, die sich mit den Eigenschaften von Nanopartikeln befasst, stammt aus dem Jahr 1857 und wurde von Michael Faraday verfasst [5]. Darin beschreibt er die Untersuchung optischer Eigenschaften von kolloidalem Gold und anderer Metalle.

Heutzutage werden jährlich mehrere Millionen Tonnen submikroner (also $1 \mu\text{m} > x > 100 \text{ nm}$) und nanoskaliger Partikel hergestellt. Bekannte Beispiele sind Industrieruß – besser bekannt unter dem Handelsnamen Carbon Black – und verschiedene Metalloxide wie Siliziumdioxid, Zinkoxid und Titandioxid. 2009 wurden weltweit 4,68 Mio. Tonnen Titandioxid (TiO_2) Nanopartikel produziert [6]. Es gibt Marktstudien, die bis zum Jahr 2019 einen Anstieg bis auf 7,5 Mio. Tonnen voraussagen [7]. Die jährlich produzierte Menge an Industrieruß wurde im Jahr 2001 auf etwa 6 Mio. Tonnen beziffert [8]. Industrieruß wird hauptsächlich als schwarzes Pigment und in der Reifenherstellung zur Verbesserung mechanischer Eigenschaften von Gummi eingesetzt. Zinkoxid findet häufig Anwendung in der Kosmetik und -dotiert mit diversen Metallen - in der Herstellung transparenter, leitfähiger Materialien. Pyrogenes Siliziumdioxid oder auch „*fumed silica*“ findet vor allem Anwendung in der Industrie als Füllstoff (z.B. in Kunststoffen). Titandioxid wird als Weißpigment in Farben, in vielen Kosmetikprodukten, in Sonnencreme als UV-Schutz oder als Lebensmittelzusatz unter der Bezeichnung E171 verwendet, um nur einige Beispiele zu nennen.

Mit dem wachsenden Interesse wächst jedoch auch die Skepsis unter den Verbrauchern gegenüber den Nanomaterialien. Als konkretes Beispiel sei hier die Verwendung in Textilien genannt. Seit einiger Zeit werden Kleidungsstücke mit Silber-Nanopartikeln ausgerüstet, welche aufgrund ihres großen Oberfläche- zu Volumenverhältnisses Silberionen freisetzen, die durch ihre antimikrobiellen Eigenschaften die für den Schweißgeruch verantwortlichen Organismen auf der Haut töten und so dem Körpergeruch entgegenwirken. Neben der Freisetzung auf der Haut kann dieses Material beim Waschen aus der Kleidung herausgetragen und in die Umwelt eingebracht werden. Dabei besteht die Gefahr, dass Organismen, die für unsere Umwelt unverzichtbar sind, aufgrund der antimikrobiellen Eigenschaften des Silbers nachhaltigen Schaden nehmen. Erste Untersuchungen an japanischen Reisfischen zeigten, dass die Entwicklung dieser Tiere vom Larvenstadium bis zum ausgewachsenen Fisch durch die Silber-Nanopartikel beeinflusst werden kann [9]. An dieser Stelle sei erwähnt, dass sich die vorliegende Arbeit zwar nicht mit den Auswirkungen der Nanotechnologie auf Mensch und Umwelt befasst, die Forschung auf diesem Gebiet aber wichtig ist und vom Verfasser dieser Arbeit aus eigenem Inte-

resse verfolgt wird. Insbesondere vor dem Hintergrund, dass Nanopartikel Einfluss auf die Umwelt nehmen, ist es notwendig, die Forschung auf diesem Gebiet weiterzuführen. Dies kann nicht nur die Erforschung von Auswirkungen auf die Umwelt betreffen, sondern muss auch die Synthese und Weiterverarbeitung von Nanomaterialien mit einbeziehen.

Die Erzeugung von Nanopartikeln mit Hilfe von Verbrennungsprozessen ist gängige Praxis und wird heutzutage großindustriell eingesetzt. Dies mag zunächst seltsam wirken, kennt man Verbrennungsprozesse doch vornehmlich zur Erzeugung von Wärme oder Elektrizität. In all diesen Prozessen wird die Wärmeenergie der Verbrennung genutzt, während die Verbrennungsprodukte im Wesentlichen unerwünscht sind. Die Stoffe, die der Verbrennung zur Synthese von Nanomaterialien zugeführt werden (Edukte), werden durch eine Vielzahl von Elementarreaktionen in die gewünschten Produkte umgewandelt. Auf diese Weise können zum Beispiel – wie in dieser Arbeit diskutiert – aus Titanetetraisopropoxid (TTIP) Titandioxid und aus Eisennitrat diverse Eisenoxide hergestellt werden.

Flammensynthesen können bezüglich der Separation und Weiterverarbeitung der herzustellenden Partikel von Vorteil sein. Sofern alle Prozessparameter richtig eingestellt sind, verbleiben Nebenprodukte wie zum Beispiel Wasser während des Syntheseprozesses in der Gasphase, sodass die Separation der erwünschten von den unerwünschten Produkten gegenüber der Synthese in der Flüssigphase wesentlich vereinfacht werden kann. Bei Produkten aus der Flammensynthese handelt es sich um pulverförmige Feststoffe. Die Partikel, aus denen die Pulver bestehen, haben in den meisten Fällen Durchmesser von wenigen bis hin zu einigen zehn Nanometern. Gasphasenprozesse haben den großen Vorteil kontinuierlich und skalierbar geführt werden zu können, während nass-chemische Verfahren in der Regel nur einen diskontinuierlichen Batch-Betrieb erlauben. Des Weiteren ist die Oberfläche von Partikeln aus der Gasphase im Vergleich zu Partikeln aus Flüssigphasensynthese in der Regel wesentlich besser für eine nachträgliche Funktionalisierung geeignet. Viele der heute in der Industrie gängigen Gasphasenmethoden zur Synthese von Nanopartikeln wurden und werden weiterhin ausführlich erforscht [10-15]. Dabei werden auch Anlagen genutzt, bei denen der Prekursor (das ist das Vorläufer-/Ausgangsmaterial, aus dem die Partikel entstehen) für die Nanopartikel in flüssiger Form in den Reaktionsraum eingebracht wird, um dort zu verdampfen und durch Energiezufuhr von außen durch Konvektion in beheizten Reaktionsräume, Plasmen, Laser oder Flammen zu den gewünschten Produkten zu reagieren. Im speziellen Fall der Sprayflammensynthese handelt es sich in der Regel nicht um den reinen Prekursor, sondern um eine Lösung, bestehend aus Vorläufermaterial und Lösungsmittel. Im Folgenden wird – um Missverständnissen vorzubeugen – von Prekursor-Lösungen gesprochen, wenn es sich nicht um das reine Vorläufermaterial handelt, sondern explizit um bereits in Lösung gebrachte Prekursoren. Obschon Sprayflammensyntheseanlagen, mit denen sich die vorliegende Arbeit befasst, ähnlich wie Ölbrenner aufgebaut sind und auch von der Industrie bereits einige solcher Anlagen eingesetzt werden, sind bei Weitem noch nicht alle darin stattfindenden Vorgänge von der Sprayerzeugung über die Verdampfung und Verbrennung des Lösungsmittels und die Zersetzung/Ver-

brennung des Prekursors bis zur Nukleation der Partikel verstanden und es besteht weiterhin großer Forschungsbedarf.

Ein großer Vorteil von Sprayflammenreaktoren ist die Kombinationsvielfalt möglicher Prekursor-Lösungen, durch die die Synthese einer Vielzahl unterschiedlicher Produkte möglich ist. Es lassen sich beispielsweise Nitrate hervorragend in Alkoholen wie Ethanol lösen und im Reaktor durch Verbrennung zu den gewünschten Reaktionsprodukten überführen. Ein weiteres Beispiel ist die Dotierung von Materialien. Sollen Stoffsysteme mit geringen Mengen eines zusätzlichen Materials dotiert werden, so benötigt man dafür häufig ein absolut homogenes Gemisch. Die Vorläuferstoffe in Sprayreaktoren werden in der Regel in einer Flüssigkeit gelöst und dann in den Reaktionsraum eingespritzt, liegen also von vorn herein homogen gemischt vor. Somit eignen sich Sprayflammenreaktoren auch für diese Aufgabe besonders gut.

All diese Möglichkeiten werden bereits seit Jahrzehnten – meist im Labormaßstab – erforscht. Es gibt jedoch nur sehr wenig Literatur über den Langzeitbetrieb solcher Anlagen. Außerdem gibt es bisher keine Literatur, die sich mit dem Einfluss des Druckes bei der Sprayflammsynthese befasst. Die vorliegende Arbeit trägt dazu bei, diese Lücke zu schließen. Die Untersuchungen sollten die Frage klären, ob der Druck während der Synthese einen Einfluss auf die produzierten Partikel hat und – wenn ja – wie sich dieser qualitativ bemerkbar macht. Eigens zu diesem Zweck wurde ein neuer Reaktor am Institut für Verbrennung und Gasdynamik entwickelt. Eine zentrale Anforderung an die Konstruktion war die eines geschlossenen Systems. Durch die Konstruktion eines solchen geschlossenen Systems wird nicht nur die Variation des Prozessdruckes während der Synthese ermöglicht, der Betrieb ist auch sicherer und ohne gesundheitliche Risiken des Anlagenbetreibers möglich. Des Weiteren wird die Umwelt nicht kontaminiert, alle Stoffströme in der Anlage können kontrolliert werden und sind somit bekannt. Die Unsicherheit über die an den Reaktionen teilnehmenden Stoffe und Stoffmengen ist ein Schwachpunkt vieler Sprayflammenreaktoren im Labormaßstab. Da diese häufig offen zur Umgebung betrieben werden, können weder Informationen über die Menge noch über den Einfluss der an der Synthese beteiligten Umgebungsluft gewonnen werden. Dies erschwert zusätzlich die Arbeit bei der Skalierung vom Labor- zum großtechnischen Maßstab. Bei der Konstruktion des Reaktors wurde die Möglichkeit einer kontinuierlichen Produktion berücksichtigt. Auch die Entnahme von Partikeln während des Betriebes ist mit dem entwickelten System möglich. Neben der Entwicklung und Konstruktion des Reaktors wurden auch Düsen zum Beschichten von Nanopartikeln entwickelt, die ebenfalls für Niederdrucksynthesen geeignet sind. Erste Ergebnisse dieser Entwicklungen werden kurz in der Zusammenfassung aufgezeigt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss des Druckes im Reaktor auf Eigenschaften der Partikel zu ermitteln. Das eigens dazu konstruierte, abgeschlossene Reaktorsystem, bietet die Möglichkeit den Prozessdruck zu kontrollieren. Mit Hilfe dieses Systems wurden Versuche durchgeführt, bei denen nanoskalige Materialien hergestellt wurden. Um eine eventuelle Druckabhängigkeit der Materialeigen-

schaften zu ermitteln, wurde bei den Experimenten hauptsächlich der Prozessdruck geändert, während die anderen Parameter konstant gehalten wurden. Im Anschluss an die Synthesen wurden die Proben analysiert, um sodann anhand der Ergebnisse der Materialcharakterisierung Rückschlüsse bezüglich eines Einflusses des Prozessdruckes auf die Materialeigenschaften treffen zu können. Die Versuche wurden zudem an zwei unterschiedlichen Materialsystemen durchgeführt, um so die Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf unterschiedliche Materialsysteme überprüfen zu können. Zusätzlich zu den Versuchen wurden Simulationen durchgeführt, die der Unterstützung des Prozessverständnisses dienen.

Das sich an diese Einleitung anschließende Kapitel *Stand der Technik* gibt einen Überblick über wesentliche Arbeiten auf dem Gebiet der Sprayflammsynthese. Aufgrund der immensen Anzahl an Veröffentlichungen zu diesem Thema kann dieser Überblick natürlich nicht vollständig und umfassend sein. Das Kapitel *Nanopartikelsynthese* skizziert die Prozesse, die während der Flammsynthese Einfluss auf die Eigenschaften der Partikel nehmen. Im vierten Kapitel *Aufbau des Synthesereaktors* wird auf die Besonderheiten, die bei der Entwicklung des Flammenreaktors mit Flüssigeinspritzung zu berücksichtigen sind, eingegangen. Darauf folgt im Kapitel *Charakterisierungsmethoden* eine Übersicht über die Ex-situ-Methoden zur Charakterisierung der hergestellten Partikel. Daran schließt sich das Kapitel *Transportprozesse, Aerosoldynamik und Strömungssimulation* an, in dem die Grundlagen zum Verständnis der verwendeten fluiddynamischen Methoden im Rahmen der Simulationen dargestellt werden. In Kapitel 6 *Ergebnisse* werden daraufhin die experimentellen und numerischen Resultate vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Ergebnisse zur Synthese von Titandioxid (TiO_2) und diversen Eisenoxiden (Fe_xO_y) diskutiert. Es wurde zwar eine Vielzahl weiterer - sowohl reiner als auch dotierter - Materialien hergestellt, die jedoch nicht im Kontext mit Untersuchungen zum Einfluss des Druckes stehen und somit hier keine Erwähnung finden. Der Ergebnisteil wird gefolgt von dem Kapitel *Weiterentwicklungen und Ausblick*, in dem die aus den Ergebnissen der Arbeit resultierenden Weiterentwicklungen herausgearbeitet werden und schließlich einer *Zusammenfassung*. Hier werden noch einmal die wichtigsten Punkte der Arbeit dargestellt.

1 Stand der Technik

Die Herstellung von Nanopartikeln durch Sprayflammsynthese, im Englischen häufig auch Flame-Spray Pyrolysis (FSP) genannt, wird bereits seit vielen Jahren von diversen Forschergruppen weltweit untersucht. Die Synthese von Nanopartikeln durch Zerstäubung und Verbrennung eines flüssigen Vorläuferstoffes wird bereits seit Jahrzehnten im Labormaßstab betrieben [15]. In dieser Zeit wurden viele unterschiedliche Materialsysteme hergestellt. Bickmore et al. stellten Ende der 90er Jahre des vergangenen Jahrhunderts TiO_2 mithilfe der SFS-Technologie her [16]. Zinkoxid wurde von verschiedenen Gruppen hergestellt (z.B. [17-19]). Mädler und Pratsinis haben 2002 die Möglichkeit beschrieben, Bismutoxid durch SFS herzustellen [20]. Eine große Menge weiterer Materialien wurde im Verlauf der vergangenen 30 Jahre hergestellt. Einen guten Überblick über die Geschichte der Sprayflammsynthese und die Vielzahl der erfolgreich hergestellten Materialien findet sich bei Teoh et al. [21].

Selbst komplexere Stoffe lassen sich mittels SFS herstellen. Dabei werden zum einen anorganische Prekursor-Lösungen eingesetzt und meist in Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen eingesprüht, um beispielsweise YBaCuO (wässrige Lösung aus Y-, Ba- und Cu-Nitraten) [22], $\beta\text{-SrMnO}_3$ (Sr- und Mn-Ionen in verdünnter Essigsäure) [23] oder Al_2O_3 (Aluminiumnitrat in Wasser) [24] herzustellen. Im Gegensatz dazu werden Materialien aus organischen Prekursor-Lösungen vorzugsweise in einer sich selbst erhaltenden Sprayflamme synthetisiert. Beispiele hierfür sind die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Materialien Titandioxid (aus Titanetraaisopropoxid in Isopropanol) und Eisenoxid (aus Eisennitrat in Ethanol oder aus Eisen(III)Acetylacetonat in Toluol) [25].

Neben Versuchen zur Synthese spezifischer Materialien wurde auch der physikalische Hintergrund der Partikelentstehung in der Sprayflamme erforscht. Mädler et al. veröffentlichten 2002 einen umfassenden Artikel, in dem sie anhand von Versuchen zur Herstellung von Siliziumdioxid den Einfluss des Oxidationsmittels und der Zusammensetzung der Prekursor-Lösung untersuchten [26]. Die Flammenstrukturen und -temperaturen wurden dabei mithilfe der FTIR-Spektrometrie für verschiedene Bedingungen untersucht. Die Partikel- und Tropfendynamik während der Synthese wurde von Heine et al. während der Herstellung von Zirkonoxid mittels Phasendoppleranemometrie (PDA) untersucht [27].

In jüngsten Veröffentlichungen wird auf die Problematik der Polydispersität der hergestellten Partikel eingegangen, eine Problematik die auch in den Ergebnissen dieser Arbeit kurz thematisiert wird. Rudin et al. veröffentlichten hierzu 2011 einen Artikel, in dem durch Trennung von Zündflamme und Spraydüse ein annähernd monodisperses Material hergestellt werden konnte [28]. Diese Technik wird als *Flame-Assisted Spray Pyrolysis* (FASP) bezeichnet.

Rosebrock et al. haben das Verhalten der Spraytropfen in der Flamme untersucht und kamen dabei zu dem Erkenntnis, dass die Tropfen in der Flamme nicht vollständig verdampfen sondern nach einer gewissen Zeit in der Flamme zerrissen werden [29]. Demnach verläuft die Verbrennung der Tropfen in

drei Schritten: Zunächst findet eine diffusionskontrollierte Verbrennung des leicht flüchtigen Lösemittels statt, auf die eine Verformung des Tropfens bis hin zu einer schalenartigen Form folgt. Diese Verformung wird von den Autoren auf die Zersetzung des weniger flüchtigen Prekursors zurückgeführt. Schließlich zerfällt auch der Rest des Tropfens, der nun mutmaßlich vornehmlich aus dem Prekursormaterial besteht (siehe Kapitel 2).

All diesen Veröffentlichungen ist jedoch gemein, dass die Messungen und Versuche zumeist nicht in einem abgeschlossenen System gemacht wurden. Es gab somit keine volle Kontrolle über die Prozessparameter wie Gaszusammensetzung und Druck. Da die Versuchsreaktoren offen betrieben wurden, ist davon auszugehen, dass die Umgebungsluft durch den entstehenden Freistrah der Sprayflamme zu einem gewissen Teil mitgerissen wurde und somit ebenfalls Einfluss auf die Partikelbildung genommen haben könnte. Von Teoh et al. [21] wurde dieser Umstand als durchaus positiv dargestellt, da hierdurch immer ein hinreichender Sauerstoffeintrag durch die Umgebungsluft vorhanden ist. Genau dieser zusätzliche Beitrag aus der Umgebung hat jedoch zur Folge, dass die am Prozess beteiligten Stoffe in der Regel nicht vollständig bekannt sind. Ohne definierte Randbedingungen lassen sich Simulationen aber nur eingeschränkt bewerten und validieren.

Es gibt verschiedene Veröffentlichungen, in denen die Simulation der Partikelentstehung und -dynamik an offenen Sprayflammenreaktoren untersucht wurde. In einer Arbeit von Gröhn et al. beispielsweise wurden Eigenschaften wie die axiale Gasgeschwindigkeit, Tropfengrößenverteilung im Spray und der Durchmesser der Nanopartikel experimentell und numerisch gegenübergestellt [30]. Heine et al. haben basierend auf Ihren Messungen zu Gasgeschwindigkeiten und Tropfengrößenverteilung Simulationen zur Berechnung des Partikeldurchmessers durchgeführt [27]. Torabmostaedi et al. haben sich in Ihren Arbeiten hauptsächlich darauf konzentriert, den Einfluss der Düsengeometrie auf die Synthese der Nanopartikel anhand von Simulationen zu untersuchen [31-33]. In vielen Fällen wird dabei eine Mitnahme der umgebenden Luft durch die Strömung zwar berücksichtigt, die Volumenströme des Lufteintrags sowie die Gaszusammensetzung in der Partikelbildungszone sind jedoch nur sehr schwer messbar und damit kaum zu validieren.

Aus den genannten Gründen sind Untersuchungen der Synthese in einem geschlossenen System unabdingbar. Hinzu kommt die Frage, inwiefern sich Partikeleigenschaften während der Synthese durch Variation des Druckes beeinflussen lassen. Eine mit dem Druck einhergehende Veränderung des mittleren Partikeldurchmessers wurde für verschiedene andere Systeme bereits beobachtet und dokumentiert. So haben Orthner et al. [34] in einem Heißwandreaktor die Entstehung von Eisenoxid bei variierenden Systemdrücken von 100 bis 1000 mbar untersucht. Die Abnahme der Partikelgröße mit abnehmendem Druck konnte hierbei auf die kürzere Verweilzeit der Partikel im Heißwandreaktor zurückgeführt werden. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Janzen und Roth [35] bei der Untersuchung der Eisenoxidbildung in einem Niederdruckflammenreaktor sowie Nichols et al [36], die Silbernanopartikel durch Laserablation bei variierenden Drücken herstellten. Vergleichbare Untersuchungen für

Sprayflammenreaktoren aber fehlen bis heute. In dieser Arbeit wurde daher experimentell und numerisch untersucht, wie der Prozessdruck die Partikel bei ihrer Entstehung und bei ihrem Wachstum beeinflusst.

2 Nanopartikelsynthese

Die Herstellung von Nanopartikeln lässt sich in zwei Bereiche unterteilen: den Top-down-Ansatz [37] und den Bottom-up-Ansatz. Einer der bekanntesten, zu den Top-down-Verfahren gehörenden Prozessen, ist die Herstellung von Nanomaterialien durch die Zerkleinerung größerer Partikel in Kugelmöhlen. Zu den Bottom-up-Methoden rechnet man vor allem die Synthese von Nanopartikeln aus der Gasphase sowie aus der Flüssigphase durch chemische Fällungsreaktionen. Der Bottom-up-Ansatz selbst lässt sich daher im Wesentlichen in die nass-chemische Herstellung – insbesondere die Sol-Gel-Technik und Fällungsreaktionen – und die Gasphasensynthese unterteilen. Mit Hilfe nass-chemischer Verfahren lassen sich Partikel herstellen, die sich nur schwer aus der Gasphase heraus erzeugen lassen. Die Herstellung von Partikeln aus der Gasphase aber hat gegenüber den nass-chemischen Verfahren einige Vorteile, die sie für die Industrie interessant macht. So entfallen bei diesen Verfahren Wasch- und Trocknungsprozesse sowie die verfahrenstechnisch aufwendige Trennung von fester und flüssiger Phase. Für weitere Informationen zur nass-chemischen Synthese sei an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen [38].

Allen Gasphasenreaktoren gemein ist die Notwendigkeit einer Energiequelle, um die physikalischen und/oder chemischen Vorgänge zu ermöglichen, bei denen aus den Edukten die Produkte entstehen. Als Energiequelle eignen sich die unterschiedlichsten Methoden. Man kann beispielsweise die Energie sehr gebündelt mit Hilfe von Lasern bereitstellen, die Wände des Reaktionsraumes nutzen indem man sie beheizt oder die Energie durch eine sogenannte Syntheseflamme bereitstellen. Des Weiteren eignen sich Plasmen, die in der Regel durch Gleich- (DC, direct current) oder Wechselspannung (RF, radio frequency) aber auch durch Mikrowellen erzeugt werden, um reine Materialien herzustellen.

In Flammenreaktoren wird die zur Synthese der Partikel notwendige Energie durch die exothermen Verbrennungsreaktionen bereitgestellt. Flammenreaktoren sind hierdurch prädestiniert für die Synthese von oxidischen Partikeln. Sauerstofffreie Materialien hingegen sind in der Regel mit diesen Systemen nicht herstellbar. In den meisten Fällen werden die Vorläuferstoffe für die Nanopartikel dem Reaktionsraum flüssig oder gasförmig zugeführt. Werden sie flüssig in Form einer brennbaren Prekursor-Lösung in den Reaktionsraum eingebracht, so werden die Flüssigkeitstropfen durch die Wärmeenergie der Flamme sehr schnell erhitzt. Hierdurch kommt es zu einem Phasenübergang, wodurch die Tropfen zumindest teilweise verdampfen. Auf der anderen Seite kommt es aber auch zu heterogenen Verbrennungsreaktionen an der Oberfläche der Tropfen [26]. Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erwähnt, haben Rosebrock et al. [29] das Verhalten der Tropfen in der Sprayflamme untersucht und kommen zu dem Ergebnis, dass zunächst die flüchtigen Bestandteile des Tropfens verdampfen und verbrennen, bevor die Tropfen – wenn sie zum Großteil nur noch aus dem eigentlichen Prekursor bestehen – schließlich in sich zusammenbrechen. Die Kinetik der Verbrennungsreaktionen hat im All-

gemeinen nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Zersetzung der Prekursoren. Umgekehrt ist es jedoch möglich, dass die Zerfallskinetik der Vorläuferstoffe und die Freisetzung von Atomen und Molekülen, insbesondere Metallen, ihrerseits Einfluss nimmt auf die Kinetik der Verbrennungsreaktionen, beispielsweise durch katalytische Wechselwirkung mit den Flammenradikalen [39, 40]. In der Flamme werden die Vorläuferstoffe in chemischen Reaktionen zu Zwischenprodukten, Radikalen und schließlich Produktmolekülen des gewünschten Materials umgesetzt.

2.1 Nukleationstheorie

Im Folgenden wird die Entstehung von Partikeln aus der Gasphase beschrieben. Es wird von einem Flammensyntheseprozess ausgegangen. Aus der Verbrennung heraus resultiert infolge der Zersetzung des Prekursors eine lokale Übersättigung S der Moleküle oder Atome, aus denen sich Partikel bilden. Die Übersättigung lässt sich durch folgende Formel beschreiben:

$$S = \frac{p}{p_\infty(T)} \quad \text{Gl. 2.1}$$

p ist hierbei der Partialdruck der partikelbildenden Komponente im Gasstrom und $p_\infty(T)$ der Sättigungsdampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur [41]. Ist $S > 1$, findet Partikelbildung aus der Gasphase heraus durch homogene Nukleation statt – also eine direkte Entstehung von Clustern (hierunter wird eine Anhäufung von Atomen und/oder Molekülen ohne Festkörpereigenschaften verstanden) durch Stöße zwischen den am Wachstumsprozess beteiligten Spezies.

Bei Kondensation von Wasserdampf ist bekannt, dass das Übersättigungsverhältnis lokal einen Wert von etwa vier annehmen muss, bevor es zur homogenen Nukleation kommt [42]. Die Cluster sind bis zu einem kritischen Radius r_{krit} instabil, was dazu führen kann, dass sie wieder zerfallen. Erreichen sie eine materialspezifische, so genannte kritische Keimgröße, bei der sich die chemischen Potentiale der umgebenden Gasphase μ_{Gas} und der Partikelphase μ_{Partikel} ausgleichen und überwinden somit eine Energiebarriere, sind sie stabil und können weiter wachsen (siehe Kapitel 2.2). Ab welcher Größe nun von stabilen Keimen gesprochen werden kann, lässt sich durch eine Energiebilanz abschätzen. Nach Edelstein [43] beinhaltet die freie Energie E eines Clusters zwei Anteile. Einen positiven Anteil für die freie Energie der Oberfläche

$$E_{\text{Oberfl}} = \sigma A(n) = 4\pi\sigma(3v_{\text{Mol}}/4\pi)^{2/3}n^{2/3} \quad \text{Gl. 2.2}$$

und einen negativen Anteil, der die Differenz der freien Energie von übersättigtem Dampf und Keim beschreibt.

$$E_{\text{Vol}} = (\mu_{\text{Partikel}} - \mu_{\text{Gas}})n = -nk_{\text{B}}T \ln S \quad \text{Gl. 2.3}$$

Für den Keim werden nach der klassischen Keimbildungstheorie die Stoffwerte der flüssigen Phase des Materials benutzt. σ beschreibt hierbei die Oberflächenspannung, welche die freie Oberflächenenergie bezogen auf die Oberfläche darstellt, $A(n)$ ist die Oberfläche des Clusters, v_{Mol} das Molekülvolumen, n die Anzahl der Moleküle im Cluster, T die Temperatur und k_B die Boltzmannkonstante. Bei Annahme reversibler Arbeitsverrichtung kann die Summe der beiden Anteile als die freie Energie beschrieben werden, die überwunden werden muss, damit ein Cluster mit n Molekülen entstehen kann:

$$E(n) = -nk_B T \ln S + 4\pi\sigma(3v_{\text{Mol}}n/4\pi)^{2/3} \quad \text{Gl. 2.4}$$

Bei Annahme eines sphärischen Keims, kann man für n

$$n = \frac{4\pi r^3}{3v_{\text{Mol}}} \quad \text{Gl. 2.5}$$

schreiben. Gl. 2.5 in Gl. 2.4 beigesetzt ergibt dann

$$E = -\frac{4}{3}r^3 \frac{\pi k_B T \ln S}{v_{\text{Mol}}} + 4\pi\sigma r^2 \quad \text{Gl. 2.6}$$

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2-1 die Oberflächenenergie, die Volumenenergie sowie die Summe aus beiden Anteilen dargestellt. Zieht man vom Summand im Maximum von E eine vertikale Linie nach unten, so kann man den kritischen Keimradius ablesen.

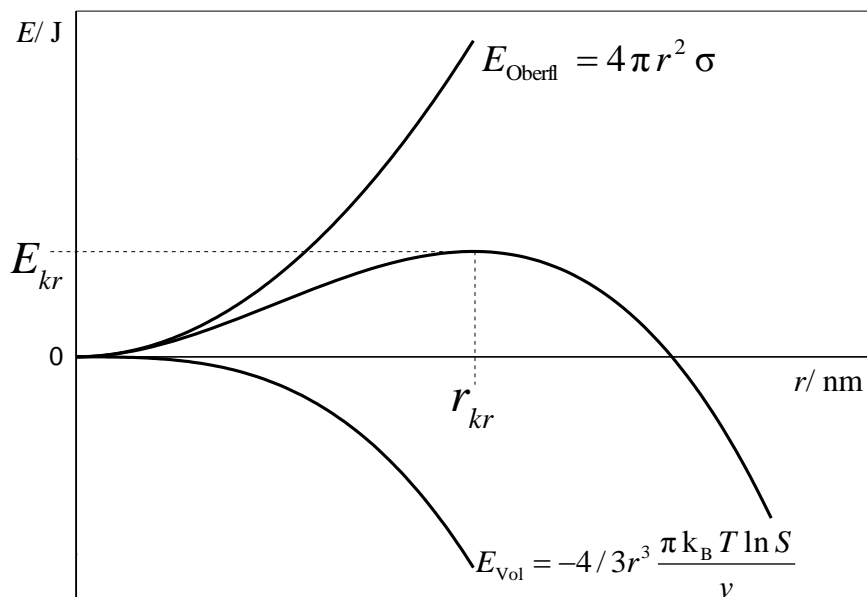


Abbildung 2-1: Änderung der freien Energie eines Clusters zur Abschätzung der kritischen Keimgröße

Die Oberflächenenergie wirkt dem Entstehen stabiler Strukturen entgegen. Der Volumenanteil der freien Energie hingegen begünstigt die Bildung stabiler Cluster und steigt mit wachsender Übersättigung. Ebenso nimmt mit der Anzahl an Molekülen im Cluster die Wahrscheinlichkeit für das Entstehen stabiler Keime zu [44]. Die Summe der beiden Anteile der freien Energie steigt zunächst mit der Molekülzahl, bis sie ein Maximum erreicht und die Änderung der freien Energie schließlich mit weiterer Zunahme der Moleküle im Cluster negativ wird. Die Menge der Moleküle bei diesem Maximum ist die kritische Molekülzahl n_{kr}

$$n_{kr} = \frac{32\pi\sigma^3 v^2}{(3k_B T \ln S)^3} \quad \text{Gl. 2.7}$$

und der zugehörige Partikelradius wird als kritischer Radius r_{kr} bezeichnet [43]:

$$r_{kr} = \frac{2\sigma v}{k_B T \ln S} \quad \text{Gl. 2.8}$$

Ab diesen Werten können Cluster als stabil betrachtet werden [45].

Die kritische Größe der Keime ist nach Gl. 2.8 abhängig von der Übersättigung S (siehe hierzu auch [46]). Dies lässt sich auch aus der kinetischen Gastheorie herleiten [47], nach der Moleküle im Gas ständig miteinander kollidieren und dabei entweder wieder voneinander abprallen oder eine Verbindung eingehen. Somit gibt es immer mehr oder weniger stabile Cluster. Clusterbildung kann daher als der Übergang zwischen einzelnen Atomen/Molekülen zu stabilen Keimen angesehen werden. Mit zunehmender Übersättigung nimmt die Wahrscheinlichkeit für Kollisionen zwischen Molekülen des Produktmaterials und Clustern zu, woraus eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Bildung stabiler Keime resultiert. Die Existenz der oben beschriebenen Cluster ist von verschiedenen Forschern belegt worden, beispielsweise von Miller et al. [48].

Die Rate der homogenen Nukleation J , also der Menge stabiler Cluster, die pro Zeit und Volumen entstehen, lässt sich ebenfalls abschätzen. Wird n_{kr} in Gl. 2.4 eingesetzt, so erhält man den Wert für die zu überwindende Energiebarriere

$$\Delta E(n_{kr}) = -\frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(k_B T \ln S)^2} \quad \text{Gl. 2.9}$$

mit deren Hilfe sich schließlich eine Definition für die Rate der homogenen Nukleation oder Keimbildungsrate formulieren lässt:

$$J = K \exp[-E(n_{kr})/k_B T] \quad \text{Gl. 2.10}$$

K ist hierbei ein Faktor, der die Kollisionsrate von Molekülen aus dem Dampf mit kritischen Clustern beschreibt. Die Keimbildung aus der übersättigten Gasphase wurde erstmals 1926 von Volmer und Weber beschrieben. Dieser Ansatz wurde 1935 von Becker und Döring weiterverfolgt [49]. Nach der klassischen Keimbildungstheorie lässt sich die Keimbildungsrate folgendermaßen formulieren [50]:

$$J = \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m_1}} v_1 \left(\frac{p_1}{k_B T}\right)^2 \exp\left(-\frac{16\pi}{3} \frac{v_m^2 \sigma^3}{(k_B T)^3 \ln^2(S)}\right) \quad \text{Gl. 2.11}$$

mit der Oberflächenspannung σ , der Monomermasse m_1 und dem Volumen eines Monomers v_1 . Ferner ist p_1 der Monomerdruck und v_m das molare Volumen des Partikelstoffes.

Die oben beschriebene Theorie der homogenen Nukleation ist nicht überall gültig. So verliert sie beispielsweise ihre Gültigkeit, wenn die Übersättigung zu hoch wird, da hier etwa bei einer kritischen Clustergröße von zehn Molekülen die Annahme nicht zutrifft, man könne die Stoffwerte der flüssigen Phase benutzen. Die klassische Nukleationstheorie wird auch kritisch betrachtet. So kann in vielen Fällen – insbesondere bei Stoffen mit einem sehr kleinen Dampfdruck – vereinfachend angenommen werden, dass schon einzelne Moleküle von Materialien anorganischer Feststoffe als stabile Keime betrachtet werden dürfen (dies gilt z.B. bei Eisenoxid, [51]).

2.2 Koagulation

Sind stabile Nuklei oder auch kritische Keime beziehungsweise Primärpartikel vorhanden, wachsen diese. Das Wachstum der Partikel erfolgt aufgrund von Kollisionen dieser untereinander. Die von der mittleren freien Weglänge abhängige freie Flugzeit eines Partikels wird als Kollisionszeit t_c bezeichnet. Kollidieren zwei Partikel miteinander und bleiben infolge mikroskopischer Bindungskräfte (van-der-Waals'sche, Coulomb'sche oder magnetische Kräfte) aneinander haften, so spricht man von Koagulation. Bei Partikeln kleiner $1 \mu\text{m}$ kann man aufgrund der van-der-Waals Kräfte von einer Haftwahrscheinlichkeit von eins ausgehen [46].

Wenn bei einer Kollision zwei Partikel mit den Volumina V_i und V_j aneinander haften bleiben und ein neues, sphärisches Partikel bilden, bezeichnet man dies als Koagulation im klassischen Sinne. Durch die Koagulation nimmt die Anzahlkonzentration der Partikel mit der Zeit ab. Nach der klassischen Koagulationstheorie verschmelzen zwei Partikel instantan vor der nächsten Kollision zu einem neuen, sphärischen Partikel mit dem Volumen $V_k = V_i + V_j$. Wenn die koagulierten Partikel nicht vollständig koaleszieren, entstehen neben sphärischen Partikeln auch fraktale Gebilde.

Die zeitliche Änderung der Partikeleigenschaften wie Volumen, Oberfläche oder Zusammensetzung infolge von Kollisionen wird durch die Populationsbilanzgleichung beschrieben. Da diese im Rahmen

der Simulationen zur Berechnung der Partikelgrößen gelöst wird, sei an dieser Stelle auf Kapitel 5.1.5 verwiesen, in dem die Populationsbilanzgleichung detailliert beschrieben wird.

2.3 Koaleszenz

Kollidieren zwei Partikel miteinander, verschmelzen sie nicht notwendigerweise instantan. Der Prozess der allmählichen Verschmelzung (zu einem sphärischen Partikel) wird als Koaleszenz bezeichnet und ist gleichbedeutend mit einem Versintern der Partikel. Hierbei kommt es zunächst zur Bildung eines dünnen Sinterhalses zwischen den beiden Partikeln. Um den Vorgang zu charakterisieren, sind die Koaleszenz- (t_{koal}) und die Kollisionszeiten (t_c) von entscheidender Bedeutung.

Ist die Koaleszenzzeit wesentlich kleiner als die Kollisionszeit ($t_{\text{koal}} \ll t_c$), so kann davon ausgegangen werden, dass die Partikel nach einer Kollision vollständig miteinander koaleszieren und zu einem großen Partikel wachsen, bevor es erneut zu Kollisionen mit anderen Partikeln kommt. Andernfalls ($t_{\text{koal}} \gg t_c$) versintern die Partikel nur partiell und es kommt zur Bildung von Agglomeraten.

Verantwortlich für die Ausbildung von Sinterhälsen sind (temperaturabhängige) Diffusionsprozesse zwischen den Partikeln: die Oberflächen-, die Korngrenzflächen- und die Volumendiffusion. Die Koaleszenzzeit ist über die Diffusionsprozesse im Inneren des Partikels material- und temperaturabhängig.

Bleiben Partikel infolge von Kollisionen aneinander haften ohne sofort zu verschmelzen, entstehen Agglomerate und Aggregate. Werden die Partikel im Wesentlichen durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten, spricht man von weichen Agglomeraten, haben sich hingegen aufgrund der erwähnten Diffusionsprozesse zwischen diesen Partikeln Sinterhälsen gebildet, spricht man von Aggregaten oder harten Agglomeraten. In Abbildung 2-2 sind die einzelnen Prozesse der Partikelbildungs- und -wachstumodynamik schematisch dargestellt, wie sie auch in der Sprayflammen-Synthese ablaufen.

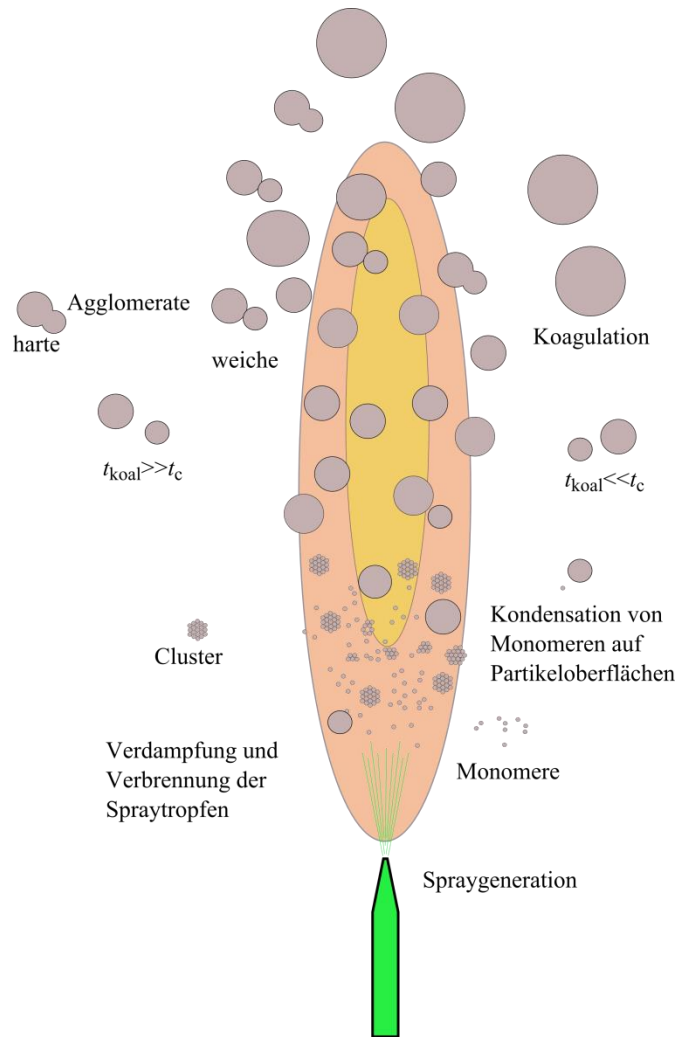


Abbildung 2-2 Vorgänge bei der Partikelentstehung. Der flüssige Vorläufer wird dispergiert, verdampft und reagiert zu Monomeren, aus denen die Partikel nukleieren. Cluster- und Partikelbildung sowie Koagulation und Koaleszenz durch Kollisionen folgen.

Die charakteristische Zeit der Kollision wird maßgeblich durch den Prozessdruck und die Partikelkonzentration bestimmt, während die charakteristische Koaleszenzzeit durch die Materialeigenschaften und die Temperatur bestimmt wird. Durch die Beeinflussung dieser Parameter kann auf die Partikeleigenschaften Einfluss genommen werden.

2.4 Partikeltransport

Die in der Gasphase dispergierten Partikel werden zum einen durch Konvektion und zum anderen durch Diffusionsprozesse im Reaktor transportiert. Aufgrund der geringen Masse der Nanopartikel kann der Einfluss der Gravitation auf die Partikelbewegung vernachlässigt werden. Genauso werden in dieser Arbeit elektrische und magnetische Wechselwirkungen der Partikel miteinander oder mit externen konservativen Kraftfeldern nicht betrachtet. Diese Volumenkräfte sollten aber im Allgemeinen

nicht vernachlässigt werden, sondern erst nach einer entsprechenden Betrachtung des Strömungsfalles und des untersuchten Apparates.

Aufgrund der Konvektion bewegen sich die Partikel mit der Geschwindigkeit u der sie umgebenden Strömung. Die konvektive Partikelstromdichte j_{konv} ergibt sich somit zu:

$$j_{\text{konv}} = uN_{\infty} \quad \text{Gl. 2.12}$$

mit der Partikelanzahlkonzentration N_{∞} .

Ferner findet ein Partikeltransport durch die Brown'sche Molekularbewegung statt, die so genannte Partikeldiffusion. Durch Konzentrations- und/oder Temperaturgradienten kommt es bei der Partikeldiffusion zu einer gerichteten Bewegung. Diese kann mit Hilfe des Konzentrationsgradienten ausgedrückt werden:

$$j_{\text{diff}} = -D_p \nabla N_p \quad \text{Gl. 2.13}$$

Der temperatur- und größenabhängige Diffusionskoeffizient der Partikel wird recht genau durch die Stokes-Einstein-Gleichung beschrieben:

$$D_p = \frac{k_B T C_C}{3\pi \eta d_p} \quad \text{Gl. 2.14}$$

mit der Boltzmann-Konstanten k_B , der Temperatur T , dem Partikeldurchmesser d_p und der dynamischen Viskosität des umgebenden Gases η . C_C , ist der Cunningham-Korrekturfaktor, der die Abhängigkeit der Partikeldiffusion von der Partikel-Knudsen-Zahl beschreibt. Letztere ist der Quotient aus Partikeldurchmesser d_p und mittlerer freier Weglänge λ des umgebenden Gases. Der Korrekturfaktor muss in der Gleichung berücksichtigt werden, da die Partikel in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge sind [46]:

$$C_C = 1 + \frac{2\lambda}{d_p} \left[1,257 + 4 \exp\left(-0,55 \frac{d_p}{2\lambda}\right) \right] \quad \text{Gl. 2.15}$$

Die mittlere freie Weglänge λ ist hierbei gemäß kinetischer Gastheorie definiert und kann nach folgender Formel aus den makroskopischen Stoffdaten berechnet werden [52]:

$$\lambda = \frac{2\eta}{\varrho} \sqrt{\frac{\pi M}{8RT}} \quad \text{Gl. 2.16}$$

Wobei η für die dynamische Viskosität der Gasphase steht, ϱ für ihre Dichte, M für die mittlere molare Masse des Gasgemisches, R für die universelle Gaskonstante und T für die Temperatur.

3 Aufbau des Synthesereaktors

Ein wesentliches Ziel der Arbeit waren Untersuchungen zum Einfluss des Druckes auf die Gasphasensynthese von oxidischen Nanopartikeln in einem Sprayflammenreaktor. Überdies sollten durch einstellbare Stoffströme eindeutig definierte Randbedingungen sowohl für die Synthese als auch für die Simulation des Reaktors geschaffen werden. Die Anforderungen, die ein Reaktor erfüllen muss, um diese Ziele zu erreichen, wurden vor Beginn der Arbeiten festgelegt.

Da der Einfluss des Druckes während der Synthese auf die Produkteigenschaften ein zentraler Punkt der Untersuchungen am Reaktor sein sollte, musste die Anlage als ein geschlossenes System betrieben werden können. Dafür waren eine Vakuumpumpe notwendig sowie ein Regelventil und ein Drucksensor zur Kontrolle des Prozessdruckes während der Synthese. Um zu vermeiden, dass sich im Störfall ein explosionsfähiges Gemisch im Reaktor bilden kann, sollte die Anlage evakuiert werden können.

