


# Analyse der Partikelbildung aus der Elektrospray-Flammensprühpyrolyse mittels Scanning Mobility Particle Sizer

Malte Bierwirth\*, Vinzent Olszok, Varun Aiyar Ganesan, Jalal Poostforooshan und Alfred P. Weber

DOI: 10.1002/cite.202000195

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Die elektrohydrodynamische Zerstäubung von flüssigen Präkursoren gekoppelt mit der Flammensprühpyrolyse erlaubt die Synthese von verschiedenartigen, metalloxidischen Nanopartikeln. Ein Aufbau bestehend aus einem definierten verfahrenbaren Brenner und einer Probennahme in der Flamme eröffnet dabei die Möglichkeit der Erfassung von Partikelgrößenverteilungen entlang der Flammhöhe. Die Bildung von Eisenoxid- und Siliziumdioxid-Partikeln in einer Flamme konnte mithilfe eines 1-nm-SMPS-Aufbaus (Scanning Mobility Particle Sizer) auch in den Frühstadien der Partikelbildung erfasst werden. Hierbei zeigte sich, dass auch für einfache Präkursorlösungen bei hinreichend kleinen Tropfen hochwertige, homogene Nanopulver erzeugt werden können.

**Schlagwörter:** Elektrospray, Flammensprühpyrolyse, Partikelbildung, Partikelgrößenverteilung, Gas-to-particle-Umwandlung

*Eingegangen:* 01. September 2020; *revidiert:* 19. April 2021; *akzeptiert:* 05. Mai 2021

## Investigation of Particle Formation of Electrospray Flame Pyrolysis Using a Scanning Mobility Particle Sizer

Electrospray of liquid precursor coupled to flame spray pyrolysis allows for the synthesis of many different metal oxide nanoparticles. A setup consisting of a moveable burner and a static sampling system gives the possibility of characterizing particle size distributions across and along the flame. The particle formation of iron oxide and silica particles in a flame spray was investigated even for early stages using a 1-nm scanning mobility particle sizer. Thereby it was found that even for simple precursor solutions high quality nanopowders could be produced as long as the droplet size is sufficiently small.

**Keywords:** Electrospray, Flame spray pyrolysis, Particle formation, Particle size distribution, Gas-to-particle conversion

### 1 Einleitung

Die Flammensprühpyrolyse (FSP) bietet die interessante Möglichkeit, Partikel aus flüssigen Präkursoren zu erzeugen. Die mittels FSP synthetisierten Metalloxid-Nanopartikel werden unter anderem in der Biomedizin [1], in Speichertechnologien [2] und in der Katalysatorchemie als Trägermaterial oder aktive Komponente eingesetzt. In den letzten Jahren findet die FSP auch industrielle Anwendung auf größerer Skala. Dabei werden die flüssigen Präkursoren über eine Düse mittels eines Dispersionsgases zerstäubt und direkt axial dem Brenner zugeführt. Durch den Einsatz von komplexen Präkursor-Lösemittelgemischen, wie Zn-Naphthenat/Xylol, kommt es aufgrund der Reaktion des Gemischs mit der Flamme zu Mikroexplosionen, die wiederum

kleine Tröpfchen erzeugen [3]. Während der Verdampfung der Tropfen in der Flamme wird der Präkursor als Dampf freigesetzt und reagiert zu den Produktmolekülen, aus denen sich die Primärpartikel durch Kollision und Koaleszenz bilden. In höheren bzw. kühleren Bereichen der Flamme bilden sich Agglomerate und Aggregate, die schließlich das finale Produkt darstellen. Die entscheidende Randbedingung für die Herstellung hochwertiger Nanopulver in

---

Malte Bierwirth, Vinzent Olszok, Varun Aiyar Ganesan, Dr. Jalal Poostforooshan, Prof. Dr. rer. nat. Alfred P. Weber  
malte.bierwirth@tu-clausthal.de  
TU Clausthal, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, Leibnizstraße 19, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland.

der FSP scheint eine hinreichend kleine Tropfengröße zu sein. Um diese Tropfengröße zu erreichen, ist laut Rosebrock et al. [3] eine Kaskade an Mikroexplosionen unerlässlich, die einerseits durch energiereiche Lösemittel mit explosionsfördernden Additiven und andererseits durch den Einsatz von großen Mengen an Zerstäubungsgas erreicht werden kann. In dieser Hinsicht ist die FSP limitiert auf die Verwendung von relativ komplexen Lösemitteln.