Gehobene Sicherheitsanforderungen für den Reaktorbetrieb in einem Forschungslabor waren ein weiterer Grund, den Synthesereaktor geschlossen zu entwerfen. Es wurde dadurch sichergestellt, dass der Anlagenbetreiber im laufenden Prozess nicht mit dem Produkt in Kontakt kommen konnte. Überdies wurde so eine Kontamination der Umgebung mit Nanopartikeln während der Synthese ausgeschlossen. Soweit möglich sollten bei der Konstruktion Standardbauteile verwendet werden, was sowohl den Entwurf erleichtert, als auch sicherstellt, dass Ersatzteile günstig und langfristig verfügbar bleiben. Die Anlage wurde so konzipiert, dass ein problemloser Betrieb nach einer kurzen Einweisung des Bedieners möglich war. Für die Versuche wurde ein für kontinuierlichen Betrieb geeignetes System benötigt. Eine ausreichende Kühlung war daher unablässig.

Anlagen zur Nanopartikelsynthese in Sprayflammen bestehen typischerweise aus den folgenden Komponenten:

- Fördersystem für die Prekursor-Lösung
- Brenner
- Reaktorgehäuse mit zugehörigem Rohrleitungssystem
- Filterabscheider
- Pumpe
- Steuerung

Der erste am Institut für Verbrennung und Gasdynamik in Betrieb genommene Sprayflammenreaktor war der NPS10, ein kommerzielles System der Firma Tethis S.p.A. (Abbildung 3-1).



Abbildung 3-1: NPS10 der Firma Tethis S.p.A. [53]

Das System NPS10 ist offen, nur für den kurzzeitigen Betrieb innerhalb eines Abzugs und nur für die Produktion kleiner Mengen ausgelegt. Um das Gerät für Synthesen bei unterschiedlichen Prozessdrücken nutzbar zu machen, musste zunächst ein Umbau auf ein geschlossenes System erfolgen.

Die Steuerung des kommerziellen Systems wurde durch eine Bediensoftware und einen gewöhnlichen PC über eine serielle Schnittstelle angesprochen. Die gewünschten Volumenströme für die Pilotflamme sowie das Dispersions- und das Schleiergas konnten vor dem Versuch eingestellt werden. Ebenso wurde vor dem Versuch der Volumenstrom der Prekursor-Lösung im Steuerprogramm definiert. Aus Sicherheitsgründen war ein Flammenwächter installiert, der wegen seiner empfindlichen Einstellung in vielen Fällen die Sicherheitsventile während eines laufenden Experimentes schloss. In dem kommerziellen System fehlte zudem leider die Möglichkeit, weitere Geräte in die Steuerung einzubinden. Alles in Allem war die vorhandene Steuerung für die geplanten Experimente ungeeignet.

Um die Lösung mit dem Vorläuferstoff zum Brenner zu transportieren, ist in dem System NPS10 eine Spritzenpumpe installiert. Spritzenpumpen sind für den Betrieb eines solchen Reaktors gut geeignet, da sie als robuste, pulsationsfreie und genaue Verdrängermaschinen gelten. Der Spritzenzylinder musste jedoch regelmäßig neu befüllt werden, weswegen keine unterbrechungsfreie Synthese möglich war. Ferner zeigte sich in ersten Experimenten mit dem System, dass es sehr oft nicht möglich war, die Synthese nach dem erneuten Befüllen der Spritze wieder aufzunehmen. Reste des flüssigen Vorläuferstoffes hatten sich durch die hohen Temperaturen bereits in der Kanüle umgesetzt und verstopften diese. Das hatte zur Folge, dass der Synthesebetrieb durch außerplanmäßige Wartungsarbeiten unterbrochen war. Nach dem Umbau zu einem geschlossenen System wurde das Versorgungssystem für die Prekursor-Lösung daher um eine zweite Spritzenpumpe erweitert, die fortan auch nicht mehr über die Software des kommerziellen Systems geregelt wurde, sondern über die Software des Spritzenpumpenherstellers.

Um die Betriebssicherheit der Anlage bei Stromausfällen, Softwarefehlern oder Ähnlichem zu gewährleisten, wurden neben elektromagnetischen Ventilen auch pneumatische Ventile eingesetzt. Zur Verbesserung der Handhabbarkeit und um die Anlage einfach um zusätzliche Komponenten erweitern zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine eigene Software zur Steuerung des Reaktors entwickelt (siehe Kapitel 3.5). Als Schnittstelle zwischen der Software und den steuerbaren Anlagenteilen wurde das Compact FieldPoint-System von National Instruments verwendet.

Zur effizienten Trennung der Partikel vom Abgas wurde das von Tethis verwendete Filtersystem durch einen geschlossenen Filterabscheider stromabwärts des Reaktors ersetzt. Die zum Betrieb erforderliche Druckdifferenz wurde durch eine Drehschieberpumpe mit einer Saugleistung von 100 m³/h sichergestellt.

Hauptmotivation für den Entwurf einer neuen Spraydüse war die Einstellbarkeit der Sprayeigenschaften mit dem Ziel, die Stabilität und Zuverlässigkeit des Systems zu erhöhen und den Einfluss der Sprayeigenschaften auf das Produkt in zukünftigen Experimenten detailliert untersuchen zu können. Durch den modularen Aufbau der neuen Spraydüse lassen sich Parameter wie der Düsen-Druckverlust, Spraywinkel und Spraytropfen-Größenverteilung variieren. Somit ist in nachfolgenden Projekten, die diesen Reaktor nutzen, die Möglichkeit gegeben, den Einfluss dieser Parameter im Betrieb bei verschiedenen Prozessdrücken zu untersuchen.

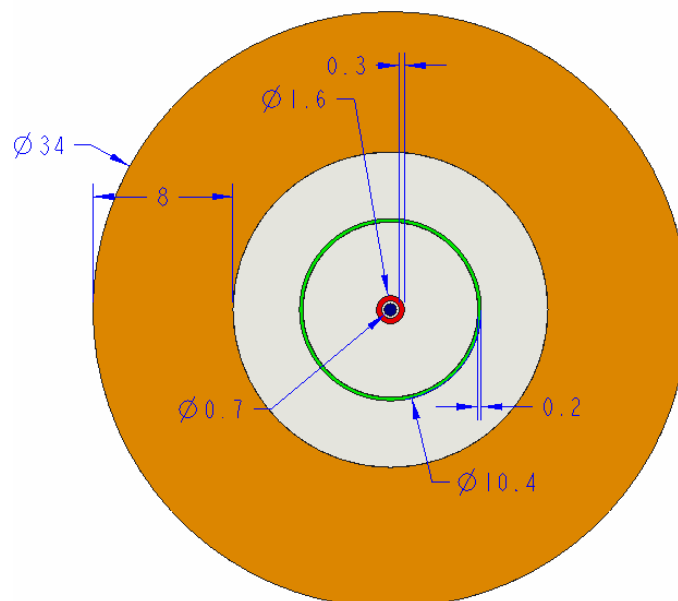


Abbildung 3-2: Skizze der Brennerauslässe. In der Mitte in blau befindet sich die Kanüle mit einem Innendurchmesser von 0,7 mm. Der sich anschließende rote Ringspalt mit einem Außendurchmesser von 1,6 mm und einer Spaltbreite von 0,3 mm dient der Zuführung des Dispersionsgases, das die Flüssigkeit beim Austritt mitreißt. Aus dem grünen Ringspalt mit einer Breite von 0,2 mm und einem Außendurchmesser von 10,4 mm tritt das vorgemischte Brenngas aus, das dem zentral gebildeten Spray als Zündquelle dient. Der orange Bereich aus Sintermetall dient als Schleiergaszuführung. Er hat einen Außendurchmesser von 34 mm und eine Spaltbreite von 8 mm.

Abbildung 3-2 zeigt die Skizze einer typischen Brennergeometrie in der Draufsicht. Im Zentrum befindet sich die Kanüle für die Zufuhr der zu verbrennenden Flüssigkeit (blau dargestellt) mit einem

Innendurchmesser von 0,7 mm. Die Kanüle ragt in die Bohrung für das Dispersionsgas hinein und kann in der Höhe verstellt werden. Das Dispersionsgas zum Zerstäuben der Flüssigkeit strömt durch einen Ringspalt mit einer Breite von 0,3 mm und einem Außendurchmesser von 1,6 mm. Mit einem Außendurchmesser von 10,4 mm und einer Spaltbreite von 0,2 mm schließt sich der Auslass für das vorgemischte Brenngas aus Methan und Sauerstoff an, das als Pilotflamme zur Zündung und Stabilisierung der Sprayflamme dient. Der Schleiergasaustritt umschließt die Düse (in der Abbildung orange). Das Schleiergas tritt durch eine poröse Sinterplatte aus, die radiale Breite des Auslasses beträgt 8 mm.

Sämtliche Einzelkomponenten des Reaktors wurden nach gängigen ingenieurwissenschaftlichen Methoden zusammengestellt und konstruiert. Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 3-3 ein Schema der Anlage dargestellt.

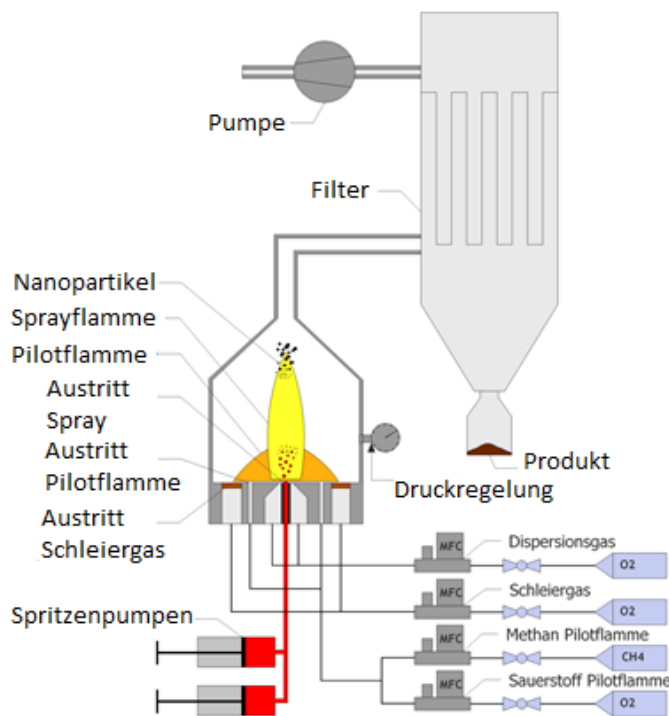


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des Reaktors für die Synthese von Nanopartikeln aus der Sprayflamme [54].

Wie in der Abbildung 3-3 unten rechts dargestellt, wird die Gasversorgung über thermische Massendurchflussregler sichergestellt. Links davon sind zwei Spritzenpumpen abgebildet, die die Prekursor-Lösung durch Kapillarleitungen in die Spraydüse transportieren, wo sie vom Dispersionsgas mitgerissen und zerstäubt wird. Das so entstehende Spray wird von der Pilotflamme entzündet. Die Syntheseflamme wird von einem Schleiergasstrom umhüllt. Die Verbrennungsprodukte folgen zunächst der Strömung, bis am Filterabscheider das Abgas von den Partikeln getrennt wird. Nach dem Experiment können die Partikel für Untersuchungen und Weiterverarbeitung von der Filteroberfläche abgereinigt werden.

Der im Rahmen dieser Arbeit entstandene und hier beschriebene Reaktor ist eine Laboranlage. Die Produktionsmenge ist jedoch mit bis zu mehreren 10 Gramm pro Stunde für eine Anlage dieser Größe

recht hoch. Dies hat unter anderem den Vorteil, dass andere, in der Material-Wertschöpfungskette nachgeschaltete Forschungs- und Anwendergruppen mit einer ausreichenden Menge von Partikelmaterial versorgt werden können. Mit der Charge aus einem Syntheseexperiment können mehrere Versuche durchgeführt werden. Damit ist für diese Forschungsbereiche gewährleistet, dass auch mehrere Versuche mit dem gleichen Ausgangsmaterial (mit den gleichen Eigenschaften wie beim ersten Versuch) durchgeführt werden können.

Abbildung 3-4 zeigt ein Foto des in dieser Arbeit konstruierten und aufgebauten Synthesereaktors. Der Schaltschrank auf der linken Seite beinhaltet den Rechner sowie das Compact Fieldpoint-System zur Steuerung der Anlage. Der Reaktor mit Spritzenpumpen und Wasserkühlung ist in der rechten Bildhälfte zu sehen. Im Hintergrund steht das Filtersystem, das die Partikel vom Abgas trennt.



Abbildung 3-4: Sprayflammsynthesereaktor der in dem NanoEnergieTechnikZentrum (NETZ) der Universität Duisburg-Essen aufgebaut ist und betrieben wird.

3.1 Bauarten von Zerstäuberdüsen für Flüssigkeiten

Die Zerstäubung der Prekursor-Lösung spielt eine wichtige Rolle für die Qualität der Partikel. Eine breite Größenverteilung der Tropfen im Spray hat zur Folge, dass die Verweilzeit individueller Tropfen in der Flamme ebenfalls eine breite Verteilung aufweist. Dies führt letztlich zu einer breiten Verteilung der Partikeleigenschaften – was selten erwünscht ist.

Bei Sprayzerstäubern wird hauptsächlich zwischen mechanischen Zerstäubern, Einstoffdüsen und Zweistoffdüsen unterschieden. Mechanische Zerstäuber sind rotierende Platten, Prallplatten und Ultraschalldispersierer. Die Flüssigkeit wird dabei durch bewegende, mechanische Teile dispergiert. Bei den Einstoffdüsen wird die Flüssigkeit unter hohem Druck aus einer Düse gepresst. Durch die Druckdifferenz zur Umgebung und die hohe Austrittsgeschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit die Düse verlässt, kommt es kurz hinter dem Düsenaustritt zu Instabilitäten und in der Folge zur Bildung der Spraytropfen, beispielsweise in Dieseleinspritzdüsen. Zweistoffdüsen hingegen funktionieren nach dem Prinzip der Strahlpumpen [55]. Bei den in dieser Arbeit verwendeten und konstruierten Zerstäubungssystemen handelt es sich in allen Fällen um Zweistoffdüsen. Sie kommen ohne bewegliche Teile aus, können sehr kompakt gebaut werden, sind wartungsarm und robust. Zur Erzeugung des Sprays sind zwei Fluide notwendig; ein Treibfluid/Treibmittel, meistens ein Gas, und ein Saugfluid. Das Treibfluid verlässt die Düse mit hoher Geschwindigkeit, die einen entsprechenden Druckabfall in dem so entstehenden Strahl bedingt. Der statische Druck im Saugmedium liegt über dem der Strömung. Durch die Druckdifferenz wird das Fluid aus der Saugleitung gesogen. Die primäre Spraybildung erfolgt direkt am Austritt der Kapillare, die das Saugfluid führt, durch die Scheer- und Druckkräfte zwischen dem austretenden Saugfluid und dem schnell vorbeiströmenden Treibfluid. Die sekundäre Spraybildung erfolgt in dem Freistrahle des Treibfluids durch die Interaktion der Tröpfchen mit der Turbulenz der Hauptströmung.

Die Zweistoffdüse arbeitet auch ohne zusätzliche Förderung z.B. durch eine Spritzenpumpe. Somit kann das System theoretisch auch ohne zusätzliche Pumpen realisiert werden. In einer solchen Variante hängt die geförderte Menge des Saugfluids dann von der Geschwindigkeit des Treibfluids, dem Durchmesser der Kapillare und den Materialeigenschaften (Oberflächenspannung, Viskosität, usw.) des Saugfluids ab. Das in dieser Arbeit realisierte Spraysystem sollte aber bei einem vorgegebenen Dispersionsgasstrom einen einstellbaren Massenstrom der Prekursor-Lösung ermöglichen, was mit dem bereits erwähnten Spritzenpumpensystem realisiert wurde.

Nachfolgend wird das Gesamtsystem aus Zerstäuberdüse, Pilotflammdüse und Schleiergasdüse als „Brenner“ bezeichnet. Die sprayerzeugende Zweistoffdüse ist somit nur eine Komponente des Systems. Abbildung 3-5 zeigt zur Veranschaulichung einen Schnitt durch den Brenner. Es ist gut zu erkennen, wie die Zweistoffdüse in das System integriert wurde. Die Prekursor-Lösung (entspricht dem Saugfluid) wird durch eine Kanüle in der Düsenmitte (lila) in den Reaktionsraum oberhalb des Bren-

ners eingebracht. Das Treibmedium (Dispersionsgas) strömt durch einen sich verjüngenden Kanal in einen Ringspalt um diese Kanüle herum (gelb) in den Reaktionsraum ein und reißt so die Flüssigkeit mit. In allen im Verlaufe dieser Arbeit diskutierten Versuchen wurde Sauerstoff als Dispersionsgas verwendet, welches gleichzeitig auch als Oxidationsmittel in dem flammengestützten Syntheseprozess dient. Prinzipiell kann der Oxidatoranteil durch Beimischung inerte Gase verkleinert werden, was in der Regel auch zu geringeren Verbrennungstemperaturen führt.

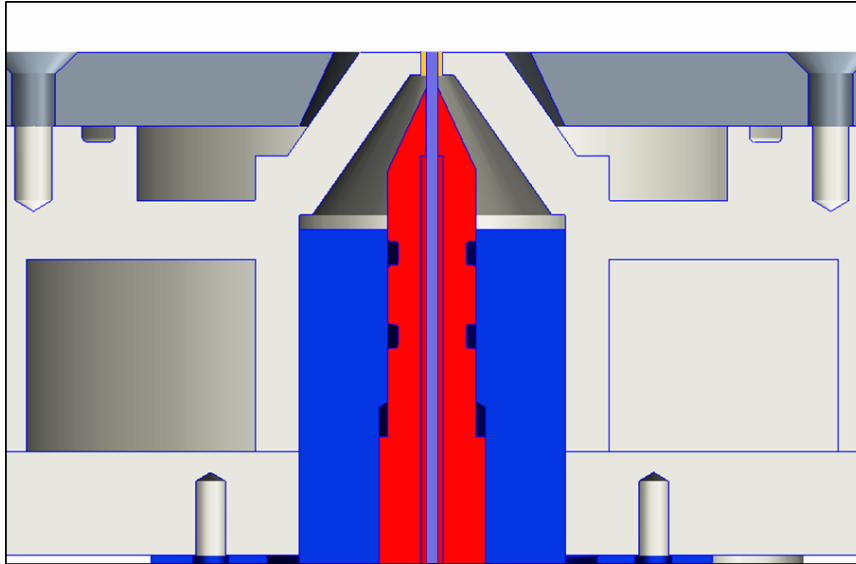


Abbildung 3-5: Schnitt durch eine Zweistoffdüse, integriert im Brenner. Die Querschnittsverengung zur Beschleunigung des Dispersionsgases ist in der Mitte unterhalb des Düsenaustritts (gelb) zu erkennen. Die Prekursorlösung strömt durch die Kanüle in der Mitte (lila). Das um diese Kanüle strömende Dispersionsgas wird in der Düse stark beschleunigt und reißt die Flüssigkeit schließlich am Düsenaustritt mit.

Die Position der Kanüle hat einen Einfluss auf die Stabilität und Form des Sprays und der Produktion. An der ersten konstruierten Düse musste die Kanüle (lila) im Bereich der Brenneroberfläche während der Nanopartikel-Produktion mehrfach von Ablagerungen befreit werden. Die Vermutung lag nahe, dass die Kanüle zu weit über der Brenneroberfläche stand und sich nicht ausreichend zentrieren ließ. Durch eine verbesserte Zentrierung der Kanüle konnte das Problem der Ablagerungen beseitigt werden. Zur Zentrierung der Kanüle wurde ein Halter konstruiert (Abbildung 3-5, rot). Des Weiteren ist die Kanüle nun in der Höhe über mehr als 10 mm verstellbar. Dies bietet in späteren Forschungsarbeiten die Möglichkeit, das Spray genauer zu untersuchen und so durch Variation der Kanülenposition auch Einfluss auf das Spraybild und somit auf das Produkt zu nehmen. In Abbildung 3-6 im später folgenden Kapitel 3.3 ist ein Querschnitt durch die Düse als Ganzes dargestellt.

3.2 Versorgungssystem für Zerstäuberdüse

Um dem Reaktor während der Synthese eine einstellbare Menge der Prekursor-Lösung zuzuführen, wurden – wie bereits erwähnt – zwei Spritzenpumpen genutzt. Spritzenpumpen haben gegenüber an-

deren Dosiergeräten einige Vorteile: es sind simple Verdrängermaschinen, sie sind robust und gelten als sehr genau, wobei die erreichbare Präzision von der Steuerelektronik und den verwendeten mechanischen Komponenten abhängt (z.B. Motor, Getriebe und Kolbengröße). Eine weitere, sehr wichtige Eigenschaft der Spritzenpumpe ist die Pulsationsfreiheit im Unterschied zu den meisten anderen Verdrängerpumpen die einen pulsierenden Förderstrom aufweisen. Die Pulsationsfreiheit ist wesentlich für den stationären Betrieb und somit für die Reproduzierbarkeit der Experimente und der hergestellten Partikel.

Bei Verwendung nur einer Pumpe stoppt die Produktion nach vollständiger Entleerung des Kolbens während der Aufladephase. Dies ist nicht nur ineffizient, es wurde auch vielfach beobachtet, dass in der Kanüle verbliebene Reste der Prekursor-Lösung – bedingt durch die hohen Temperaturen an der Brennoberfläche – bereits hier zum Produkt umgesetzt wurden. Wenn dies geschah, war die Kanüle verstopft und die Synthese musste beendet werden. Diese Probleme wurden allesamt behoben durch den Einsatz zweier wechselseitig betriebener Spritzenpumpen.

3.3 Integration der Zerstäuberdüse in den Brenner

Die Zerstäuberdüse ist ein integrierter Bestandteil der Brennerdüse. Sie besteht aus einer Kanüle, die als Zulauf für die Lösung dient und einem sie umgebenden Ringspalt, aus dem das Dispersionsgas mit hoher Geschwindigkeit strömt, um die Lösung mitzureißen und zu dispergieren. Die Versorgung der Pilotflamme zur Zündung und Stabilisierung der Syntheseflamme wird über einen weiteren Ringspalt (Pilotflammdüse) realisiert. Ein dritter Ringspalt bietet die Möglichkeit zur Zuleitung von Schleiergas (Schleiergasdüse). Dieses dient der Reduzierung thermophoretischer Abscheidung an den Reaktorinnenwänden. Die Anlage ist so aufgebaut, dass sowohl Stickstoff als auch Sauerstoff als Schleiergas verwendet werden können. Letzteres findet bei Prozessen Anwendung, bei denen ein Einfluss auf die Produktbildung durch einen erheblichen Überschuss an Sauerstoff erwartet wird. In den hier vorgestellten Fällen wurde ausschließlich Sauerstoff verwendet. Das Schleiergas strömt durch eine austauschbare Platte (wahlweise mit Langlöchern, Sintermatrizen oder Ringspalten), um so den Hüllstrom auf Wunsch aerodynamisch anpassen zu können. In Abbildung 3-6 ist ein Querschnitt durch die hier entwickelte Spraydüse dargestellt. Mittig ist der Flammenhalter (siehe Kapitel 3.4) für die Pilotflamme zu erkennen. Alle Bauteile wurden aus Edelstahl gefertigt. Zudem sind die Teile mithilfe von Spielpassungen aufeinander angepasst, um so eine gute Zentrierung zu erreichen.

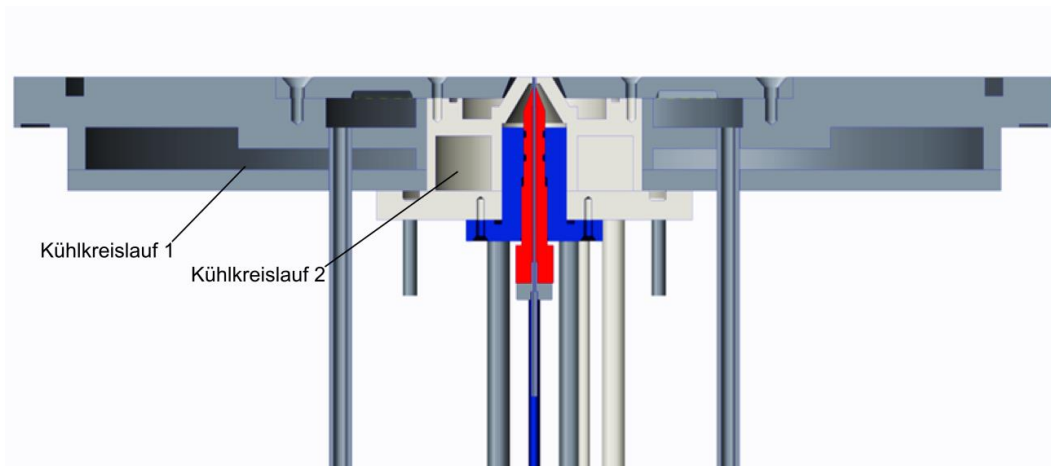


Abbildung 3-6: Querschnitt durch eine der am IVG entwickelten Düsen. Zwei Kühlkreisläufe schützen den Edelstahl davor, zu heiß zu werden. Somit kann die Düse über lange Zeit kontinuierlich laufen.

Die Spraydüse wurde derart konstruiert, dass sie – ähnlich der in [56] beschriebenen Düse – durch axiale Verschiebung des Kanülenhalters (rot) im Dispersionsgas-Kanal sowohl als rein konvergente aber auch als konvergent-divergente Düse arbeiten kann. Diese hybride Bauform wurde konstruktiv realisiert, indem der Dispersionsgas-Kanal und der Kanülenhalter in unterschiedlichen Winkeln konisch zulaufen. Je höher die Position des Kanülenhalters zum Rest der Düse ist, desto enger wird der kleinste Spalt zwischen den beiden oben genannten Teilen, bis schließlich der Äquivalenzdurchmesser des Ringspalts am Dispersionsgasaustritt größer ist als der kleinste Äquivalenzdurchmesser zwischen den beiden oben genannten Düsentteilen (siehe hierzu auch Abbildung 3-7).

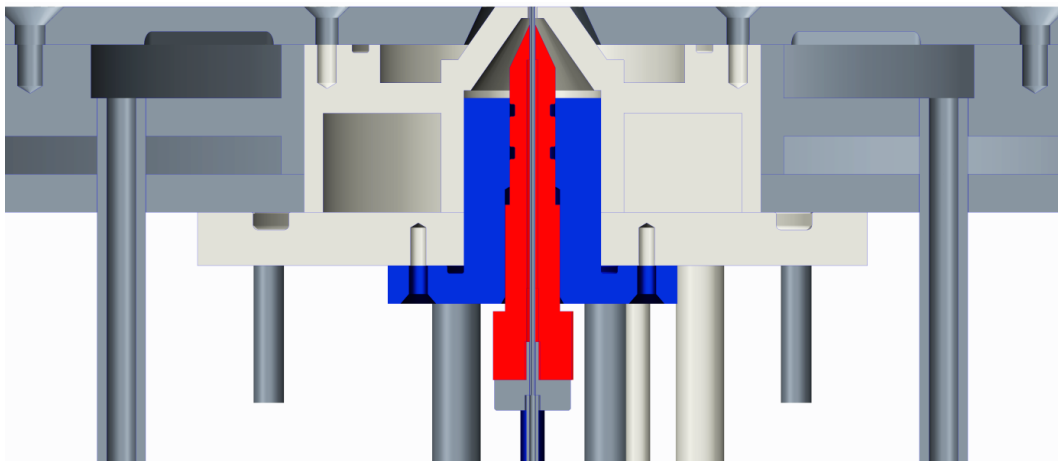


Abbildung 3-7: Der Kanülenhalter (rot) dient nicht nur der Zentrierung der Kanüle. Durch Variation der Position dieses Teils kann auch der Druckverlust über der Düse kontrolliert werden und die Düse von einer rein konvergenten hin zu einer konvergent divergenten Düse verändert werden.

In ersten Versuchen wurden Edelstahlkanülen des Herstellers Hamilton mit Luer-Lock-Anschlüssen aus PTFE für die Zufuhr der Prekursorlösung eingesetzt (Länge 51 mm, Gauge 22, Point style 3). Im Verlauf der Arbeit mussten Kanülen verwendet werden, die auch für Synthesen bei Unterdruck geeignet sind. Wegen des nicht-druckfesten Anschlusses eigneten sich die bis dahin verwendeten Kanülen dazu nicht. Deshalb wurden eigens für dieses System neue Kanülen konstruiert. Ein gehärtetes Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 0,7 mm wurde dazu mit einem Edelstahladapter und einem

1/8“ Edelstahlrohr verschweißt. In Abbildung 3-8 ist ein Modell dieser Kanüle dargestellt. Ein Gyrolok-Verschrauber wird am 1/8“-Rohr auf der linken Seite angebracht.

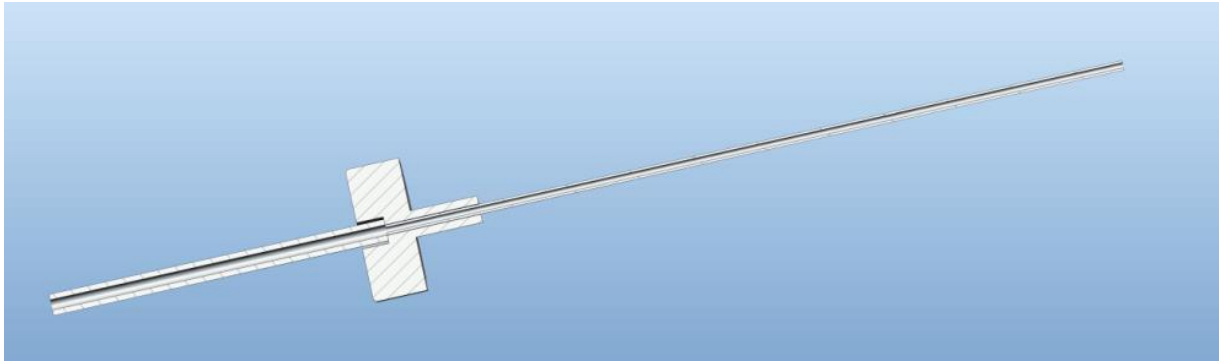


Abbildung 3-8: Konstruktion einer Kanüle, die für den Betrieb des Reaktors im Niederdruck geeignet ist.

3.4 Pilotflammdüse mit Flammenhalter

Die Zündung des Sprays im Reaktor erfolgt durch eine Vormischflamme (Pilotflamme), die auf einem Ringspalt um das Spray herum brennt. Bei der Konstruktion des Brenners musste sichergestellt werden, dass diese Pilotflamme stabilisiert ist, also weder abhebt noch zurückschlägt. Das mögliche Zurückschlagen einer vorgemischten Flamme ist gefährlich, da hierbei unter Umständen Nutzer der Anlage verletzt werden können und auch die Anlage selbst erheblichen Schaden nehmen kann. Aus diesem Grund wurde bei der Konstruktion der Pilotflammdüse ein Flammenhalter vorgesehen. Dieser verhindert nicht nur das Abheben der Flamme, sondern dient auch als Rückschlagsicherung. Bei einem Flammenhalter wird der Austrittskanal für das vorgemischte Brenngas als divergente Düse gestaltet. Dadurch nimmt die Strömungsgeschwindigkeit stromauf zu, bis sie die Flammengeschwindigkeit überschreitet. Auf diese Weise reguliert sich die Höhe der Flamme über der Düse in Abhängigkeit von Volumenstrom und Querschnittsfläche selbst. In Abbildung 3-9 ist der Querschnitt einer Brennerdüse mit Flammenhalter (schwarz eingekreist) dargestellt.

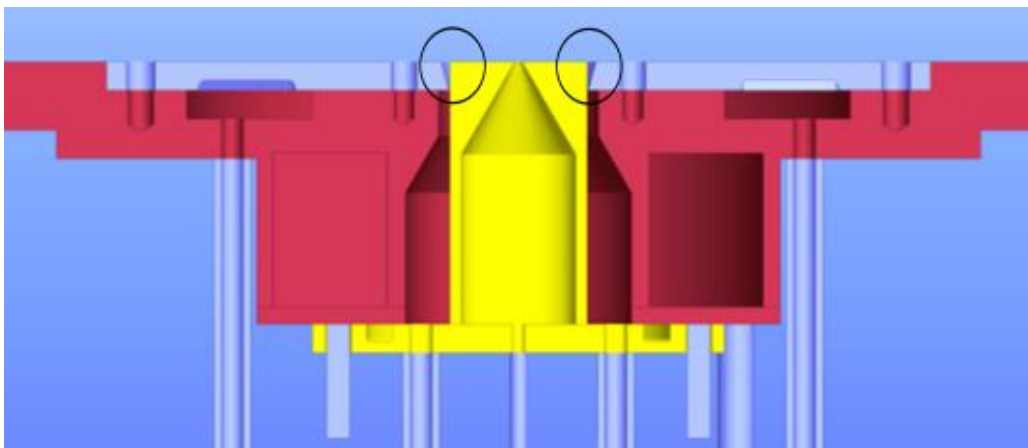


Abbildung 3-9: Querschnitt durch eine einfache Brennerdüse. Der konische Ringspalt, der hier als Flammenhalter dient, ist im Bild markiert.

3.5 Anlagensteuerung

Um die Anlage steuern zu können, sind Ventile, Massenflussregler, Thermoelemente, Drucksensoren und ein Sensor zur Flammenüberwachung notwendig. All diese Komponenten sind mit einem Rechner zur Steuerung der Anlage verbunden und die Signale, die sie ausgeben respektive empfangen, werden in einem Computerprogramm verarbeitet. In Abbildung 3-10 ist das Frontpanel zur Steuerung des Reaktors dargestellt. Die Verarbeitung der Signale übernimmt das Compact FieldPoint-System von National Instruments. Dieses System kann mittels verschiedener Mess- und Steuermodule sowohl analoge als auch digitale Signale senden, empfangen und bei Bedarf für den Rechner aufbereiten. Die Steuerung geschieht mit Hilfe des grafisch unterstützten Programmiersystems LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench). LabVIEW stellt als Schnittstelle zur Steuerung und Regelung der Anlage die grafische Programmiersprache „g“ zur Verfügung. Über ein in „g“ geschriebenes Programm kann die Erfassung und Interpretation der Sensorsignale und damit die Steuerung der gesamten Anlage einfach, bedienerfreundlich und vor allem zuverlässig realisiert werden. Während der Synthese werden die Sensorsignale ständig abgerufen und mit den zugehörigen, vom Bediener selbst wählbaren Soll- und Grenzwerten abgeglichen. Lediglich der Druck im System wurde der Einfachheit halber manuell eingestellt. Eine manuelle Regelung des Druckes erschien sinnvoll, da eine Druckänderung in diesem Reaktorsystem hauptsächlich auf das Anwachsen des Filterkuchens während der Synthese zurückzuführen ist. Auf Grund der großen Filterfläche findet dies nur sehr langsam statt und kann bequem von Hand nachgeregelt werden.

Zur Sicherheit der Nutzer, für den unwahrscheinlichen Fall, dass die Flamme verlöscht, überwachen ein UV und ein IR-Sensor ständig die Flamme. Unterschreitet das Sensorsignal einen Grenzwert, werden sämtliche pneumatische Zulaufventile geschlossen. Diese Sicherheitsmaßnahme verhindert, dass beim Verlöschen der Flamme ein zündfähiges Gemisch den Reaktor füllt. Ferner überwacht das Steuerprogramm den Kühlwasserstrom der Anlage im Betrieb. So kann bei einem eventuellen Defekt in der Wasserkühlung ein größerer Schaden vermieden werden. Das Blockdiagramm des LabVIEW-Programms ist im Anhang zu finden.

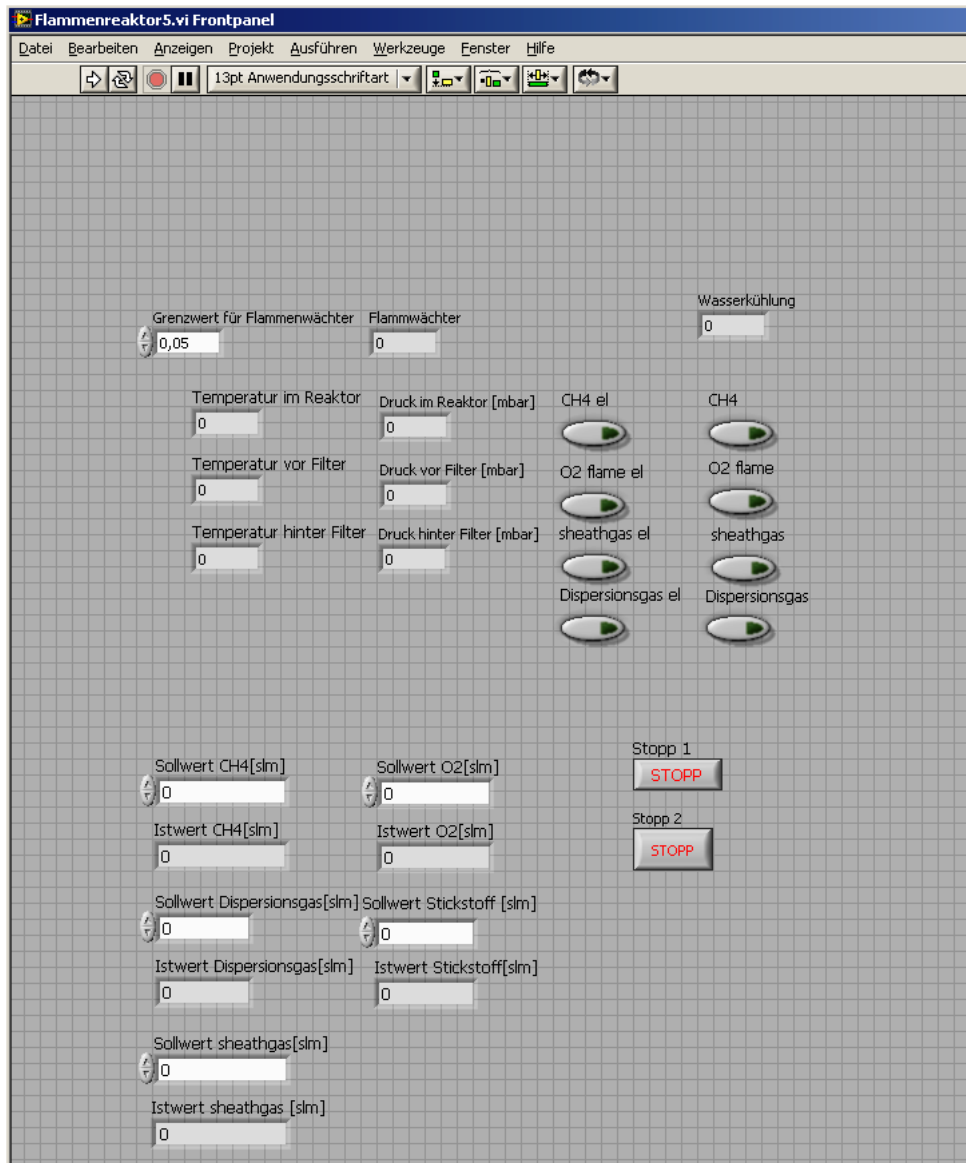


Abbildung 3-10: Frontpanel des LabVIEW-Programms zur Steuerung des Reaktors

4 Charakterisierungsmethoden

Die Charakterisierung hergestellter Materialien ist ein wesentlicher Bestandteil in der Untersuchung und in der Entwicklung von Syntheseprozessen. Von besonderem Interesse bei der Synthese von Nanopartikeln sind die Größe der Partikel und der Agglomerate, deren Morphologie, Zusammensetzung und - bei kristallinen Materialien - deren Struktur. Um die synthetisierten Materialien hinsichtlich dieser Eigenschaften begutachten zu können, wurden für jedes Materialsystem standardmäßig drei Untersuchungsmethoden eingesetzt:

- Stickstoffadsorption nach Brunauer, Emmet und Teller (BET)
- Röntgendiffraktometrie zur Ermittlung der Kristallstruktur (XRD)
- Analyse der Materialien mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) zur Bestimmung der Morphologie, des Grades der Agglomeration und der Größenverteilung

Je nach Material waren darüber hinaus noch weitere Eigenschaften von Interesse. Bei den Eisenoxiden standen die magnetischen Eigenschaften der Proben im Fokus. Um die Phasenanteile in diesen Proben bestimmen zu können, wurde Mößbauerspektroskopie angewandt. Beim Titandioxid war die optische Bandlücke der hergestellten Proben ein wichtiger Aspekt, da diese Auskunft darüber gibt, welche Wellenlänge zur Nutzung der photokatalytischen Aktivität erforderlich ist. Tritt ein partikelgrößenabhängiger Quantisierungseffekt auf, lässt sich dieser anhand einer Aufweitung der optischen Bandlücke identifizieren. Daher wurden UV-VIS-Spektren der Titandioxid-Nanopartikel aufgenommen und im Anschluss die optischen Bandlücken der Partikel hieraus bestimmt. Im Folgenden werden die Messmethoden und die zugehörigen Aufbauten, die zur Analyse der hergestellten Materialien herangezogen wurden, beschrieben.

4.1 Stickstoffadsorptionsmessungen (BET)

Stickstoffadsorptionsmessungen geben Aufschluss über die spezifische Oberfläche und Porosität eines Materials. Die gängigste Methode ist die so genannte BET-Methode, benannt nach ihren Entwicklern Brunauer, Emmet und Teller. Da die hergestellten Nanomaterialien in der Regel keine Porosität aufweisen, lässt sich bei Kenntnis der Morphologie und Dichte des Materials aus der spezifischen Oberfläche ein mittlerer Partikeldurchmesser bestimmen. Für die Bestimmung der spez. Oberfläche ist die Messung der Adsorptionsisothermen notwendig:

$$n_{\text{ad}} = f(p) \qquad \text{Gl. 4.1}$$

Diese stellt den Zusammenhang zwischen der adsorbierten Gasmenge n_{ad} und dem Druck eines adsorbierten Gases bei konstanter Temperatur dar.

Aufgrund der komplexen Vorgänge bei der Adsorption gibt es kein allgemeingültiges Modell zur Berechnung von Adsorptionsisothermen. Unter der Annahme, dass folgende Bedingungen zutreffen

- Es können theoretisch unendlich viele Schichten adsorbiert werden
- Die Adsorptionswärme ist unabhängig vom Grad der Bedeckung
- Die Oberfläche des Adsorbens ist homogen, es gibt keine Poren

lässt sich aus der BET-Isotherme die spezifische Oberfläche eines Materials bestimmen. Die BET-Isotherme wird wie folgt beschrieben:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c p}{(p_s - p) \left[1 + (c - 1) \frac{p}{p_s} \right]} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Hierbei ist n_m die Monoschichtkapazität des Adsorbens, n ist die adsorbierte Gasmenge im Gleichgewicht, c ist eine Konstante, die die Adsorptions- und Kondensationswärme berücksichtigt, p ist der Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs und p_s der Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs. Gl. 4.2 lässt sich in eine Geradengleichung umformen:

$$\frac{p}{n(p_s - p)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{n_m c} \frac{p}{p_s} \quad \text{Gl. 4.3}$$

Wird nun $\frac{p}{n(p_s - p)}$ über $\frac{p}{p_s}$ aufgetragen, kann sodann aus Steigung und Ordinatenabschnitt die Konstante c und Monoschichtkapazität n_m abgelesen werden. Ist bekannt, welche Fläche A_{ad} ein adsorbiertes Molekül auf dem Adsorbens einnimmt, so kann die spezifische Oberfläche des Materials nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\sigma = A_{ad} n_m N_A \quad \text{Gl. 4.4}$$

Unter der Annahme, dass die Partikel keine Poren haben und es sich um eine monodisperse Probe handelt, lässt sich mithilfe der ermittelten spezifischen Oberfläche ein mittlerer Partikeldurchmesser berechnen. Die Gleichung zur Berechnung des Durchmessers eines sphärischen Partikels lautet schließlich:

$$d_p = \frac{6000}{\rho \sigma} \quad \text{Gl. 4.5}$$

Hierbei ist d_p ist der Partikeldurchmesser in nm, ρ ist die Dichte des Partikelmaterials in g/cm^3 und σ ist die spezifische Oberfläche in m^2/g .

Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen der spezifischen Oberflächen wurden von B. Endres aus der AG Schulz/Wiggers durchgeführt.

4.2 Röntgenbeugung (XRD)

Nanopartikel können kristallin oder amorph sein. Ein Stoff ist kristallin, wenn sein atomarer Aufbau einem sich ständig wiederholenden, zwei- oder dreidimensionalen Gitter entspricht. Materialien können auch, obschon sie aus den gleichen Atomen aufgebaut sind, unterschiedliche Kristallstruktur aufweisen und dadurch unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Dies wird als das polymorphe Verhalten eines Materials bezeichnet. Zur eindeutigen Charakterisierung eines Materials ist es daher notwendig, dessen Kristallstruktur zu untersuchen. Die Röntgendiffraktometrie oder kurz XRD (engl.: X-Ray Diffraction) ist eine geeignete Untersuchungsmethode zur Bestimmung der Kristallstruktur von Feststoffen.

Wird eine Probe mit elektromagnetischen Wellen im Frequenzbereich zwischen ultraviolettem Licht und Gammastrahlung bestrahlt, so liegt die Wellenlänge der Strahlung in der Größenordnung der Atomabstände im Kristallgitter. Die elektromagnetischen Wellen werden an den Atomen gestreut, was in Abhängigkeit des Beugungswinkels zu Interferenzen führt. Die Beugung wird bei konstruktiver Interferenz unter spezifischen Winkeln detektiert, woraus auf die Gitterstruktur des Materials geschlossen werden kann. Mithilfe der Bragg-Gleichung (Gl. 4.6) können für die Beugungswinkel, bei denen konstruktive Interferenz auftritt, die Netzebenenabstände, also die Abstände der Ebenen, die durch die Atome im Kristallgitter aufgespannt werden, berechnet werden:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \qquad \text{Gl. 4.6}$$

Hierbei ist θ der Winkel, unter dem die Strahlung auf die Netzebene trifft, λ ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d ist der Abstand der Netzebenen und n ist im Falle konstruktiver Interferenz eine natürliche Zahl, die auch als Beugungsordnung bezeichnet wird. Die rechte Seite beschreibt den Gangunterschied von zwei Strahlen, die an unterschiedlichen Netzebenen mit dem Abstand d gebeugt wurden.

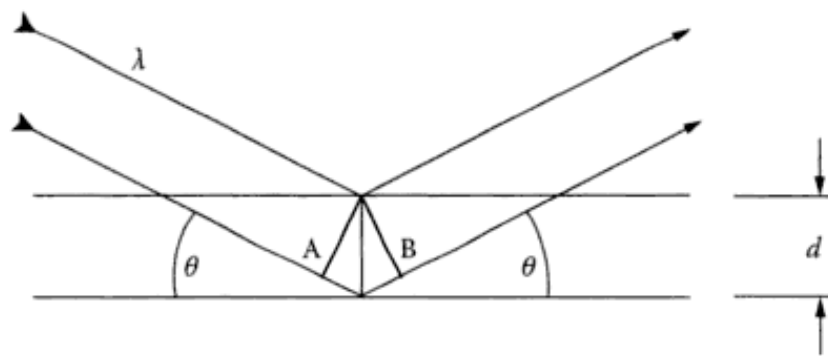


Abbildung 4-1: Schema zur Erklärung der Bragg-Gleichung; Röntgenstrahlen werden an verschiedenen Netzebenen gebeugt und es kommt zu konstruktiver Interferenz [57].

Zur Veranschaulichung sind die Verhältnisse in Abbildung 4-1 dargestellt. Nur wenn der Gangunterschied paralleler Strahlen (Strecke AB) ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, kommt es zu konstruktiver Interferenz. In jedem Kristallgitter gibt es nur bestimmte, sog. Bragg-Winkel, an denen es zu dieser konstruktiven Interferenz kommt. Winkel und Intensität der bei der Beugung der Strahlen auftretenden Reflexe werden vom Detektor am Röntgendiffraktometer registriert. Damit lässt sich das Beugungsmuster bestimmen und mit Literaturdaten vergleichen. Bei einem bekannten Kristallsystem lassen sich unter Zuhilfenahme der Miller'schen Indizes (hkl) die Gitterkonstanten der Elementarzelle bestimmen. Das JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) hat die Beugungsmuster vieler Mineralien und anorganischer Materialien tabelliert und die Ergebnisse veröffentlicht. So ist es möglich, eigene Ergebnisse mit den tabellierten Ergebnissen zu vergleichen und auszuwerten. Für weitergehende Informationen sei an dieser Stelle auf die bekannte Literatur verwiesen [57].

Die Auswertung der während dieser Arbeit entstandenen Messergebnisse wurde mittels Rietveldverfeinerung durchgeführt. Dazu wurde das Java-basierte Programm MAUD [58] (Materials Analysis Using Diffraction) genutzt. Die Rietveldverfeinerung [59] ist ein Rechenverfahren zur Strukturbestimmung polykristalliner Materialien. Ziel ist die Annäherung eines theoretisch berechneten Röntgendiffraktogramms an das gemessene Beugungsdiagramm. So können sowohl die kristallographischen Daten des untersuchten Materials (Gitterkonstante, Kristallitgröße), als auch die Massenanteile verschiedener Phasen oder Materialien quantitativ bestimmt werden. Dies wird durch die Minimierung der Differenz zwischen den Messergebnissen und den berechneten Ergebnissen mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erreicht:

$$M = \sum w_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2 \quad \text{Gl. 4.7}$$

M ist hierbei ein Parameter der Kristallstruktur wie zum Beispiel eine Gitterkonstante, $y_{i,obs}$ steht für eine gemessene Intensität $y_{i,calc}$ hingegen für eine berechnete. w_i ist ein Gewichtungsfaktor, der dafür

sorgt, dass Messpunkte mit größerer Standardabweichung einen geringeren Einfluss haben als Messpunkte mit kleineren Standardabweichungen [60].

Die Kristallitgröße d_{XRD} einer Probe kann auch anhand eines einzelnen Reflexes mit Hilfe der Scherrerformel [61] berechnet werden:

$$d_{\text{XRD}} = \frac{K \lambda}{\text{FWHM} \cos\theta} \frac{180}{\pi} \quad \text{Gl. 4.8}$$

Hierbei bezeichnet K einen Formfaktor, der bei Annahme kugelförmiger Partikel üblicherweise zu 1 angenommen wird und FWHM die Linienbreite des Intensitätsmaximums eines Reflexes auf halber Höhe. $180/\pi$ dient als Umrechnungsfaktor für Winkelgrade. Im Unterschied zu dieser Formel der Kristallitgrößenbestimmung, bei der einzelne Reflexe betrachtet werden, wird bei der in dieser Arbeit verwendeten Rietveldverfeinerung das gesamte aufgenommene Röntgendiffraktogramm zur Bestimmung der Kristallitgröße angepasst.

Das für die Untersuchungen der Proben verwendete Diffraktometer ist ein PANalytical X-Ray Diffractometer (X'Pert PRO) und mit einer Kupfer-Anode für die Erzeugung der Röntgenstrahlung ausgestattet. Die genutzte Röntgenstrahlung (Cu K_α) hat eine Wellenlänge von $1,5406 \text{ \AA}$.

Die hier gezeigten Röntgenbeugungsspektren wurden von N. Petermann und N.A. Hamid der AG Schulz/Wiggers am Diffraktometer der AG Winterer aufgenommen.

4.3 UV-VIS-Spektroskopie

Die UV-VIS-Spektroskopie nutzt Absorptionsvorgänge in Materialien bei Bestrahlung mit Licht im ultravioletten bis hin zum nah-infraroten Wellenlängenbereich (hier 200–900 nm). Das Verfahren wird hier zur Bestimmung der optoelektronischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln eingesetzt. Durch die Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge wird ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband überführt. Die Wellenlänge hängt über die folgende Formel (Gl. 4.9) mit der Energie E zusammen:

$$E = h \nu = \frac{h c}{\lambda} \quad \text{Gl. 4.9}$$

Wobei c für die Lichtgeschwindigkeit steht, h für das Planck'sche Wirkungsquantum, ν für die Frequenz und λ für die Wellenlänge. Die angeregten Moleküle können durch Emission eines Photons oder strahlungslose Prozesse wieder in den Grundzustand zurückkehren. Eine Lichtquelle im Gerät sorgt für die Bereitstellung von ultraviolettem und sichtbarem Licht. Hieraus werden mit Hilfe eines Monochromators einzelne Wellenlängenbereiche selektiert.

Die UV-VIS-Spektren in dieser Arbeit werden auf Grund der starken Absorptionseigenschaften von TiO_2 nicht in Transmission sondern in diffuser Reflexion mit Hilfe einer Praying-Mantis-Einheit aufgenommen. Die Auswertung der Messungen erfolgt mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion $f(R_\infty)$ (Gl. 4.10), mit der die Streuungs- und Absorptionseigenschaften des Lichtes am untersuchten Material bestimmt werden können.

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{Gl. 4.10}$$

R_∞ steht hierbei für die Reflektanz der zu untersuchenden Probe. Mit dieser Gleichung können auch optische Bandlücken von Halbleitern über einen Tauc-Plot ermittelt werden [62]. Dabei wird $(f(R_\infty)hv)^n$ über hv aufgetragen. Im Fall einer direkten Bandlücke ist für den Exponenten $n = 0,5$ bei einer indirekten Bandlücke $n = 2$ einzusetzen. Auf diese Weise kann die optische Bandlücke durch Extrapolation des linearen Bereichs hinunter zur Abszisse bestimmt werden. Für die Aufnahme der hier gezeigten UV-VIS-Spektren war S. Kluge aus der AG Schulz/Wiggers verantwortlich.

4.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Transmissionselektronenmikroskope (TEM) und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskope (HR-TEM) sind bildgebende Verfahren und werden hier genutzt, um die Größe sowie die Morphologie der Partikel und Agglomerate zu beurteilen. Es ist prinzipiell auch möglich, mit diesen Mikroskopen durch Anwendung von Beugungsverfahren analog zur Röntgenbeugung die kristalline Struktur des Materials zu ermitteln. Die mikroskopischen Aufnahmen können genutzt werden, um die Größenverteilung der Partikel in einer Probe durch Messen und Zählen direkt zu ermitteln. Da auf den Bildern jedoch meist nur einige hundert Partikel abgebildet werden können, sind solche Beurteilungen in Bezug auf die Gesamtheit des synthetisierten Materials nur eingeschränkt repräsentativ.

Die maximal mögliche Auflösung eines Mikroskops hängt von der Wellenlänge der verwendeten Lichtquelle ab. Es ist also naheliegend, eine möglichst kurze Wellenlänge zu nutzen, um eine hohe Auflösung zu erreichen. Aus diesem Grunde arbeiten Transmissionselektronenmikroskope mit Elektronen. Je größer die hierbei angelegte Beschleunigungsspannung ist, desto kleiner ist die Wellenlänge der Elektronen und desto besser die erreichbare Auflösung. Mithilfe der de-Broglie-Beziehung lässt sich die Beschleunigungsspannung in eine Wellenlänge überführen. Diese lässt sich über folgende Formel berechnen:

$$\lambda_{\text{DB}} = \frac{h}{\sqrt{2m_{\text{el}}E_{\text{kin,el}}}} \quad \text{Gl. 4.11}$$

In Abbildung 4-2 ist das Linsensystem links eines TEM und rechts eines HR-TEM schematisch dargestellt. Die TEM Bilder, die in dieser Arbeit dargestellt werden, wurden mit einem Philips CM12 aufgenommen. HR-TEM Bilder wurden an einem FEI Tecnai F20 erstellt. Die hier gezeigten TEM und HR-TEM-Aufnahmen wurden von H. Grimm aus der AG Schulz/Wiggers sowie von R. Theissmann erstellt.

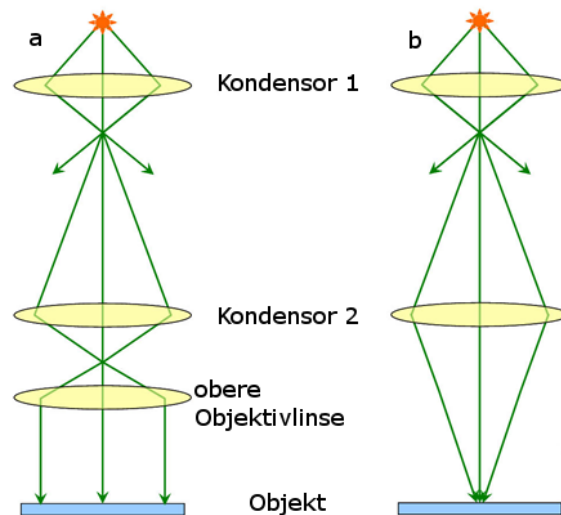


Abbildung 4-2: Aufbau eines TEM links, eines HR-TEM rechts [44]

4.5 Mößbauerspektroskopie

Die Mößbauerspektroskopie nutzt die rückstoßfreie Emission oder Absorption eines Gamma-Quants durch einen Atomkern aus. Das Atom muss sich in einem Kristallgitter befinden. Nur so kann der Rückstoß vermieden werden, während dem Gamma-Quant keine oder nur wenig Energie entzogen wird. Dies wurde von Rudolf Mößbauer – dem Entdecker der Methode – anschaulich beschrieben. Demnach ist das Prinzip vergleichbar mit einer Person, die aus einem Boot heraus einen Stein wirft. Bei dem Wurf erfährt das System Mensch/Boot einen – wenn auch kleinen – Rückstoß. Im Sommer wird dieser Rückstoß von Mensch und Boot aufgenommen. Ist im Winter jedoch das Boot auf dem See festgefroren, so wird die Energie vom gesamten See aufgenommen und der Vorgang kann dementsprechend als rückstoßfrei betrachtet werden [63]. Bedingt durch diesen Effekt der rückstoßfreien Emission bzw. Absorption von Gamma-Quanten im Atomkern kann eine Verschiebung der Kernenergieniveaus von Atomen, die sich in einem Kristallgitter befinden, sehr genau gemessen werden. Bei der Mößbauerspektroskopie wird die zu untersuchende Probe mit Gamma-Quanten bestrahlt, die von einer Quelle im Gerät emittiert werden. Diese γ -Quanten können nun von Atomkernen des zu untersuchenden Materials absorbiert werden. Die Quelle wird im Messgerät vor und zurück bewegt. Die Bewegung verursacht eine geringe Variation der γ -Quanten-Energie aufgrund des Doppler-Effekts und

ermöglicht die Aufnahme von Spektren. Die Absorption bzw. Emission kann als rückstoßfrei betrachtet werden, wenn das absorbierende Material in einem Gitterverbund vorliegt. Die genauen Zusammenhänge können der gängigen Literatur (z.B. [64]) entnommen werden. Im Fall des hier untersuchten Eisenoxides kann man anhand der Linienpositionen des aufgenommenen Spektrums auf die Wertigkeit des Eisens rückschließen. Damit bietet die Mößbauerspektroskopie eine zuverlässige Möglichkeit, Eisenoxide entsprechend ihrer strukturellen und magnetischen Eigenschaften zu identifizieren. Zur Identifizierung der verschiedenen Phasen werden verschiedene Features genutzt. Hier seien lediglich die drei Wichtigsten genannt: Isomerieverschiebung, Quadrupolverschiebung, Hyperfeinfeld. Für die Durchführung und Auswertung der in dieser Arbeit gezeigten Mößbauerspektren war J. Landers aus der AG Wende verantwortlich.

5 Transportprozesse, Aerosoldynamik und Strömungssimulation

Der Syntheseprozess von Nanopartikeln aus der Gasphase wird durch die Strömung im Reaktor maßgeblich beeinflusst. Für ein besseres Verständnis des Prozesses ist daher die Kenntnis der Strömungs-, Temperatur- und Konzentrationsfelder unerlässlich. Die Simulation der reagierenden Strömung ist hierbei ein wichtiges Hilfsmittel, das sowohl Einblicke in messtechnisch nicht zugängliche Bereiche des Reaktors liefert, als auch die Prozesstechnik unterstützen kann. Letzteres ist von großer Bedeutung für die Skalierung der Prozesse, da in der Regel schon bei kleinen Änderungen der Produktionsraten die Ähnlichkeitsgesetze verletzt werden.

Die Synthese von Nanopartikeln in Sprayflammen ist in der technischen Realisierung ein vergleichsweise einfacher verfahrenstechnischer Prozess. In ihrem Ablauf lässt sie sich jedoch mathematisch nur schwer beschreiben. Es wird eine flüssige, brennbare Lösung von einem Sauerstoffstrom mitgerissen und zu kleinsten Tropfen zerstäubt. Diese verdampfen und verbrennen in der sauerstoffreichen Atmosphäre. Bei diesem Vorgang entstehen die Produktgase und die Partikelvorläufermoleküle. Wenn die Verbrennungsprodukte sich abkühlen, kondensieren die Partikelmoleküle zu Primärpartikeln, die anschließend durch Kollisionen (Koagulation), Oberflächenreaktionen und Oberflächenkondensation weiter wachsen. Für eine Simulation des Prozesses müssen diese Vorgänge als physikalische und mathematische Modelle formuliert werden, was in ein System partieller Differentialgleichungen mündet; die Erhaltungsgleichungen. Die Erhaltungsgleichungen sind nur für einfachste Konfigurationen unter Zuhilfenahme vieler vereinfachender Annahmen geschlossen lösbar. Für komplexe Probleme hingegen bildet die numerische Lösung die einzige Möglichkeit für deren Lösung.

Die Partikeleigenschaften hängen von der Wechselwirkung der einzelnen physikalischen Effekte und der Transportvorgänge ab. Konvektiver und diffusiver Transport von Masse, Impuls und Wärme, chemische Reaktionen, Phasenübergänge von flüssig zu gasförmig sowie vom Gas zu Partikeln in einer turbulenten Strömung finden nahezu gleichzeitig statt. Damit sind diese Effekte in ständiger Wechselwirkung und müssen sowohl im Modell als auch in der Simulation berücksichtigt werden. Neben den Partikeleigenschaften beeinflusst diese Wechselwirkung auch die Prozessführung. Der Produktumsatz, die Prozessstabilität und die Partikelqualität hängen somit stark voneinander ab.

Die Lösung der aus der Modellvorstellung resultierenden Gleichungen erfolgt numerisch in einem Computerprogramm. Solche Näherungslösungen der kontinuierlichen Gleichungen in einem diskretisierten Gebiet sind in ihrer Genauigkeit und Aussagekraft von unterschiedlichen Faktoren abhängig, wie der Wahl der Diskretisierungs- und Integrationsmethoden, ihrer Schrittweiten und der korrekten Wahl der Randbedingungen. Eine sorgfältige (oft aber auch pragmatische) Wahl geeigneter numeri-

scher Verfahren und der Lösungsdomäne ist daher eine weitere Herausforderung auf dem Weg zum besseren Prozessverständnis.

5.1 Theoretische Grundlagen

Nachfolgend werden die Grundlagen beschrieben, die zur Simulation der reaktiven Strömung im Reaktor mitsamt der Partikelentstehung und dem Partikelwachstum notwendig sind.

5.1.1 Erhaltungsgleichungen der Kontinuumsmechanik

Die Beschreibung der Strömung von Fluiden erfolgt durch Bilanzgleichungen, die sich aus der Anwendung des Erhaltungsprinzips für ein kontinuierliches Medium ergeben. Der Kontinuumsbereich ist definiert durch die Knudsen-Zahl $Kn = \lambda/L$ mit der mittleren freien Weglänge λ und einer charakteristischen Länge L , wobei $Kn \ll 1$ gelten muss. Aus der Bilanzierung an einem infinitesimalen Volumenelement ergeben sich für ein chemisch reagierendes Fluid die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls, Energie und die Komponentenmassen. In Lehrbüchern findet sich oft die Bezeichnung „Navier-Stokes-Gleichungen“, wobei diese streng genommen das homogene, inkompressible, Newton'sche Fluid beschreiben. In raumfesten Koordinaten (Euler-Beschreibung) sind die Gleichungen für die Erhaltungsgrößen: spezifische Masse ρ (Dichte), spezifischer Impuls ρv , spezifische totale innere Energie ρE und die spezifische Komponentenmasse ρY_α (Partialdichte der Komponente α):

Masse	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0$	Gl. 5.1
Impuls	$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) - \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + \frac{\partial p}{\partial x_i} = \rho f_i$	Gl. 5.2
Energie	$\frac{\partial}{\partial t} (\rho E) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i E + v_i p) - \frac{\partial}{\partial x_i} (v_j \sigma_{ji}) + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} = \rho v_i f_i + S_r$	Gl. 5.3
Komponenten	$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_\alpha) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i Y_\alpha) + \frac{\partial j_{\alpha i}}{\partial x_i} = S_\alpha$	Gl. 5.4

mit der Geschwindigkeit \mathbf{u} , dem Druck p , dem Newton'schen Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}$, der Volumenkraftdichte \mathbf{f} , der totalen inneren Energie E , der Wärmestromdichte \mathbf{q} , dem chemischen Wärmequellterm S_r , dem Massenbruch Y_α , der Massenstromdichte \mathbf{j}_α und dem chemischen Stoffquellterm S_α . Diese Gleichungen bilden ein gekoppeltes System. Die Unbekannten wie innere Energie oder Wärmestromdichte werden durch lineare Materialgesetze beschrieben und sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Die Quellterme werden als gegeben behandelt oder gesondert aus eigenen mathematischen Modellen bestimmt (z.B. die Bildungsraten der Komponenten).

Tabelle 5-1: Verwendete Zustandsgleichungen und lineare Modelle des molekularen Transports. R ist die Gaskonstante, $c_v = c_p - R$ die spezifische Wärmekapazität, η die dynamische Viskosität und D_α der Diffusionskoeffizient von Komponente α

Thermische Zustandsgleichung	$p = \rho RT$	Gl. 5.5
Kalorische Zustandsgleichung	$e = c_v T$	Gl. 5.6
Reibungsspannungstensor	$\sigma_{ij} = \eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right)$	Gl. 5.7
Wärmestromdichte	$\dot{q}_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i}$	Gl. 5.8

Diffusiver Transport von Masse kann auch durch Temperaturgradienten verursacht werden; man spricht hier von Thermophorese bzw. vom Soret-Effekt. Ein ähnlicher Effekt existiert für den Wärmetransport durch Konzentrationsgradienten und wird als Dufour-Effekt bezeichnet. Der Einfluss dieser Transportmechanismen muss im Vorfeld einer Simulation abgeschätzt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden diese beiden Effekte vernachlässigt, da ihr Einfluss auf das eigentliche Untersuchungsobjekt als gering eingeschätzt wurde.

Materialeigenschaften

Die Materialgesetze sind teil-empirische Formeln, die materialspezifische Koeffizienten enthalten. Letztere hängen von der Zusammensetzung und der Temperatur des Fluids ab. Die Eigenschaften reiner Fluide (bestehend aus nur einer Komponente) werden oftmals durch Näherungsformeln (sog. Fits) gut bekannter, berechneter oder tabellierter Funktionen der Temperatur angegeben. Für die dynamische Viskosität hat sich die Sutherland-Formel bewährt:

$$\eta = \eta_{\text{ref}} \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right)^{3/2} \frac{T_{\text{ref}} + S}{T + S} \quad \text{Gl. 5.9}$$

mit der Referenztemperatur T_{ref} , der Viskosität bei der Referenztemperatur η_{ref} und der Sutherland-Temperatur S . Da die Wärmeleitfähigkeit ähnlichen Gesetzmäßigkeiten wie die dynamische Viskosität folgt, lässt sich diese auch mit einer Sutherland-Formel beschreiben:

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{T_0 + S}{T + S} \right) \quad \text{Gl. 5.10}$$

κ_0 ist hierbei der Referenzwert der Wärmeleitfähigkeit. Der Diffusionskoeffizient wird in dem in dieser Arbeit verwendeten Modell aus der dimensionslosen Lewis-Zahl

$$\text{Le} = \frac{\kappa}{D c_p \rho} \quad \text{Gl. 5.11}$$

berechnet unter der Annahme $\text{Le} = 1$.

Die spezifische Wärmekapazität c_p reiner Stoffe ist ebenfalls stark temperaturabhängig. Sie ist in umfangreichen Tabellenwerken für viele Spezies hinterlegt (z.B. JANAF-Tafeln [65]). Zeitgemäßer und zweckmäßiger für Berechnungen am Computer sind die so genannten NASA-Polynome der thermodynamischen Eigenschaften, z.B. für c_p/R

$$\frac{c_p}{R} = a_1 + Ta_2 + T^2a_3 + T^3a_4 + T^4a_5 \quad \text{Gl. 5.12}$$

deren Koeffizienten a_i ebenfalls in umfangreichen Datenbanken tabelliert sind [66]. In der vorliegenden Arbeit wurden die NASA-Polynomkoeffizienten zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften reiner Spezies verwendet. Die Koeffizienten a_1 bis a_5 für die fehlenden Stoffwerte der in den Experimenten verwendeten Lösungsmittel Ethanol und Isopropanol wurden der Arbeit von McBride, Gordon und Reno entnommen [67].

Beispielhaft ist in Abbildung 5-1 die mit Hilfe der NASA-Polynome errechnete Wärmekapazität von Isopropanol in einem Temperaturbereich von 200 bis 6000 K aufgetragen.

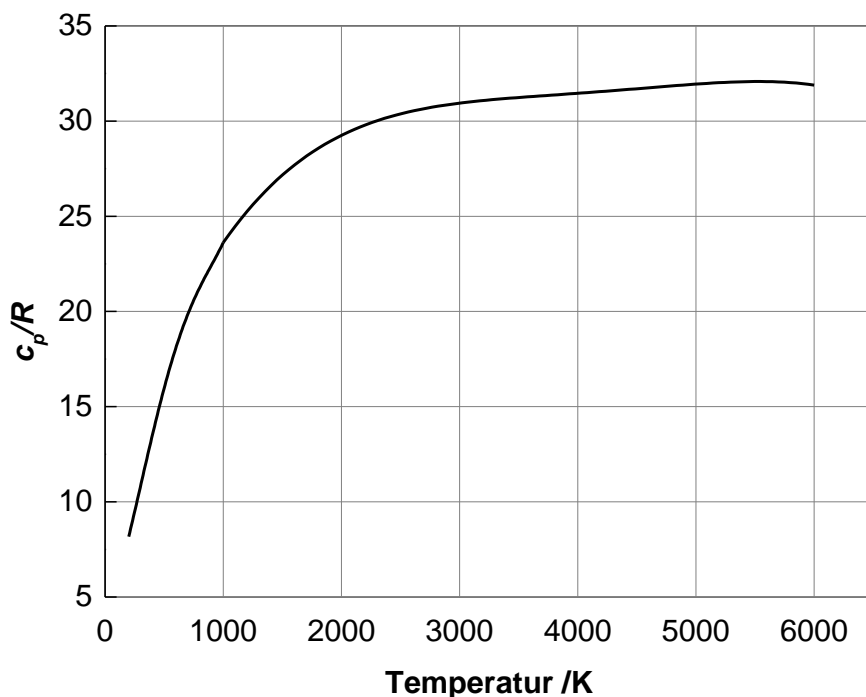


Abbildung 5-1: Wärmekapazität von Isopropanol im Temperaturbereich 200 bis 6000 K. Der dargestellte Graph basiert auf den NASA-Polynomen.

5.1.2 Turbulenzmodellierung

Turbulenz ist die Folge von Strömungsinstabilitäten und wird oft als eines der fundamentalen, ungelösten Probleme der Physik bezeichnet. Und dennoch ist die Turbulenz eine alltägliche Erscheinung und begleitet nahezu alle technischen Strömungen. In Nanopartikel-Synthesereaktoren im Labormaßstab wird meist eine laminare Strömungsform angestrebt, um die Reproduzierbarkeit von Messergebnissen zu verbessern. Der in dieser Arbeit untersuchte Synthesereaktor befindet sich in seiner Produk-

tionskapazität an der Grenze zum Technikumsmaßstab. Vor allem aber die Realisierung der Sprayzerstäubung bedingt – durch die hohen Geschwindigkeiten des Dispersionsgases – eine turbulente Strömung. Ein Maß zur Abschätzung bzw. Beurteilung des Strömungszustandes ist die Reynolds-Zahl

$$\text{Re} = \frac{\rho u L}{\eta} \quad \text{Gl. 5.13}$$

mit der charakteristischen Länge L des Strömungsproblems. Die sog. kritische Reynolds-Zahl gibt den Punkt an, bei dem die laminare in die turbulente Strömungsform umschlägt. Der Wert der kritischen Reynolds-Zahl ist sehr von dem Strömungsproblem abhängig. Für eine Rohrströmung liegt sie beispielsweise bei $\text{Re} = 2300$, für einen umströmten Zylinder liegt sie in der Größenordnung um $\text{Re} = 300.000$. Die Wahl der charakteristischen Länge ist auch nicht eindeutig. Vielmehr soll sie dem zu untersuchenden Strömungszustand angemessen sein und wird daher von Fall zu Fall neu gewählt. In dem untersuchten Syntheseprozess sind die Längen: a) Düsenpalt-Abstand, b) Pilotflammen-Ringspalt und c) Reaktordurchmesser mögliche charakteristische Längen. Für einen typischen Prozesspunkt mit 9 SLM (Standard-Liter pro Minute) Dispersionsgas, 4,5 SLM Pilotflammen-Massenstrom und 317,5 SLM Gesamtmassenstrom (inkl. Co-Flow) ergeben sich Reynolds-Zahlen von $\text{Re} = 6600$ an der Spraydüse, $\text{Re} = 4400$ an der Pilotflamme und $\text{Re} = 1640$ im abgekühlten Abgasstrom.

Diese Abschätzung zeigt, dass es notwendig ist, in der Umgebung der Flamme die Turbulenz in der Modellierung zu berücksichtigen. Die Herausforderung bei der Turbulenzmodellierung in Strömungssimulationen sind die kleinsten Skalen der Wirbel, die in der Regel noch kleiner sind als die Ortschrittweite der verwendeten Diskretisierung (Kolmogorov-Länge). Somit müssen geeignete Turbulenzmodelle mit der numerischen Lösung gekoppelt werden. Für den hier untersuchten Prozess wurde ein Turbulenzmodell auf der Grundlage der Reynolds-Mittelung ausgewählt – das sog. *realizable k-ε*-Modell.

Aufwendigere Modelle aus der Klasse der Grobstruktursimulationen (*Large-Eddy Simulation*, LES) hätten sowohl unter dem Aspekt der erforderlichen Modellentwicklung als auch der erforderlichen Rechnerressourcen den Machbarkeitsrahmen dieser Arbeit gesprengt.

Das k-ε-Modell

Bei der Reynolds-Mittelung werden die Geschwindigkeitskomponenten u_i in einen zeitlich gemittelten Anteil \bar{u}_i und einen Schwankungsanteil u_i' zerlegt, so dass gilt $u_i = \bar{u}_i + u_i'$. Wird dieser Ansatz zusammen mit den Mittelungsregeln auf die Erhaltungsgleichungen des Newton'schen Fluids angewendet, ergeben sich die Reynolds-gemittelten Gleichungen (engl. *Reynolds-averaged Navier-Stokes*, RANS). Dieser Mittelungsansatz führt auf neue Terme, die ihrerseits wiederum einer Modellierung bedürfen (Schließungsproblem). In der einfachsten Form wird die Modellierung nur für die Geschwindigkeitskorrelation $\overline{u_i' u_j'}$ durchgeführt. Dieser lässt sich als zusätzlicher Anteil von Reibungs-

spannungen interpretieren und wird mittels einer turbulenten Viskosität η_t beschrieben. Die Aufgabe der unterschiedlichen Turbulenzmodelle im RANS-Kontext ist die Berechnung dieses Anteils der Viskosität. Ein robustes und populäres Modell ist das k - ϵ -Modell, das die Lösung der Transportgleichungen bzw. Erhaltungsgleichungen von turbulenter kinetischer Energie k und von turbulenter Dissipation ϵ verlangt. Die turbulente Viskosität wird berechnet aus dem Modell

$$\eta_t = \rho C_\eta \frac{k^2}{\epsilon} \quad \text{Gl. 5.14}$$

mit einer Modellkonstanten C_η .

In der vorliegenden Arbeit wurde das sog. *realizable* k - ϵ -Modell nach Shih [68] verwendet. „Realizable“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass das Modell bestimmte mathematische Bedingungen erfüllt, u.a. dass die Normalspannungen nicht negativ werden dürfen und damit das Turbulenzmodell *nicht-realisiertbar* wird. Die Erzwingung der Realisierbarkeit wird gegenüber dem klassischen Modell durch eine neue Formulierung der Erhaltungsgleichungen für k und ϵ erreicht, sowie eine neue und dynamische Formulierung der turbulenten Viskosität, die in diesem Modell als Funktion der Strömungs- und Turbulenzeigenschaften ausgedrückt wird:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho k u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\eta + \frac{\eta_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] G_k + G_b - \rho \epsilon + Y_M + S_k \quad \text{Gl. 5.15}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho \epsilon u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\eta + \frac{\eta_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] \rho C_1 S_\epsilon - \rho C_2 \frac{\epsilon^2}{k + \sqrt{\nu} \epsilon} + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} C_{3\epsilon} G_b + S_\epsilon \quad \text{Gl. 5.16}$$

mit der Modellkonstanten C_1 berechnet nach

$$C_1 = \max \left[0,43; \frac{\eta}{\eta + 5} \right] \quad \text{Gl. 5.17}$$

Zusätzlich ist der Modellbeiwert C_η nicht mehr konstant sondern errechnet sich nunmehr nach folgender Formel:

$$C_\eta = \frac{1}{4 + \sqrt{6} \cos \phi \frac{k}{\epsilon} \psi} \quad \text{Gl. 5.18}$$

wobei $\phi = \frac{1}{3} \arccos(\sqrt{6}W)$ ist und $\psi = \sqrt{\mathbf{S} : \mathbf{S} - \mathbf{W} : \mathbf{W}}$. \mathbf{S} entspricht dabei dem Spannungstensor und \mathbf{W} dem Rotationstensor. Das Modell wurde für einen breiten Bereich von Strömungssituationen validiert [68, 69] und zeigt vor allem für abgelöste Strömungen, Freistrahlen und Mischungsschichten gute Ergebnisse. Die Turbulenzmodellierung ist von zentraler Bedeutung für die Modellierung der Verbrennung, auf die im folgenden Unterkapitel eingegangen wird.

5.1.3 Modellierung des Sprays

Zur Simulation des Sprays wird das Lagrange-Multiphasenmodell von STAR-CCM+ genutzt. Hierbei werden die Erhaltungsgleichungen für eine repräsentative Anzahl an so genannten Parceln (Partikel mit gleichen Eigenschaften werden zu Parceln zusammengefasst) der dispersen Phase beim Durchwandern der Rechendomäne gelöst. Die Betrachtung von Parceln anstelle einzelner Partikel war notwendig, da der Rechenaufwand zur Simulation der immens großen Menge an einzelnen Tropfen zu groß ist. Dieses Modell eignete sich hervorragend zur Simulation des Sprays, da der Anteil der dispersen Phase (also der Flüssigkeitstropfen des Sprays) im Reaktor wesentlich kleiner ist, als der Anteil der kontinuierlichen Phase. Während die Erhaltungsgleichungen der kontinuierlichen Phase im Euler'schen Bezugssystem gelöst werden, wird zur Berechnung der Parcel durch das System eine Lagrange'sche Betrachtungsweise angewendet. Diese wurden hierbei als Teilchen mit einer Masse und einer festen Dichte angenommen, die durch die kontinuierliche Phase beeinflusst werden (z.B. beschleunigt oder abgelenkt), die ihrerseits aber auch die kontinuierliche Phase beeinflussen (two-way-coupling). Zusätzlich wurde auch die Verdampfung der Tropfen und somit der Übergang der Flüssigkeit in die Gasphase simuliert (quasi-steady evaporation).

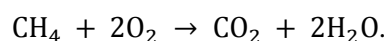
In den vorliegenden Rechnungen wurde in Anlehnung an andere Arbeiten zu dieser Art Reaktoren (z.B. Heine et al. [27]) ein Vollkegelspray angenommen. Die Tropfengrößenverteilung wird mit einer Rosin-Rammler-Verteilung vorgegeben. Die relevanten Größen sind hier der kleinste Tropfen mit 5 μm , der größte Tropfen mit 70 μm und der Exponent für die Verteilung, der in allen Simulationen konstant bei 2 gehalten wurde. Die Werte für die Verteilung sind den Arbeiten von Heine et al. entnommen [27], die die Tropfengrößenverteilung für Sprays unter verschiedenen Bedingungen untersucht haben.

5.1.4 Modellierung der Verbrennung und der chemischen Reaktionen

Verbrennungsprozesse sind exotherme, chemische Reaktionen, die nach Joos [70] wie folgt definiert werden:

„Die schnelle, sich selbst unterhaltende Oxidation von Brennstoffen, in der Regel von Kohlenwasserstoffen, unter Abgabe von Wärme und Licht, wird im Allgemeinen als Verbrennung, das Gebiet in dem schwerpunktmäßig die chemische Umsetzung stattfindet, als Flamme bezeichnet.“

Eine chemische Reaktion wird oft als sogenannte Brutto- oder Globalreaktion dargestellt, die die Atombilanz der Edukte und Produkte beschreibt, z.B. für die Verbrennung der Edukte Methan mit Sauerstoff zu den Produkten Kohlendioxid und Wasser



Eine Globalreaktion kann die stationäre Massen- und Energiebilanz beschreiben. Die Prozesse der Stoffumwandlung sind jedoch zeitabhängig, was bei der Lösung der Transportgleichungen berücksich-

tigt werden muss. Die Stoffumwandlung findet zudem über zahlreiche Zwischenschritte (Elementarreaktionen) statt, die selten alle bekannt sind. Die Kinetik der chemischen Reaktionen schlägt sich in dem Stoff-Quellterm der Komponenten-Erhaltungsgleichung bzw. im chemischen Quellterm der Energieerhaltungsgleichung nieder. Die Beschreibung des Systems von einzelnen Zwischenreaktionen mit ihren Zwischenprodukten erfolgt dabei durch einen Reaktionsmechanismus. Für detaillierte Beschreibung des Formalismus sei an dieser Stelle auf Lehrbücher verwiesen z.B. [70, 71].

Die Modellierung chemischer Quellterme ist stark von der Strömungsform und von der verfügbaren Rechenkapazität abhängig. In turbulenten Strömungen sind die Mischungsprozesse sehr schnell im Vergleich zum diffusiven, molekularen Stofftransport. Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktionsraten werden dabei durch die Turbulenz maßgeblich bestimmt. Ferner sind die Reaktionszonen – insbesondere bei der Verbrennung – auf Rechengittern einer Strömungssimulation nicht auflösbar. Die Verbrennung wird daher gekoppelt an die Turbulenzmodellierung beschrieben. Das in dieser Arbeit untersuchte Stoffsystem besteht zum einen aus den Edukten Methan, Isopropanol, TTIP, Sauerstoff sowie inerten Gasen und zum anderen aus den Edukten Methan, Ethanol, Eisen(III)-nitrat, Sauerstoff und inerten Gasen. Das komplexe Stoffsystem entzieht sich bislang einer detaillierten Beschreibung mittels Elementarreaktionen. Zudem werden die Edukte dem Prozess durch eine Mehrstoffdüse zugeführt. Dies und die fehlende detaillierte Beschreibung der Zwischenreaktionen machen die Verwendung eines möglichst einfachen Verbrennungsmodells erforderlich.

5.1.4.1 Eddy break-up (EBU)-Modell

Zur Simulation der Verbrennung sowohl der Pilotflamme als auch der Sprayflamme wird das Eddy break-up-Modell verwendet. Hierbei handelt es sich um ein so genanntes Wirbelzerfallsmodell. Dieses erstmals von Spalding [72] vorgestellte und von Magnussen und Hjertager [73] weiterentwickelte Modell geht von unendlich schneller Chemie und vorgemischten Flammen aus. Der Zerfall der turbulenten Wirbel ist der geschwindigkeitsbestimmende Parameter für das Fortschreiten der Flamme. Durch diese Annahme werden die Reaktionsraten unbedeutend und allein die turbulente Mischung ist ausschlaggebend für den Verbrennungsprozess. Modelle dieser Art werden häufig auch als *mixed is burnt* Modelle bezeichnet.

In allen Experimenten besteht die Pilotflamme aus einem vorgemischten Gasstrom aus Methan und Sauerstoff. Als Lösungsmittel für die Vorläuferstoffe und damit als Brennstoff für die Sprayflamme wurde in den Versuchen zur Synthese von Eisenoxid Ethanol genutzt, während in der Synthese von Titandioxid Isopropanol verwendet wurde. Somit musste das Verbrennungsmodell in der Lage sein, zwei Flammen aus unterschiedlichen Brennstoffen (Methan und Isopropanol, respektive Methan und Ethanol) zu beschreiben.

Für die Reaktion $F + O \rightarrow P_j$ eines Brennstoffs F mit einem Oxidator O zu Produkten P wird in der verwendeten CFD Software STAR-CCM+ das EBU-Modell in der Formulierung nach Spalding [72] implementiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit R_F berechnet sich nach der Formel:

$$R_F = A_{EBU} \frac{\varepsilon}{k} \min \left[\bar{Y}_F, \frac{\bar{Y}_O}{\bar{s}_O}, B_{EBU} \sum_{i=1}^j \frac{\bar{Y}_{Pj}}{\bar{s}_{Pj}} \right] \quad \text{Gl. 5.19}$$

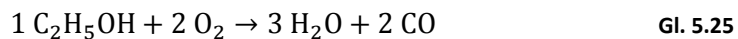
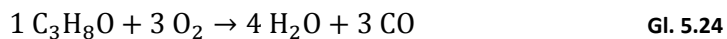
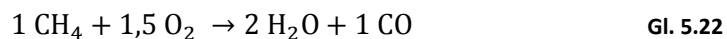
\bar{Y}_F ist der Massenanteil des Brennstoffes, \bar{Y}_O der des Oxidators und \bar{Y}_{Pj} bezeichnet den Massenanteil der Verbrennungsprodukte j . Die beiden dimensionslosen Größen \bar{s}_O und \bar{s}_{Pj} sind definiert als

$$\bar{s}_O = r_O M_O / r_F M_F \quad \text{Gl. 5.20}$$

$$\bar{s}_{Pj} = r_{Pj} M_{Pj} / r_F M_F \quad \text{Gl. 5.21}$$

und somit Quotienten aus dem Produkt von Reaktionsrate r und molarer Masse M des Sauerstoffs, beziehungsweise Produktstoff j und dem Produkt von Reaktionsrate r_F und molarer Masse M_F des Brennstoffes. Die Koeffizienten A_{EBU} und B_{EBU} sind empirische Parameter des EBU-Modells, die in der Regel die Werte 4 und 0,5 haben, aber bei Bedarf angepasst werden können. Die Gleichungen wurden dem Benutzerhandbuch der Software entnommen [74].

Zur Simulation der Verbrennung von Methan sowie der dampfförmigen Alkohole werden Zweischrittmechanismen gemäß der nachfolgenden Gleichungen Gl. 5.22 bis Gl. 5.25 genutzt. Für die Verbrennung des verdampften Sprays wird, abhängig vom gewählten Lösungsmittel, für Isopropanol Gl. 5.24 respektive für Ethanol Gl. 5.25 als Brutto-Reaktionsformel verwendet.



5.1.5 Modellierung der Partikeldynamik

Als Partikel ist die feste Phase der Reaktionsprodukte des Syntheseprozesses zu betrachten. Partikel entstehen zunächst durch homogene Nukleation aus der übersättigten Gasphase des Partikelmaterials. Sobald Partikel vorhanden sind wachsen sie durch Kollisionen (Koagulation), durch Oberflächenreaktionen und durch Anlagerung der Gasphasenmoleküle an bereits existierenden Partikeln (heterogene

Nukleation). Der gesamte Prozess wird als Partikeldynamik bezeichnet und kann durch eine Bilanzgleichung beschrieben werden. Die resultierenden Partikeleigenschaften werden durch den Partikelzustandsvektor $\mathbf{S} = [t, \mathbf{x}, \Phi]$ beschrieben, der den Phasenraum aus Zeit t , Ort \mathbf{x} und der Eigenschaftskordinate Φ aufspannt. Die große Partikelanzahl legt eine statistische Beschreibung durch die Definition einer Partikelanzahlverteilung $f = f(\mathbf{S})$ nahe, deren Änderung ähnlich wie in der kinetischen Gastheorie für die Geschwindigkeitsverteilungsfunktion, durch eine Transportgleichung beschrieben wird

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot f \mathbf{u} = \dot{B} - \dot{D}, \quad \text{Gl. 5.26}$$

die Populationsbilanz-Gleichung. Hier sind \mathbf{u} die Transportgeschwindigkeit, \dot{B} ist die Geschwindigkeit, mit der Partikel verschwinden und \dot{D} ist die Geschwindigkeit der Partikelentstehung, ohne genauer auf die diesen Größen zugrunde liegenden Effekte einzugehen. Vielfach wird als einzige Partikeleigenschaft das Volumen herangezogen, was auf die kontinuierliche Partikelgrößenverteilung $n(t, \mathbf{x}, v)$ führt, für die Friedlander die *general dynamic equation for aerosols* (GDE) formulierte:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot n \mathbf{u} - \nabla \cdot (D \nabla n) = \left[\frac{\partial n}{\partial t} \right]_{\text{birth}} + \left[\frac{\partial n}{\partial t} \right]_{\text{growth}} + \left[\frac{\partial n}{\partial t} \right]_{\text{coag}} \quad \text{Gl. 5.27}$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D der Partikel und Termen für Partikel-nukleation (birth), Partikel-wachstum (growth) und Partikelkoagulation (coag). Die Bestimmung der Partikeleigenschaften zu einem bestimmten Zeitpunkt während des Syntheseprozesses erfordert die Lösung dieser Gleichung. Hierzu existieren zahlreiche Modelle, von denen nur das in dieser Arbeit verwendete näher erläutert wird. Die Partikelgrößen-Verteilungsfunktion ist zunächst unbekannt, kann aber für viele Stoffsysteme insbesondere zu Beginn der Partikelbildung als unimodal angenommen werden. Das gilt vor allem für Metalle und Metalloxide, bei denen ein so geringer Dampfdruck angenommen werden kann, dass schon Cluster aus wenigen Molekülen als Partikel angesehen werden und die Nukleation nahezu augenblicklich stattfindet.