Einen alternativen Ansatz, die großen Mengen an Zerstäubungsgas und die Beschränkung auf komplexe Lösemittel zu umgehen, bietet die entkoppelte Zugabe der Präkursortropfen in die FSP mittels elektrohydrodynamischer Zerstäubung (engl. electrohydrodynamic atomization, EHDA), was als Elektrospray-assistierte Flammensynthese (EAFS) bezeichnet wird. EHDA, auch Elektrospray genannt, ermöglicht es praktisch drucklos einen geeigneten flüssigen Präkursor zu zerstäuben. Dabei lässt sich die Tropfengröße über einen großen Bereich von wenigen Mikrometern bis einigen hundert Mikrometern einstellen. Außerdem weisen die erzeugten Tropfen einen hohen Grad an Monodispersität auf. Der Transport der elektrisch geladenen Präkursortropfen von der Elektrospray-Düse zur erdeten Flamme erfolgt dabei durch elektrostatische Kräfte, wodurch auf den Einsatz von Dispersionsgas vollständig verzichtet werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob in einem EAFS-System auch einfache Lösemittel, wie Ethanol, eingesetzt werden können, um hochwertige Nanopulver herzustellen. Dabei wurde das Partikelwachstum in der Flamme ortsaufgelöst gemessen, wobei durch den Einsatz eines Ultrafein-SMPS erste Wachstumsphasen bis in den 1-nm-Bereich erfasst werden konnten.

## 2 Elektrospray – Electrohydrodynamic Atomization (EHDA)

Die EHDA ist eine Technik, um aus einer Flüssigkeit feine geladene Tröpfchen mit enger Größenverteilung zu erzeugen [4, 5]. In einem typischen EHDA-System wird eine Flüssigkeit mit einer gewissen Leitfähigkeit durch eine dünne Metallkapillare (Düse) gefördert. Zwischen der Düse und einer Gegenelektrode in der Nähe der Düse wird eine Potenzialdifferenz mittels Hochspannung angelegt, so dass starke elektrische Felder mit typischen Feldstärken von einigen  $\text{kV cm}^{-1}$  aufgebaut werden. Die aus der Düse austretende Flüssigkeit unterliegt der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld, was zur Desintegration des Flüssigkeitsstrahls und schließlich zur Produktion von geladenen Tröpfchen führt.

Der am intensivsten untersuchten Modus der EHDA ist der Cone-Jet-Mode (CJM), der die stabilste Form des Elektrosprays darstellt. Es existieren Skalierungsgesetze, u. a. von Ganan-Calvo et al. [6], die den CJM beschreiben. Allerdings hat der CJM den großen Nachteil, dass nur geringe Durchsätze erreicht werden können [7]. In dem relativ kleinen Bereich, in dem der CJM stabil ist, führt eine Erhöhung

der Flussrate direkt zu einer Vergrößerung der Tropfen. Diese Restriktion kann durch den Übergang in den Multi-Jet-Mode (MJM) überwunden werden. Der MJM kann sich ausbilden, wenn die angelegte Spannung höher als im CJM ist. Der Konus spaltet sich in mehrere einzelne Jets auf, die in sich wieder Skalierungsgesetzen folgen [8]. In den hier vorgestellten Ergebnissen wurde hauptsächlich der MJM verwendet. Doby et al. [7] und Ryan et al. [9] konnten mithilfe des MJM Flussraten von bis zu  $30 \text{ mL h}^{-1}$  erreichen. Die Richtung der Multi-Jets ist dabei nicht fest, sondern verändert sich permanent.