Von der Partikelgrößen-Verteilungsfunktion können Momente gebildet werden, die eine physikalische Bedeutung haben. Das nullte Moment ergibt die Partikelanzahlkonzentration N_∞ zu

$$M_0 = \int_{v_{\min}}^{\infty} n(v) dv = N_\infty \quad \text{Gl. 5.28}$$

und das erste Moment liefert die Partikelvolumenkonzentration V_∞ zu [46]

$$M_1 = \int_{v_{\min}}^{\infty} v n(v) dv = V_\infty \quad \text{Gl. 5.29}$$

Diese Integrationsregeln werden auf die gesamte GDE angewendet und liefern die Populationsbilanzgleichung im Momentenraum. Die Größenverteilungsfunktion ist an dieser Stelle nicht bekannt und die Terme, die die Partikelinteraktion untereinander beschreiben, müssen ebenfalls modelliert werden. Die einfachste Annahme für die Verteilung – nämlich dass die Partikel lokal gleich groß sind – läuft auf eine Dirac-Funktion für die Größenverteilung, bzw. eine sogenannte monodisperse Verteilung, hinaus. Das von Kruis et al. [75] vorgestellte Modell basiert genau auf dieser Annahme, erweitert um die Formulierung eines Moments für die Partikeloberfläche. Die Transportgleichungen, die in der CFD Simulation zu lösen sind, resultieren aus der Anwendung des Reynolds'schen Transporttheorems zu

$$\nabla \cdot (\mathbf{u}n_1) - \nabla \cdot (D_1 \nabla n_1) = RN_A - J - \frac{N_\infty}{v_1} \left(\frac{\partial v_p}{\partial t} \right)_{\text{Kond}} \quad \text{Gl. 5.30}$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{u}N_\infty) - \nabla \cdot (D \nabla N_\infty) = J - \frac{1}{2} \beta_{P,P} N_\infty^2 \quad \text{Gl. 5.31}$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{u}V_\infty) - \nabla \cdot (D \nabla V_\infty) = Jv_1 + N_\infty \left(\frac{\partial v_p}{\partial t} \right)_{\text{Kon}} + N_\infty \left(\frac{\partial v_p}{\partial t} \right)_{\text{W}} \quad \text{Gl. 5.32}$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{u}A_\infty) - \nabla \cdot (D \nabla A_\infty) = Ja_1 - N_\infty \left(\frac{\partial a}{\partial t} \right)_{\text{Koales}} \quad \text{Gl. 5.33}$$

Gl. 5.30 ist die skalare Transportgleichung zur Berechnung der Monomerkonzentration n_1 . Gl. 5.31 dient der Beschreibung der Partikelanzahlkonzentration N_∞ . Die beiden anderen Gleichungen Gl. 5.32 und Gl. 5.33 dienen der Berechnung der Partikelvolumenkonzentration V_∞ und der Partikeloberflächenkonzentration A_∞ . Des Weiteren stehen \mathbf{u} für den Geschwindigkeitsvektor und D für den Diffusionskoeffizienten. Die Reaktionsrate ist mit R gekennzeichnet, die Keimbildungsrate mit J . v_1 entspricht dem Monomervolumen und a_1 der Monomeroberfläche. Da es sich um das monodisperse Modell handelt, gilt für den Kollisionskoeffizienten $\beta_{P,P}$, dass es sich innerhalb einer Zelle immer um Stöße zwischen Partikeln mit gleichem Durchmesser handelt. Üblicherweise wird die Gleichung für das Volumen V_∞ nicht gelöst, da es sich trivial aus der Anzahlkonzentration und der Dichte der Partikel ergibt. In der hier vorgestellten Untersuchung der Herstellung von TiO_2 aus TTIP wurde die Monomerkonzentration n_1 ebenfalls nicht bestimmt, stattdessen wurde die Bildungsgeschwindigkeit der Partikelmonomere aus dem Modell der turbulenten Verbrennung übernommen unter der Annahme, dass die Umsetzung von TTIP durch starke turbulente Mischung zeitgleich und mit gleicher Rate wie die Verbrennung des Lösungsmittels stattfindet. Ferner wurde aufgrund des sehr kleinen Partialdruckes des TiO_2 angenommen, dass schon die ersten Moleküle des Partikelmaterials als stabile Cluster angesehen werden dürfen. Gleiches gilt auch für die Synthese von Eisenoxid [51].

Im resultierenden Modell sind die vorherrschenden Effekte, die die Partikeleigenschaften bestimmen Koagulation und Koaleszenz und bedürfen einer weiteren, detaillierten Betrachtung. Die Partikelanzahlkonzentration nimmt durch Kollisionen und anschließendes Haften von Partikeln aneinander ab. Es kommt zur Bildung von Agglomeraten. Die Dynamik des Prozesses, also die statistische Häufigkeit der Kollisionen ist eine Funktion des Stoßquerschnittes der Partikel und des thermodynamischen Zustandes des sie umgebenden Gases. Somit ergibt sich, dass eine Zunahme des Stoßquerschnittes auch eine Zunahme des Koagulationskoeffizienten zur Folge hat. Entsprechend geht mit einer Abnahme der Knudsenzahl ein Anstieg des Koagulationskoeffizienten einher.

Ein durch Kollision zwischen zwei Primärpartikeln neu entstandener Partikel hat zunächst in etwa die Oberfläche der zwei vorherigen Primärpartikel. Durch Transportprozesse der Moleküle an den Verbindungsstellen der Partikel, verschmelzen diese, bis sie schließlich ein sphärisches Partikel bilden. Diesen Prozess des Verschmelzens bzw. Sinterns, bei dem die Oberfläche des Partikels abnimmt nennt man Koagulation. Er wird durch zahlreiche Effekte beeinflusst und findet auf molekularer Ebene statt. Im Zusammenhang mit der hier gewählten vereinfachten Beschreibung der Partikeldynamik ist es zweckmäßig, die Koagulation durch einen Relaxationsansatz zu modellieren und zwar als das Streben der Oberflächenkonzentration A_∞ der Partikel zu einer Kugel-äquivalenten Oberflächenkonzentration A_{\min} zu gelangen, wofür die charakteristische Zeit τ_C benötigt wird.

$$N_\infty \left(\frac{\partial a}{\partial t} \right)_{\text{Koales}} = \frac{A_\infty - A_{\min}}{\tau_C} \quad \text{Gl. 5.34}$$

Letztere wird aus einem Arrhenius-Ansatz bestimmt, der ihre Größen- und Temperaturabhängigkeit mittels empirischer Koeffizienten beschreibt. Diese charakteristische Zeit wird nach Kobata et al. [76] wie folgt definiert:

$$\tau_C = \frac{0,013 k_B T r_p^4}{w D_{gb} \gamma \Omega} \quad \text{Gl. 5.35}$$

Hierbei bezeichnet r_p den Primärpartikelradius. Die weiteren Koeffizienten für die Koaleszenz von TiO_2 -Partikeln sind physikalische Konstanten zur theoretischen Betrachtung von Sintermechanismen und wurden Kobata et al. [76] entnommen. Sie sind in Tabelle 5-2 nochmals einzeln aufgeführt.

Tabelle 5-2: Koeffizienten für die Berechnung der Koaleszenzzeiten

w	$2,714 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
γ	$0,6 \text{ Jm}^{-2}$
Ω	$1,57 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$

Zusätzlich zu diesen Koeffizienten ist der Korngrenzdifusionskoeffizient D_{gb} notwendig, um die Koaleszenzzeit berechnen zu können. Das Produkt aus der Breite des Sinterhalses w und dem Korn-

grenzdiffusionskoeffizienten ergibt sich aus folgender Gleichung, die Astier und Vergnon [77] entnommen wurde:

$$wD_{gb} = 1,6 \times 10^{-14} \exp\left(-258 \text{ kJ mol}^{-1}/RT\right) \quad \text{Gl.}$$

5.2 Numerische Lösung

Die im vorangegangenen Kapitel 5.1 beschriebenen Gleichungen lassen sich nur unter sehr starken Annahmen geschlossen lösen. Eine allgemeine Lösung für komplexe Geometrien und Prozessbedingungen ist nur numerisch im Rahmen einer Simulation möglich. Partielle Differentialgleichungen der Kontinuumsmechanik werden bevorzugt mittels der finiten Volumen-Methoden (FVM) gelöst. Hierzu wird das Integrationsgebiet in endliche Teilvolumina zerlegt, für die jeweils die Erhaltungsgrößen Masse, Impuls und Energie zusammen mit den Materialmodellen, dem Erhaltungsprinzip folgend bilanziert werden. Die finiten Volumina bilden dabei das sogenannte Rechengitter.

Heutzutage stehen umfangreiche Programme und Programmbibliotheken zur Verfügung, in denen die meisten der hier diskutierten Modelle bereits implementiert sind. Das Paket STAR-CCM+ von CD-adapco ist eine gängige, kommerzielle und proprietäre Software zur Simulation von strömungsmechanischen Problemen auf geometriekonformen, unstrukturierten Rechengittern. Die Software bietet ferner die Möglichkeit zur Implementierung von Transportgleichungen passiver, skalarer Feldgrößen durch den Nutzer. Diese Funktionalität wurde zur Lösung der Momentengleichungen der Partikeldynamik genutzt. Im Folgenden wird detailliert auf die in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmethoden, ihre Grenzen und auf die Formulierung der Randbedingungen eingegangen.

5.2.1 Grundlagen der finite Volumen Diskretisierung

Bei der Methode der finiten Volumen ist die Rechendomäne durch ein Gitter abgebildet. Die Gitterflächen teilen das gesamte Gebiet somit in eine endliche Anzahl von Volumina (vgl. Kapitel 5.2.5) auf. Die Erhaltungsgleichungen (siehe Kapitel 5.1.1) werden zur Berechnung der Strömung in diskreter Form dargestellt und auf jedes dieser Kontrollvolumina angewandt. Das hierbei entstehende lineare Gleichungssystem wird sodann genutzt, um mit Hilfe eines geeigneten Softwarepakets die Lösung zu den Unbekannten im Gleichungssystem zu finden und so die Strömung abbilden zu können. Für detailliertere Informationen sei an dieser Stelle auf einschlägig bekannte Literatur verwiesen (z.B. [78]).

5.2.2 Ortsdiskretisierung und Rechengitter

Die Ortsdiskretisierung erfolgt mittels unstrukturierter Polyeder. Der Rechenraum umfasst in etwa 210.000 Zellen, wobei eine Zelle im Durchschnitt aus 14 Flächen besteht [74]. Aufgrund ihrer Form und der Vielzahl an Flächen verglichen mit einer Tetraeder- oder Hexaeder-Zelle sind hier in aller

Regel wesentlich weniger Zellen notwendig, um zu einer konvergenten und physikalisch sinnvollen Lösung zu gelangen als bei vielen anderen Gitterarten.

5.2.3 Zeitdiskretisierung

Die Strömung im Reaktor ist stationär, das numerische Verfahren schreitet jedoch iterativ fort, was formal einer Zeitintegration entspricht. Die verwendeten Methoden entsprechen dabei einer Euler-Rückwärts-Diskretisierung in der Zeit und somit einem impliziten Zeitintegrationsverfahren. Für stationäre Lösungen wird die Zeitgenauigkeit nicht berücksichtigt.

5.2.4 Partikeldynamik

Wie bereits erwähnt wurde, sind zur Berechnung des Partikeldurchmessers die Partikelvolumenkonzentration sowie die Partikelanzahlkonzentration notwendig. Zur Berechnung der Entstehung und des Wachstums der Partikel wurden die nachfolgenden Gleichungen verwendet. Zur Entwicklung der Partikelanzahlverteilung wurde Gl. 5.37 verwandt:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{2} \beta_{P,P} N^2 \quad \text{Gl. 5.37}$$

dabei steht $\beta_{P,P}$ für den Kollisionskoeffizienten. Mit den Kollisionen ändert sich ebenfalls die Partikeloberflächenkonzentration A_∞ . Durch Sintervorgänge hingegen wird sie reduziert (siehe hierzu auch [46]). Die Änderung der Partikeloberfläche wurde im Modell durch die nachfolgende Formel beschrieben.

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} A - \frac{1}{\tau_C} (A - A_S) \quad \text{Gl. 5.38}$$

In dieser Formel bezeichnet τ_C die charakteristische Sinterzeit und wird nach Gl. 5.35 berechnet. A_S symbolisiert die Oberfläche eines perfekt sphärischen Partikels und wird nach Gl. 5.39 berechnet.

$$A_S = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} A_0 \quad \text{Gl. 5.39}$$

V_0 repräsentiert hier das Monomervolumen und A_0 die Oberfläche eines Monomers. Die Partikelvolumenkonzentration wiederum wird maßgeblich durch die Koagulation zweier Partikel infolge von Kollisionen beeinflusst. Die Änderung des Partikelvolumens wurde wie folgt implementiert:

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} V \quad \text{Gl. 5.40}$$

Nachfolgend wird der in dieser Arbeit verwendete Ausdruck des Kollisionskoeffizienten β beschrieben. Für einen tieferen Einblick und weitergehende Erklärungen sei an dieser Stelle auf [46] und [75] verwiesen. Der Kollisionskoeffizient wurde im Modell wie folgt implementiert:

$$\beta_{P,P} = 8\pi D r_c \left(\frac{r_c}{2r_c + \sqrt{2}g} + \frac{\sqrt{2}D}{v_P r_c} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 5.41}$$

Hier repräsentiert D den Diffusionskoeffizienten, r_c den Kollisionsradius, v_P die Geschwindigkeit der Partikel. g bezeichnet einen so genannten Transitionsparameter, der in Gl. 5.46 aufgeführt ist. Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten wurde neben den schon bekannten Parametern die Boltzmannkonstante k_B , die Temperatur T und die Knudsenzahl Kn benötigt:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r_c} \left(\frac{5 + 4 Kn + 6 Kn^2 + 18 Kn^3}{5 - Kn + (8 + \pi) Kn^2} \right) \quad \text{Gl. 5.42}$$

Als charakteristische Länge für die Knudsenzahl wurde der Kollisionsradius r_c verwendet. Somit ergab sich für die Knudsenzahl:

$$Kn = \frac{\lambda}{r_c} \quad \text{Gl. 5.43}$$

Die Partikelgeschwindigkeit wird folgendermaßen implementiert:

$$v_P = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \rho_P V_0}} \quad \text{Gl. 5.44}$$

Hierbei geht neben dem Partikelvolumen V_0 auch die Dichte des Partikelmaterials in die Gleichung ein. Der Kollisionsradius wird angenommen als:

$$r_c = \frac{3V}{A} \left(\frac{A^3}{36\pi V^2} \right)^{1/D_f} \quad \text{Gl. 5.45}$$

In obiger Gleichung bezeichnet D_f die fraktale Dimension der Partikel. Ein Wert von 3 kommt hierbei sphärischen Partikeln gleich, während Werte $1,7 \leq D_f \leq 2,5$ agglomerierten Partikelstrukturen gleich kommen [79, 80].

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten fehlt noch der bereits in Gleichung Gl. 5.41 im Zusammenhang mit dem Kollisionskoeffizienten erwähnte Transitionsparameter:

$$g = \frac{\pi v_p}{48 r_c D} \left(\left(2 r_c + \frac{8 D}{\pi v_p} \right)^3 - \left(4 r_c^2 + \left(\frac{8 D}{\pi v_p} \right)^2 \right)^{3/2} \right) - 2 r_c \quad \text{Gl. 5.46}$$

Durch die Berechnung von Partikelanzahl-, Partikeloberflächen- und Partikelvolumenkonzentration mit Hilfe des weiter unten beschriebenen *Passive Scalar Models* von STAR-CCM+ ließen sich die oben aufgeführten Gleichungen iterativ lösen bis schließlich eine konvergierte Lösung vorlag. Im Anschluss konnten die zur Ermittlung eines örtlich gemittelten Partikeldurchmessers d_{Partikel} notwendigen Werte Partikelanzahlkonzentration sowie Partikelvolumenkonzentration herangezogen werden, um sodann nach folgender Formel den Partikeldurchmesser zu ermitteln:

$$d_{\text{Partikel}} = \sqrt[3]{6 V / \pi N} \quad \text{Gl. 5.47}$$

Das *Passive Scalar Model* von STAR-CCM+

Zur Einbettung der obigen Gleichungen in STAR-CCM+ wurde das *Passive Scalar Model* genutzt. Dieses Modell dient der Lösung der Transportgleichungen von zuvor vom Nutzer definierten Variablen. Es wird als passiv bezeichnet, da die Skalare keinen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Fluids nehmen. Je nach Strömung lässt sich einstellen, ob die während der Rechnung gelösten Transportgleichungen aus einem konvektiven und einem diffusiven Term oder aus je nur einem der beiden Terme bestehen [74].

5.2.5 Rechendomäne und Formulierung der Randbedingungen

Alle in dieser Arbeit mittels Simulation untersuchten Experimente wurden in einem Reaktor durchgeführt und daher auch in derselben Rechendomäne simuliert. Als Einströmränder in den Simulationen wurden Massenstrom-Inlets gewählt. Die Massenflussregler, die bei den Experimenten verwendet wurden, geben einen auf Normbedingungen ($p = 101325 \text{ Pa}$; $T = 273,15 \text{ K}$) bezogenen Volumenstrom aus. Auf diese Weise konnte der Massenstrom ermittelt werden. Da es sich um normierte Werte handelte, mussten keine Temperatur- oder Druckschwankungen berücksichtigt werden. Mit der idealen Gasgleichung konnten aus den normierten Volumenströmen die dazu korrespondierenden Massenströme berechnet werden.

Das Fluid verlässt das Simulationsgebiet zum einen am oberen Ende, gegenüber den Einströmrändern, zum anderen am äußeren Umfang der Rechendomäne. Zur Berechnung des Drucks an den Auslässen wurde die von Neumann-Randbedingung gewählt. Für die Wände am Boden der Düse wird eine fest vorgegebene Temperatur angenommen. Diese Annahme ist zulässig, da die Düse während der Experimente mit Wasser gekühlt wurde.

Als Rechennetz für die Simulationen wurde ein 30°-Ausschnitt des Reaktors im Rechner nachgebildet und vernetzt. Für alle Simulationen wurde ein Rechengebiet mit einer Höhe von 250 mm und einem Radius von 60 mm gewählt. Aus den Experimenten war bekannt, dass der sichtbare Bereich der Flamme abhängig von den Betriebsbedingungen eine Höhe von etwa 180 mm nicht übersteigt. Daher wurde eine Höhe von 250 mm für die Simulation als ausreichend bewertet.

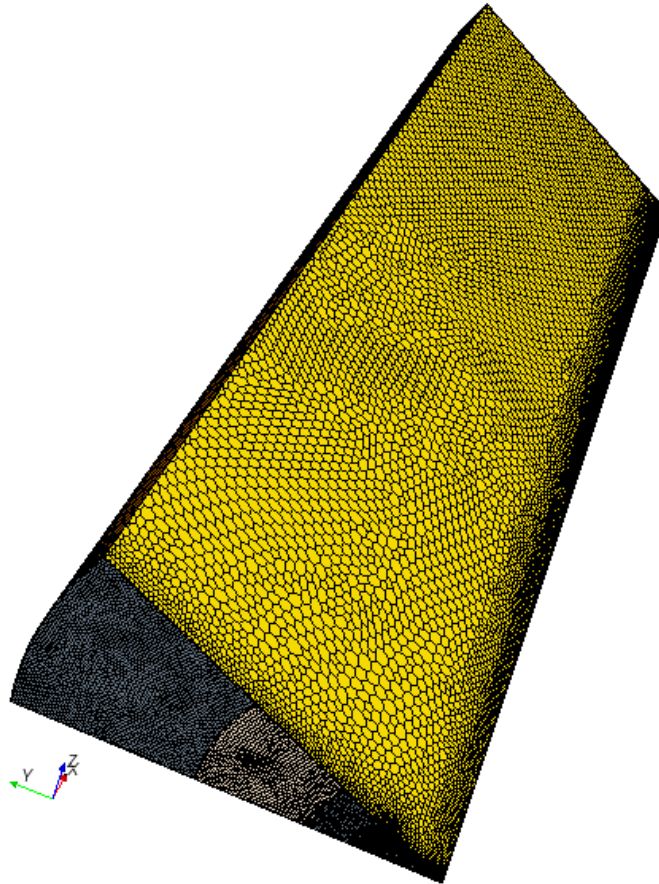


Abbildung 5-2: Für die Simulationen genutztes Rechengitter, es wird ein 30°-Ausschnitt des axialsymmetrischen Reaktors gerechnet. Die Zellen des Gitters werden zur Mitte hin kleiner. Während die Zuführung des Schleiergases in der Draufsicht des Keils noch als beige Fläche zu erkennen ist, sind die anderen Zuführungen (die eine wesentlich kleinere Fläche haben), aufgrund des fein aufgelösten Gitters in der Nähe der Symmetrieachse des Keils nicht zu erkennen.

Der 30°-Ausschnitt der Geometrie ist hierbei ein Kompromiss, um eine ausreichende Auflösung des Rechengebietes bei einem vertretbaren Rechenaufwand zu erhalten. Zur Vernetzung wurde der STAR-CCM+ eigene Vernetzer verwendet. Gewöhnlich wird hierbei ein Gitter aus Polyederzellen gebildet. Diese sind im Mittel aus zwölf Flächen aufgebaut. Das Netz besteht aus rund 210.000 Zellen. Die Symmetrieflächen sind als periodische Randflächen definiert. Das bedeutet, was auf der einen Seite herausströmt, strömt auf der anderen wieder hinein. In Abbildung 5-3 ist zu erkennen, dass die Einströmränder der Pilotflamme und des Dispersionsgases feiner vernetzt sind als das Volumen im Mittel. Außerdem sind in den Regionen, in denen sich das Spray und die Flamme ausbilden, ebenfalls feinere Netzstrukturen eingefügt worden. Hier interagieren die Modelle für die Berechnung des Sprays und dessen Verdampfung sowie das Verbrennungsmodell miteinander.

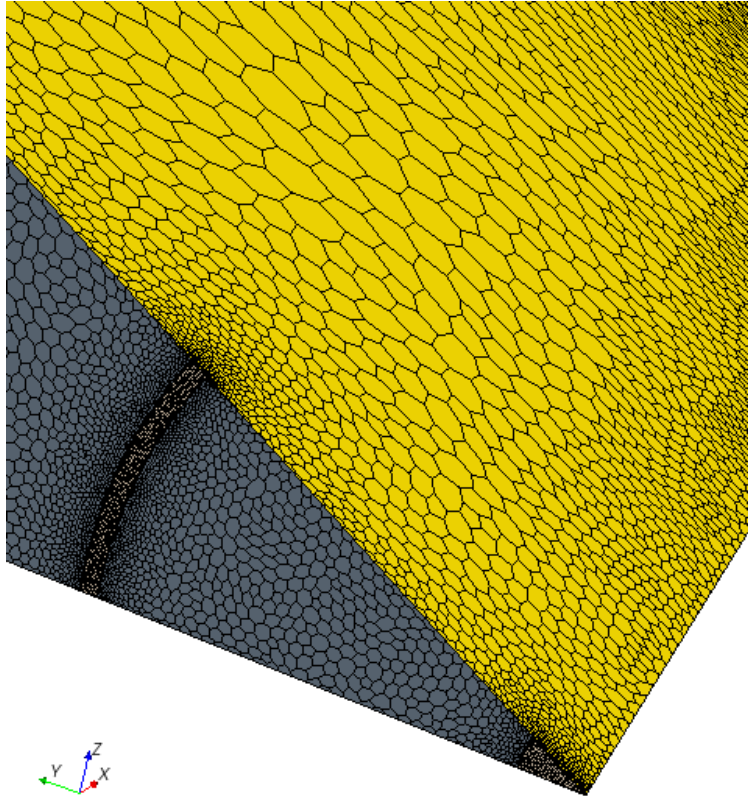


Abbildung 5-3: Die Auflösung des Gitters kann in Abhängigkeit von der Geometrie verändert werden. So wurden beispielsweise an Einströmrandern wesentlich feinere Netzstrukturen gewählt.

6 Ergebnisse

Nachfolgend werden die experimentellen als auch numerischen Ergebnisse zur Untersuchung der Partikelbildung in einem Sprayflammsynthesereaktor vorgestellt. Bei den Experimenten wurde besonderes Augenmerk auf die Abhängigkeit der Partikelbildung vom Prozessdruck gelegt. Die Untersuchungen wurden für zwei unterschiedliche Materialsysteme durchgeführt: Titandioxid aus Titanetrisopropoxid und Eisenoxid aus Eisen(III)-nitrat. Titandioxid ist ein in der Industrie sehr häufig verwendetes Material. Es wird beispielsweise in Farben als Weißpigment eingesetzt und findet aufgrund seiner absorbierenden Eigenschaften für Licht im ultravioletten Bereich unter anderem in Sonnenschutzprodukten Verwendung. Titandioxid kommt in den drei Kristallstrukturen Anatas, Rutil und Brookit vor. Letztere ist eher von untergeordneter Bedeutung, da sie nur selten vorkommt. Von Titandioxid ist bekannt, dass sich dessen Kristallstruktur während der Synthese über die Temperatur gezielt beeinflussen lässt [81]. Die Ergebnisse zu den Experimenten an Titandioxid werden in Kapitel 6.1 vorgestellt. In den Syntheseexperimenten zu Titandioxid stand die Größe der Partikel in Abhängigkeit vom Prozessdruck im Vordergrund. Hierzu wurden Versuche mit Drücken von 1200 mbar bis hinunter zu 250 mbar durchgeführt.

Die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse wurde anhand der Experimente zur Eisenoxid-Synthese untersucht. Eisenoxide sind bekannte Materialien, die beispielsweise als Grundlage für Gassensoren und zur Schwefeladsorption genutzt werden [82]. Zu den wichtigsten Kristallstrukturen des Eisenoxids gehören Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Magnetit (Fe_3O_4). Die Kristallstrukturen der beiden letztgenannten Materialien sind sich sehr ähnlich, was eine zweifelsfreie Bestimmung mit XRD schwierig macht. Aus diesem Grunde wurden zusätzlich Mößbauerspektren der Proben aufgenommen, um den Gehalt an Fe^{2+} , das im Magnetit im Gegensatz zu Maghemit vorliegt, zu bestimmen.

Die Partikel wurden im Anschluss an die Synthese insbesondere darauf untersucht, welchen Einfluss der Prozessdruck auf die Eigenschaften, Größe und Form, die spezifische Oberfläche, den Agglomerationsgrad und die Kristallinität hat. Bereits in früheren Untersuchungen an Nanopartikeln aus anderen Synthesereaktoren konnte ein Einfluss des Druckes auf die mittlere Partikelgröße nachgewiesen werden. Beispielsweise haben Orthner und Roth [34] die Entstehung von Eisenoxid bei variierenden Systemdrücken von 100 bis 1000 mbar in einem Heißwandreaktor untersucht. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch Janzen und Roth [35] bei der Untersuchung der Bildung von Eisenoxidnanopartikeln in einem Niederdruckflammenreaktor. In diesen Veröffentlichungen wird die Abnahme der Partikelgröße bei sinkendem Prozessdruck mit einer kürzeren Verweilzeit der Partikel im Reaktor erklärt. Daraus schlussfolgernd wurde auch für die Partikel aus dem hier beschriebenen Sprayflammenreaktor eine solche Abhängigkeit erwartet.

Die mittleren Partikeldurchmesser wurden sowohl aus TEM-Aufnahmen, mittels BET-Messungen und aus XRD-Analysen ermittelt. Da der variierende Prozessdruck auch Einfluss auf die Flammentemperatur und damit auf die Temperaturhistorie während der Partikelbildung hat, wurde die Kristallstruktur auch unter dem Aspekt der Druckabhängigkeit untersucht. Hintergrund ist die Tatsache, dass kristalline Materialien in Abhängigkeit der Temperatur ihre Kristallstruktur ändern können. Die Kristallstrukturuntersuchung eines zu charakterisierenden Stoffes gibt in der Regel sehr zuverlässig Aufschluss darüber, ob das gewünschte Material entstanden ist. In Tabelle 6-1 ist zusammengefasst dargestellt, welche Methoden zur Charakterisierung der Proben für die vorliegende Arbeit an welchen Materialsystemen angewendet wurden.

Parallel zu den Experimenten wurden die bereits diskutierten Simulationen durchgeführt, um ein System von Modellen bereitzustellen, mit dessen Hilfe zukünftige Versuche vorab am Rechner abgeschätzt werden können. In den dreidimensionalen CFD-Simulationen wurde die Entstehung und Verbrennung des Sprays im Reaktionsraum modelliert. Hieraus konnten Informationen über die Geschwindigkeiten, Drücke, Temperaturen, Reaktionsraten sowie Stoffmengenanteile der gasförmigen Reaktionsprodukte in der Reaktionszone erhalten werden. Diese Ergebnisse wurden im Anschluss genutzt, um mit Hilfe eines monodispersen Modells (siehe Kapitel 5.1.5) die Größe der entstehenden Partikel zu berechnen. Somit ist es möglich die Temperatur der Flammen sowie die Größe der entstehenden Partikel im Voraus abzuschätzen. Der Partikeldurchmesser ist die einzige modellierte Partikeleigenschaft, die Simulation kann daher keine Auskunft über die chemische Zusammensetzung oder die Kristallstruktur des Produktes geben. Die Simulationen erlauben jedoch schon im Vorfeld Aussagen über die optimalen Randbedingungen bezüglich der Flammentemperaturen, Geschwindigkeiten sowie der erwarteten Partikelgrößen.

Tabelle 6-1: Auf die unterschiedlichen Proben angewandte Ex-situ-Untersuchungsmethoden.

Methoden Proben	BET	XRD	TEM	UV-VIS	Mößbauer
TiO ₂ _1200	✓	✓	✓	✓	
TiO ₂ _1000	✓	✓	✓	✓	
TiO ₂ _500	✓	✓	✓	✓	
TiO ₂ _250	✓	✓	✓	✓	
FeO_060911	✓	✓	✓		✓
FeO_080911	✓	✓	✓		✓
FeO_150911	✓	✓	✓		✓
FeO_120911	✓	✓	✓		✓
FeO_200911	✓	✓	✓		✓
FeO_270911	✓	✓	✓		✓

6.1 Synthese von Titandioxid-Nanopartikeln

Zur Synthese von Titandioxid (TiO₂) wurde Titanetraaisopropoxid (für Synthese, Merck) als Prekursor verwandt und in Isopropanol (p.a., Sigma Aldrich) gelöst. Da TTIP hydrolyseempfindlich ist, musste ein Lösungsmittel mit sehr geringem Wasseranteil benutzt werden. Aus genanntem Grund war es zudem notwendig, die Lösung in einer Inertgasatmosphäre herzustellen. Dazu wurden die Lösungen für die Experimente geschlossen in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre hergestellt. Die Konzentration des Vorläuferstoffes lag in allen Experimenten konstant bei 0,5 mol pro Liter Lösungsmittel.

Besonderes Augenmerk bei den Experimenten zur Bildung von Titandioxid galt der Untersuchung des Druckeinflusses auf die Partikelgröße, -morphologie und -zusammensetzung. Halbleitendes Titandioxid als stabiles, kristallines Material, das aus Gasphasensynthese bevorzugt in zwei kristallinen Formen (Anatas und Rutil) vorliegt, dient dabei als Modellsubstanz. Während elektronenmikroskopische und BET-Untersuchungen darüber Auskunft geben können, inwieweit sich die Partikelgröße und -morphologie verändert, ermöglichen Untersuchungen mittels Röntgenbeugung und UV-VIS-Spektroskopie Aussagen darüber, inwieweit sich die Kristallstruktur und die optische Absorptionskante in Abhängigkeit des Prozessdrucks verändert. Zur Untersuchung des Druckeinflusses wurden alle Parameter mit Ausnahme des Druckes konstant gehalten. Dabei wurde der Sauerstoffvolumenstrom so gewählt, dass sich ein Äquivalenzwert von mindestens zwei ergibt, sodass von einer sehr mageren Verbrennung gesprochen werden kann, die - wie aus zahlreichen Untersuchungen bekannt - zur quantitativen Oxidation der Reaktionspartner und damit zu stöchiometrischem TiO₂ führen sollte. Tabelle 6-2 zeigt die entsprechenden Synthesebedingungen.

Tabelle 6-2: Synthesebedingungen zur Herstellung der Titandioxid-Nanopartikel

Pilotflamme		Dispersion	Schleiergas	Druck	Lösung	
sccm CH ₄	sccm O ₂	sccm O ₂	sccm O ₂	mbar	ml/min	mol/l
1500	3000	9000	4000	1200	2	0,5
1500	3000	9000	4000	1000	2	0,5
1500	3000	9000	4000	500	2	0,5
1500	3000	9000	4000	250	2	0,5

Durch Berechnung der Geschwindigkeit v aus dem Volumenstrom \dot{V} und dem Strömungsquerschnitt A am Austritt der Spraydüse nach folgender Gleichung

$$v = \dot{V} A^{-1} \quad \text{Gl. 6.1}$$

ergeben sich im Kern des Freistrahls maximale Geschwindigkeiten von bis zu 300 m/s bei einem Systemdruck von 250 mbar und von gut 100 m/s bei 1200 mbar. Diese hohen Geschwindigkeiten führen zu kurzen Verweilzeiten des Prekursors in der Flammenzone – typischerweise im Bereich weniger Millisekunden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das Wachstum der Partikel sich noch hinter dem sichtbaren Teil der Flamme fortsetzt.

Der Druckverlust über der Düse für die unterschiedlichen Prozessdrücke ist in der Tabelle 6-3 angegeben. Demnach nimmt der Druckverlust linear mit abnehmendem Prozessdruck zu, was auch wegen der höheren Geschwindigkeiten bei abnehmendem Druck zu erwarten war.

Tabelle 6-3: Druckverluste über der Düse in Abhängigkeit vom Druck im Reaktorraum

Prozessdruck	1200 mbar	1000 mbar	500 mbar	250 mbar
Druckverlust über der Düse	1,3 bar	1,5 bar	2,0 bar	2,25 bar

6.1.1 Experimentelle Ergebnisse

In Abbildung 6-1 sind zwei TEM Aufnahmen der hergestellten TiO₂-Nanopartikel zu sehen. Die Partikel auf der linken Seite wurden bei einem Prozessdruck von 1000 mbar hergestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich sphärische Partikel gebildet haben, die sich zu weichen Agglomeraten zusammenschließen. Das Bild auf der rechten Seite zeigt Partikel, die bei 1200 mbar hergestellt wurden. Hier sticht vor allem heraus, dass ein Partikel erheblich größer ist als die restlichen umgebenden Partikel. Da diese großen Partikel nur vereinzelt auftreten, kann hier nicht von einer bimodalen Größenverteilung gesprochen werden, wie sie beispielsweise aus der Rußsynthese in Flammen bekannt ist [83]. Solche vereinzelt auftretenden großen Partikel konnten in allen Experimenten gefunden werden. Die Partikel liegen im Größenbereich einiger zehn Nanometer und erscheinen allesamt sphärisch. Aufgrund der kurzen Verweilzeit der Partikel in der Reaktionszone, können Sintervorgänge ausgeschlossen werden. Es wird an dieser Stelle angenommen, dass diese großen Partikel durch vereinzelt auftretende, große

Tropfen des Sprays in der Flamme entstehen, die so groß sind, dass sie nicht vollständig verdampfen. Es kommt zur Bildung großer Partikel durch thermischen Zerfall, wie dies bereits 2007 von Aromaa et al. beobachtet wurde [84].

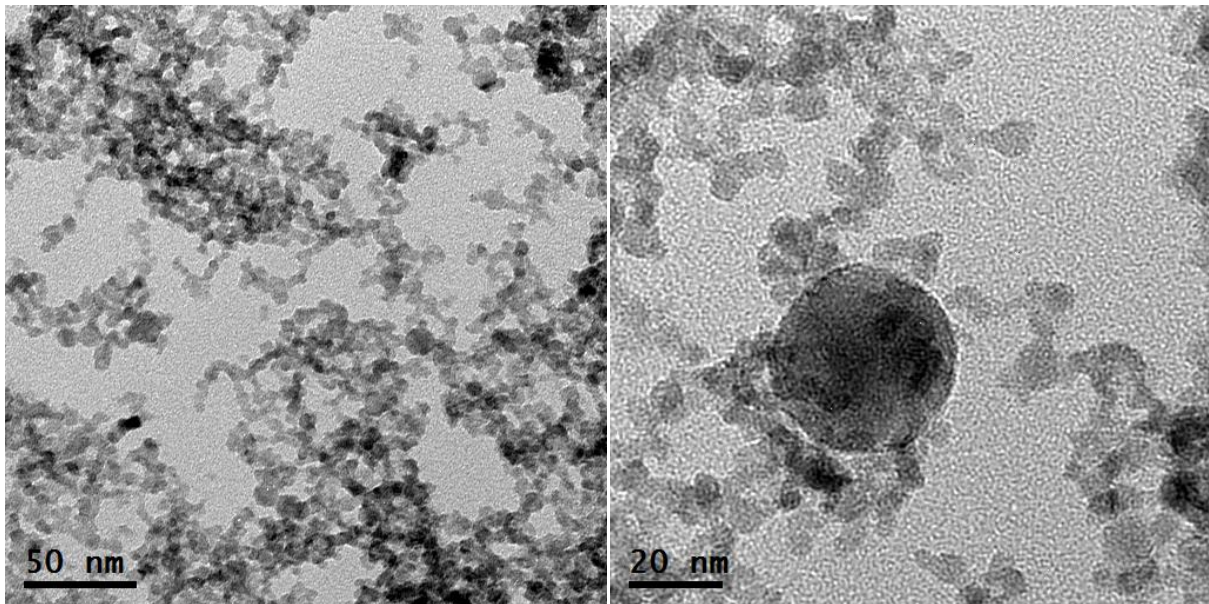


Abbildung 6-1: Links: Übersichtsbild von Titandioxidnanopartikeln aus dem Sprayflammenreaktor. Die Partikel sind im Wesentlichen sphärisch und nur leicht agglomeriert. Rechts: TiO_2 -Partikel in stärkerer Vergrößerung. Neben einer engen Größenverteilung finden sich immer wieder vereinzelt Partikel, deren Durchmesser wesentlich über dem Durchschnitt liegt.

Die in Abbildung 6-2 dargestellten Histogramme sind durch Auswertung von TEM-Aufnahmen entstanden. Zur Erstellung jedes Histogramms wurden mindestens 250 einzelne Partikel vermessen. An die Histogramme wurde eine logarithmische Normalverteilung angepasst (roter Graph), um daraus im Anschluss den auf die Anzahl bezogenen mittleren Durchmesser (englisch: count median diameter, CMD) und die arithmetische Standardabweichung σ zu berechnen. Obschon die Auswertung von 250 Partikeln keine repräsentative Menge im Hinblick auf die Gesamtmenge der Partikel aus jedem Versuch ist, bestätigen die Histogramme die Tendenz der Ergebnisse, die aus den im Anschluss gezeigten BET-Messungen gewonnen werden konnten (siehe Abbildung 6-4). So liegen die CMD-Werte zwischen 5,7 nm für einen Gasdruck von 250 mbar und 9,5 nm für 1200 mbar.

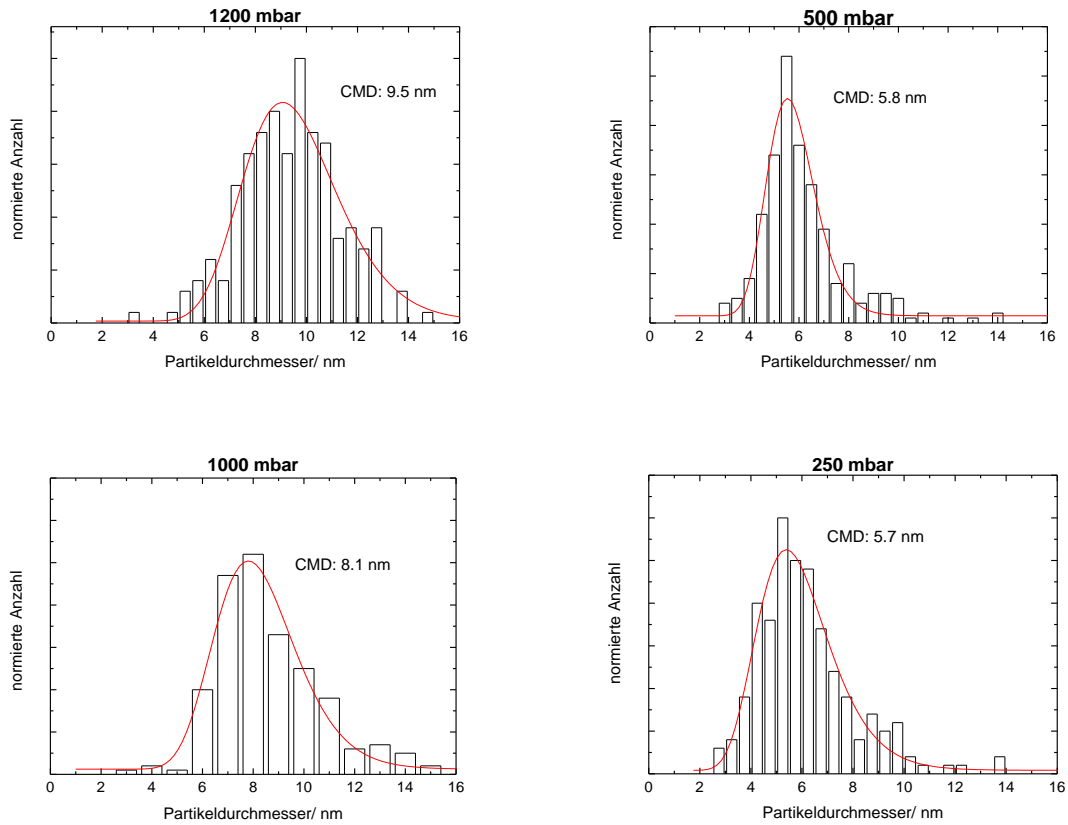


Abbildung 6-2: Histogramme der Partikelgrößenverteilung aus TEM-Aufnahmen für die bei unterschiedlichen Drücken hergestellten Partikel. Oben links: Partikel die bei 1200 mbar hergestellt wurden, haben einen mittleren Durchmesser von 9,5 nm. Unten links: bei 1000 mbar hergestellte Partikel haben einen mittleren Durchmesser von 8,1 nm. Oben rechts: bei 500 mbar liegt der mittlere Durchmesser bei 6,0 nm. Unten rechts: bei 250 mbar liegt der mittlere Durchmesser bei 5,7 nm.

In Abbildung 6-3 sind die CMD-Werte über dem Prozessdruck aufgetragen, die Werte der arithmetischen Standardabweichung sind als Fehlerbalken eingezeichnet.

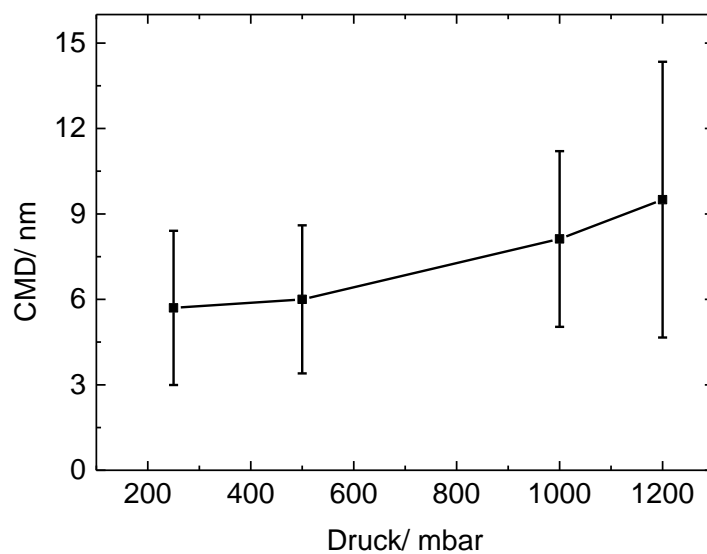


Abbildung 6-3: Das Diagramm zeigt die über einen Fit an eine log-normal Funktion berechneten CMD-Werte für TiO₂-Partikel, die bei unterschiedlichem Druck hergestellt wurden. Die arithmetische Standardabweichung σ ist in Form von Fehlerbalken dargestellt.

Durch Umrechnung der sich aus den BET-Messungen ergebenden spezifischen Oberfläche sowie der mittleren Dichte aus den Anteilen von Anatas und Rutil (die Anteile wurden anhand der im weiteren Verlauf gezeigten XRD-Messungen bestimmt), können die mittleren Durchmesser der Partikel nach Gl. 4.5 berechnet werden.

Die spezifischen Oberflächen sowie die dazu korrespondierenden Partikeldurchmesser der verschiedenen Materialien sind in Abhängigkeit des Prozessdruckes aufgetragen und in der Abbildung 6-4 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die spezifische Oberfläche (SSA) mit zunehmendem Druck abnimmt. Hieraus lässt sich ableiten, dass die Partikel mit sinkendem Druck im Mittel kleiner werden. Bei 1200 mbar weisen die Partikel eine spezifische Oberfläche von 152 m²/g auf, während die SSA bei 250 mbar mit 240 m²/g deutlich größer ist. Das entspricht einer Abnahme des mittleren Partikeldurchmessers von 10 auf 6,5 nm.

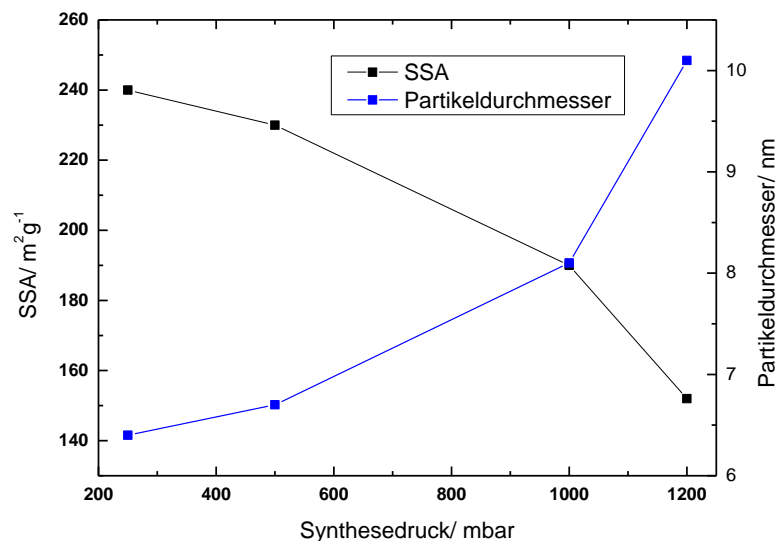


Abbildung 6-4: Aus spezifischer Oberfläche berechneter mittlerer Partikeldurchmesser für TiO₂.

Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 6-5 zeigen, dass die hergestellten Materialien in allen vier Fällen überwiegend aus Anatas bestehen und lediglich ein geringer Anteil des Materials in der Kristallform Rutil vorliegt. Alle Materialien bestehen somit zu etwa 85% aus Anatas und zu 15% aus Rutil in diesem konstanten Verhältnis, was typische Werte für TiO₂ aus einer Flammensynthese sind [16]. In keinem der Fälle konnte Brookit nachgewiesen werden. Dies ist nicht weiter überraschend, da Brookit in der Regel bei wesentlich geringeren Temperaturen entsteht [85]. Aus den XRD-Untersuchungen konnten somit keine signifikanten Unterschiede in der Kristallstruktur festgestellt werden. Mithilfe der Rietveldverfeinerung wurden die mittleren Kristallgrößen der beiden Phasen aus den XRD-Messungen bestimmt. Im direkten Vergleich fällt auf, dass die Signale aus den XRD-Messungen der bei 1000 mbar hergestellten Teilchen am breitesten sind. Bei Annahme einer monodispersen Größenverteilung würde dies bedeuten, dass die unter diesen Bedingungen hergestellten Partikel kleiner sind, als die Partikel, die bei 250 mbar hergestellt wurden.

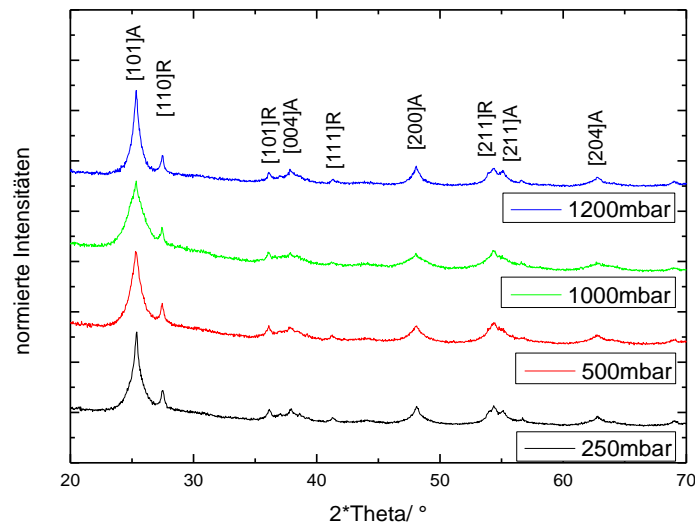


Abbildung 6-5: Ergebnisse der XRD-Messungen an den TiO₂-Partikeln. In allen Fällen besteht das Material hauptsächlich aus Anatas (A). Lediglich ein geringer Anteil Rutil (R) konnte ermittelt werden. An die Peaks wurden die zugehörigen Miller-Indizes geschrieben, um die Maxima so besser unterscheiden zu können.

Die Tabelle 6-4 vergleicht die aus TEM-Bildern erhaltenen Partikeldurchmesser mit den anhand von BET-Messungen berechneten Partikeldurchmessern, sowie mit den aus der Rietveldverfeinerung ermittelten Kristallgrößen.

Tabelle 6-4: Anhand von BET, XRD und TEM –Daten ermittelte Partikelgrößen in Abhängigkeit vom Prozessdruck

Druck/ mbar	D _P (BET)/ nm	D _P (Anatas) (XRD)/ nm	D _P (Rutil) (XRD)/ nm	CMD (TEM)/ nm	Standardabweichung/ nm
250	6,3	8,7	21,0	5,7	3,3
500	6,6	9,2	19,0	5,8	2,3
1000	8,0	6,3	16,0	8,1	3,4
1200	10,0	12,1	22,0	9,5	4,2

Während die Ergebnisse der BET-Messungen mit denen der TEM-Aufnahmen gute Übereinstimmung zeigen, weichen die Kristallgrößen nach oben ab. Der Grund für diese Unstimmigkeit ist der Tatsache geschuldet, dass gelegentlich recht große Partikel während der Synthese entstehen. Diese großen Partikel wurden bereits in Abbildung 6-1 gezeigt. Partikel, die erheblich über der Durchschnittsgröße liegen, führen zu einer erheblichen Intensitätssteigerung der Signale in den Röntgendiffraktogrammen. Die Form des Anatassignals [101] legt die Vermutung nahe, dass sich einige recht große Anataspartikel in der Probe befinden. Die Berücksichtigung einer zweiten Anatasphase mit deutlich größeren Partikeln bestätigte diese Vermutung. Der Massenanteil des größeren Materials konnte zu 7 Gew.-% für 250 mbar, 3 Gew.-% für 500 mbar, 1,8 Gew.-% für 1000 mbar und 5,9 Gew.-% für 1200 mbar bestimmt werden. Anhand der XRD-Messungen lassen sich des Weiteren die breitesten Signale für Anatas – also die kleinsten Partikel – bei der 250 mbar Probe finden. Für Rutil werden außerdem größere Kristallitgrößen bestimmt als für Anatas.

Um die optischen Eigenschaften und die optische Bandlücke der Materialien zu bestimmen, wurden UV-VIS-Spektren in diffuser Reflexion der Proben aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-6 dargestellt. Zur besseren Identifikation der beiden Phasen werden die Ergebnisse in Form der ersten Ableitungen der Reflexionsspektren dargestellt. Wie aufgrund der XRD-Untersuchungen erwartet, finden sich sowohl für Anatas als auch für Rutil Maxima bei 368 bzw. 390 nm, was einer Energie von 3,37 beziehungsweise 3,18 eV entspricht. Die optischen Eigenschaften der vier Proben sind sehr ähnlich. Eine Verschiebung der Bandlücke abhängig von der Kristallitgröße (vgl. XRD-Untersuchungen) kann nicht beobachtet werden. Um die optische Bandlücke der Materialien zu ermitteln, wurde die Kubelka-Munk-Funktion $f(R_\infty)$ angewendet (siehe Gl. 4.10). Unter Zuhilfenahme dieser Funktion kann die Bandlücke für Halbleitermaterialien wie Titandioxid bestimmt werden. Hierzu wurden für alle Proben Tauc-Plots [62] erstellt. Das bedeutet, dass in einem Diagramm $(f(R_\infty) hv)^n$ gegen die Wellenlänge hv aufgetragen wird. Durch Extrapolation des linearen Bereichs im Diagramm bis zur Abszisse hinunter lässt sich – wie im Diagramm links oben von Abbildung 6-6 beispielhaft für die 500 mbar Probe gezeigt – die Bandlücke des Materials zu 3,55 eV bestimmen. Diese ist im Vergleich zu den Literaturwerten für Rutil mit 3,127 und Anatas mit 3,289 eV [86] etwas zu höheren Energien verschoben. Diese Verschiebung aber ist in Übereinstimmung mit Literaturwerten von Materialien, die mittels Spray Pyrolyse hergestellt wurden [87] und kann auf quantenmechanische Effekte zurückgeführt werden.

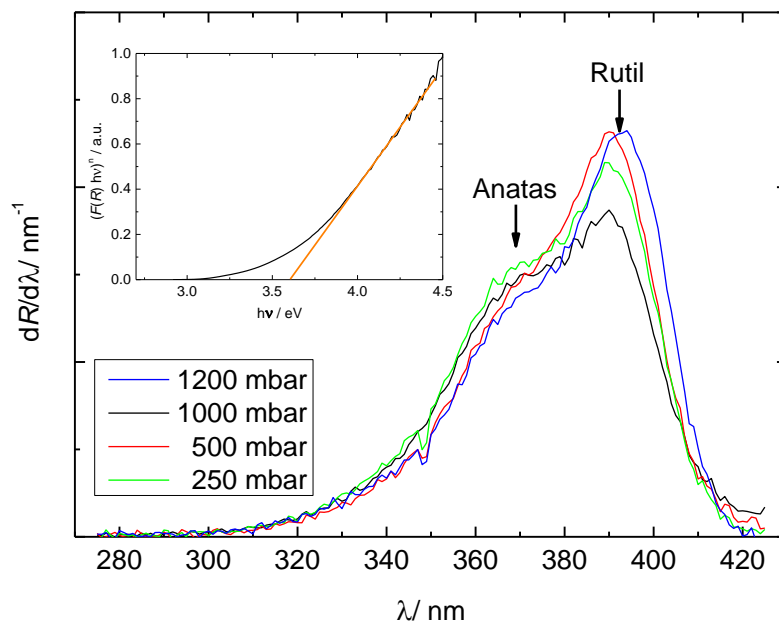


Abbildung 6-6: UV-VIS Reflexionsspektren der hergestellten TiO_2 -Nanopartikel. Die Maxima bei 368 und 390 nm können der Absorption von Anatas bzw. Rutil zugeordnet werden. Aus dem links oben dargestellten Tauc-Plot lässt sich die Bandlücke für das Material auf etwa 3,55 eV abschätzen.

6.1.2 Simulationsergebnisse

Ziel der Simulationen war es, die Strömungs- und Temperaturfelder sowie die Reaktionsraten im Reaktor zu berechnen. Diese Feldgrößen sind notwendig, um im Anschluss die Partikelgröße mit Hilfe des hierzu implementierten Modells ermitteln zu können. Zur Simulation wurde das kommerzielle Programm STAR-CCM+ der Firma cd-Adapco [74] genutzt. Die Transportgleichungen für das monodisperse Modell zur Berechnung der Partikelgrößenverteilung wurden ebenfalls in STAR-CCM+ mittels der bereitgestellten Schnittstelle zur Lösung skalarer Transportgleichungen implementiert. Die Konstanten des Eddy-Breakup-Modells zur Berechnung der Reaktionsraten (siehe Kapitel 5.1.4.1) sind in Tabelle 6-5 aufgeführt.

Tabelle 6-5: Die für die Simulationen genutzten Konstanten für die Berechnung der Reaktionsraten.

Reaktionsgleichung	A	B
$1 \text{ CH}_4 + 1,5 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ CO}$	0,3	0,5
$1 \text{ CO} + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow 1 \text{ CO}_2$	4,0	0,5
$1 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 4 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ CO}$	0,05	0,5

Abbildung 6-7 zeigt, dass die mittleren Gasgeschwindigkeiten im Reaktor stark vom Druck abhängen. Die jeweils höchsten lokalen Geschwindigkeiten treten erwartungsgemäß direkt am Düsenaustritt auf. Während bei 1200 mbar Systemdruck im Reaktor die höchste Geschwindigkeit etwa 95 m/s beträgt, liegt die maximale Geschwindigkeit bei 250 mbar mit etwas weniger als 330 m/s schon nahe an der lokalen Schallgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit bei 1000 mbar stimmt sehr genau mit den Werten von Heine et al. [88] überein, der mit Hilfe der Phasen-Doppler-Anemometrie Maximalwerte von 120 bis 130 m/s an einem sehr ähnlichen experimentellen Aufbau ermittelt hat.

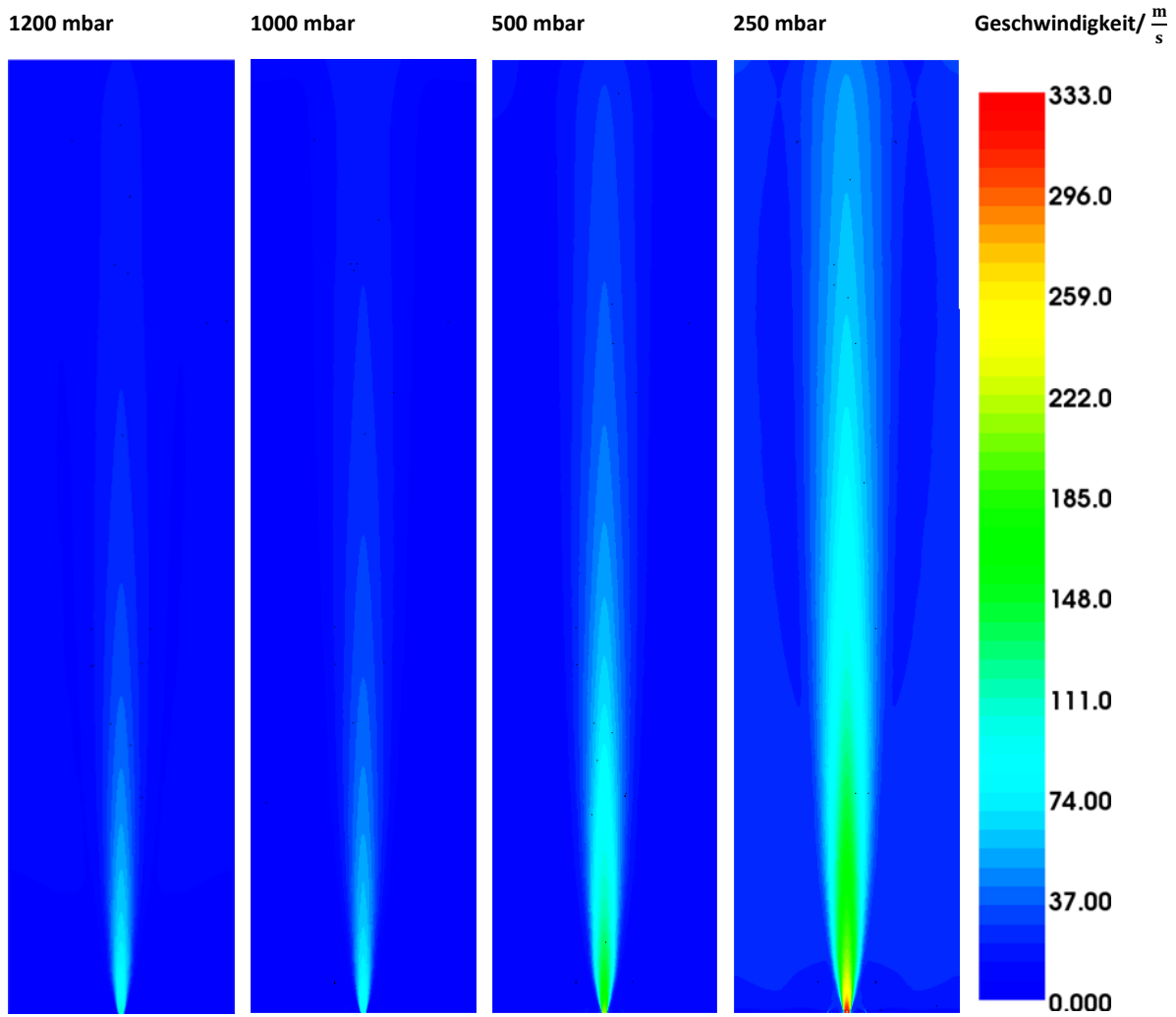


Abbildung 6-7: Von links nach rechts: Geschwindigkeitsprofile bei 1200 mbar, 1000 mbar, 500 mbar und 250 mbar

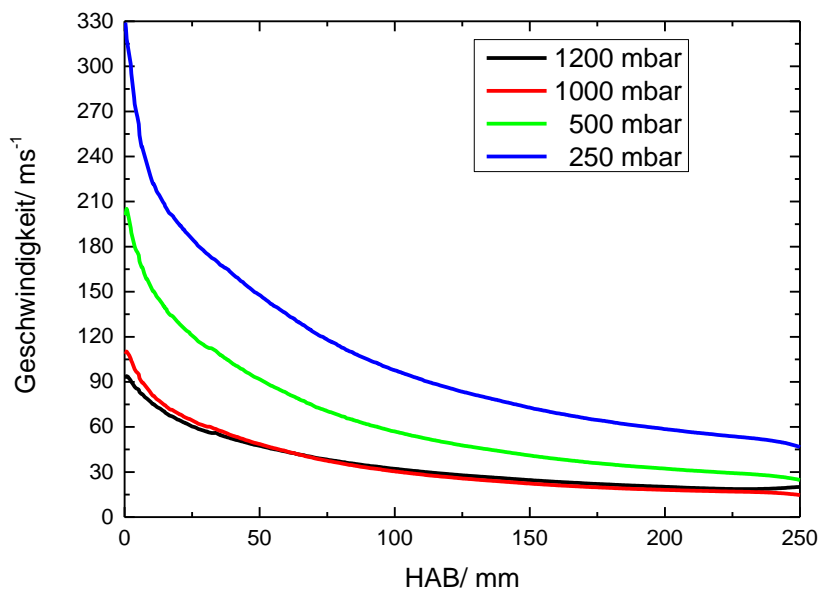


Abbildung 6-8: Geschwindigkeitsprofile für die vier unterschiedlichen Simulationen entlang der Symmetrieachse des Reaktors in Abhängigkeit des Abstandes vom Brenner (height above burner, HAB)

Abbildung 6-8 zeigt ebenfalls, dass die Geschwindigkeit auf der Symmetrieachse mit abnehmendem Druck zunimmt. Dies ist prinzipiell ein trivialer Schluss, jedoch sind bei den niedrigeren Drücken und damit verbundenen hohen Gasgeschwindigkeiten Kompressibilitätseffekte zu erwarten. So nimmt z.B. bei 250 mbar die axiale Geschwindigkeit nicht mit demselben Maße ab wie bei höheren Drücken und niedrigeren Düsenaustrittsgeschwindigkeiten.

Abbildung 6-9 zeigt die simulierten Temperaturverteilungen von links nach rechts für 1200 bis 250 mbar. Die mit ca. 2300 K höchsten Temperaturen wurden bei der Simulation für 1200 mbar ermittelt. Während die maximalen Temperaturen in den Simulationen mit sinkendem Druck abnehmen, verschiebt sich die Ortslage des Temperaturmaximums zur Düse hin. Für die Simulationen bei 250 mbar scheint die Flamme deutlich abgehoben zu sein.

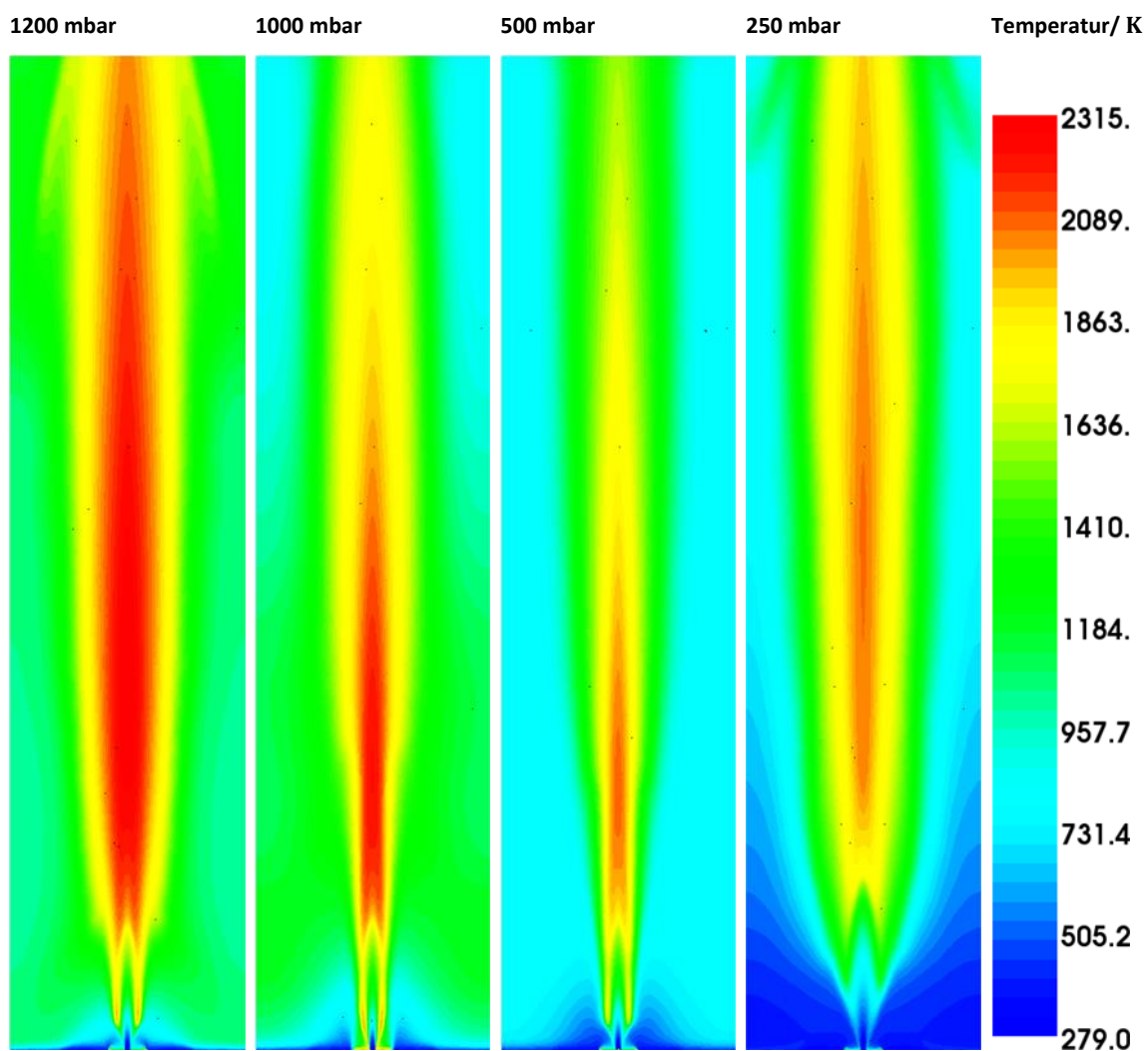


Abbildung 6-9: Von links nach rechts: Temperaturfelder bei 1200 mbar; bei 1000 mbar; bei 500 mbar; bei 250 mbar.

Das Diagramm in Abbildung 6-10 zeigt die Temperaturprofile auf der Symmetrieachse des Reaktors als Funktion der Höhe über dem Brenner. Die Temperaturprofile sind dem Verlauf nach alle ähnlich. Lediglich im Profil für 250 mbar ist die Temperaturabnahme nach Erreichen des Maximalwertes im

Vergleich zu den anderen Profilen bei zunehmender Höhe über dem Brenner flacher. Die höchste Temperatur ist - wie nicht anders zu erwarten - im Falle der Simulation für 1200 mbar zu finden.

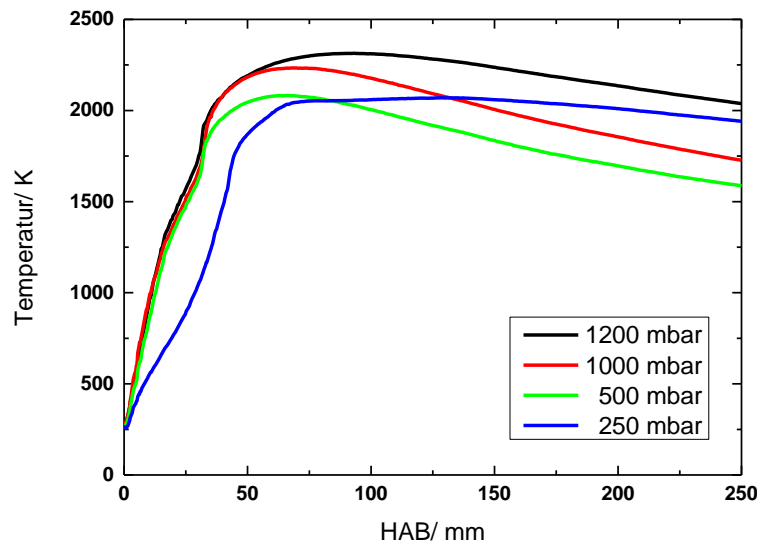


Abbildung 6-10: Temperaturprofile entlang der Symmetrieachse des Reaktors aufgetragen über der Höhe über dem Brenner.

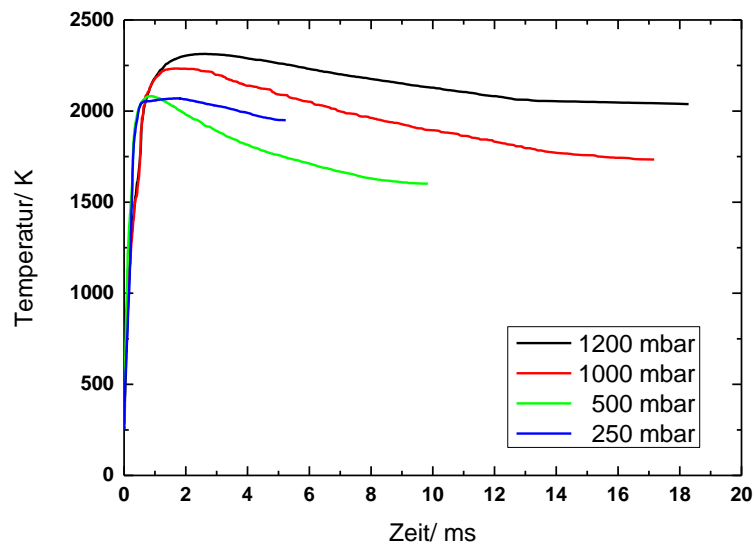


Abbildung 6-11: Temperatur-Zeit-Profile aus den Simulationen. Die Temperatur in Kelvin ist über der Zeit in Millisekunden angegeben. Es wird deutlich, dass die Partikel mit abnehmendem Prozessdruck wesentlich schneller aus dem Reaktor getragen werden.

Darüber hinaus lassen sich aus den Daten zu

Abbildung 6-8 und Abbildung 6-10 Temperatur-Zeit-Profile der Verbrennungssimulationen erstellen. Anhand dieser Profile, die in Abbildung 6-11 zu sehen sind, wird deutlich, dass die Temperaturen bei höheren Drücken wesentlich länger auf einem hohen Niveau bleiben. Zudem nimmt mit dem Druck im Reaktor auch die Verweilzeit der Partikel im System ab. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die Partikel sich bei höherem Druck für eine deutlich längere Zeitspanne in einer heißen Region aufhalten, was zum Wachstum größerer Partikel führt. Im Falle der Ergebnisse für 250 mbar sieht man deutlich,

dass das Abheben der Flamme Einfluss auf das Temperatur-Zeit-Profil hat. Die Maximaltemperatur wird später erreicht und sinkt auch nicht so schnell ab, wie in den anderen Simulationen.

Abbildung 6-12 zeigt die Felder der anhand des monodispersen Modells gemäß Gl. 5.47 berechneten Partikeldurchmesser für alle vier Prozessdrücke. Die Partikel werden mit zunehmendem Druck größer. Die simulierten Partikeldurchmesser liegen 250 mm über dem Brenner bei einem Prozessdruck von 1200 mbar bei etwa 8,3 nm und sinken auf etwas unter 3 nm für die Synthese bei 250 mbar.

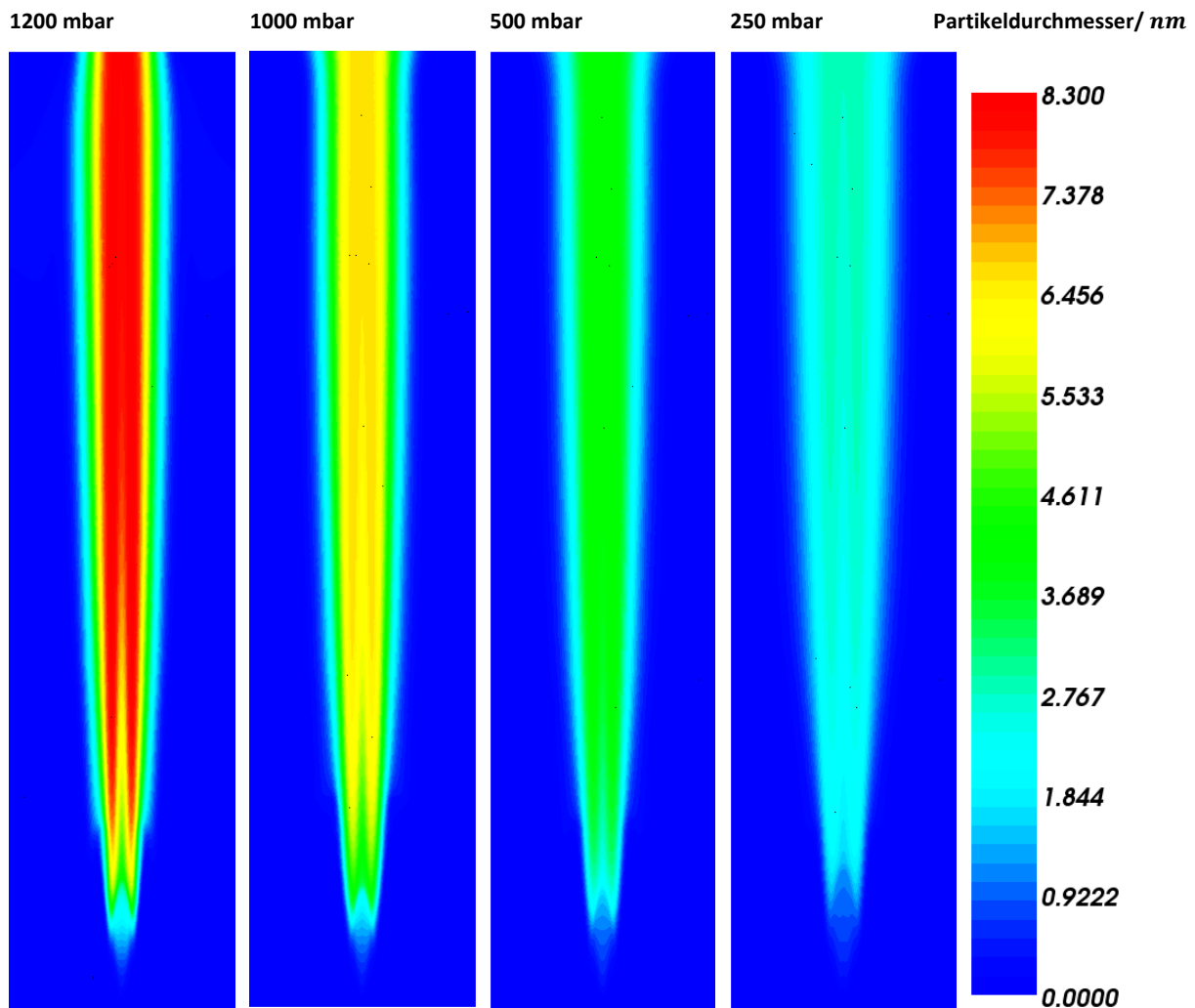


Abbildung 6-12: Felder der Partikeldurchmesser auf der Symmetrieebene des Reaktors

Das Diagramm in Abbildung 6-13 zeigt die berechneten Partikeldurchmesser entlang der Symmetrieachse als Funktion der Höhe über dem Brenner. Das Partikelwachstum wird mit abnehmender Temperatur langsamer. Etwa 28 mm über dem Brenner gibt es einen Wachstumssprung aufgrund eines Temperatursprungs in den Simulationen. Dieser ist geschwindigkeits- und somit letztlich druckabhängig in unterschiedlichen Höhen über dem Brenner. Zudem findet sich der Effekt der Druckabhängigkeit der Partikeldurchmesser, der bereits anhand der oben gezeigten Ex-situ-Untersuchungen nachgewiesen wurde, auch in den Simulationsergebnissen wieder.

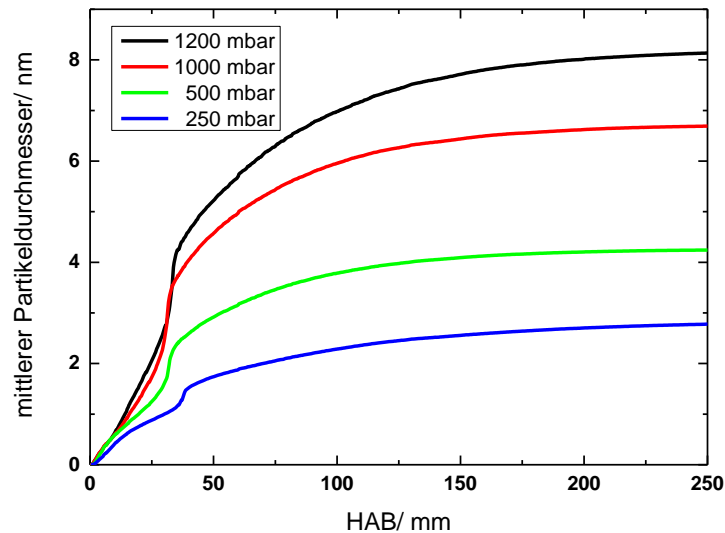


Abbildung 6-13: Simulierter mittlerer Partikeldurchmesser entlang der Symmetrieachse für die verschiedenen Prozessdrücke. Der Wachstumssprung etwa 28 mm über der Düse rührt von einem Temperatursprung. Es wird deutlich, dass das Wachstum der Partikel mit zunehmender Höhe über dem Brenner verlangsamt wird. Zudem wird der Einfluss des Druckes auf das Partikelwachstum deutlich.

Der Partikeldurchmesser aus den Simulationen liegt 250 mm über dem Brenner bei einem Prozessdruck von 1200 mbar bei 8,3 nm. Der mittlere Partikeldurchmesser aus den BET-Messungen ist mit 10 nm ein wenig größer. Der Unterschied zwischen Simulation und Durchmesser aus BET ist für die Experimente bei 250 mbar noch deutlicher. Während aus dem experimentellen Ergebnis eine Größe von 6,3 nm ermittelt wurde, liegt der simulierte Wert bei nur 2,8 nm. Diese Unterschätzung der mittleren Partikeldurchmesser ist für alle Simulationen vorhanden, wie man in Tabelle 6-6 erkennen kann und wird mit Abnahme des Druckes größer.

Tabelle 6-6: Vergleich der mittleren Partikeldurchmesser zwischen experimentell ermittelten Ergebnissen und Simulationen

Prozessdruck/ mbar	D_P (BET)/ nm	CMD (TEM)/ nm	$D_{P(\text{Anatas})}$ (XRD)/ nm	$D_{P(\text{Rutil})}$ (XRD)/ nm	D_P (Simulation)/ nm
1200	10,0	9,5	12,1	27.2	8,3
1000	8,0	8,1	6,3	19.0	6,7
500	6,6	5,7	9,2	22.7	4,3
250	6,3	5,8	8,7	18.3	2,8

6.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Wie bereits erörtert, liegen sowohl die mittels XRD-Auswertung berechneten Kristallgrößen für Anatas als auch die für Rutil erheblich über den Partikelgrößen, die anhand von TEM-Aufnahmen, BET-Messungen und der Simulation ermittelt wurden. Die Auswertung der TEM-Aufnahmen wiederum liefert zwar durchweg kleinere Werte als die Ergebnisse aus den BET-Messungen, die Unterschiede sind jedoch wesentlich kleiner im Vergleich zu den Ergebnissen aus den XRD-Analysen. Die Differenz in der Auswertung der XRD-Messungen lässt sich durch das Auftreten vereinzelter, dafür aber

relativ großer Partikel erklären. Große Partikel beeinflussen die Signalintensität in den XRD-Messungen übermäßig stark, sodass sich dies bei der Rietveldverfeinerung in einer unverhältnismäßigen Wichtung großer Kristallite äußert. Davon abgesehen zeigen die Aufnahmen der XRD-Messungen, dass der Prozessdruck keinen Einfluss auf die Kristallstruktur der Partikel nimmt. Die mit abnehmendem Druck kleiner werdende Verweilzeit im Reaktor hat demzufolge keinen Einfluss auf die Kristallstruktur der Titandioxidpartikel bei deren Bildung. Trotz geringer Abweichungen der mittels unterschiedlicher Methoden bestimmten Partikelgrößen, kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass mit sinkendem Druck der mittlere Partikeldurchmesser abnimmt. Somit konnte sowohl experimentell als auch mittels Simulationen gezeigt werden, dass der Druck im Inneren des Reaktors einen direkten Einfluss auf die Partikelgröße nimmt, während die Morphologie und die Kristallstruktur der Partikel davon unbeeinflusst bleibt. Der Grund für die abnehmende Partikelgröße ist die mit dem Druck sinkende Stoßzahl Partikel bildender Teilchen und die damit zunehmende mittlere freie Weglänge. Somit sinkt auch der Kollisionskoeffizient mit abnehmendem Druck. Hinzu kommt, dass die Verweilzeit im Reaktor nahezu invers proportional zum Druck ist, was bei abnehmendem Druck kürzere Verweilzeiten zur Folge hat. Diese Umstände führen schließlich dazu, dass das Partikelwachstum mit sinkendem Prozessdruck langsamer verläuft. Zudem wird aus den Temperatur-Zeit-Verläufen (Abbildung 6-11) deutlich, dass die Temperaturabnahme auf der Symmetrieachse des Reaktors mit abnehmendem Druck deutlich schneller von statten geht. Wird während der Synthesen über einen größeren Zeitraum eine hohe Temperatur aufrechterhalten, so verlängert sich damit einhergehend der Wachstumsprozess der Nanopartikel. Dies ist offensichtlich, da sowohl die Koagulation, als auch die Koaleszenz von Partikeln stark temperaturabhängig sind.

Eine Ausnahme bilden hier die Ergebnisse für 250 mbar. Hier wird die Maximaltemperatur später erreicht und sinkt auch nicht so schnell ab, wie in den anderen Simulationen (siehe hierzu auch Abbildung 6-11). Dieser Umstand würde erklären, wieso die Ergebnisse der ex-situ-Charakterisierung kaum einen Unterschied bezüglich der mittleren Partikelgröße bei 500 und bei 250 mbar zeigen. Mit abnehmendem Druck sinkt zwar die maximal erreichte Temperatur, die Zone, in der es zu Verbrennungsreaktionen kommt, wird jedoch aufgrund der höheren Geschwindigkeit insgesamt länger. Dies wiederum wirkt einem gehemmten Wachstum der Partikel durch kürzere Verweilzeiten in der heißen Zone entgegen.

Die mittleren Partikeldurchmesser werden durch das monodisperse Modell in den vier zu den Experimenten korrespondierenden Simulationen leicht unterschätzt, jedoch stimmt die Tendenz mit den Ergebnissen aus den ex-situ Untersuchungen gut überein. Die deutliche Druckabhängigkeit der Partikelgrößen lässt sich auch in den Simulationen wiederfinden. Zudem darf trotz eines deutlich oberhalb von 250 mm über dem Brenner zusätzlich einströmenden Inertgases davon ausgegangen werden, dass der Abgasstrom noch bis zum Filter in einem Temperaturbereich um die 100°C liegt. Ein weiteres Wachstum der Partikel ist daher auch hinter dem Simulationsgebiet bis hin zum Filter anzunehmen. Die

leichte Diskrepanz zwischen den gerechneten und den experimentell bestimmten Werten liegt daher nur teilweise am Simulationsmodell.

6.2 Synthese von Eisenoxid

Nach der sowohl experimentellen als auch numerischen Untersuchung des Druckeinflusses bei der Sprayflammsynthese hinsichtlich der Bildung von nanopartikulärem Titandioxid, wurden die Eigenschaften eines weiteren Materialsystems hinsichtlich des Druckeinflusses charakterisiert. Am Beispiel von Eisenoxid, das neben verschiedenen polymorphen Formen auch in unterschiedlichen Oxidationsstufen stabil ist, wurde untersucht, ob es einen Zusammenhang zwischen Zusammensetzung, Kristallstruktur und Druck gibt. Als Prekursor für das Eisenoxid wurde Eisennitrat gewählt, das sich neben einem günstigen Preis und seiner einfachen Handhabbarkeit auch durch eine sehr gute Löslichkeit in Ethanol auszeichnet. Als Konzentration von Eisen(III)-nitrat (für Synthese, Merck) in Ethanol wurde für alle Experimente 0,5 mol/l gewählt. In den Experimenten wurde neben dem Prozessdruck auch der Volumenstrom der Prekursor-Lösung variiert. Alle anderen Parameter hingegen wurden konstant gehalten.

Im nachfolgenden Kapitel 6.2.1 werden die Ergebnisse von sechs Versuchen zur Synthese von Eisenoxid vorgestellt. Sie lassen sich in zwei Versuchsreihen unterteilen. Neben drei Experimenten bei einem Volumenstrom der Prekursor-Lösung von 7 ml/min wurden drei weitere Experimente mit einem Volumenstrom von 5 ml/min durchgeführt. Innerhalb beider Versuchsreihen wurde jeweils der Druck variiert. Die genauen Parameter können der Tabelle 6-7 entnommen werden.

Tabelle 6-7 Synthesebedingungen für die Experimente zur Herstellung von Eisenoxid

Probe	Pilotflamme/ sccm		Dispersionsgas/ sccm	Schleiergas/ sccm	Druck/ mbar	Volumenstrom Prekursor/ ml/min
	CH ₄	O ₂	O ₂	O ₂		
060911	1500	4000	7000	4000	1000	5
080911	1500	4000	7000	4000	500	5
150911	1500	4000	7000	4000	250	5
120911	1500	4000	7000	4000	1000	7
200911	1500	4000	7000	4000	500	7
270911	1500	4000	7000	4000	250	7

Die Kristallstrukturen von Maghemit und Magnetit sind sich sehr ähnlich, was die Analyse der strukturellen Zusammensetzung dieser Proben allein mittels Röntgendiffraktometrie schwierig macht. Sie unterscheiden sich dahingehend, dass in Magnetit sowohl zwei- als auch dreiwertige Eisenionen vorkommen, während in Maghemit lediglich dreiwertige Eisenionen die Gitterplätze besetzen. Dieser

Umstand wurde genutzt, um mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie die Anteile an zwei- und dreiwertigem Eisen in den hergestellten Proben zu bestimmen.

6.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Um einen Eindruck von der Morphologie, der Größe und dem Agglomerationszustand zu bekommen, wurden TEM-Aufnahmen von allen sechs Proben erstellt. Wie in Abbildung 6-14 zu sehen, liegen die Partikel größtenteils agglomeriert vor; es sind so gut wie keine einzelnen Partikel zu erkennen. Anders als in den TEM-Aufnahmen beim TiO_2 , gibt es hier keine überdurchschnittlich großen Partikel.

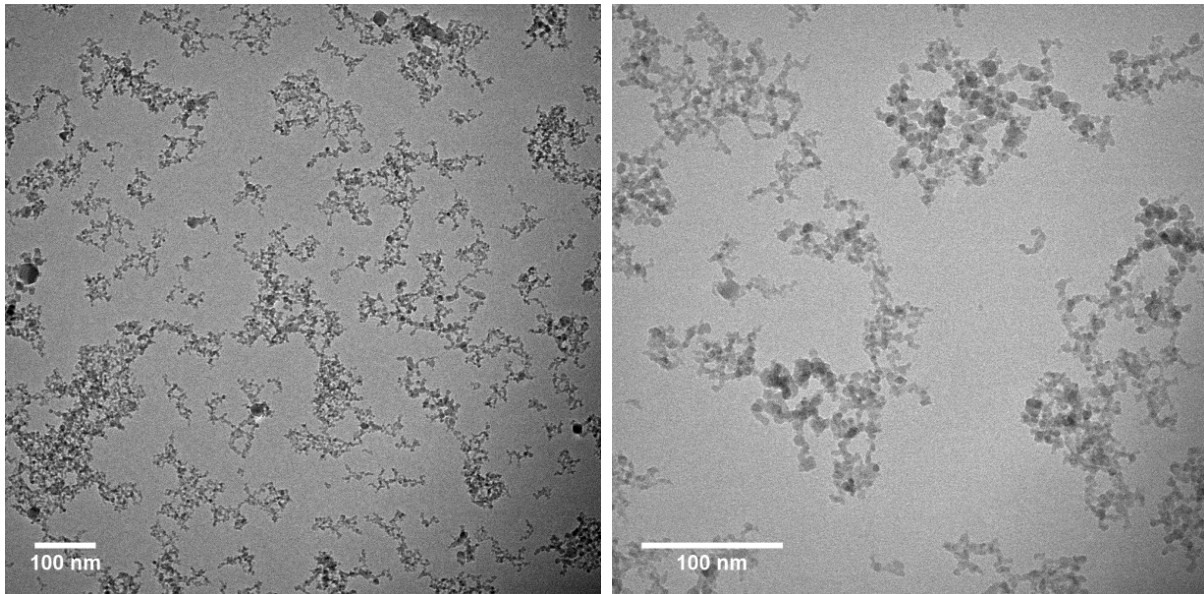


Abbildung 6-14: Links: Übersichtsbild der Probe 270911, hergestellt bei einem Prozessdruck von 250 mbar und einem Volumenstrom der Prekursor-Lösung von 7 ml/min. Rechts sind durch eine höhere Auflösung die Agglomerate besser zu erkennen.

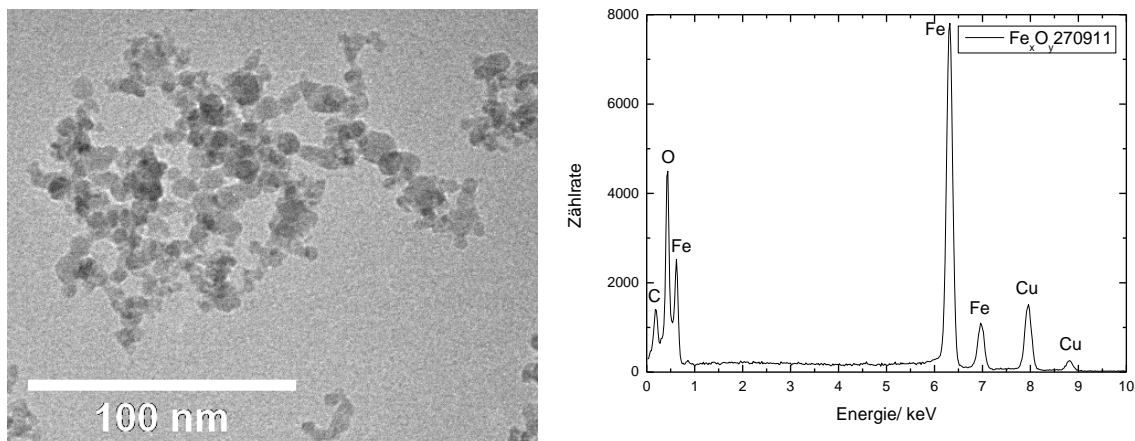


Abbildung 6-15: links Ausschnitt aus einem TEM-Bild der Probe 270911. Rechts: EDX-Spektrum zum auf der linken Seite abgebildeten Bereich.