Speziell im CJM können die Tropfen, die sich aufgrund des Elektrosprays ausbilden, hohe Ladungen tragen, die nahe am Rayleigh-Limit liegen. Das Rayleigh-Limit gibt die maximal mögliche Anzahl an Ladungen pro Tropfen vor. Beim Schrumpfen der Tropfen aufgrund von Verdampfung werden keine Ladungen abgegeben, so dass sich der Tropfen dem Rayleigh-Limit immer mehr annähern kann. Beim Erreichen des Rayleigh-Limits zerfallen die Tropfen in kleinere, stabilere Tröpfchen. Das Rayleigh-Limit lässt sich wie folgt berechnen:

$$q_r = \pi \sqrt{64 \epsilon_0 \gamma d_{Tr}^3} \quad (1)$$

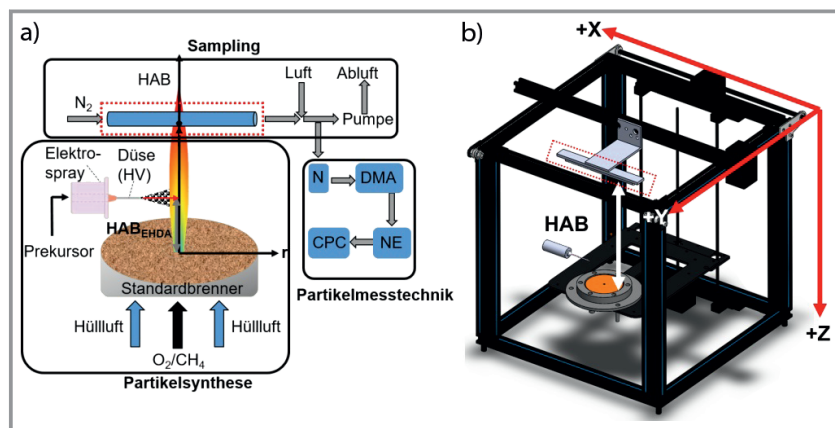
Daher ist es für die Kopplung der EHDA an die FSP von großer Relevanz, wie sich die Tropfen auf ihrem Weg von der Sprühdüse bis zur Flamme hinsichtlich Größe und Ladung verändern.

## 3 Material und Methoden

In Abb. 1 ist der experimentelle Aufbau dargestellt. Er lässt sich in drei Teile gliedern: die Partikelsynthese via Elektrospray (ES) und Brenner, das Sampling via „Hole in a tube“ nach Zhao et al. [10] und die Partikelmesstechnik mittels Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS).

### 3.1 Partikelsynthese

Die Partikelsynthese ist auf einem adaptierten kommerziellen 3D-Drucker (Ender 5) aufgebaut. Die Druckplatte wurde entfernt und durch den Standardbrenner des SPP1980 „Nanopartikelsynthesen in Sprayflammen“ ersetzt [11]. Der Brenner, bestehend aus einer Sintermetallmatrix mit einem Durchmesser von 70 mm, wird hier als Diffusionsflamme betrieben. Der Brenner ist in vertikaler Richtung ( $z$ -Achse) mittels der Schrittmotoren des 3D-Druckers mit einer Genauigkeit von 0,1 mm verfahrbar. Die Elektrosprayeinheit wurde mit einem festen horizontalen Abstand von 40 mm und einem lateralen Abstand zum Zentrum des Brenners von etwa 20 mm auf der beweglichen Plattform fixiert (beweglich in  $x$ - und  $y$ -Achse). Eine externe Spritzenpumpe (Fa. kd Scientific, Modell Gemini 88) pumpt den Präkursor aktiv durch die Nadel des Elektrosprays. Die neg-



**Abbildung 1.** a) schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus mit N: Neutralisator, DMA: differentieller Mobilitätsanalysator, NE: Nano-Enhancer, CPC: Kondensationspartikelzähler und b) dreidimensionale Veranschaulichung der Flammensynthese auf adaptiertem 3D-Drucker.

ative Hochspannung wird an die Sprühnadel angelegt, der Brenner und 3D-Drucker selbst sind geerdet. Folglich werden die negativ geladenen Tropfen zur geerdeten Flamme beschleunigt.

Der Brenner wurde abweichend von den Standardbedingungen (vgl. [11]) mit  $0,8 \text{ L}_N \text{ min}^{-1}$  Methan (2.5 Fa. Linde) und  $2,0 \text{ L}_N \text{ min}^{-1}$  reinem Sauerstoff (2.5 Fa. Linde) betrieben. Ein variabler Hüllluftstrom (Druckluft) dient zur Flammenformung, insbesondere zur Stabilisierung der Flamme aufgrund der niedrigen Brenngasgeschwindigkeiten. Die Hüllluft (ca.  $11 \text{ L min}^{-1}$ ) strömt dabei aus einem runden Kreissegment um das Brenngas. Aus den Volumenströmen des Methans und des Sauerstoffs ergibt sich ein Äquivalenzverhältnis von 1,25. Durch zusätzliches Hüllgas steigt die Luftzahl weiter an, so dass von einer überstöchiometrischen Verbrennung auszugehen ist.

### 3.1.1 Präkursoren

Für die Synthese verschiedener Metalloxide wurden Eisen(III)nitrat Nonahydrat (INN) und Tetraethylorthosilicat (TEOS) eingesetzt. Die Präkursoren wurden in den in Tab. 1 angegebenen Massenzusammensetzung mit Ethanol als Lösemittel gemischt.

**Tabelle 1.** Eingesetzte Präkursorlösungen mit jeweiligen Massenzusammensetzungen.

Partikel	Präkursorkonzentration [Gew.-%]	Ethanol [Gew.-%]
Eisenoxid (INN)	2	98
SiO <sub>2</sub> (TEOS)	60	40

Die Durchführung der Versuche folgte einem festen Protokoll. Das ES wurde eingeschaltet und in einen stabilen Sprühmodus gebracht (MJM). Im Anschluss wurde die

Höhe über dem Brenner (HAB) variiert und die Partikelgrößenverteilungen aufgenommen. Zusätzlich konnte noch die radiale Position um die Flamme variiert werden.

Um die erste Phase der Partikelbildung ohne eine Überlagerung durch Agglomeration charakterisieren zu können, wurde die Massenbelastung des INN mit 2% sehr gering gehalten. Danach wurden Versuche mit TEOS bei höherer Konzentration durchgeführt, bei denen auch signifikante Agglomeration zu beobachten war.

### 3.2 Probennahme

Die Probennahme, basierend auf dem „Hole in a tube“-Prinzip, wurde analog zu Zhao et al. [10] aufgebaut. In das Probennaherohr (Innendurchmesser = 8 mm), das an der Position des entfernten Druckkopfs angebracht ist (vgl. Abb. 1b), wurde eine Bohrung mit 0,3 mm eingefügt. Das mit der Bohrung versehene Probennaherohr wird dann in unterschiedlichen Höhen (engl. height above burner, HAB) in der Flamme positioniert. Durch die feine Bohrung wird ein Aerosolstrom aus der Flamme in das Rohr gesogen und dort stark verdünnt. Der Hauptvolumenstrom Stickstoff ( $5,0 \text{ L}_N \text{ min}^{-1}$ ) wird mittels Massenflussregler (Fa. Bronkhorst) gesteuert. Das SMPS zieht einen konstanten, durch kritische Düsen nicht variablen, Volumenstrom von  $2,5 \text{ L min}^{-1}$  aus dem Gesamtvolumenstrom. Der übrige Volumenstrom wird über eine Pumpe abgesaugt. Um den Unterdruck im Probennahme-System steuern zu können, wird ein weiterer variabler Volumenstrom zwischen 8 und  $15 \text{ L}_N \text{ min}^{-1}$  mittels Massenflussregler vor der Pumpe hinzugegeben.

### 3.3 Messtechnik

Die Online-Charakterisierung der Partikel erfolgt mittels Scanning Mobility Particle Sizer. Dabei besteht das eingesetzte SMPS (Fa. TSI, Modell 3938E57,) aus elektrostatischem Klassierer (Modell 3082), differentiellem Mobilitätsanalysator (Nano DMA, Modell 3086, austauschbar gegen Long DMA 3081A), Nano Enhancer (Modell 3757) und Kondensationspartikelzähler (CPC, Modell 3750).