Abbildung 6-15 zeigt ein höher aufgelöstes TEM-Bild. Obschon Verbindungen untereinander erkennbar sind, lässt sich sagen, dass es sich vielfach um weiche Agglomerate handelt. Auf der rechten Seite von Abbildung 6-15 ist das zu diesem Bildausschnitt gehörende energiedispersive Röntgenspektrum

(EDX) der Partikel dargestellt. Aus diesem Spektrum wird ersichtlich, dass die in der untersuchten Region vorliegenden Partikel ausschließlich aus Sauerstoff und Eisen bestehen. Die Kupfer- und Kohlenstoffsignale werden vom TEM-Grid verursacht, auf dem sich die Partikelprobe bei der Messung befand. Da die Auflösung der Bilder nicht hinreichend gut ist, um Einzelheiten erkennen zu können, wurden zusätzlich HR-TEM-Aufnahmen gemacht, anhand derer sich der Grad der Agglomeration besser beurteilen lässt (siehe Abbildung 6-16 und Abbildung 6-17).

Abbildung 6-16 und Abbildung 6-17 zeigen Eisenoxid-Partikel aus jeweils einem der sechs durchgeführten Experimente. Bei den Aufnahmen in Abbildung 6-16 handelt es sich um Partikel aus der Synthese mit einem Volumenstrom der Prekursor-Lösung von 5 ml/min und einem Prozessdruck von 250 mbar. Die in Abbildung 6-17 gezeigten Eisenoxidpartikel entstanden bei einem Volumenstrom von ebenfalls 5 ml/min aber bei einem Druck im Reaktor von 1000 mbar. Auch hier sind die Verbindungen zwischen den Partikeln gut zu erkennen. Anhand der HR-TEM-Bilder auf der rechten Seite von Abbildung 6-16 wird zudem eine regelmäßige Struktur im Inneren der einzelnen Partikel sichtbar. Anhand dieser Struktur lässt sich nachweisen, dass es sich bei den hergestellten Proben um kristalline Materialien handelt.

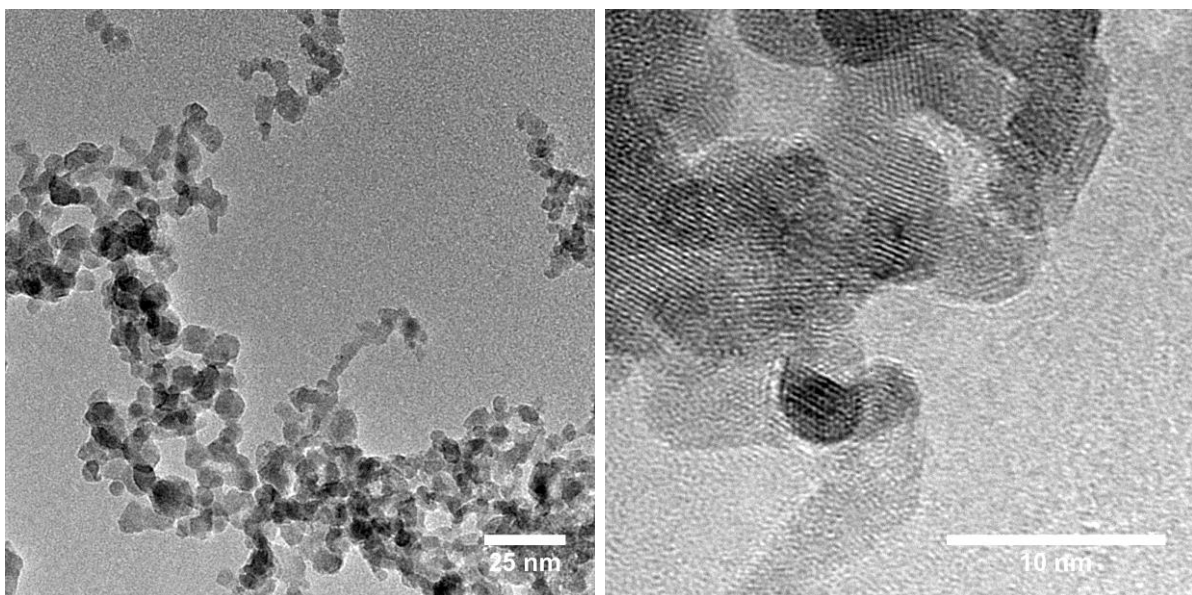


Abbildung 6-16: Eisenoxid-Probe hergestellt bei einem Prozessdruck von 250 mbar und einem Volumenstrom von 5 ml/min Prekursor-Lösung. Im rechten Bild lassen sich deutlich kristalline Bereiche erkennen, die in ihrer Größe weitestgehend der Primärpartikelgröße entsprechen.

Im Vergleich zu Partikeln aus der Synthese bei 250 mbar sind die in Abbildung 6-17 dargestellten Partikel, die bei 1000 mbar hergestellt wurden, deutlich größer. Damit ist ein erster Hinweis auf eine Größenabhängigkeit der Partikel vom Prozessdruck auch für die Synthese von Eisenoxid vorhanden. Ähnlich wie auf der rechten Seite von Abbildung 6-16 sind auch auf der rechten Seite von Abbildung 6-17 Regelmäßigkeiten in der Struktur der Partikel zu erkennen. Die HR-TEM-Aufnahmen zeigen nochmals deutlich, dass die Partikel agglomeriert vorliegen.

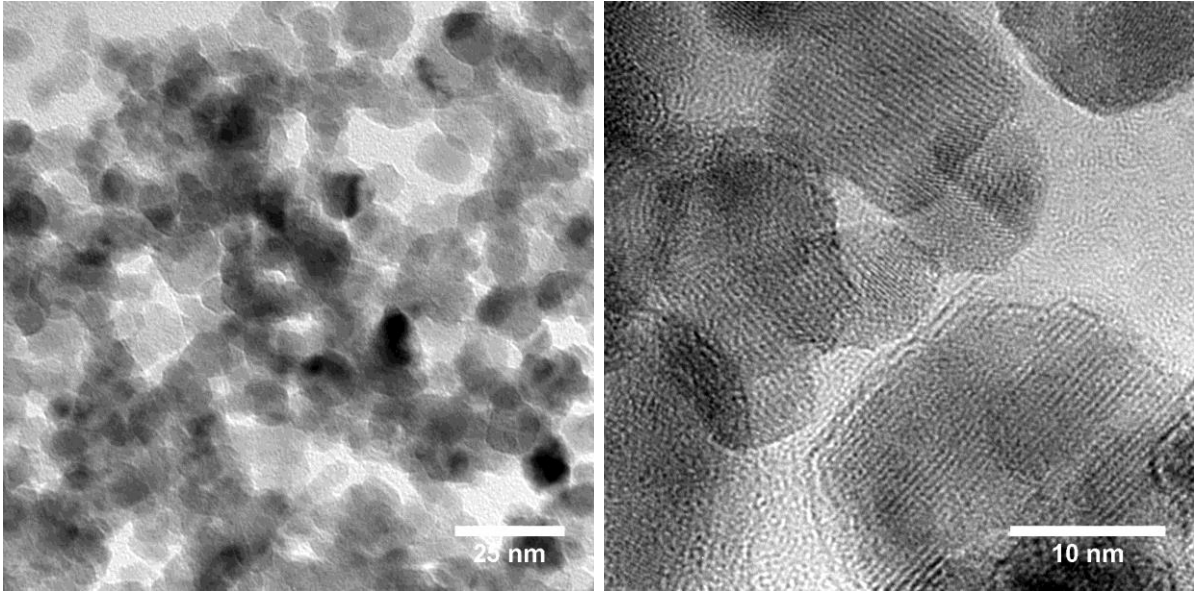


Abbildung 6-17: Eisenoxid-Probe hergestellt bei einem Prozessdruck von 1000 mbar und 5 ml/min Lösungsmittel; anhand der Strukturen im HR-TEM-Bild auf der rechten Seite ist zu erkennen, dass auch dieses Material kristallin ist.

Das Diagramm in Abbildung 6-18 zeigt die CMD-Werte, die anhand der Auswertung der TEM-Bilder bestimmt werden konnten. Die Werte liegen zwischen 7 und 14,8 nm und werden in allen Fällen mit zunehmendem Prozessdruck größer. Zudem ist der mittlere Durchmesser der Partikel aus den Experimenten bei 7 ml/min größer als bei den Partikeln, die bei einem Volumenstrom der Prekursor-Lösung von 5 ml/min hergestellt wurden. Ein Einfluss des pro Zeit zugeführten Prekursormaterials und damit der Konzentration des Prekursors auf die Partikelgröße lässt sich somit ebenfalls beobachten.

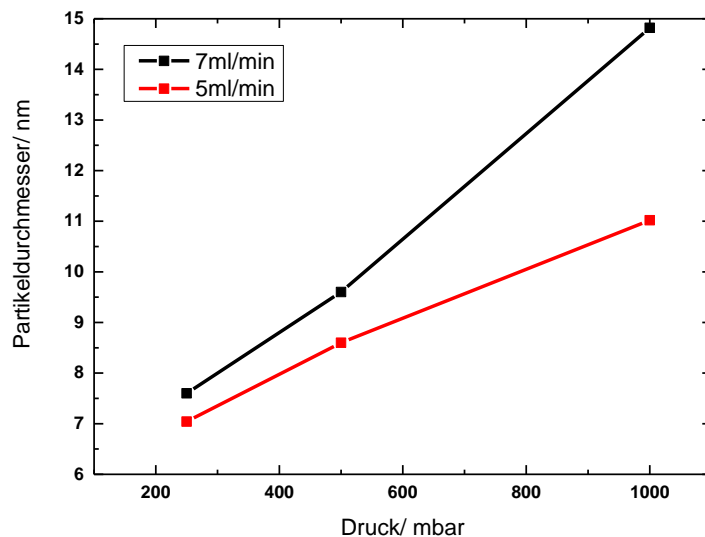


Abbildung 6-18: Mittlere Durchmesser der Eisenoxid-Proben in Abhängigkeit vom Prozessdruck. Die Partikelgrößen sind anhand von Histogrammen der TEM-Bilder erstellt worden.

Anhand der BET-Messungen wurden Werte für die spezifischen Oberflächen der Proben bestimmt. Auch hier zeigte sich, dass der Prozessdruck Einfluss auf die Größe der Partikel nimmt. So wurden spezifische Oberflächen zwischen 179 und 68 m²/g gemessen. Damit liegen die mittleren Partikeldurchmesser bei Annahme sphärischer Partikel zwischen 6,7 und 18 nm. Wie schon zuvor anhand des

Diagramms in Abbildung 6-18 zu sehen war, wird auch bei den Stickstoffadsorptionsmessungen deutlich, dass die Konzentration der Prekursor-Lösung neben dem Druck ebenfalls einen Einfluss auf die Partikelgröße hat.

Um die mittleren Partikeldurchmesser aus den spezifischen Oberflächen berechnen zu können, muss an dieser Stelle vorgegriffen werden. Auf Basis der Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie (Tabelle 6-11) wurden an Hand der Phasenzusammensetzungen für alle Proben mittlere Dichten ermittelt. Die anhand von Stickstoffadsorptionsmessungen bestimmten spezifischen Oberflächen, die berechneten mittleren Dichten sowie die sich daraus ergebenden Partikeldurchmesser sind in der Tabelle 6-8 aufgeführt. Für eine bessere Übersicht wurden die Probenbezeichnung sowie Prozessdruck und Volumenstrom der Prekursor-Lösung in der Tabelle aufgelistet.

Tabelle 6-8: Berechnete mittlere Dichten sowie spezifische Oberflächen und daraus resultierende Partikeldurchmesser aus BET.

Probe Nummer	060911	080911	150911	120911	200911	270911
Druck/Volumenstrom	1000/5	500/5	250/5	1000/7	500/7	250/7
mittlere Dichte/ g/cm ³	4,925	4,938	4,999	4,918	4,935	4,959
SSA/ m ² /g	70	90	179	68	87	143
D _p BET/ nm	17,4	13,5	6,7	18	14	8,4

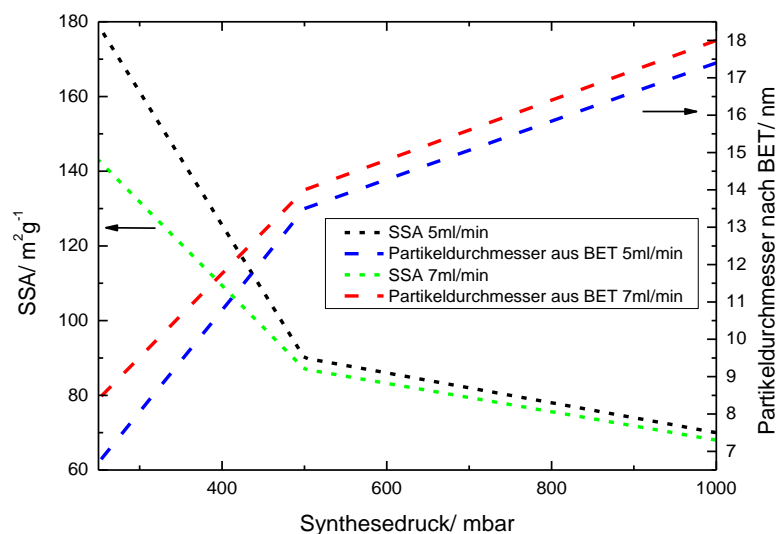


Abbildung 6-19: Diagramm zu den Ergebnissen aus den BET-Messungen. Die schwarze und grüne Linie entsprechen jeweils den spezifischen Oberflächen der Proben und referenzieren auf die linke Ordinate. Die Linien in rot und blau stellen die dazu korrespondierenden Partikeldurchmesser dar und referenzieren auf die rechte Ordinate.

Dass sowohl der Prozessdruck als auch die Konzentration der Prekursor-Lösung die Partikelgröße beeinflussen, ist anhand des Diagramms in Abbildung 6-19 zu erkennen. Dort sind die spezifischen Oberflächen aus den BET-Messungen sowie die daraus berechneten mittleren Durchmesser über dem Druck aufgetragen sind. Demnach nimmt der Einfluss des Prozessdruckes auf die spezifische Oberfläche des Materials mit sinkenden Prozessdrücken zu. Beide Versuchsreihen zeigen eindeutig die gleiche Tendenz und bestätigen damit die bereits anhand der TEM-Bilder gewonnenen Ergebnisse. Dem-

nach ist der Einfluss der Prekursorkonzentration auf die Partikeldurchmesser mit nur einigen Zehntel Nanometern nicht annähernd so groß wie der Einfluss des Druckes auf die Durchmesser der entstehenden Nanopartikel.

Zur Ermittlung der Kristallstrukturen der Proben wurden XRD-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-20 dargestellt und den jeweiligen Versuchsbedingungen zugeordnet. Die Daten wurden im Anschluss mit der Rietveldverfeinerung ausgewertet. Die Kristallgrößen der in der Probe vorhandenen Phasen wurden nach ihrem Anteil gewichtet, und so eine mittlere Kristallgröße gebildet. Hierbei wurden Größen zwischen 7,9 nm für 5 ml/min und 250 mbar und 19,3 nm für 7 ml/min 1000 mbar ermittelt. Alle Ergebnisse sind in der rechten Spalte von Tabelle 6-9 aufgelistet.

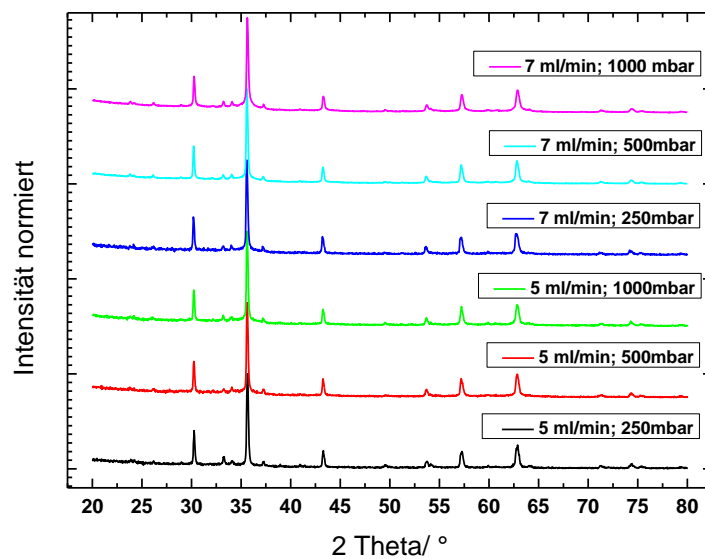


Abbildung 6-20: XRD-Messungen der untersuchten Eisenoxidnanopartikel.

Die Ergebnisse aus den BET-Messungen, den XRD-Daten sowie aus den Auswertungen der TEM-Bilder zeigen alle die gleiche Tendenz. Es gibt kleinere Abweichungen, was beispielsweise daher kommt, dass die Menge an Partikeln, die auf den TEM-Bildern zu sehen ist, keine statistisch aussagekräftigen Resultate ergeben kann und Abweichungen daher nicht ausgeschlossen werden können. Zur besseren Übersicht sind die mittleren Partikeldurchmesser aus den BET-Messungen, der Rietveldverfeinerung der XRD-Daten sowie die anhand der TEM-Aufnahmen ermittelten Durchmesser in Tabelle 6-9 noch einmal gemeinsam aufgelistet.

Tabelle 6-9: Ergebnisse zu mittleren Partikeldurchmessern anhand der spezifischen Oberfläche aus den BET-Messungen, der Rietveldverfeinerung aus XRD sowie aus den Auswertungen der TEM-Bilder.

Probe	Prozessdruck/ mbar	Volumenstrom Pre- kursor/ ml min ⁻¹	D _p BET/ nm	D _p TEM/ nm	D XRD/ nm
060911	1000	5	17,4	11,0	18
080911	500	5	13,5	8,6	11
150911	250	5	6,7	7,0	7,9
120911	1000	7	18	14,8	19,3
200911	500	7	14	9,6	14,6
270911	250	7	8,4	7,6	8,9

Bereits das Beugungsmuster der Röntgendiffraktometrie-Daten gab erste Hinweise darauf, dass in allen Proben Anteile von Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Magnetit (Fe_3O_4) und Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) enthalten sind. Die Unterscheidung zwischen Magnetit und Maghemit allein aufgrund der Auswertung von XRD-Daten ist allerdings aufgrund ihrer starken Ähnlichkeit nicht möglich. Um dies zu verdeutlichen, sind in Tabelle 6-10 die wichtigsten Signale der drei Kristallstrukturen mit ihren jeweiligen Intensitäten angeführt. Die Intensität wird in Prozent angegeben. Es gilt, dass das jeweils stärkste Signal immer mit 100% bewertet wird.

Tabelle 6-10: Die sieben wichtigsten XRD-Signale der drei hier vorkommenden Kristallstrukturen inklusive ihrer Intensitäten in Prozent (entnommen von der *American Mineralogist Crystal Structure Database*). Basis ist immer das stärkste Signal, das dementsprechend mit 100% bewertet wird. Die Ähnlichkeit von Maghemit und Magnetit ist deutlich zu erkennen.

Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)		Magnetit (Fe_3O_4)		Hämatit($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	
2 Θ / °	Intensität	2 Θ / °	Intensität	2 Θ / °	Intensität
18,45	1,3	18,3	7,9	24,15	28,73
30,35	33,71	30,11	28,1	33,15	100,0
35,75	100,0	35,46	100,0	35,64	73,67
37,4	4,0	37,09	8,27	49,46	37,43
43,45	16,89	43,1	20,13	54,05	45,13
57,49	21,09	57,0	24,94	62,44	30,65
63,14	40,17	62,59	41,8	64,02	29,47

Aus der Tabelle 6-10 wird deutlich, dass allein anhand der XRD-Auswertungen die Anteile der Kristallstrukturen in den Proben nicht zweifelsfrei bestimmbar sind. Da mittels der Röntgendiffraktometrie aufgrund Ihrer ähnlichen Struktur nicht eindeutig zwischen Magnetit und Maghemit unterschieden werden kann, wurden zusätzlich Mößbauermessungen durchgeführt, um anhand der Valenzzustände auf die magnetischen Eigenschaften der Proben rückschließen zu können. Die Ergebnisse der zu diesem Zweck aufgenommenen und ausgewerteten Mößbauerspektren werden nachfolgend diskutiert. Abbildung 6-21 zeigt beispielhaft ein typisches Absorptionsspektrum einer der Proben.

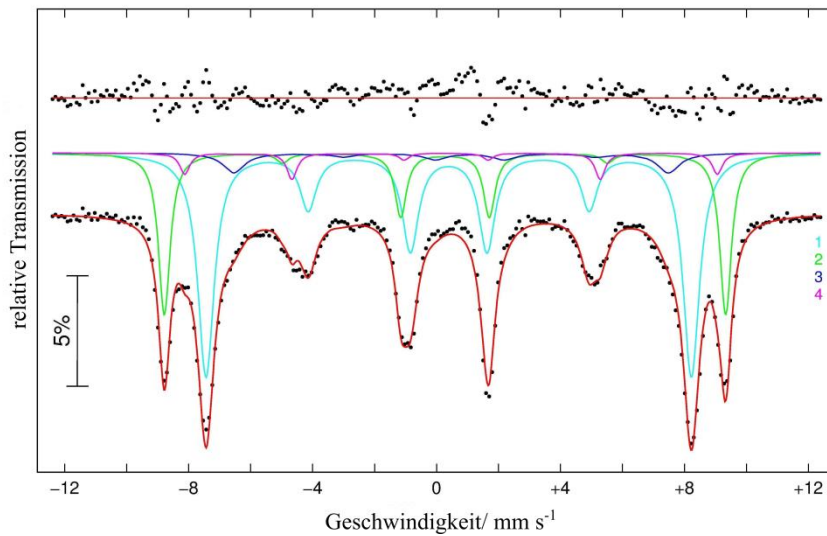


Abbildung 6-21: Beispielhaftes Mößbauerabsorptionsspektrum der Eisenoxidprobe 270911.

Durch Auswertung der aufgenommenen Spektren konnte auf die Phasenanteile in den sechs Proben rückgeschlossen werden. In Tabelle 6-11 sind die Anteile, wie sie anhand der Mößbauermessungen ermittelt wurden, aufgelistet.

Tabelle 6-11: Anteile der einzelnen Phasen ermittelt aus den Mößbauermessungen. In Abhängigkeit von Prozessdruck und Volumenstrom der Prekursor-Lösung ergibt sich für beide Versuchsreihen eine ähnliche Verteilung.

Probe	060911	080911	150911	120911	200911	270911
Druck/Vol.strom	1000/5	500/5	250/5	1000/7	500/7	250/7
Maghemitanteil /%	81	77	59	83	78	71
Magnetitanteil /%	9	14	27	6	14	20
Hämatitanteil /%	10	9	14	11	8	9

Aus Tabelle 6-11 lässt sich die wichtige Erkenntnis gewinnen, dass der Maghemitanteil ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit sinkendem Prozessdruck zugunsten des Magnetitanteiles (Fe_3O_4) kleiner wird. Der Hämatitanteil in den Proben hingegen schwankt zwar, ist aber gering und ändert sich nicht nennenswert. Darüber hinaus ist für Hämatit kein druckabhängiger Trend erkennbar. Die Änderung des Prozessdruckes hat insgesamt einen deutlich messbaren Einfluss darauf, zu welchen Anteilen welche kristallinen Phasen des Eisenoxids während der Synthese im Reaktor gebildet werden. Der Einfluss des Druckes auf die Maghemit- und Magnetitanteile ist in Abbildung 6-22 aufgetragen.

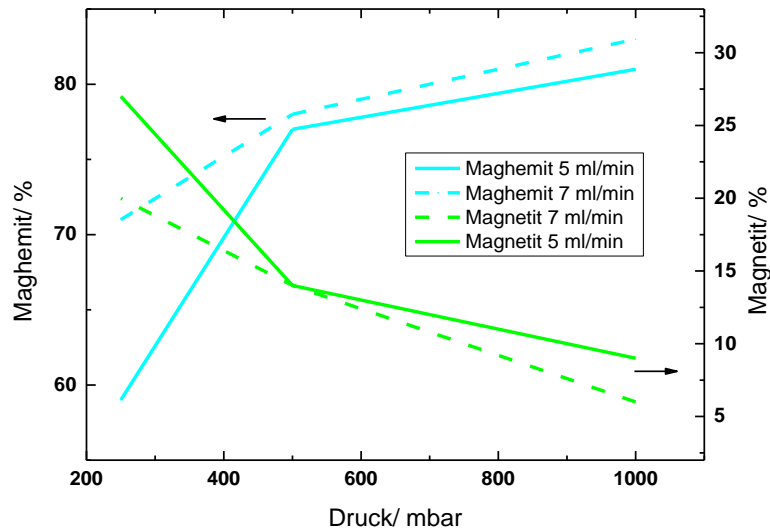


Abbildung 6-22: Aufgetragen sind die Magnetit- sowie die Maghemitanteile der Eisenoxidproben in Abhängigkeit vom Prozessdruck während der Synthese. Mit sinkendem Druck verschieben sich die im Produkt enthaltenen Phasenanteile zwischen Magnetit und Maghemit deutlich.

6.2.2 Simulation der Synthese

In Anlehnung an die Bedingungen bei den Experimenten wurden Strömungssimulationen durchgeführt. Diese dienten vornehmlich der Bestimmung der Flammentemperaturen und des mittleren Partikeldurchmessers. Es wurden die gleichen Modelle genutzt wie bereits zuvor in Kapitel 6.1.2. dargestellt. Das Ziel dieser Simulationsreihe bestand darin, zu ermitteln, ob die Kombination der Rechenmodelle auch auf die Synthese anderer Materialsysteme übertragen werden kann. In Tabelle 6-12 sind die Konstanten zur Berechnung der Reaktionsraten in der Simulation aufgeführt.

Tabelle 6-12: Für die Simulationen gewählte Konstanten zur Berechnung der Reaktionsraten.

Reaktionsgleichung	A	B
$1 \text{ CH}_4 + 1,5 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ CO}$	0,3	0,5
$1 \text{ CO} + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow 1 \text{ CO}_2$	4,0	0,5
$1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ CO}$	0,0575	0,5

Die in Abbildung 6-23 und Abbildung 6-24 dargestellten Geschwindigkeitsfelder ähneln, wie nicht anders zu erwarten, denen aus den Simulationen zur Titandioxid-Synthese. Die maximale Geschwindigkeit tritt am Düsenaustritt auf und beträgt zwischen rund 70 und 250 m/s. Die Ergebnisse der Simulationen zur ersten Versuchsreihe (Prekursor-Volumenstrom 5 ml/min) sind in Abbildung 6-23 dargestellt. Die Geschwindigkeitsprofile zur zweiten Versuchsreihe (mit einem Volumenstrom der Prekursor-Lösung von 7 ml/min) sind in Abbildung 6-24 zu finden und sind den aus der ersten Versuchsreihe sehr ähnlich. Auch hier nimmt die Verweilzeit der Partikel also mit sinkendem Prozessdruck ab.

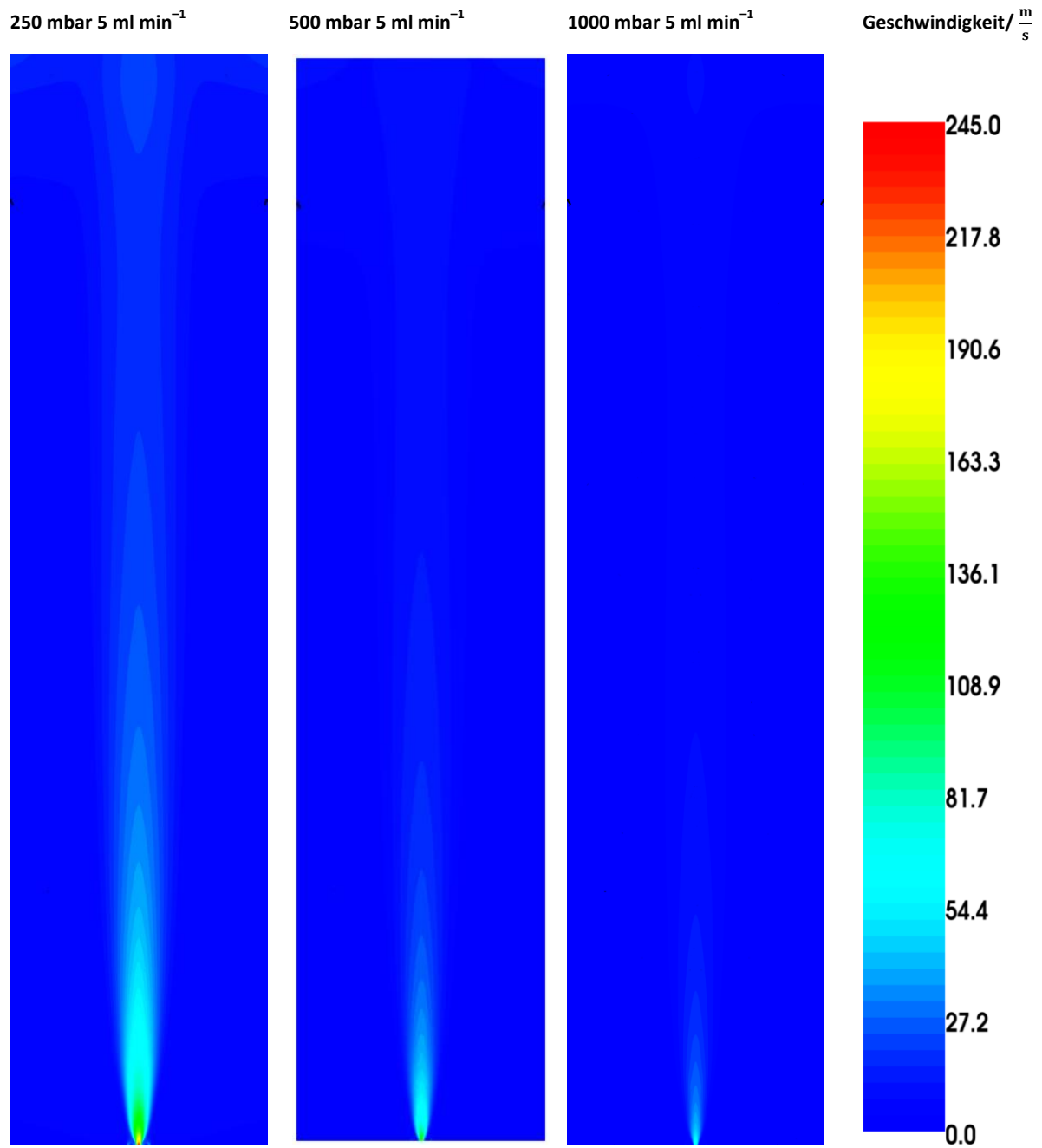


Abbildung 6-23: Von links nach rechts: Simulierte Geschwindigkeitsfelder in der Symmetrieebene des Reaktors bei 250 mbar, 5 ml/min; 500 mbar, 5 ml/min und 1000 mbar, 5 ml/min.

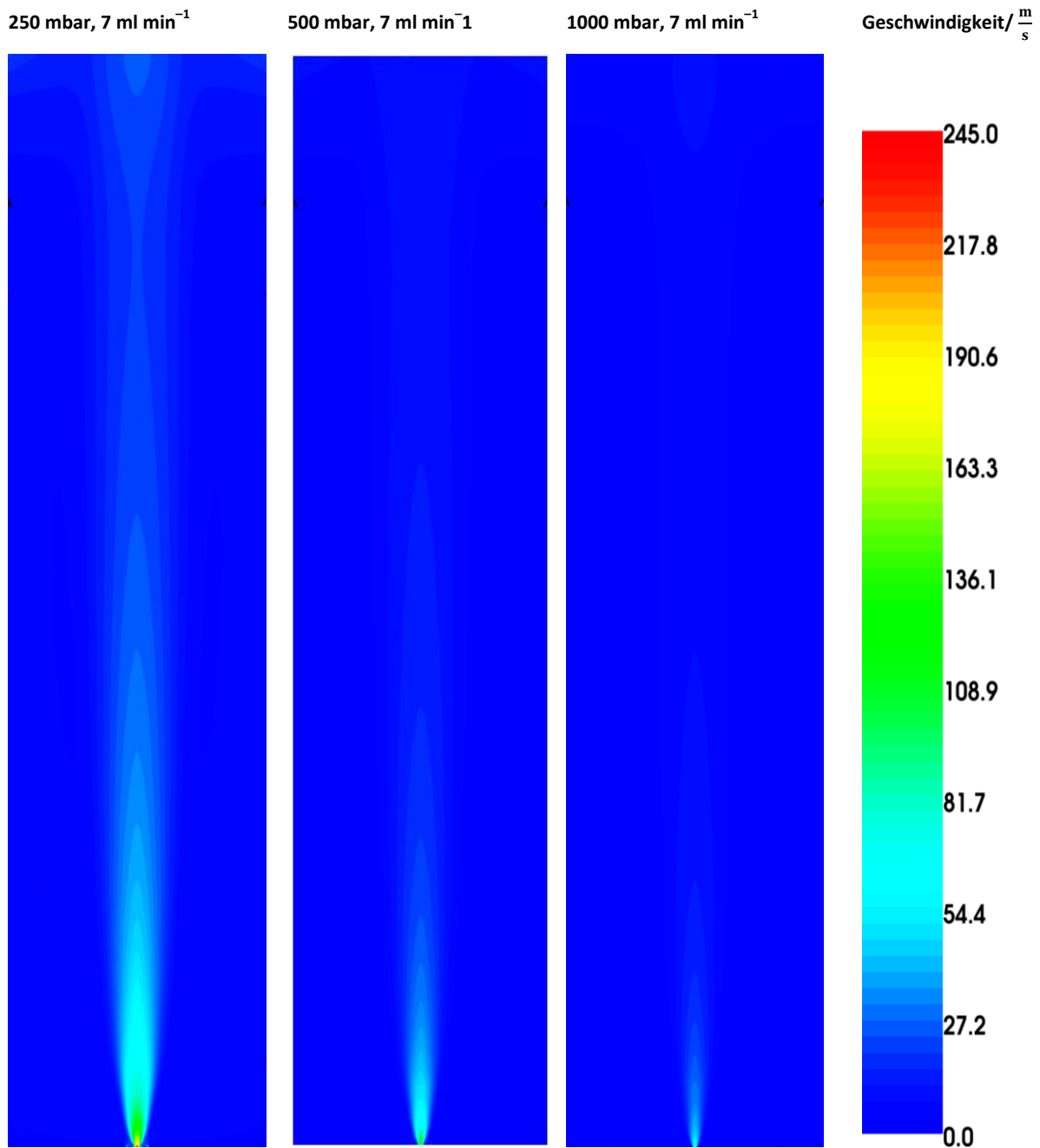


Abbildung 6-24: Von links nach rechts: Simulierte Geschwindigkeitsfelder in der Symmetrieebene des Reaktors bei 250 mbar, 7 ml/min; 500 mbar, 7 ml/min und 1000 mbar, 7 ml/min.

Die Unterschiede der berechneten Geschwindigkeiten zwischen den zwei Versuchsreihen mit 5 ml/min und 7 ml/min sind nicht groß, was auch die Kontur-Plots zeigen. Um zu verdeutlichen, wie ähnlich sich die Geschwindigkeitsprofile bei den beiden Versuchsreihen sind, zeigt das folgende Diagramm in Abbildung 6-25 die Geschwindigkeiten entlang der Symmetrieachse des Reaktors in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner. Es ist nahezu kein Unterschied zwischen den Versuchsreihen feststellbar.

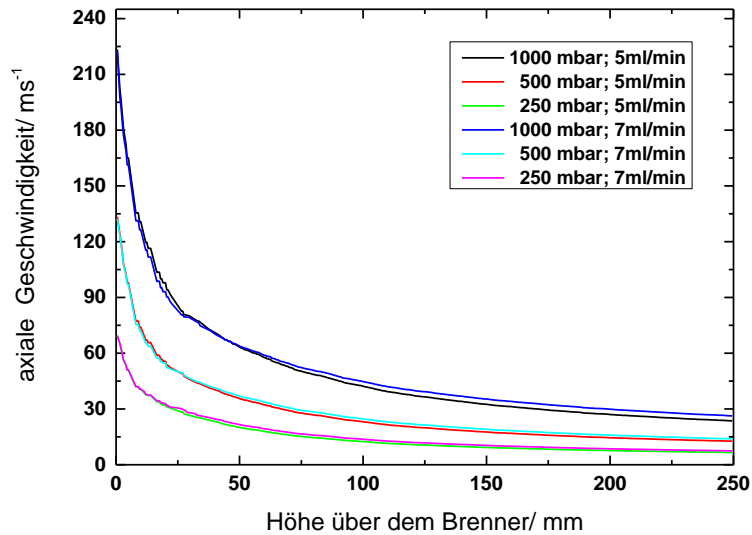


Abbildung 6-25: Simulierte axiale Geschwindigkeiten auf der Symmetrieachse des Reaktors aufgetragen über der Höhe über dem Brenner.

Vergleicht man nun die Temperaturprofile aus der ersten Versuchsreihe für Eisenoxid in Abbildung 6-26 mit denen aus der zweiten in Abbildung 6-27 so wird ersichtlich, dass der Einfluss der Prekursor-konzentration auf die Temperatur im Reaktor deutlich größer ist als auf die Geschwindigkeit. Dies ist aufgrund des höheren Eintrags von Verbrennungsprodukten pro Zeit jedoch nicht überraschend.

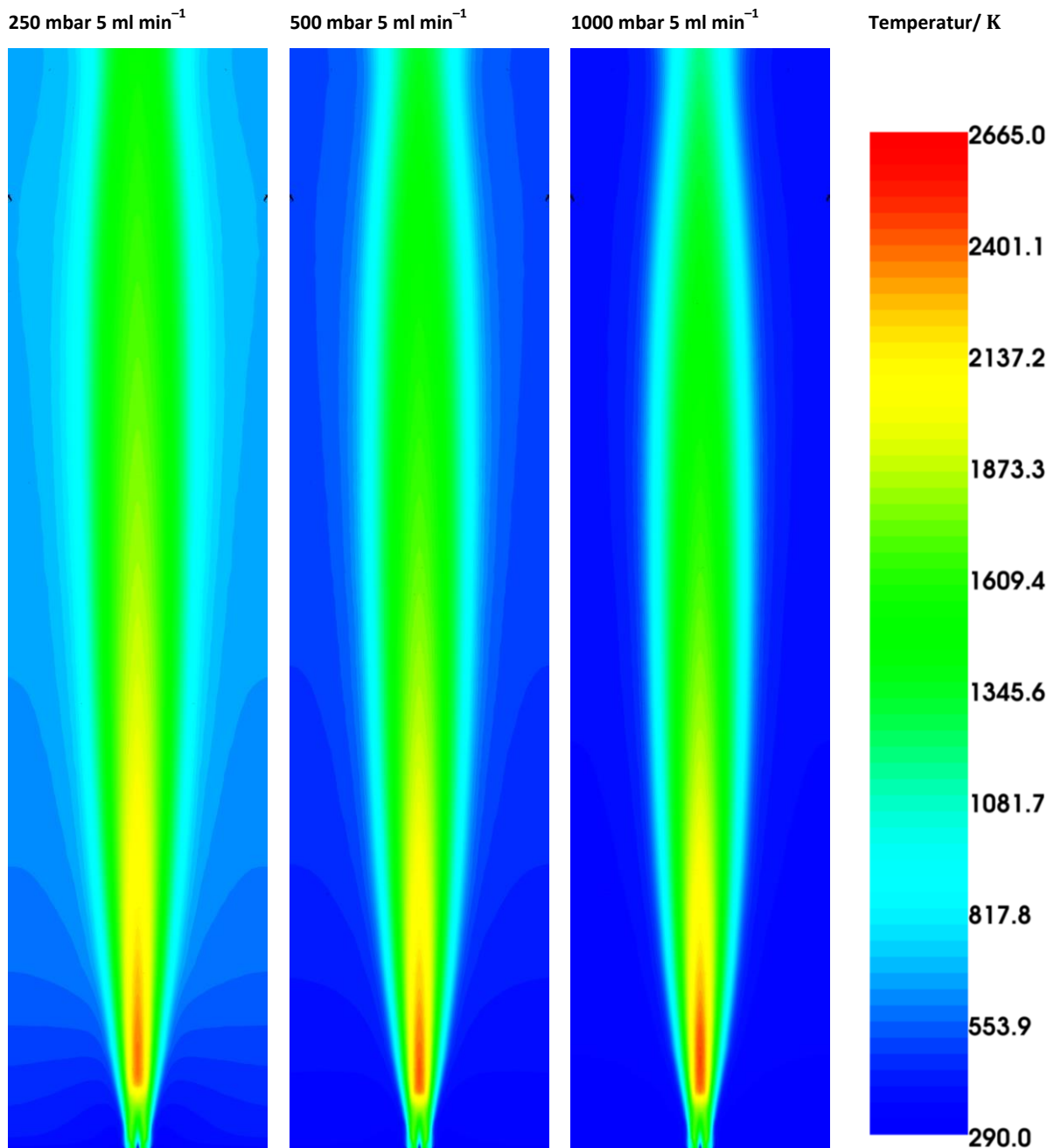


Abbildung 6-26: Simulierte Temperaturfelder in der Symmetrieebene von links nach rechts bei 250 mbar 5 ml/min, bei 500 mbar 5 ml/min sowie bei 1000 mbar 5 ml/min.

Während die Temperaturen bei einem Volumenstrom der Prekursor-Lösung von 5 ml/min allesamt im Maximum ein wenig unterhalb von 2400 K liegen, liegen die Temperaturen aus der zweiten Versuchsreihe um bis zu 250 K höher (siehe Abbildung 6-27). Bei genauem Hinsehen ist zu erkennen, dass die Flamme bei 250 mbar und einer Lösungszufuhr von 7 ml/min leicht abhebt.

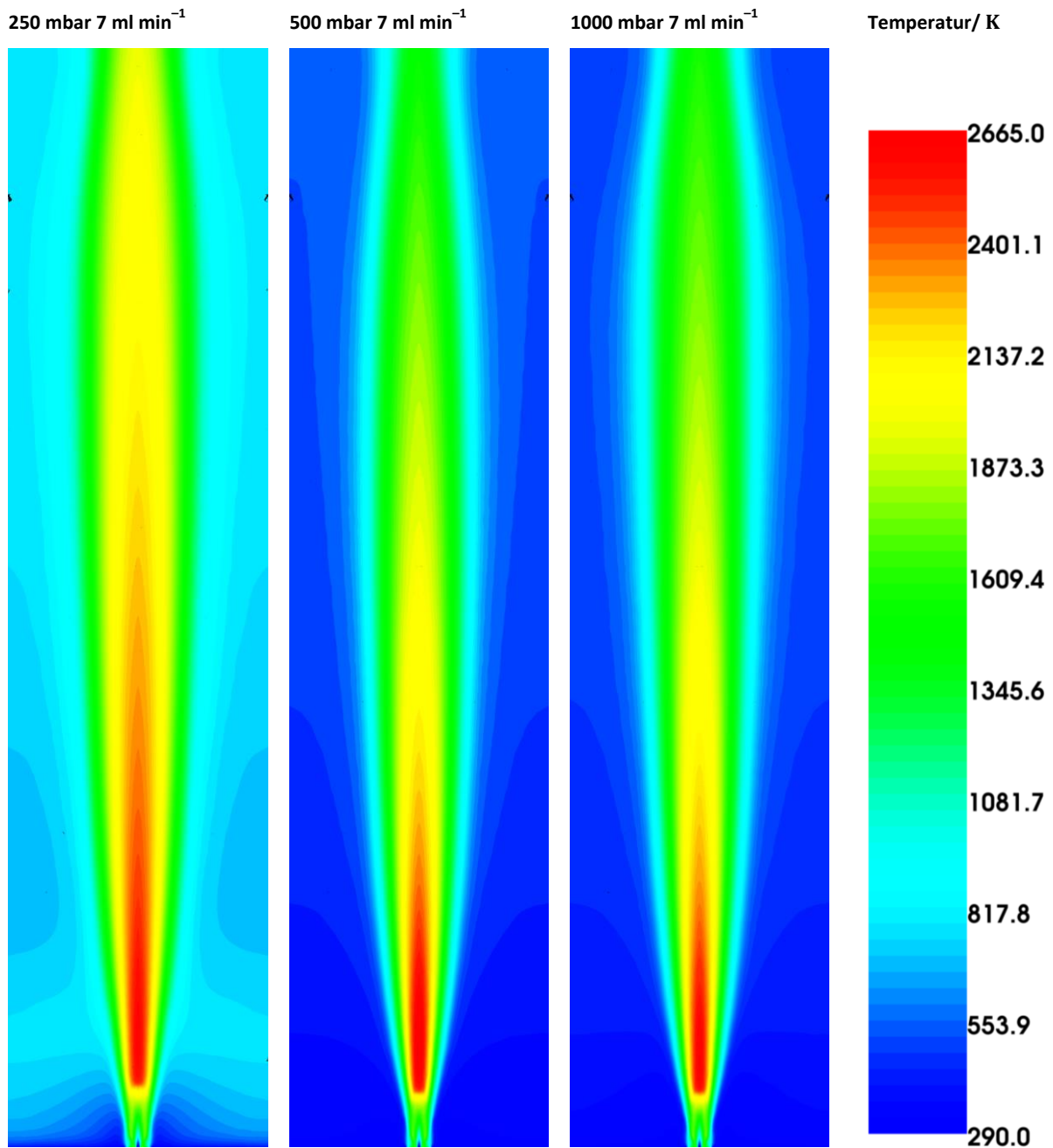


Abbildung 6-27: Simulierte Temperaturfelder in der Symmetrieebene. Die Abbildungen sind von links nach rechts aufgetragen bei 250 mbar 7 ml/min, bei 500 mbar 7 ml/min sowie bei 1000 mbar 7 ml/min.