Um die Partikel möglichst effizient zu analysieren, wird das SMPS in der kompakten Konfiguration betrieben. Dies verringert alle Wegstrecken auf das absolute Minimum, indem der eingebaute Impaktor umgegangen und der X-Ray-Neutralisator direkt vor den DMA geschaltet wird. Zusätzlich wird der Nano DMA von seiner Grundplatte gelöst und direkt vor den Nano Enhancer positioniert. In dieser Konfiguration können Partikel bis maximal 30 nm

vermessen werden. Um einen größeren Messbereich zugänglich zu machen, kann der Nano DMA gegen einen Long DMA ausgetauscht werden.

## 4 Ergebnisse

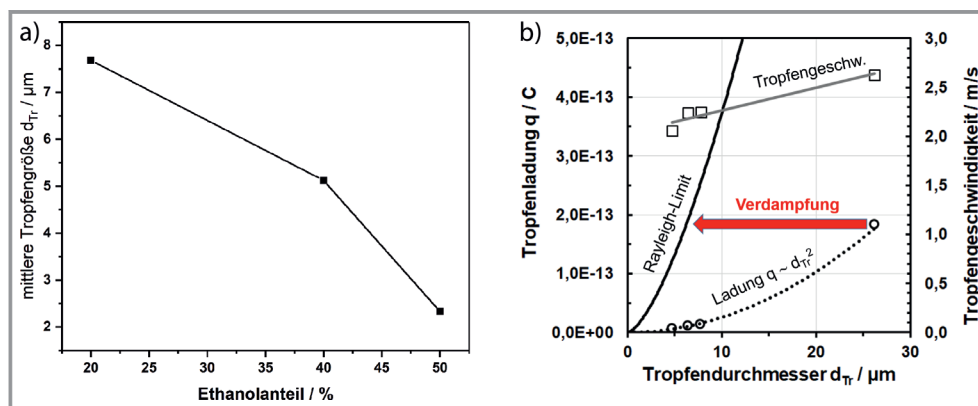
Im Folgenden werden zuerst Ergebnisse der Evolution der Tropfen auf dem Weg von der Elektropraydüse zur Flamme und dann die Charakterisierung der Nanopartikel in der Flamme vorgestellt. Als Bindeglied zwischen den Tropfen und den Nanopartikel liegt der Übergang der Präkursormoleküle in die Gasphase, beginnend mit der Reaktion zu den Produktmolekülen und dem Einsetzen der Partikelbildung. Wie unten ausgeführt, wird angenommen, dass es sich um eine reine Gas-to-particle-Umwandlung handelt, d. h. die Tropfen verdampfen vollständig, bevor sich die Partikel bilden. Anhand der Eigenschaften der SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel, die aus TEOS-Tropfen entstanden sind, wird am Ende dieses Abschnitts dargelegt, dass sich dies nur auf dem Gas-to-particle-Pfad so ergeben konnte.

Die mittleren Tropfengrößen für TEOS-Präkursorlösungen sind in Abb. 2a für unterschiedliche Ethanol-Gehalte gezeigt. Diese Tropfen wurden mittels EHDA im stabilen MJM produziert, wobei die Größenverteilungen mittels eines Phasen-Doppler-Partikel-Anemometers (PDPA) gemessen wurden. Die Ladung der Tropfen wurde über das Versprühen gegen eine Platte, die über ein Elektrometer geerdet war, gemessen. Aus der Größenverteilung der Tropfen, der Flussrate der Präkursorlösung und dem gemessenen Strom lässt sich eine mittlere Ladung pro Tropfen abschätzen. Zudem wurden mittels PDPA auch die Tropfengeschwindigkeiten erfasst. Auf ihrem Weg vom Düsenaustritt des Elektrosprays bis zum Eintritt in die Flamme können sich die Tropfen durch Verdampfung des Lösemittels in Größe und elektrischer Mobilität ändern, während die Ladung zunächst unverändert bleibt. Erst wenn ein Tropfen das so genannte Rayleigh-Limit erreicht, wird er instabil und es kommt zu einer Coulomb-Explosion, bei der

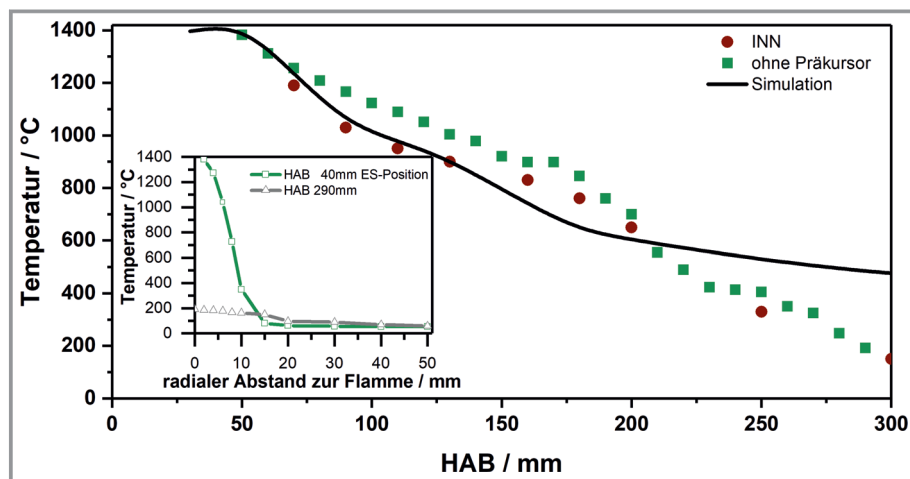
Teile der Ladung und des Tropfenvolumens emittiert werden.

Die Geschwindigkeit der Tropfen nimmt mit der Größe leicht zu, was durch den Anstieg der Ladung bedingt ist (Abb. 2b). Die Ladung selbst skaliert mit dem Tropfendurchmesser im Quadrat ( $q \sim d_{Tr}^2$ ), liegt aber weit entfernt vom Rayleigh-Limit. Hätten die Tropfen das Rayleigh-Limit zum Zeitpunkt der Messung bereits erreicht, würde die Ladung jeweils näher am Rayleigh-Limit liegen [12] und anders skalieren ( $q \sim d_{Tr}^{1,5}$ ). Somit kommen die Tropfen bereits mit geringer Ladung aus dem Sprühprozess. Während der kurzen Flugzeit der Tropfen von Sprühdüse zu Flamme ( $\Delta t \approx 12$  ms) reicht die Verdampfungsgeschwindigkeit nicht aus, um eine wesentliche Reduktion der Tropfengröße zu erzielen. Daher wird angenommen, dass die Tropfen mit den gemessenen Größen und Ladungen in die Flamme eintreten. Nach dem Eintritt in die Flamme steigt die Verdampfungsgeschwindigkeit drastisch mit der Temperatur an [13, 14]. In der Flamme ist zudem die Konzentration an Gasionen so hoch, dass die vom Elektropray emittierten negativen Tropfen schnell neutralisiert werden [15]. Allerdings fehlen für eine detaillierte Analyse der Verdampfungs- und Neutralisationsprozesse in der Flamme in der vorliegenden Arbeit die Charakterisierungsmethoden. Es wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die Tropfen und Präkursoren vollständig verdampfen und somit die Partikelbildung über Gas-to-particle-Umwandlung stattfindet.

Abb. 3 zeigt gemessene und berechnete Temperaturprofile der Flamme für die Zugabe von verschiedenen Präkursoren und der reinen Flamme. Der Temperaturverlauf wurde mithilfe eines Typ-K Thermoelements bestimmt. Durch die relativ niedrigen Flussraten der Brenngase sind die maximalen Temperaturen moderat. Die geladenen EHDA-Tröpfchen bewegen sich im elektrischen Feld zwischen Sprühdüse (HV-Elektrode) und Flamme (erdseitige Elektrode) durch den Hüllstrom des Standardbrenners in die Flamme, wobei sie radial stark zunehmende Temperaturbereiche durchlaufen (Abb. 3 Inset). Die Temperatur der Flammen-



**Abbildung 2.** a) Abhängigkeit des Durchmessers der Elektropraytropfen von der Zusammensetzung der Präkursorlösung (TEOS + Ethanol) und b) gemessene Ladung und Tropfengeschwindigkeit in Abhängigkeit des Tropfendurchmessers.