Die aus den Simulationen berechneten Temperaturen liegen bei unterschiedlichen Drücken aber gleicher Förderrate der Prekursor-Lösung jeweils dicht beieinander, wie man dem Diagramm in Abbildung 6-28 entnehmen kann. Ähnlich wie in den Simulationen zur Synthese der Titandioxid-Nanopartikel nehmen auch hier die Maximal-Temperaturen zu niedrigeren Drücken ab. Zudem lässt sich hier ebenfalls beobachten, dass die Temperaturabnahme stromabwärts der Maxima mit abnehmenden Prozessdrücken flacher wird.

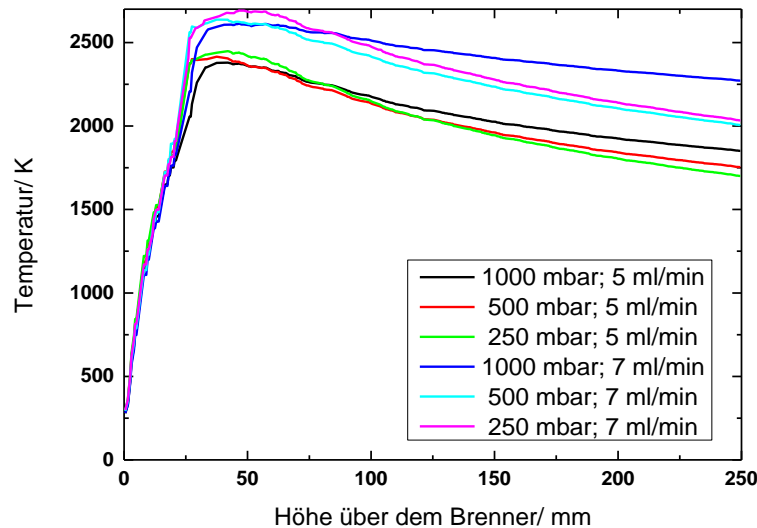


Abbildung 6-28: Simulierte Temperaturprofile entlang der Symmetrieachse des Reaktors für die sechs durchgeführten Simulationen.

Auch für die Simulationen der Eisenoxid-Synthese wurde anhand der Daten aus Abbildung 6-25 und Abbildung 6-28 ein Temperatur-Zeit-Profil erstellt. Das Ergebnis zeigt ähnlich wie bei den Simulationen zur Synthese von Titandioxid, dass die Temperaturen auf der Symmetrieachse des Reaktors schneller abnehmen je geringer der Druck im System ist. Einzige Ausnahme bildet hier die Simulation bei einem Prozessdruck von 250 mbar und einem Prekursor-Volumenstrom von 7 ml/min. Auch dieses Verhalten konnte bereits bei den Simulationen zu TiO_2 beobachtet werden. Diese Auffälligkeit korreliert mit der Beobachtung eines leichten Abhebens der Flamme zuvor in Abbildung 6-27.

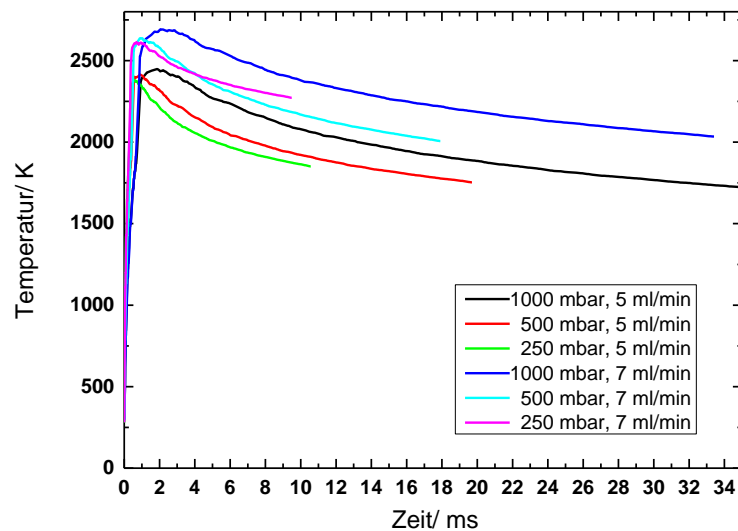


Abbildung 6-29: Anhand der Simulationsergebnisse ermittelte Temperatur-Zeit-Profile entlang der Symmetrieachse des Reaktors. Die Zeit ist der besseren Übersichtlichkeit halber in Millisekunden aufgetragen.

Nachfolgend sind in Abbildung 6-30, Abbildung 6-31 und Abbildung 6-32 Ergebnisse zu den berechneten Partikeldurchmessern dargestellt. Aus den Simulationen für die Synthese bei einem Volumenstrom der Prekursor-Lösung von 5 ml/min gehen demnach mittlere Partikeldurchmesser von ca. 7 nm bei 250 mbar, 14 nm bei 500 mbar und 18 nm bei 1000 mbar hervor. Dies ist in sehr guter Überein-

stimmung mit den ermittelten Durchmessern aus den ex-situ Charakterisierungsmethoden. In Abbildung 6-30 sind die Profile der Partikelgrößen durch die Symmetrieebene des Reaktors für die erste Versuchsreihe dargestellt.

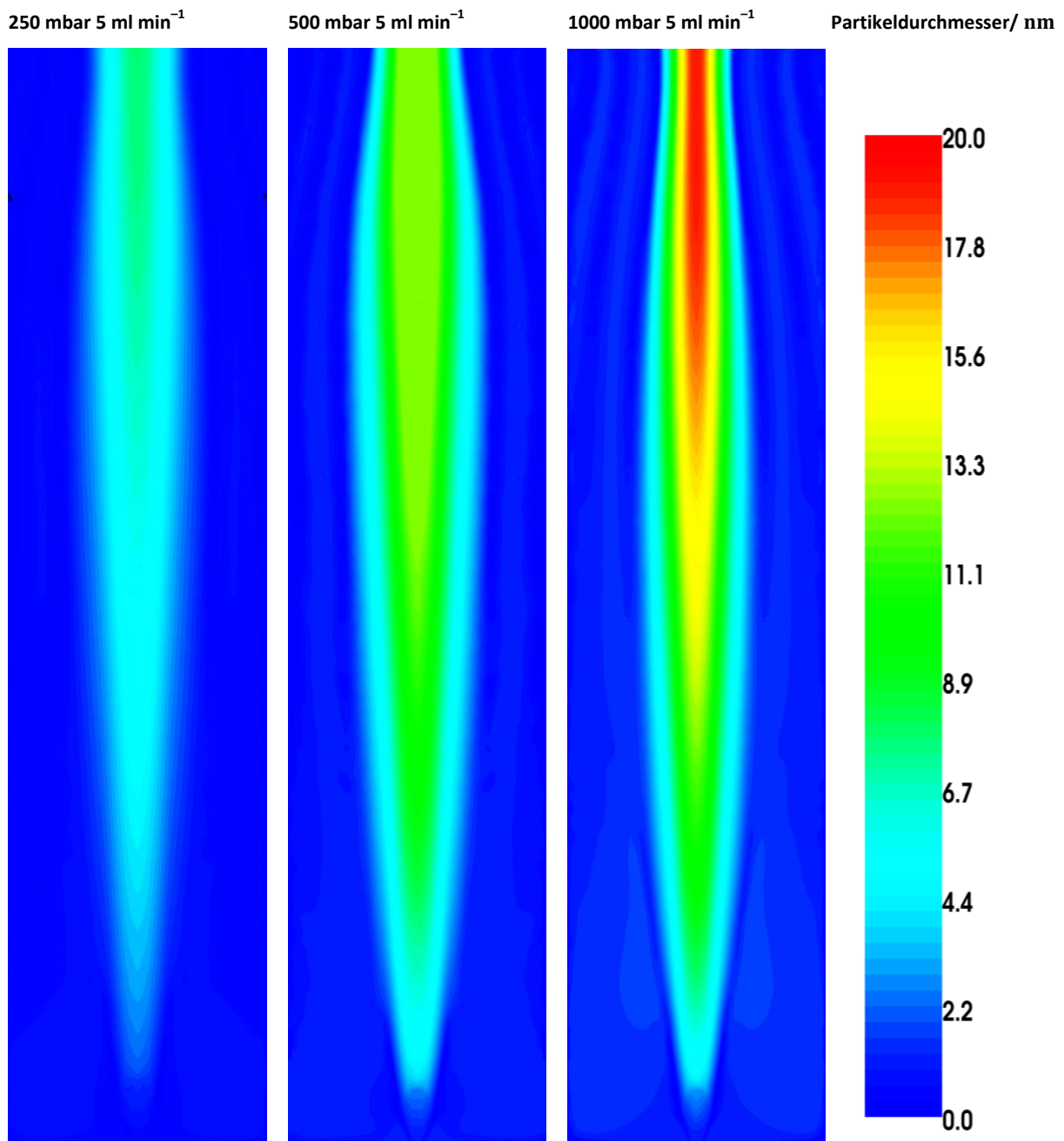


Abbildung 6-30: Partikelgrößenprofile auf der Symmetrieebene von links nach rechts bei 250 mbar 5 ml/min, 500 mbar 5 ml/min sowie bei 1000 mbar 5 ml/min.

Vergleicht man die Darstellung der Partikelgrößen aus der ersten Versuchsreihe in Abbildung 6-30 mit denen aus der zweiten Versuchsreihe bei 7 ml/min in Abbildung 6-31, so lassen sich Unterschiede nur schwer ausmachen. Dagegen ist – wie bereits zuvor für die Simulationen zu Titandioxid - auch hier eine deutliche Zunahme der Partikelgröße mit steigendem Druck zu beobachten. Während die gemäß Gl. 5.47 berechneten Partikeldurchmesser bei 1000 mbar Prozessdruck bis zu 17,9 nm groß werden, liegt die maximale Größe bei 500 mbar bei 14,5 nm und bei 250 mbar schließlich ist der maximale

Partikeldurchmesser 7,2 nm. Somit lässt sich sagen, dass die Änderung der Prekursorkonzentration keinen großen Einfluss auf das Wachstum der Partikel hat.

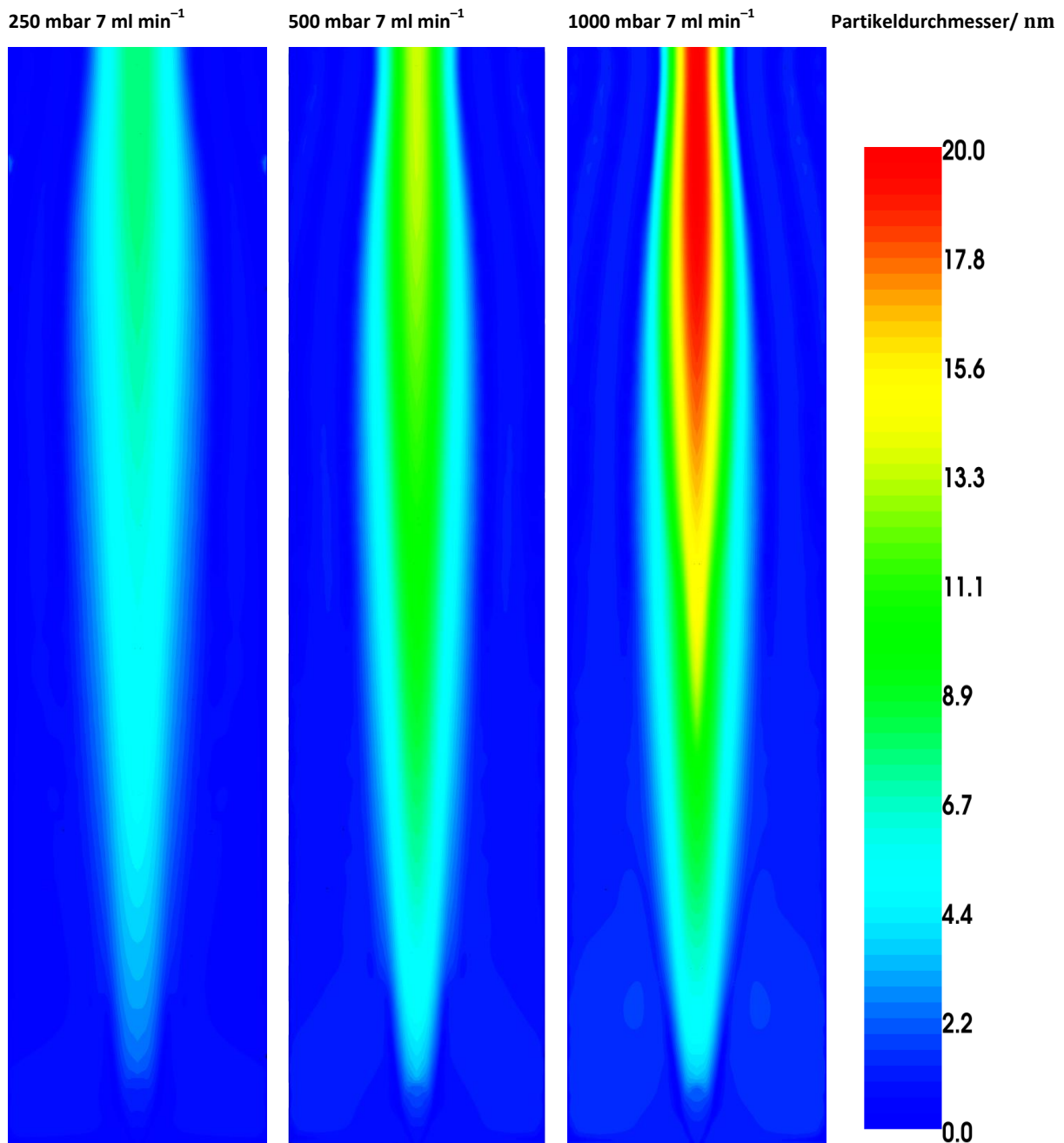


Abbildung 6-31: Simulierte Felder Partikeldurchmesser auf der Symmetrieebene bei 250 mbar 7 ml/min, bei 500 mbar 7 ml/min sowie bei 1000 mbar 7 ml/min.

Da die Unterschiede allein anhand der Bilder nur schwer nachvollziehbar sind, ist das Partikelwachstum entlang der Symmetrieachse als Funktion der Höhe über dem Brenner in Abbildung 6-32 dargestellt. Demnach berechnet das Modell in allen Fällen für den größeren Prekursor-Volumenstrom größere Partikeldurchmesser, jedoch liegt die Differenz im Bereich weniger Zehntel Nanometer. Dies ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ex-situ Charakterisierungen (siehe hierzu auch Abbildung 6-19 und Tabelle 6-9). Auch die Modelle berechnen hier eine deutlich stärkere Abhängigkeit der Partikelgröße vom Prozessdruck im Reaktor als von der Prekursorkonzentration.

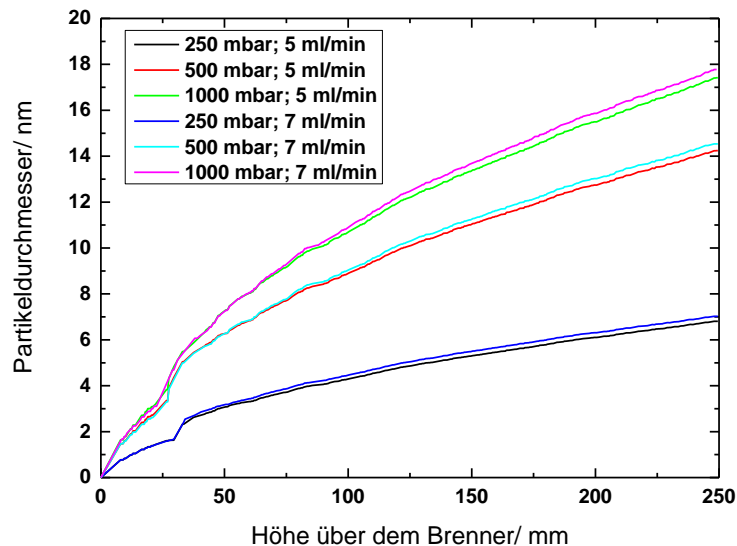


Abbildung 6-32: Partikeldurchmesser entlang der Symmetrieachse aufgetragen als Funktion der Höhe über dem Brenner. Der Wachstumssprung etwa 28 mm über der Düse, ist bereits in den Simulationen zu Titandioxid aufgefallen und lässt sich durch einen Temperatursprung erklären.

Vergleicht man die simulierten Partikeldurchmesser mit den Partikelgrößen, die anhand der ex-situ-Methoden bestimmt wurden, so zeigt sich, dass die Simulationsergebnisse sehr gut mit den anhand der Stickstoffadsorption bestimmten Größen übereinstimmen. Zur besseren Übersicht sind die Ergebnisse nochmals in Tabelle 6-13 aufgeführt.

Tabelle 6-13: Partikeldurchmesser aus BET, TEM, XRD sowie aus den Simulationen

Probe	Prozessdruck/ mbar	Volumenstrom Pre- kursor/ ml min ⁻¹	D_p BET/ nm	D_p TEM/ nm	D XRD/ nm	D_p simuliert/ nm
060911	1000	5	17,4	11,0	18	17,4
080911	500	5	13,5	8,6	11	14,2
150911	250	5	6,7	7,0	7,9	7
120911	1000	7	18	14,8	19,3	17,9
200911	500	7	14	9,6	14,6	14,5
270911	250	7	8,4	7,6	8,9	7,2

Anhand von Tabelle 6-13 wird deutlich, dass sich die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Partikelgrößen nur leicht unterscheiden. Lediglich die Auswertung der TEM-Bilder weicht im Vergleich zu den anderen Methoden ein wenig nach unten ab, was aber aufgrund der statistisch nicht belastbaren Menge von jeweils etwa 250 ausgewerteten Partikeln pro TEM-Aufnahme nicht verwunderlich ist. Weiterhin zeigt der Vergleich zwischen BET-, XRD- und simulierten Partikelgrößen eine sehr gute Übereinstimmung. Für alle experimentellen Methoden und die Simulationen ist zudem die gleiche Tendenz zu beobachten, nach der die Partikelgröße stärker vom Druck im System abhängig ist als vom Volumenstrom der Prekursor-Lösung.

6.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Auswertung der Kristallgrößen bzw. der anhand von BET und TEM ermittelten Partikeldurchmesser zeigt, dass der Einfluss des Volumenstroms der Prekursor-Lösung nicht annähernd so groß ist, wie der Einfluss des Prozessdruckes. Während Partikel, die bei gleichem Prozessdruck aber mit einem Volumenstrom der Prekursor-Lösung von 7 anstatt 5 ml/min hergestellt wurden, sich im mittleren Partikeldurchmesser im Mittel nur um etwa 2 nm unterscheiden, ist der Einfluss des Druckes bei konstantem Prekursor-Massenstrom mit einer Differenz von etwa 10 nm bei 1000 und 250 mbar ungleich größer. Auch hier wirkt sich der Prozessdruck wieder auf die mittlere freie Weglänge λ aus und somit auf die Stoßhäufigkeit zwischen Clustern, bzw. zwischen Clustern und Partikeln. Hinzu kommt, dass das Temperatur-Zeit-Profil (Abbildung 6-29) sehr deutlich eine schnellere Abnahme der Temperatur bei geringerem Druck zeigt. Je länger während der Synthese eine hohe Temperatur aufrechterhalten werden kann, desto länger ist der damit einhergehende Wachstumsprozess der Nanopartikel. Dies ergibt sich aus der Abhängigkeit der Koagulation und der Koaleszenz von der Temperatur.

Anhand der XRD-Messungen konnte kein konkreter Einfluss des Prozessdruckes auf die Anteile der gebildeten Eisenoxid-Phasen ausgemacht werden, da Magnetit und Maghemit durch eine Röntgendiffraktometrie-Analyse schwer zu unterscheiden sind. Durch Mößbaueruntersuchungen ließ sich jedoch bestimmen, dass der Maghemit-Anteil mit sinkendem Prozessdruck abnimmt, während der Magnetit-Anteil zunimmt. Durch Variation des Prozessdruckes hat sich demnach der Maghemit-Anteil im Produkt von über 80% auf weniger als 60% verringert. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten, ist der Temperatur-Zeit-Verlauf im Reaktor in Abhängigkeit des Druckes während der Synthese. Der Temperaturverlauf im System wird vom Prozessdruck beeinflusst. Schließlich wird auch die Verweilzeit der Produktpartikel im Reaktor durch abnehmenden Druck herabgesetzt. Da die Bildung von Kristallstrukturen stark temperatur- und zeitabhängig ist, kann durch gezielte Beeinflussung des Druckes während der Synthese somit nicht nur die Größe von Partikeln sondern in einigen Fällen auch deren Kristallstruktur beeinflusst werden. Darüber hinaus ist Magnetit (Fe_3O_4) die sauerstoffärmere Phase. Auch dies könnte die verstärkte Bildung von Magnetit bei reduziertem Druck begünstigen, da Sauerstoff hier entweder gar nicht in das Gitter eingebaut oder bei hohen Temperaturen wieder aus dem Gitter gelöst wird.

Die anhand des monodispersen Modells berechneten mittleren Partikeldurchmesser treffen die experimentell ermittelten Größen sehr gut. Die Abweichungen liegen hier im Bereich weniger Å. Auch hier lässt sich wieder anhand der Simulationen die Abhängigkeit der Partikelgröße vom Prozessdruck nachvollziehen.

Bei Betrachtung der Temperatur-Zeit-Profile konnte für Drücke um 250 mbar eine interessante Beobachtung gemacht werden. Der Temperaturabfall über der Zeit geht bei diesen geringen Drücken wesentlich langsamer vonstatten. Zwar nimmt die maximale Temperatur bei kleiner werdendem Pro-

zessdruck in allen Simulationen ab, jedoch wird der Reaktionsraum insgesamt verlängert, weshalb es bei Drücken um 250 mbar vereinzelt zu einer deutlichen langsameren Abnahme der Temperatur im Reaktionsraum kommt. Dieser Effekt könnte bei noch geringeren Prozessdrücken einer weiteren Minderung des Partikelwachstums entgegenwirken.

Die oben genannten Ergebnisse zeigten hinsichtlich der Partikelgröße und des Phasenanteils der verschiedenen Eisenoxide im Produkt in beiden Versuchsreihen die gleiche Tendenz. Dies ließ sich nicht nur anhand der hier diskutierten Versuchsreihen (bei 5 und bei 7 ml/min) zeigen sondern konnte auch in weiteren Experimenten gezielt reproduziert werden.

6.3 Prozessanalyse und -verständnis

Die Versuche zur Synthese von Titandioxid und Eisenoxid zeigen, dass der Prozessdruck in allen Fällen einen deutlichen Einfluss auf das Partikelwachstum hat, da dieser die Temperatur-Zeit-Verläufe und die Verweilzeit der Produktpartikel im Reaktor beeinflusst. Des Weiteren ist aus den zwei Versuchsreihen zur Eisenoxidsynthese bekannt, dass sich mit dem Volumenstrom der Prekursor-Lösung das Partikelwachstum in gewissen Grenzen steuern lässt, jedoch ist der Einfluss auf das Wachstum hier bei Weitem nicht so groß, wie der des Prozessdrucks.

Die mit dem sinkenden Druck im System einhergehende Zunahme der mittleren freien Weglänge hat eine Abnahme der Stoßzahl der Produktmoleküle und Cluster zur Folge. Zusätzlich nimmt die mittlere Geschwindigkeit des Produktgasstroms mit abnehmendem Druck zu, woraus kürzere Verweilzeiten der Partikel im Reaktionsraum resultieren. Führt man sich die aus den Simulationen erhaltenen Temperatur-Zeit-Verläufe (Abbildung 6-11 und Abbildung 6-29) vor Augen, so wird klar, dass auch die Abnahme der Temperatur mit abnehmendem Prozessdruck schneller von statten geht. Dies hat zur Folge, dass Wachstumsprozesse bei geringerem Druck schneller abgeschlossen sind.

Bei einigen (polymorphen) kristallinen Materialien lässt sich darüber hinaus durch den Druck die bevorzugt entstehende Phase des Materials beeinflussen. Auf diese Weise ist es denkbar, mit demselben Anlagenaufbau und demselben Prekursor gezielt verschiedene Materialien herzustellen und somit Umrüstzeiten zu sparen. Dieses Verhalten konnte bei den Versuchen nur für Eisenoxide beobachtet werden, nicht aber für Titandioxid. Hier hatte der Prozessdruck keinerlei messbaren Einfluss auf die Anteile der Kristallphasen Anatas und Rutil. Eine Beeinflussung der Kristallstruktur während der Bildung durch den Prozessdruck scheint jedoch generell möglich. Bei gezielten Versuchen in diese Richtung müsste allerdings zuvor eine Beurteilung dahingehend gemacht werden, welches Temperatur-Zeit-Profil und welche Verweilzeit notwendig ist, um das Material in der gewünschten Kristallstruktur entstehen zu lassen. Zudem spielen hier weitere Faktoren wie zum Beispiel die Zusammensetzung des umgebenden Gases eine Rolle, die zum Teil ebenfalls druckabhängig sind. Es ist auch denkbar, dass

die Bildung sauerstoffärmerer Materialsysteme bei reduziertem Druck begünstigt wird. Überdies beeinflussen diese Parameter auch die Bildung und das Wachstum der Partikel, weshalb man die Partikeleigenschaften in diesem Kontext nicht getrennt voneinander betrachten darf.

Aufgrund der erfolgreichen Versuche kann festgehalten werden, dass bei Sprayflammenreaktoren hohe Produktionsraten für Partikelgrößen deutlich unter 10 nm problemlos erreichbar sind und sich die Partikelgröße sowie vermutlich auch die Kristallstruktur mit Hilfe des Druckes während der Synthese auf effiziente und unkomplizierte Art kontrollieren lassen.

7 Weiterentwicklungen und Ausblick

Seit Inbetriebnahme der Anlage wurden ständig Erweiterungen und Neuerungen auf Basis zuvor gewonnener Erkenntnisse entwickelt. Eine der letzten Neuerungen im Prozess war die Entwicklung einer Düse, die einen einstellbaren Druckverlust durch Verschiebung des Kanülenhalters im Dispersionsgas-Kanal ermöglichte. Dadurch ist es möglich, bei verschiedenen Prozessdrücken den Düsen-Druckverlust konstant zu halten. In Kapitel 7.1 wird diese Düse im Detail vorgestellt.

Des Weiteren gibt es mit Blick auf die Weiterverarbeitung von Nanomaterialien zusehends Bestrebungen, die Partikel schon im Reaktor, direkt nach deren Entstehung, funktionalisieren zu können. Um dies zu erreichen, wurde ein Konzept entwickelt, den Partikel-tragenden Abgasstrom in der Anlage mit einem zweiten, gasförmigen Prekursor zu vermischen. Auf diese Weise soll in einem separaten Reaktionsschritt, jedoch ohne den Prozess zu unterbrechen, das Produktmaterial beschichtet werden. Die Vermischung des ersten Partikelstroms mit dem sekundären Prekursor wurde mittels einer eigens hierfür konstruierten Beschichtungs-Düse realisiert. Diese Düse wird im Reaktor mittig zur Symmetrieachse platziert und ist in der Höhe variabel. Die Ausrichtung der Beschichtungs-Düse ist prozessabhängig. Trifft das Gas zur Beschichtung in einer zu heißen Region auf den Abgasstrom, besteht die Gefahr, dass es reagiert und sich im Falle brennbarer Gase unter Umständen entzündet. Wichtiger aber ist, dass die Vorgänge, die schließlich zur Beschichtung führen, abhängig von der Temperatur auf der Partikeloberfläche oder aber in unmittelbarer Umgebung zum Partikel stattfinden. Die Funktionalisierung von Nanopartikeln gekoppelt mit dem Herstellungsprozess spart Zeit und schont Ressourcen. Die wesentliche Motivation für die Nutzung eines solchen Verfahrensschrittes im Prozess der Partikelsynthese ist jedoch die Reaktivität der Oberfläche der heißen Nanopartikel. Werden die Partikel zunächst gesammelt und in einem Behälter gelagert, ist die Wahrscheinlichkeit für eine Verunreinigung im Sinne einer ungewollten Beschichtung der Partikeloberfläche mit anderen Molekülen sehr hoch. Die Entwicklung der Düsen zu dieser Art der so genannten in-line Beschichtung von Partikeln wird in Kapitel 7.2 erörtert.

7.1 Entwicklung einer Düse zur Sprayflammsynthese

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden am Institut für Verbrennung und Gasdynamik neben einer kommerziellen auch eigene Düsen für die Herstellung von Nanopartikeln aus der Sprühflammsynthese entwickelt und getestet. Eine dieser Düsen wurde zum Ende dieser Arbeit realisiert. Diese Düse wurde mit dem Zweck konstruiert, den Einfluss des Sprays hinsichtlich seiner Geschwindigkeit, seines Öffnungswinkels sowie des in der Düse entstehenden Druckverlustes zu untersuchen. Auf diese Weise

sollten neue Erkenntnisse insbesondere in Bezug auf das Produktmaterial in Abhängigkeit der Eigenschaften des Sprays gewonnen werden.

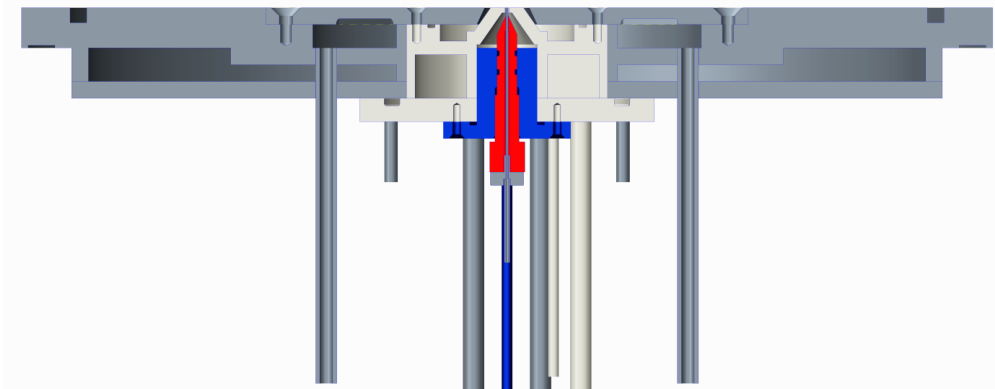


Abbildung 7-1: Querschnitt einer der am IVG entwickelten Synthesedüsen, die aufgrund Ihrer vielfältigen Einstellmöglichkeiten die im Reaktor entstehenden Partikel beeinflussen kann.

Abbildung 7-1 zeigt einen Querschnitt durch die Düse, die aus sieben Einzelteilen besteht. Ein wassergekühlter Flansch (im Bild dunkelgrau) bildet den Rahmen der Düse. Er ist so konstruiert, dass er direkt druckdicht an das Reaktorgehäuse angeschlossen werden kann. In diesem Teil der Düse, den man als Rahmen oder Träger bezeichnen kann, ist neben der ersten Wasserkühlung die Schleiergasversorgung integriert. Strömungsform und -richtung des Schleiergases können durch eine austauschbare Platte angepasst werden. So sind Sintermatrizen, eine Platte mit einer Vielzahl von Löchern, oder ähnliches möglich. Der Rahmen der Düse wird durch einen von zwei Wasserkühlkreisläufen bei einer Temperatur weit unter 80°C gehalten. Durch den im Bild hellgrau dargestellten Mittelteil der Düse wird das Brenngas für die Pilotflamme in den Reaktor eingeleitet. Die beiden Teile sind durch eine Spielpassung aufeinander abgestimmt, sodass das kleinere Bauteil zentriert im Düsenrahmen sitzt. Hier ist auch die zweite Wasserkühlung untergebracht. Das Dispersionsgas wird durch den im Bild blau dargestellten Düsenteil eingeleitet. Zur Bildung des Sprays wird neben dem Dispersionsgas die Prekursor-Lösung benötigt. Diese wird durch eine Kanüle im Zentrum der Düse geleitet. Um die Kanüle in ihrer Höhe relativ zur Düse variabel zu machen, sitzt die Kanüle selbst in einer Justierschraube (im Bild rot). So ist es möglich, das Ende der Kanüle mehrere Millimeter über dem Ende der Düse zu positionieren oder aber auch einige Millimeter unterhalb, im Inneren der Düse (eine ähnliche Technik findet Anwendung, wenn ein besonders feines Spray, wie beispielsweise beim Airbrush-Verfahren, gewünscht ist. Es gab jedoch leider bis zum Ende der vorliegenden Arbeit keine Zeit die Funktionalität dieser Methode der Sprayerzeugung eingehend zu testen).

Da der Druckabfall über der Düse Einfluss auf die gebildeten Nanopartikel aus Spraysyntheseverfahren hat und als äußerst wichtig erachtet wird (z.B. [56, 89]), bietet diese Düse die Möglichkeit, den Druckabfall des Dispersionsgases durch Justierung der Teile zueinander einzustellen. Zur Erprobung der Düse wurden im Rahmen einer hier betreuten Projektarbeit [90] Versuche zur Herstellung von Zirkondioxid (ZrO_2) gemacht. Hierbei diente in allen Versuchen eine 0,716 molare Lösung aus Zir-

kon-(n)-Propoxid 70% w/w in 1-Propanol als Ausgangsstoff. In Tabelle 5-1 sind die Synthesebedingungen zweier Experimente aufgeführt.

Tabelle 7-1: Synthesebedingungen der ZrO₂-Partikel.

Probe	U1	U2
Probennummer	211112	261112
Pilotflamme O ₂ / sccm	3000	3000
Pilotflamme CH ₄ / sccm	1500	1500
Dispersionsgas/ sccm	5000	7000
Schleiergas/ sccm	8000	8000
Quenchgas/ sccm	270000	270000
Prekursor/ ml/min	2	2
Prozessdruck/ mbar	930-980	930-980

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, wurde lediglich der Volumenstrom des Dispersionsgases variiert. Dies hat eine Veränderung der Geschwindigkeit des Sprays zur Folge, was wiederum zu einer Veränderung der Verweilzeit in der heißen Region führt und somit zumindest eine Veränderung der Partikelgröße zur Folge haben sollte.

Tatsächlich wurde ein Unterschied in der Partikelgröße festgestellt. So ergaben die BET-Messungen eine spezifische Oberfläche der Probe U1 von 149 m²/g und bei U2 einen Wert von 219 m²/g. Daraus folgt bei Annahme einer Materialdichte von 6,27 g/cm³, dass die Probe U1 einen mittleren Partikeldurchmesser von 6,7 nm und die Partikel der Probe U2 einen Durchmesser von 4,4 nm haben. Abbildung 7-2 zeigt zwei TEM-Aufnahmen der beiden Proben U1 und U2. In beiden Bildern sind agglomerierte Partikel zu erkennen. Es handelt sich jedoch nicht um stark versinterte fraktale Gebilde, wie sie für harte Agglomerate typisch wären. Im direkten Vergleich wirken die Partikel im linken Bild größer, als die in der rechten Aufnahme (Probe U2) dargestellten. Dieser Eindruck korreliert sowohl mit den bereits erwähnten Ergebnissen der BET-Messungen, als auch mit den Auswertungen der TEM-Aufnahmen aus [90], wie Tabelle 7-2 zeigt.

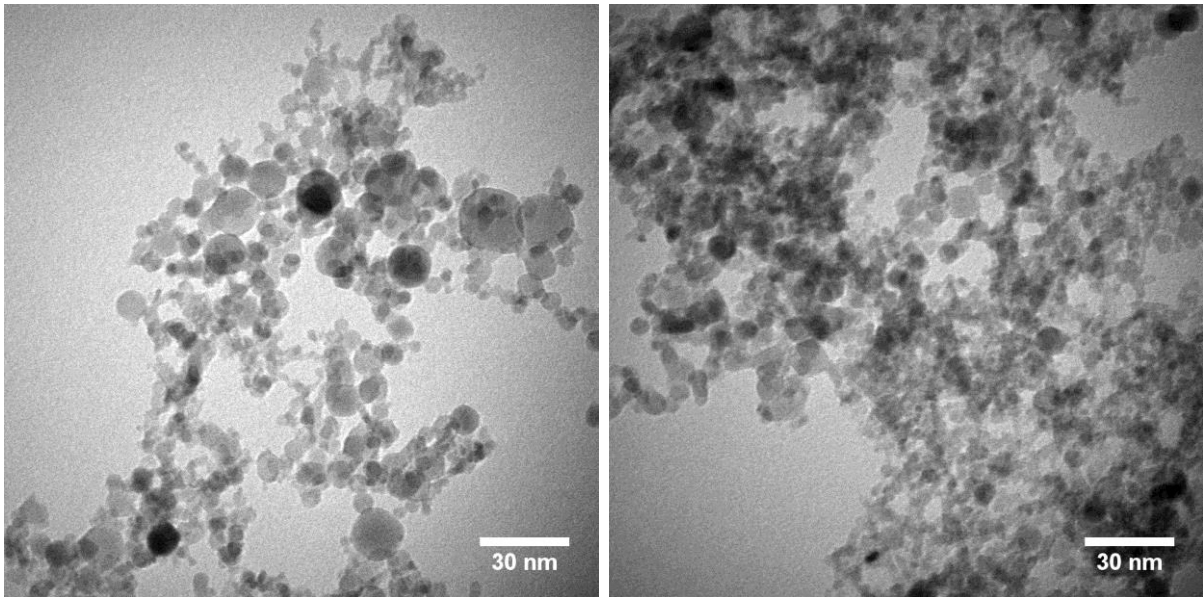


Abbildung 7-2: Links ist eine TEM-Aufnahme der Probe U1 dargestellt, rechts ist eine Aufnahme der Probe U2 zu sehen; beide Bilder zeigen sphärische, agglomerierte Partikel. Im Vergleich ist deutlich zu erkennen, dass die Partikel der Probe U1 größer sind.

Tabelle 7-2: Mittlere Durchmesser der unbeschichteten Proben. Die Größen wurden anhand von BET-Messungen und TEM-Aufnahmen ermittelt. Der Eindruck aus den TEM-Aufnahmen in Abbildung 7-2 spiegelt sich auch in den Ergebnissen aus den BET-Messungen wieder. Demnach sind die Partikel der Probe U1 deutlich größer als die der Probe U2.

Probe	SSA	D_{BET}	CMD_{TEM}
U1	149	6,7	6,3
U2	219	4,4	5

Die XRD-Messung zeigt eindeutig, dass es sich beim Produkt um kristallines Zirkondioxid (Baddeleyit) handelt (Abbildung 7-3).

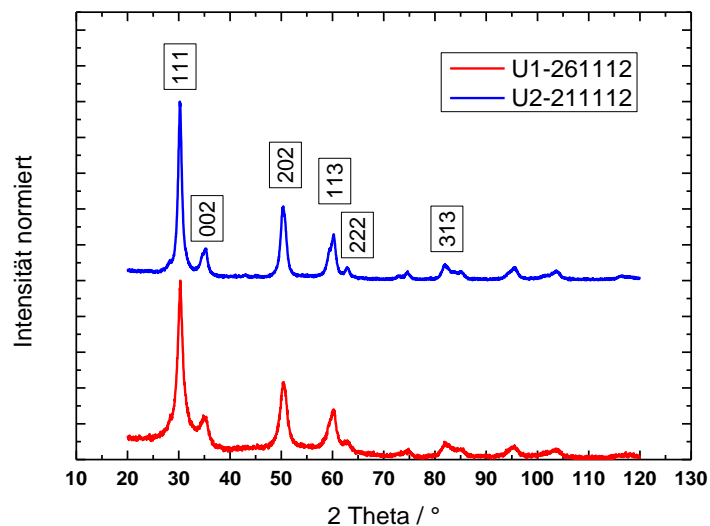


Abbildung 7-3: XRD-Messungen der Proben U1 und U2

Nachdem die Düse erfolgreich getestet wurde, ist sie aufgrund der Vielzahl an Einstellmöglichkeiten bestens geeignet, um in weiteren Experimenten die Vorgänge während der Synthese in der Sprayflamme abhängig von den Eigenschaften des Sprays genauer zu untersuchen.

7.2 Entwicklung einer Düse zur Inline-Beschichtung von Nanopartikeln

Die in diesem Kapitel gezeigten experimentellen Ergebnisse zur Inline-Beschichtung von Nanopartikeln basieren ebenfalls auf der oben erwähnten Projektarbeit [90]. Um Partikel direkt nach deren Entstehung im Reaktor beispielsweise mit einem Kohlenwasserstoff beschichten zu können, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit am Institut für Verbrennung und Gasdynamik eine Beschichtungsdüse entwickelt, mit der dem Syntheseprozess direkt nachgeschaltet ein gasförmiger Stoff in den Reaktionsraum eingeleitet werden kann. Für den Test der Beschichtungsdüse wurde Ethylen eingeleitet in der Erwartung, dass dieses auf der heißen Partikeloberfläche zu Polyethylen polymerisiert. Die Beschichtungsdüse zur In-situ-Beschichtung wird achsensymmetrisch im Reaktor positioniert und ist in der Höhe variabel. Um sicherzustellen, dass sämtliche Partikel durch das für die Experimente gewählte Ethen/Stickstoffgemisch strömen und sich kein Nebenstrom außen an der Düse vorbei bilden kann, wurde in den Reaktor zusätzlich ein Quarzglaszylinder eingebaut, auf dem die Düse zur Beschichtung dicht aufliegt (siehe Abbildung 7-4). Auf diese Weise wird der Produktstrom gebunden und ist gezwungen, die auf dem Ende des Quarzglaszylinders sitzende Beschichtungsdüse zu durchströmen. Durch Wahl unterschiedlich hoher Zylinder lassen sich beliebige Abstände zwischen Synthese- und Beschichtungsdüse wählen. Abbildung 7-4 zeigt den prinzipiellen Aufbau.

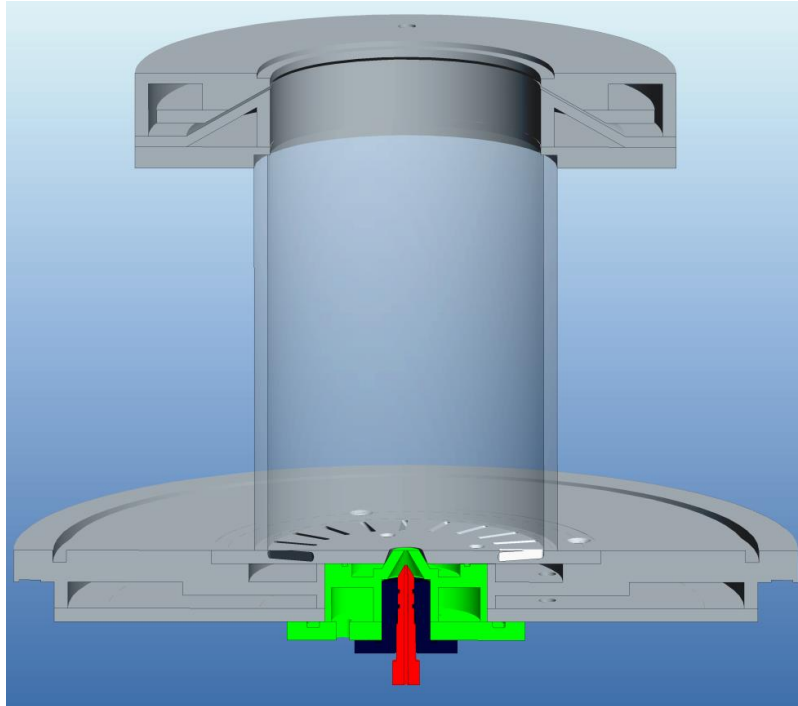


Abbildung 7-4: Querschnitt durch beide Düsen mit einem Quarzglasrohr zwischen der Synthese- und der Beschichtungsdüse. Durch das Quarzglasrohr wird vermieden, dass Partikel außen um die Beschichtungsdüse herum strömen können.

Entscheidend für den Erfolg der Beschichtung ist das Temperaturfeld, das in der Region im Reaktor herrscht, in dem die Partikel auf den zur Beschichtung eingesetzten Prekursor (Ethen) treffen. Die Ethenmoleküle sollen bei Kollisionen mit den Partikeln an deren Oberfläche zum einen haften bleiben und zum anderen durch die thermische Energie miteinander reagieren, um so eine möglichst homogene Polymerschicht um die Partikel zu bilden.

Das Gas wird in einem festen – durch die Geometrie der Düse vorgegebenen – Winkel ins Zentrum des Reaktors geleitet und dort mit der partikelbeladenen Gasströmung vermischt. Abbildung 7-5 zeigt die Düse im Querschnitt. Durch zwei sich gegenüberliegende Anschlüsse auf dem Deckel der Düse strömt das Gas zur Beschichtung in diese ein. Durch den darunterliegenden Ring wird die Strömung im Anschluss umgelenkt, sodass sich am Austritt ein über den Umfang annähernd homogenes Geschwindigkeitsfeld ausbildet. Da die Düsen direkt in den Reaktor eingebaut werden, wurde eine Wasserkühlung vorgesehen. So wird vermieden, dass sich die Düse durch die heißen Produktgase zu stark aufheizt.