**Abbildung 3.** Gemessene sowie berechnete axiale Temperaturprofile in der Flamme für verschiedene Bedingungen: ohne Präkursor und mit Eisennitrat Nonahydrat (INN) als Präkursor. Inset zeigt die radialen Temperaturprofile bei 40 und 290 mm HAB. Die CFD-Rechnung wurde mittels Ansys Fluent durchgeführt. Geometrisch identisch zu Brennergeometrie aus Abb. 1. Netz mit 44 000 Zellen. Zugrunde liegende Modelle: Standard  $k-\epsilon$  RANS-Turbulenzmodell, Eddy Dissipation, Discrete Ordinates für die Berechnung thermischer Strahlung. Die Reaktionskinetik wurde mit einem Zwei-Schritt-Mechanismus der Methanverbrennung nach Westbrook-Dryer beschrieben [16].

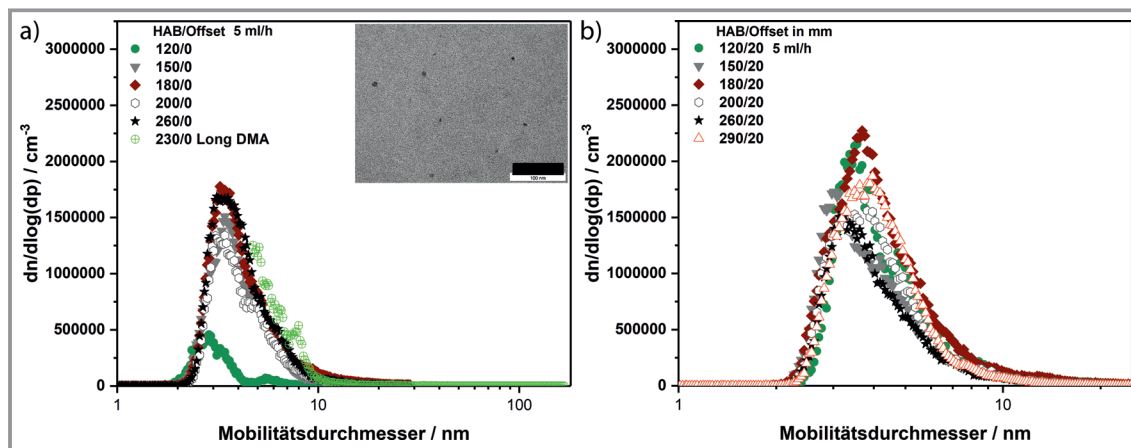
außenseite beträgt ca. 720 °C, bei einem radialen Abstand von etwa 8 mm zur Mittelachse.

Während der Verdampfung der Präkursor-Tröpfchen in der Flamme reagieren die Präkursor-Moleküle in der Gasphase zu den Produktmolekülen. Diese Reaktion kann auch bereits in den Tropfen ablaufen, noch bevor die Präkursor-Moleküle in die Gasphase übertreten. Sowohl für die Verdampfung als auch für die Präkursor-Umwandlung im Tropfen spielt die Temperatur eine entscheidende Rolle. In Abb. 3 sind die Temperaturprofile entlang der Mittelachse für eine Simulation und zwei Messreihen (mit und ohne INN-Präkursor) gezeigt. Die Werte der Simulation ergeben sich aus einer einfachen Verbrennungsrechnung, die mittels

des CFD-Programms *Ansys Fluent* durchgeführt wurde. Für die Temperaturprofile wurden Verbrennungsrechnung und Strömungssimulation gekoppelt. Wie in Abb. 3 gezeigt, nimmt mit zunehmender Höhe (HAB) die Temperatur ab, wobei im Bereich von HAB-Werten von über 200 mm die Experimente einen stärkeren Abfall als die Simulation zeigen. Dies dürfte eine Folge davon sein, dass in der Simulation der Eintrag von kühlerer Umgebungsluft nicht berücksichtigt wird. Im Vergleich der experimentellen Resultate lassen sich geringfügige Unterschiede zwischen der präkursorfreien Flamme und der Flamme mit INN-Präkursor beobachten. Es fällt auf, dass die präkursorbeladene Flamme dabei stets etwas kühler ist (vgl. grüne und rote Messpunkte).