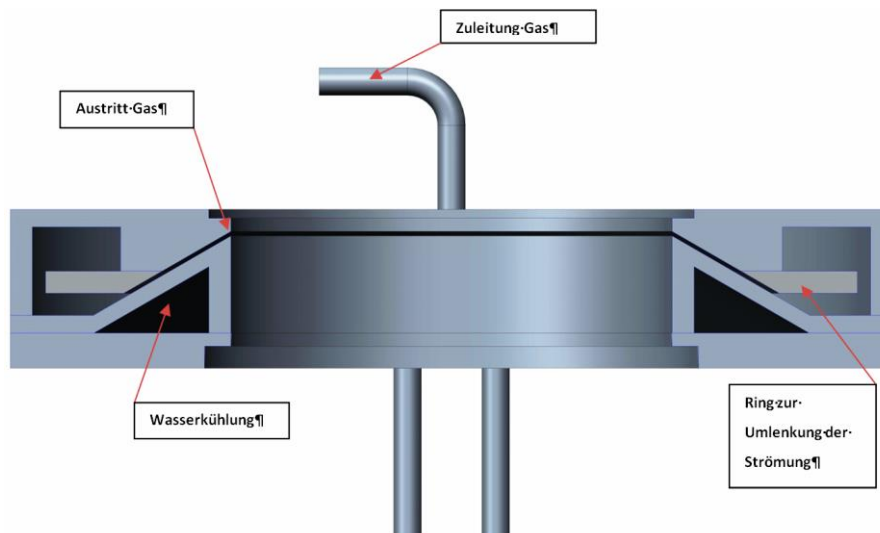


Abbildung 7-5: Schnitt durch die Beschichtungsdüse, mit deren Hilfe Nanopartikel in situ im Reaktor beschichtet werden können

Abbildung 7-6 zeigt eine Explosionsdarstellung der Beschichtungsdüse. Es ist gut zu erkennen, dass die Düse – abgesehen von vier Rohrleitungen und einer Trennwand für das Kühlwasser – aus lediglich vier Drehteilen besteht. Die Düsen sind kompakt und so gebaut, dass man davon auch mehrere übereinander im Reaktor positionieren kann. Die Möglichkeit, mehrere Düsen im Reaktor zu platzieren, wurde bei den Experimenten zur Beschichtung von ZrO_2 genutzt, um zusätzlich zu Ethen ein Inertgas zur Kühlung und zur Verdünnung des stromabwärts strömenden Gasgemisches in den Reaktionsraum einzuleiten und so sicher die Explosionsgrenze einer Ethen/Luft-Mischung zu unterschreiten.

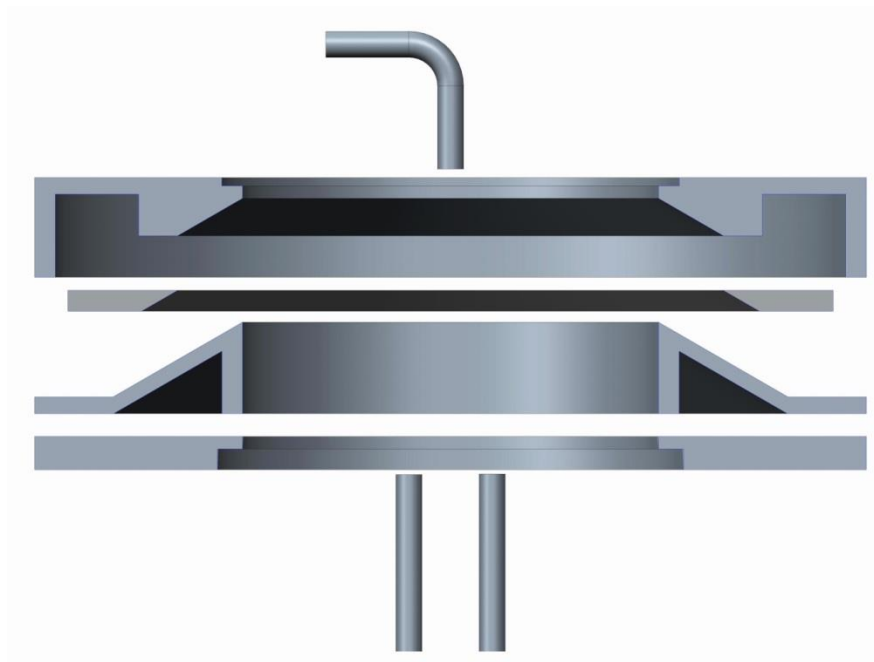


Abbildung 7-6: Explosionsdarstellung der Beschichtungsdüse im Schnitt.

Nachfolgend sind in Tabelle 7-3 die Syntheseparameter aufgeführt, die bei den ersten Versuchen zur Beschichtung von ZrO_2 -Partikel Verwendung fanden. Sämtliche Parameter mit Ausnahme des Schlei-ergases wurden konstant gehalten. Wie bereits erwähnt, wurde neben der Düse zur Beschichtung der

Partikel eine weitere, baugleiche Düse oberhalb der Beschichtungsdüse installiert und mit 20 l/min N₂ betrieben.

Tabelle 7-3: Synthesebedingungen zu den Experimenten an der Beschichtung von ZrO₂.

Probe	C1	C2
Probenbezeichnung	111212	121212
Pilotflamme O ₂ / sccm	3000	3000
Pilotflamme CH ₄ / sccm	1500	1500
Dispersionsgas/ sccm	5000	5000
Schleiergas/ sccm	8000	20000
Quenchgas/ sccm	270000	270000
Coatingdüse N ₂ / sccm	20000	20000
Coatingdüse C ₂ H ₄ / sccm	3000	3000
Prekursor/ ml/min	2	2
Prozessdruck/ mbar	930-980	930-980

In Abbildung 7-7 ist eine TEM-Aufnahme der Probe C2 dargestellt. Die meisten Partikel sind sphärisch und zeigen ähnliche Durchmesser. Die mittlere Größe der Partikel selbst liegt in etwa bei 7,8 nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass um die Partikel herum eine Schicht weniger dichten Materials angelagert ist. Berücksichtigt man bei der Bildung eines mittleren Durchmessers die Schicht um die Partikel herum, so ergibt sich dieser zu 9,3 nm. Die Schicht macht einen sehr gleichmäßigen Eindruck. Alle Partikel in Abbildung 7-7 sind mit einer in etwa gleich dicken Schicht überzogen.

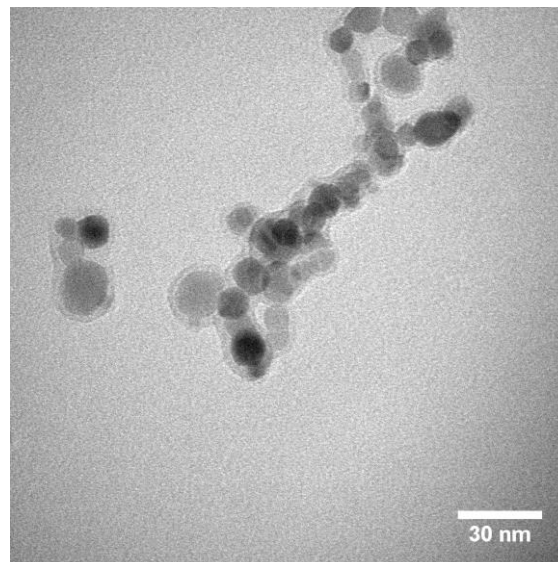


Abbildung 7-7: TEM-Aufnahme von ZrO₂-Nanopartikeln mit Kohlenwasserstoffbeschichtung.

Die Daten in Tabelle 7-4 zeigen die Durchmesser der Nanopartikel. Anhand der TEM-Bilder konnte die Größe der Nanopartikel sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung der Beschichtung ermittelt werden.

Tabelle 7-4: Durchmesser der beschichteten Partikel nach BET und TEM

Probe	D_{BET}	$\text{CMD}_{\text{TEM_ohne_coating}}$	$\text{CMD}_{\text{TEM_mit_coating}}$	SSA
C1	14 nm	7,8 nm	9,3 nm	72 m ² /g
C2	11,5 nm	7,7 nm	9,2 nm	83 m ² /g

Das Diagramm in Abbildung 7-8 zeigt die Ergebnisse der XRD-Messungen der Proben C1 und C2. Man erkennt auch hier die für kristallines ZrO_2 typischen Signale. Die Beschichtung um die Partikel ist offensichtlich amorph und liefert daher keine Signale in der XRD-Messung.

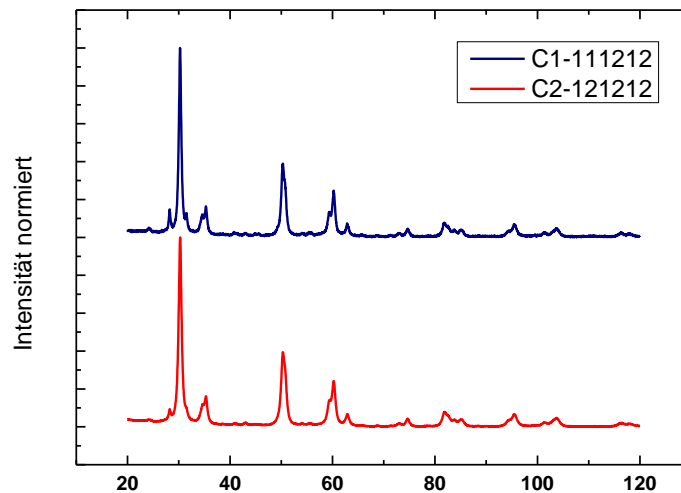


Abbildung 7-8: XRD-Messungen an den Proben C1 und C2.

Die Ergebnisse dieser ersten Experimente zeigen, dass die Beschichtungsdüse funktioniert. Es sind aber weitere Versuche zur Bewertung der Effizienz und Güte der Beschichtung – auch bei Herstellung größerer Mengen – sowie der Einfluss des Druckes im Reaktor auf die Funktionalität der Beschichtungsdüse notwendig. Solche Versuche werden vermutlich zu einer Anpassung/Veränderung der Düsengeometrie führen. Daher sind die hier vorgestellten Düsenkonstruktionen nur als Ansatzpunkt für die künftige Forschung an der Methode der In-situ-Beschichtung zu verstehen.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Prozess der Sprayflammensynthese von Nanopartikeln dahingehend untersucht, ob, und wenn ja inwiefern, Eigenschaften wie Größe, Agglomerationszustand, Kristallstruktur, etc. des herzustellenden Materials vom Systemdruck in der Anlage beeinflusst werden. Sprayflammenreaktoren bieten eine große Kombinationsvielfalt an Prekursor-Lösungen, durch die es möglich ist, eine Vielzahl unterschiedlicher Produkte herzustellen. Dies ist einer der Hauptgründe für die zunehmende Popularität dieses Syntheseverfahrens. Obwohl es viele Veröffentlichungen zum Thema Sprayflammensynthese gibt, ist der Einfluss des Prozessdruckes auf die Materialien bei der Herstellung bisher nicht untersucht worden. Diese Lücke sollte durch die vorliegende Arbeit geschlossen werden. Um dies zu erreichen wurde ein abgeschlossenes Reaktorsystem konstruiert, in dem Experimente bei definierten Prozessdrücken durchgeführt werden können. Zusätzlich wurden die Experimente am Rechner simuliert, um so ein besseres Verständnis von den Vorgängen in der Anlage zu erhalten. Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stand die Synthese und Charakterisierung von Nanopartikeln aus der Sprayflamme, insbesondere bei reduziertem Druck. Ein zentraler Punkt des Konzepts war die Ausführung der Anlage als geschlossenes System, um auf diese Weise in den Experimenten den Einfluss des Druckes auf die Entstehung und das Wachstum sowie auf mögliche weitere Eigenschaften der Produktmaterialien untersuchen zu können. Im Rahmen der Arbeit wurden zwei Stoffsysteme als Referenzmaterial gewählt und untersucht. Dies waren Titandioxid und Eisenoxid.

Das Vorläufermaterial (Prekursor) der Partikel (Titanetraaisopropoxid zur Synthese von Titandioxid und Eisennitrat zur Herstellung von Eisenoxid) muss zunächst in einer brennbaren Flüssigkeit gelöst werden. Nach der Herstellung der Prekursor-Lösung wird diese mit Hilfe einer Zweistoffdüse zerstäubt und so als Spray in den Reaktionsraum eingebracht. Das Spray wird dabei durch eine vorge-mischte Methan/Sauerstoff-Pilotflamme gezündet. Durch die chemischen Reaktionen während der Verbrennung kommt es zur Bildung der gewünschten nanoskaligen Produkte. Das Produktmaterial wird mit dem heißen Abgas aus dem Reaktor zu einer Filterkerze getragen, an der es abgeschieden wird und im Anschluss an das Experiment gesammelt werden kann.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses des Prozessdruckes auf die Eigenschaften des Produktmaterials. Dazu war es notwendig, die hergestellten Partikel hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Größe, Morphologie und weiterer, materialspezifischer Eigenschaften zu charakterisieren. Zur Bestimmung mittlerer Partikelgrößen wurden neben der Auswertung von TEM-Messungen sowie Stickstoffadsorptionsmessungen auch die Kristallgrößen durch Rietveldverfeinerung von XRD-Messungen bestimmt. Neben den experimentellen Arbeiten wurden im Rahmen dieser Arbeit die Verbrennung sowie die sich anschließende Partikelbildung durch fluiddynamische Simulationen ergänzt. Diese dreidimensionalen CFD-Rechnungen halfen, ein System von Modellen

bereitzustellen, mit dessen Hilfe künftige Versuche am Reaktor schon im Vorfeld simuliert werden können.

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Synthese von Titandioxid mit dem Ziel der Analyse des Druckeinflusses auf die Partikeleigenschaften durchgeführt. Der Prozessdruck wurde dazu zwischen 250 und 1200 mbar variiert. Alle anderen Parameter wurden konstant gehalten. Es konnte ein messbarer Einfluss des Druckes auf die Größe der in diesem turbulenten Reaktorsystem entstehenden Partikel festgestellt werden. So variieren die mittleren Partikeldurchmesser (CMD) in Abhängigkeit des Prozessdruckes zwischen ca. 10 nm bei 1200 mbar und etwa 6 nm bei einem Druck von 250 mbar. Neben dem Partikeldurchmesser wurde insbesondere die Kristallstruktur des hergestellten Titandioxids untersucht. Hierbei ergaben sich jedoch keine messbaren Unterschiede zwischen den einzelnen Proben. Da es sich bei Titandioxid um ein Halbleitermaterial handelt, wurden zusätzlich UV-VIS-Spektren der Proben aufgenommen. Deren Auswertung ergab, dass die Bandlücken des im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Materials in allen Fällen ein wenig zu höheren Energien verschoben waren, was möglicherweise einem Quanten-Confinement-Effekt zugeordnet werden kann, ein Unterschied in der Energie der Bandlücke in Abhängigkeit vom Prozessdruck konnte aber nicht beobachtet werden. Die zu den Experimenten korrespondierenden Simulationen ergaben je nach Prozessdruck im System maximale Gasgeschwindigkeiten im Reaktor von 90 bis etwa 330 m/s. Die maximalen Temperaturen nahmen mit sinkendem Systemdruck ab, gleichzeitig war eine Abnahme der maximalen Temperaturen und eine Zunahme der Gasgeschwindigkeit zu beobachten. Auf Basis dieser Ergebnisse konnte die Abhängigkeit des mittleren Partikeldurchmessers vom Prozessdruck erklärt werden. Je kleiner der Druck im Reaktor während der Synthese ist, desto schneller verlassen die Partikel den Reaktor. Hinzu kommt, dass im Reaktionsraum bei abnehmendem Druck auch die Temperatur abnimmt. Hohe Temperaturen hingegen begünstigen die Partikelentstehung und das anschließende Wachstum. Insgesamt bildeten die Simulationen die Druckabhängigkeit des Partikelwachstums sehr gut ab, die berechneten Partikeldurchmesser lagen geringfügig unter den experimentell bestimmten Größen.

Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Stoffsysteme zu prüfen, wurden zusätzlich zum Titandioxid Versuche und Simulationen zur Synthese von Eisenoxid in zwei Versuchsreihen durchgeführt. Im Rahmen der ersten Versuchsreihe wurde für die Prekursor-Lösung ein Volumenstrom von 7 ml/min gewählt, für die zweite waren es 5 ml/min. Um unbeabsichtigt Einflüsse durch eine feste Reihenfolge ausschließen zu können, wurde die Reihenfolge bei der Durchführung des Versuchsplans nach dem Zufallsprinzip festgelegt. Innerhalb jeder Versuchsreihe wurde der Prozessdruck zwischen 250 und 1000 mbar variiert und die Ergebnisse wurden durch zahlreiche Wiederholungen reproduziert. Wie schon bei der Synthese von Titandioxid zeigte sich erwartungsgemäß, dass der Prozessdruck auch bei der Synthese von Eisenoxid Einfluss auf das Wachstum der Partikel nimmt. Darüber hinaus konnte eine Abhängigkeit des Prekursor-Volumenstromes auf das Partikelwachstum beobachtet werden, welche aber im Vergleich zum Einfluss des Druckes wesentlich geringer war. Überdies wurde im Unter-

schied zum Titandioxid beobachtet, dass der Druck während der Synthese auch einen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung und damit auf die Kristallstruktur des Eisenoxides hat. So ließ sich feststellen, dass eine Abnahme des Prozessdruckes zu einer Abnahme des sauerstoffreicheren Maghemit-Anteils zugunsten des sauerstoffärmeren Magnetit-Anteils führt. Bei einem Prekursor-Volumenstrom von 5 ml/min verringerte sich bei Abnahme des Druckes von 1000 mbar auf 250 mbar der Anteil an Maghemit um 22% während der Anteil an Magnetit um 18% zunahm. Bei einem Prekursor-Volumenstrom von 7 ml/min lag die Abnahme von Maghemit bei gleichen maximalen und minimalen Drücken bei 12%, während die Zunahme des Magnetit-Anteils bei 14% lag. Die Tendenz war also in beiden Fällen ähnlich. Die kristalline Zusammensetzung hergestellter Materialien kann demzufolge ebenfalls durch Beeinflussung des Prozessdruckes kontrolliert werden. Da die Bildung einer spezifischen polymorphen Form eines Materials neben dem Druck von weiteren Wachstumsparametern wie Temperatur und Sauerstoff-Partialdruck abhängig ist, sollte es künftig möglich sein, das herzustellende Material durch Variation dieser Parameter gezielter hinsichtlich seiner Kristallstruktur zu beeinflussen.

Wie bei den Simulationen zur Titandioxid-Synthese zuvor zeigten auch die Simulationen zum Eisenoxid die gleichen Tendenzen bezüglich des Partikelwachstums. Die Rechnungen spiegelten die Druckabhängigkeit des Partikelwachstums wider. Auch hier konnte gezeigt werden, dass die Verweilzeit der Partikel im Reaktor bzw. in der heißen Region des Reaktors mit Temperaturen jenseits von 1000 K mit sinkendem Prozessdruck abnimmt und somit das Wachstum der Partikel vom Druck beeinflusst wird. Die Simulationen zur Bildung des Eisenoxides zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten mittleren Partikeldurchmessern, die Abweichungen lagen lediglich im Bereich weniger Ångström.

Der Vergleich der Simulationen mit Ergebnissen aus der Ex-situ-Charakterisierung der hergestellten Proben zeigte, dass das hier verwendete monodisperse Modell auf verschiedene Materialsysteme anwendbar ist. Somit ist dieses vergleichsweise einfache Modell durchaus geeignet, im Vorfeld von Experimenten zukünftig Informationen über den Größenbereich der herzustellenden Partikel zu erhalten. Hierdurch könnte die Anzahl notwendiger Experimente reduziert und somit Ressourcen schonender gearbeitet werden.

Auf Basis der Entwicklungs- und Konstruktionsarbeiten an Spraydüsen für die Flammensynthese wurden auch Erweiterungen des Reaktors entwickelt. Zu nennen ist hier insbesondere – neben den Düsen zur Herstellung der nanoskaligen Materialien – eine Beschichtungsdüse, die zur In-situ-Beschichtung von zuvor im Sprayflammenreaktor hergestellten Nanopartikeln dienen kann. Erste Versuche an diesen Düsen zur Beschichtung von Zirkondioxid mit einem Polymer waren dahingehend vielversprechend, dass eine Beschichtung einzelner Partikel auf TEM-Bildern nachgewiesen werden konnte. Gerade in diesen Punkten sind aber noch weitere Versuche und die Fortführung der Entwick-

lung notwendig, um das System zu optimieren und die Abhängigkeit der Produktgüte von den Produktionsparametern zu identifizieren.

Die Anlage stellte sich insgesamt im Betrieb als effizient und robust heraus, weshalb Synthesen auch im größeren Maßstab (>500 g) und über mehrere Stunden ohne Probleme durchgeführt werden konnten und somit viele nachgeschaltete Forschungsprojekte (wie zum Beispiel [91-93]) sehr erfolgreich mit Material versorgt werden konnten.

Literaturverzeichnis

1. Schoppe, "Definition Nanotechnologie" (2013).
2. B. Richard, *Theorie der Wärme* (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
3. G. D. Ulrich, "Flame synthesis of fine particles," *Chem Eng News* **62**, 22-29 (1984).
4. S. E. Pratsinis, "History of manufacture of fine particles in high-temperature aerosol reactors," in *Aerosol science and technology : history and reviews*, D. S. Ensor, ed. (RTI Press, Research Triangle Park, NC, 2011).
5. M. Faraday, "The Bakerian Lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light," *Philosophical Transactions of the Royal Society* **147**, 36 (1857).
6. "<http://www.nanopartikel.info/cms/wissensbasis/titandioxid>," (2012).
7. Ceresana, "Marktstudie Titandioxid," (Konstanz, 2013).
8. F. Fabry, G. Flamant, and L. Fulcheri, "Carbon black processing by thermal plasma. Analysis of the particle formation mechanism," *Chem Eng Sci* **56**, 2123-2132 (2001).
9. Y. A. Wu, Q. F. Zhou, H. C. Li, W. Liu, T. Wang, and G. B. Jiang, "Effects of silver nanoparticles on the development and histopathology biomarkers of Japanese medaka (*Oryzias latipes*) using the partial-life test," *Aquat Toxicol* **100**, 160-167 (2010).
10. F. E. Kruis, H. Fissan, and A. Peled, "Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications - A review," *J Aerosol Sci* **29**, 511-535 (1998).
11. P. Roth, "Particle synthesis in flames," *P Combust Inst* **31**, 1773-1788 (2007).
12. M. S. Wooldridge, "Gas-phase combustion synthesis of particles," *Prog Energy Combust* **24**, 63-87 (1998).
13. A. Gutsch, H. Mühlenweg, and M. Kramer, "Tailor-made nanoparticles via gas-phase synthesis," *Small* **1**, 30-46 (2005).
14. H. Wiggers, "Novel material properties based on flame-synthesized nanomaterials," *Kona Powder Part J* **27**, 186-194 (2009).
15. H. K. Kammler, L. Mädler, and S. E. Pratsinis, "Flame synthesis of nanoparticles," *Chem Eng Technol* **24**, 583-596 (2001).
16. C. R. Bickmore, K. F. Waldner, R. Baranwal, T. Hinklin, D. R. Treadwell, and R. M. Laine, "Ultrafine titania by flame spray pyrolysis of a titanatrane complex," *J Eur Ceram Soc* **18**, 287-297 (1998).
17. T. Tani, L. Mädler, and S. E. Pratsinis, "Homogeneous ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis," *J Nanopart Res* **4**, 337-343 (2002).
18. M. J. Height, L. Mädler, S. E. Pratsinis, and F. Krumeich, "Nanorods of ZnO made by flame spray pyrolysis," *Chem Mat* **18**, 572-578 (2005).
19. S. K. Hardt, M. Engenhorst, M. Schierning, G. Schulz, C. Wiggers, H., "Aluminum doped zinc oxide (AZO) nanoparticles from spray flame synthesis for highly conductive bulk materials and transparent thin films," (in preparation).
20. L. Mädler, and S. E. Pratsinis, "Bismuth oxide nanoparticles by flame spray pyrolysis," *Journal of the American Ceramic Society* **85**, 1713-1718 (2002).
21. W. Y. Teoh, R. Amal, and L. Mädler, "Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication," *Nanoscale* **2**, 1324-1347 (2010).

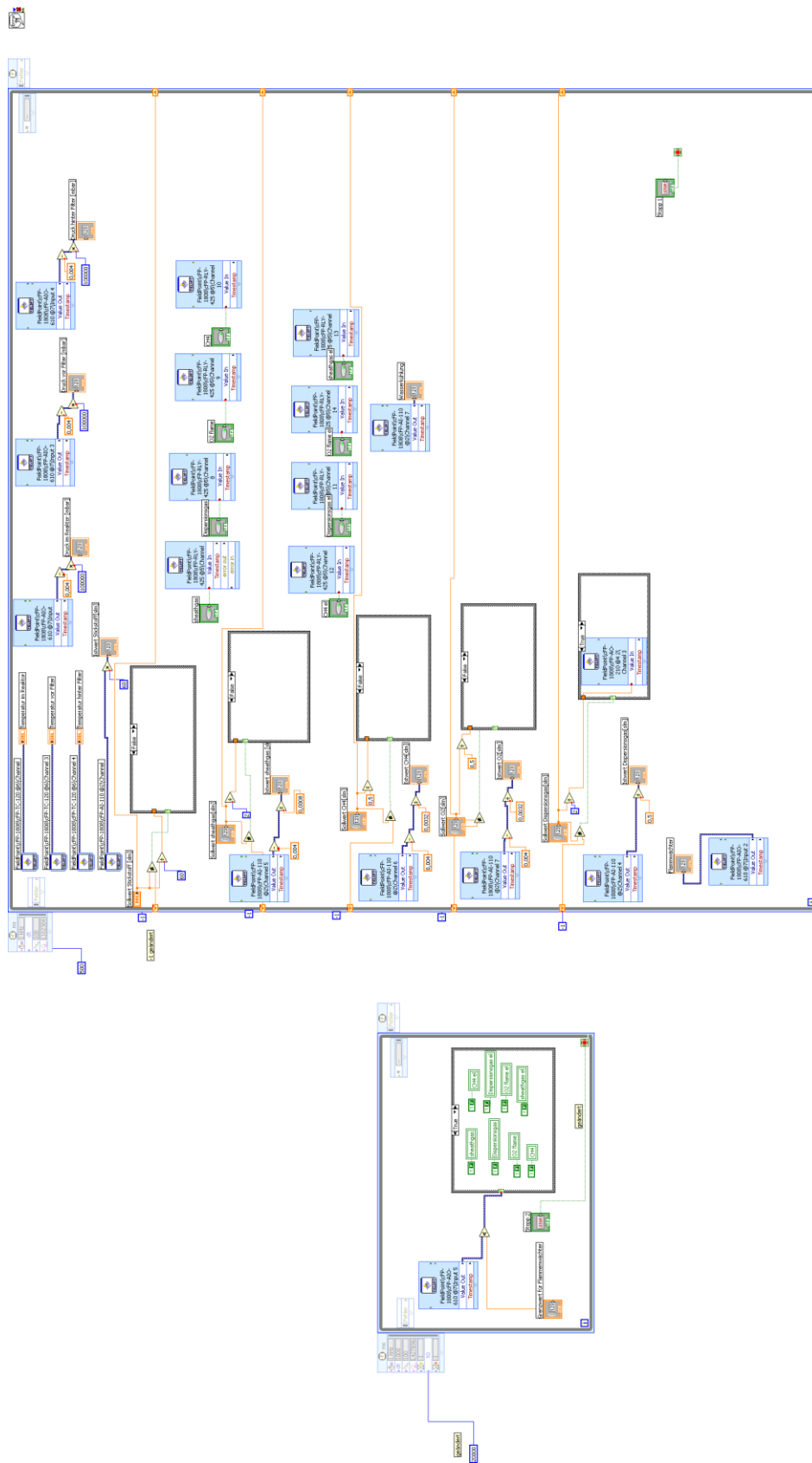
22. M. R. Zachariah, and S. Huzarewicz, "Aerosol processing of YBaCuO superconductors in a flame reactor," *J Mat Res* **6**, 264-269 (1991).
23. R. Kriegel, J. Töpfer, N. Preuss, S. Grimm, and J. Böer, "Flame pyrolysis: A preparation route for ultrafine powders of metastable β -SrMnO₃ and NiMn₂O₄," *J Mat Sci Lett* **13**, 1111-1113 (1994).
24. J. Tikkanen, K. A. Gross, C. C. Berndt, V. Pitkänen, J. Keskinen, S. Raghu, M. Rajala, and J. Karthikeyan, "Characteristics of the liquid flame spray process," *Surface and Coatings Technology* **90**, 210-216 (1997).
25. S. Grimm, M. Schultz, S. Barth, and R. Muller, "Flame pyrolysis—a preparation route for ultrafine pure γ -Fe₂O₃ powders and the control of their particle size and properties," *J Mat Sci* **32**, 1083-1092 (1997).
26. L. Mädler, H. K. Kammler, R. Mueller, and S. E. Pratsinis, "Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis," *J Aerosol Sci* **33**, 369-389 (2002).
27. M. C. Heine, and S. E. Pratsinis, "Droplet and particle dynamics during flame spray synthesis of nanoparticles," *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**, 6222-6232 (2005).
28. T. Rudin, K. Wegner, and S. E. Pratsinis, "Uniform nanoparticles by flame-assisted spray pyrolysis (FASP) of low cost precursors," *J Nanopart Res* **13**, 2715-2725 (2011).
29. C. D. Rosebrock, N. Riefler, T. Wriedt, L. Mädler, and S. D. Tse, "Disruptive burning of precursor/solvent droplets in flame-spray synthesis of nanoparticles," *AIChE Journal* **59**, 4553-4566 (2013).
30. A. J. Gröhn, S. E. Pratsinis, and K. Wegner, "Fluid-particle dynamics during combustion spray aerosol synthesis of ZrO₂," *Chem Eng J* **191**, 491-502 (2012).
31. H. Torabmostaedi, and T. Zhang, "Computational study of the effect of processing parameters on the formation and growth of ZrO₂ nanoparticles in FSP process," *Chem Eng Proc: Process Intensification* **78**, 1-10 (2014).
32. H. Torabmostaedi, and T. Zhang, "Effect of nozzle geometry and processing parameters on the formation of nanoparticles using FSP," *Chem Eng Res Design* **92**, 2470-2478 (2014).
33. H. Torabmostaedi, T. Zhang, P. Foot, S. Dembele, and C. Fernandez, "Process control for the synthesis of ZrO₂ nanoparticles using FSP at high production rate," *Powder Technol* **246**, 419-433 (2013).
34. H. R. Orthner, and P. Roth, "Formation of iron oxide powder in a hot-wall flow reactor - Effect of process conditions on powder characteristics," *Mater Chem Phys* **78**, 453-458 (2003).
35. C. Janzen, and P. Roth, "Formation and characteristics of Fe₂O₃ nano-particles in doped low pressure H₂/O₂/Ar flames," *Combust Flame* **125**, 1150-1161 (2001).
36. W. Nichols, G. Malyavanatham, D. Henneke, J. Brock, M. Becker, J. Keto, and H. Glicksman, "Gas and pressure dependence for the mean size of Nanoparticles produced by Laser ablation of flowing aerosols," *J Nanopart Res* **2**, 141-145 (2000).
37. C. C. Koch, "Top-down synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods," *Rev Adv Materials Sci* **5**, 91-99 (2003).
38. C. J. Brinker, and G. W. Scherer, *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing* (Academic Press, Boston, 1990).
39. I. Wlokas, A. Faccinetto, B. Tribalet, C. Schulz, and A. Kempf, "Mechanism of iron oxide formation from iron pentacarbonyl-doped low-pressure hydrogen/oxygen flames," *Int J Chem Kin* **45**, 487-498 (2013).
40. G. T. Linteris, M. D. Rumminger, and V. I. Babushok, "Catalytic inhibition of laminar flames by transition metal compounds," *Prog Energ Combust* **34**, 288-329 (2008).
41. R. Becker, ed. *Theorie der Wärme* (Springer-Verlag, Berlin, 1975).

42. C. T. R. Wilson, "On the cloud method of making visible ions and the tracks of ionizing particles," Nobel Lecture, Physics 1922-1941, (1965).
43. A. S. Edelstein, and R. C. Cammarata, eds., *Nanomaterials: synthesis, properties and applications* (Taylor & Francis Group, New York, 2001).
44. O. Dmitrieva, "Strukturelle und magnetische Eigenschaften von FePt-Nanopartikeln aus der Gasphase," (Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2007).
45. K. H. Lieser, "Teilschritte von Fällungsreaktionen," *Angewandte Chemie* **81**, 206-221 (1969).
46. S. K. Friedlander, *Smoke, dust, and haze : fundamentals of aerosol dynamics* (Oxford University Press, New York, 2000).
47. D. Hänel, *Molekulare Gasdynamik* (Springer, Berlin, 2004).
48. R. C. Miller, and P. Kusch, "Molecular composition of alkali halide vapors," *J Chem Phys* **25**, 860-876 (1956).
49. R. Becker, and W. Döring, "Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen," *Annalen der Physik* **416**, 719-752 (1935).
50. G. S. Springer, "Homogeneous nucleation," *Advances in Heat Transfer* **14**, 281-346 (1978).
51. G. D. Ulrich, "Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flames," *Combust Sci Technol* **4**, 47-57 (1971).
52. T. T. T. Kodas, and M. J. Hampden-Smith, *Aerosol processing of materials* (Wiley, Weinheim, 1999).
53. "Picture of NPS10," (Tethis S.p.A., 2013).
54. S. Hardt, I. Wlokas, C. Schulz, and H. Wiggers, "Impact of ambient pressure on titania nanoparticles formation during spray-flame synthesis," *J Nanosci Nanotechnol*, (2015) DOI: 10.1166/jnn.2015.10607.
55. G. Wozniak, *Zerstäubungstechnik: Prinzipien, Verfahren, Geräte* (Springer-Verlag GmbH, Berlin, 2002).
56. G. L. Chiarello, I. Rossetti, and L. Forni, "Flame-spray pyrolysis preparation of perovskites for methane catalytic combustion," *J Cat* **236**, 251-261 (2005).
57. D. K. Bowen, and B. K. Tanner, *X-ray metrology in semiconductor manufacturing* (Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006).
58. L. Lutterotti, S. Matthies, and H. Wenk, "MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction," *IUCr: Newsletter of the CPD* **21**, (1999).
59. H. M. Rietveld, "The Rietveld Method: a retrospection," *Z Kristallogr* **225**, 545-547 (2010).
60. C. Buchsbaum, "Kristallstrukturbestimmung organischer Pigmente aus Röntgen-Pulverdaten und Kristallstrukturmodellierung niedrig-dimensionaler Festkörper mit Kraftfeld-Methoden," (Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Univ., Frankfurt a.M., 2011), p. 189.
61. B. E. Warren, *X-ray Diffraction* (Dover Publications, 1969).
62. J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium," *Phys. Stat. Sol* **15**, 627-637 (1966).
63. R. Mössbauer, "The discovery of the Mössbauer effect," *Hyperfine Interactions* **126**, 1-12 (2000).
64. O. Bartels, "Hochtemperatur-Mössbauer-Spektroskopie zur Untersuchung der Reaktivität von perowskit- und mullitähnlichen Funktionsmaterialien," (Dissertation, Technisch Universität Braunschweig, 2007), p. 182.
65. M. W. Chase, J. L. Curnutt, A. Hu, H. Prophet, A. Syverud, and L. Walker, "JANAF thermochemical tables, 1974 supplement," *J Phys Chem Ref Data* **3**, 311-480 (1974).

66. A. Burcat, "Thermochemical data for combustion calculations," in *Combustion chemistry*, (Springer-Verlag, Berlin, 1984), pp. 455-473.
67. B. J. McBride, S. Gordon, and M. A. Reno, "Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species," NASA TM-4513 **1**, (1993).
68. T.-H. Shih, W. Liou, A. Shabbir, Z. Yang, and J. Zhu, "A new k-epsilon eddy viscosity model for high Reynolds number turbulent flows: Model development and validation," NASA STI/Recon Technical Report N **95**, 34 (1994).
69. S.-E. Kim, D. Choudhury, and B. Patel, "Computations of complex turbulent flows using the commercial code FLUENT," *Modeling Complex Turbulent Flows* **7**, 259-276 (1999).
70. F. Joos, *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen* (Springer-Verlag, Berlin, 2007).
71. J. Warnatz, U. Maas, and R. W. Dibble, *Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung Und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung* (Springer-Verlag, Berlin, 2001).
72. D. B. Spalding, "Development of the eddy-break-up model of turbulent combustion," *Proc Combust Inst* **16**, 1657-1663 (1977).
73. B. F. Magnussen, and B. H. Hjertager, "On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion," *Proc Combust Inst* **16**, 719-729 (1977).
74. cd-Adapco, "user guide STAR-CCM+, Version 7.06," (2012), p. 12179.
75. F. E. Kruis, K. A. Kusters, S. E. Pratsinis, and B. Scarlett, "A simple model for the evolution of the characteristics of aggregate particles undergoing coagulation and sintering," *Aerosol Sci Technol* **19**, 514-526 (1993).
76. A. Kobata, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Growth and transformation of TiO₂ crystallites in aerosol reactor," *AIChE journal* **37**, 347-359 (1991).
77. M. Astier, and P. Vergnon, "Determination of the diffusion coefficients from sintering data of ultrafine oxide particles," *J Solid State Chem* **19**, 67-73 (1976).
78. J. H. Ferziger, and M. Peric, *Numerische Strömungsmechanik* (Springer-Verlag, Berlin, 2008).
79. D. W. Schaefer, and A. J. Hurd, "Growth and structure of combustion aerosols: fumed silica," *Aerosol Sci Technol* **12**, 876-890 (1990).
80. T. Matsoukas, and S. K. Friedlander, "Dynamics of aerosol agglomerate formation," *J Coll Interface Sci* **146**, 495-506 (1991).
81. S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwara, and T. Kagiya, "Correlation of the crystal structure of titanium dioxide prepared from titanium tetra-2-propoxide with the photocatalytic activity for redox reactions in aqueous propan-2-ol and silver salt solutions," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **81**, 61-68 (1985).
82. J. Chen, L. Xu, W. Li, and X. Gou, " α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications," *Adv Mat* **17**, 582-586 (2005).
83. B. Zhao, Z. W. Yang, M. V. Johnston, H. Wang, A. S. Wexler, M. Balthasar, and M. Kraft, "Measurement and numerical simulation of soot particle size distribution functions in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame," *Combust Flame* **133**, 173-188 (2003).
84. M. Aromaa, H. Keskinen, and J. M. Mäkelä, "The effect of process parameters on the liquid flame spray generated titania nanoparticles," *Biomol Eng* **24**, 543-548 (2007).
85. H. Kominami, M. Kohno, and Y. Kera, "Synthesis of brookite-type titanium oxide nano-crystals in organic media," *J Mater Chem* **10**, 1151-1156 (2000).

86. J. Winkler, *Titandioxid: Produktion, Eigenschaften und effektiver Einsatz* (Vincentz Network, Hannover, 2013).
87. A. M. E. Raj, V. Agnes, V. B. Jothy, C. Ravidhas, J. Wollschlager, M. Suendorf, M. Neumann, M. Jayachandran, and C. Sanjeeviraja, "Spray deposition and property analysis of anatase phase titania (TiO₂) nanostructures," *Thin Solid Films* **519**, 6 (2010).
88. M. C. Heine, L. Mädler, R. Jossen, and S. E. Pratsinis, "Direct measurement of entrainment during nanoparticle synthesis in spray flames," *Combust Flame* **144**, 809-820 (2006).
89. G. L. Chiarello, I. Rossetti, P. Lopinto, G. Migliavacca, and L. Forni, "Preparation by flame spray pyrolysis of ABO(3 +/-delta) catalysts for the flameless combustion of methane," *Catal Today* **117**, 549-553 (2006).
90. K. Blase, and J. Mischke, "Inbetriebnahme und Test neuartiger Düsen zur Synthese und in-line Beschichtung von Nanopartikeln aus Flammensynthese," (Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2013), p. 25.
91. L. Schade, S. Franzka, S. Hardt, H. Wiggers, and N. Hartmann, "Sintering of thin titanium dioxide nanoparticle films via photothermal processing with ultraviolet continuous-wave lasers," *Appl Surf Sci* **278**, 336-340 (2013).
92. O. Blatt, M. Helmich, B. Steuten, S. Hardt, D. Bathen, and H. Wiggers, "Iron oxide/polymer-based nanocomposite material for hydrogen sulfide adsorption applications," *Chem Eng Technol* **37**, 1938-1944 (2014).
93. N. Hamid, S. Wennig, S. Hardt, A. Heinzl, C. Schulz, and H. Wiggers, "High-capacity cathodes for lithium-ion batteries from nanostructured LiFePO₄ synthesized by highly-flexible and scalable flame spray pyrolysis," *J Power Sources* **216**, 76-83 (2012).

Anhang: Blockdiagramm der Reaktorsteuerung



Danksagung

Meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, gilt mein größter Dank. Daher möchte Sie hier auch an erster Stelle erwähnen. Vielen Dank für alles!

Ebenso gilt meinem Doktorvater Professor Christof Schulz großer Dank. Zum Einen für die Möglichkeit, am IVG zu arbeiten und zum Anderen für all die Freiheiten, die ich während meiner Arbeit genießen durfte.

Liebe Malin, Dir danke ich von Herzen für Deine Hilfe, Ratschläge und Unterstützung.

Darüber hinaus gilt mein Dank Hartmut und Irenäus für die Hilfe und die vielen nützlichen (oder aber zumindest unterhaltsamen) Diskussionen. Vielen lieben Dank auch Beate. Ohne Dich hätte ich sicher nicht die Hälfte der Experimente so erfolgreich durchführen können. Natascha und Aldi möchte ich danke sagen, weil sie immer zur Stelle waren, wenn ich Hilfe brauchte. Ludger danke ich für seine guten Ratschläge und Dieter dafür, dass er mir alles besorgt hat, was ich zum Arbeiten mit den Rechnern benötigte. Ich danke natürlich auch Barbara und Barbara die im Hintergrund jede Menge Dinge erledigen und einem so den Rücken frei halten. Vielen Dank euch allen; auch für all die Kleinigkeiten, die man oft als selbstverständlich betrachtet.

Hans, mit dem ich mir zuletzt ein Büro teilte, möchte ich danken, weil er mir oftmals gute Ratschläge gegeben hat und wir sicher auch das ein oder andere Mal gelacht haben. Allen übrigen temporären Büromitbewohnern, die ich so hatte, wie Claudia, Nejra und Peter möchte ich ebenfalls für eine schöne Zeit danken. Helge, Nils und Ashrina danke ich für TEM-Aufnahmen, XRD-Messungen und viele unterhaltsame Stunden.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei Jasmina und Adrian, die mir aus der Ferne das ein oder andere Mal ausgeholfen haben, als ich schon nicht mehr an der Uni gearbeitet habe, sodass ich für ein paar fehlende Daten oder Bilder nicht jedes Mal nach Duisburg fahren musste.

An dieser Stelle möchte ich mich nochmal bei allen ehemaligen Kollegen für eine insgesamt sehr schöne Zeit und angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Ich kann mich –zumindest im Moment– an keinen Tag erinnern, an dem ich nicht gern zur Arbeit gekommen wäre. Ich hoffe, Ihr verzeiht mir, dass ich an dieser Stelle nicht jeden namentlich erwähne. Das bedeutet sicher nicht, dass ich euch vergessen habe.

Den Werkstätten bin ich darüber hinaus zu großem Dank verpflichtet, da sie meistens kurzfristig meine Konstruktionen in die Realität umgesetzt haben. Dies gilt gleichermaßen für die mechanische, die feinmechanische, die Elektro- und die Glaswerkstätten.

Eigene Publikationen

Feroughi, O., Hardt, S., Wlokas, I., Hülser, T., Wiggers, H., Dreier, T., Schulz, C.:

Laser-based in-situ measurement and simulation of gas-phase temperature and iron atom concentration in a pilot-plant nanoparticle synthesis reactor.

Proceedings of the Combustion Institute 35 (2015) 2299-2306

Hardt, S., Wlokas, I., Schulz, C., Wiggers, H.:

Impact of ambient pressure on titania nanoparticle formation during spray-flame synthesis

Journal of Nanoscience and Nanotechnology (2015) in press, doi:10.1166/jnn.2015.10607

Blatt, O., Helmich, M., Steuten, B., Hardt, S., Bathen, D., Wiggers, H.:

Iron oxide/polymer-based nanocomposite material for hydrogen sulfide adsorption applications.

Chemical engineering and technology 37 (2014) 1938-1944

Schade, L., Franzka, S., Hardt, S., Wiggers, H., Hartmann, N.:

Sintering of thin titanium dioxide nanoparticle films via photothermal processing with ultraviolet continuous-wave lasers.

Applied Surface Science 278 (2013) 336-340

Hamid, N., Wennig, S., Hardt, S., Heinzl, A., Schulz, C., Wiggers, H.:

High-capacity cathodes for lithium-ion batteries from nanostructured LiFePO₄ synthesized by highly-flexible and scalable flame spray pyrolysis.

Journal of Power Sources 216 (2012) 76-83

Schunk, D., Hardt, S., Wiggers, H., et al.:

Monodisperse titania microspheres via controlled nanoparticle aggregation

Physical Chemistry Chemical Physics 14 (2012) 7490-7496

Hardt, S., Kummer, M., Engenhorst, M., Schierning, G., Schulz, C., Wiggers, H.:

Highly conductive zinc oxide nanoparticles for printable electronics synthesized by flexible, large scale liquid flame spray pyrolysis

In preparation

Konferenzen

Wieneke, J. U., Gaer, O., Ruiz-Abad, D., Hardt, S., Brosig, G.; Wiggers, H., Schulz, C.:

Nanocomposites based on titanium dioxide for use as precursors for advanced graphites.

In: Nanofair 2010, Dresden (2010)

Hardt, S., Wiggers, H., Wlokas, I., Schulz, C.:

Experimental and numerical investigation of flame-spray-assisted TiO₂ synthesis from titanium Tetraisopropoxide

Conference paper AIChE Annual Meeting 10/2011

Hardt, S., Grimm, H., Wlokas, I., Wiggers, H.; Kempf, A., Schulz, C.:

Iron-oxide nanoparticle synthesis from liquid spray flames under variable pressure conditions.

In: Nanotechnology 2012: Advanced materials, CNTs, particles, films and composites Boca Raton, Fla. [u.a.] CRC Press, 2012 S. 378 - 381