Dies kann zum einen damit erklärt werden, dass zum Verdampfen der zugeführten Ethanoltröpfchen Energie aufgewendet werden muss, zum anderen verdampft der Präkursor selbst. Speziell für das INN ist hier ebenfalls das Kristallwasser des Eisensalzes zu berücksichtigen, das bei der Verdampfung der Flamme Energie entziehen kann.

Zuerst soll die Partikelbildung von Eisenoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit der HAB betrachtet werden. Abb. 4a stellt die Messungen der Partikelgrößenverteilung für eine zentrierte Position über der Flamme dar, während Abb. 4b mit einem radialen Offset von 20 mm gemessen wurde. Die HAB wurde dafür zwischen 120 und 290 mm variiert. Dabei ist zu beachten, dass die HAB nicht die Position des ES be-



**Abbildung 4.** a) Entwicklung der Partikelgrößenverteilungen für Eisenoxid Nanopartikel in Abhängigkeit der HAB auf der Mittelachse gemessen und b) mit einem 20 mm radialen Abstand aufgenommen. TEM Bild in a) aufgenommen bei 200 mm HAB (Länge des schwarzen Balkens = 100 nm).

rücksichtigt, d. h. der Abstand zwischen Elektrospray und Sampling-Position entspricht dem Wert (HAB(mm) – 40 mm).

Für die Messungen auf der Mittelachse über der Flamme ergibt sich eine starke Änderung der Konzentration mit größerem Abstand über der Flamme. Die Partikelgrößenverteilung ändert sich jedoch nach einem initialen Wachstum ab 150 mm HAB nur noch geringfügig. Entlang der Vertikalachse mit einem radialen Offset von 20 mm ist dagegen keine signifikante Änderung der Partikelgröße oder Anzahlkonzentration in Abhängigkeit von HAB zu beobachten.

Nach der Umsetzung des Präkursors in der Flamme startet die Partikelbildung über die Bildung stabiler Cluster (Nukleation), die im weiteren Verlauf über einen Kollisions-Koaleszenz-Mechanismus weiter anwachsen [17]. Fällt die Temperatur in der Flamme ab, nimmt die charakteristische Koaleszenzzeit stark zu und es bilden sich Aggregate bzw. Agglomerate. Um die erste Phase der Partikelbildung ohne eine Überlagerung durch Agglomeration charakterisieren zu können, wurde die Massenbelastung des INN mit 2 % sehr gering gehalten. Da der ES-Sprühprozess den Präkursor von außen in die Flamme trägt, beginnt die Umsetzung des Präkursors in die Gasphase und die Oxidation des Präkursor dampfes zuerst im Außenbereich. Daher zeigen sich ähnliche Konzentrationen und Partikelgrößen im Außenbereich über den kompletten Messbereich. Auf der Mittelachse findet die Partikelbildung verzögert statt. Bei 120 mm HAB bilden sich zunächst sehr kleine Partikel, deren Konzentration und Größe mit steigender HAB zunimmt. Diese sehr kleinen Partikel mit Durchmessern zwischen 2 und 4 nm könnten durch nach innen diffundierenden Präkursor dampf und anschließende Umsetzung zu den Produktmolekülen gebildet worden sein. Bei größeren Werten von HAB kommt es zu einer stärkeren Durchmischung mit dem Außenbereich, so dass die Primärpartikelgrößen auf der Mittelachse und der Off-Achse nahezu identisch sind.

Bei Sprühprozessen besteht die Möglichkeit, vereinzelt größere Tropfen zu produzieren. Sind die Tropfen sehr groß, so kann es zu einer unvollständigen Verdampfung des Präkursors kommen, wobei sich anstelle homogener, feingliedriger Nanopartikel-Agglomerate größere, kompaktere Partikel bilden (Liquid-to-particle-Umwandlung). Um zu überprüfen, ob solche Effekte auch bei den Tropfen aus dem Elektrospray auftreten, wurde der Long DMA eingesetzt, mit dem Partikel mit Durchmesser von einigen hundert Nanometern erfasst werden können. Diese Messung ist in Abb. 4a integriert (230/0 Long DMA). Es zeigte sich, dass oberhalb von ca. 20 nm keine Partikel zu finden waren. Somit kann die signifikante Produktion von sehr großen Tropfen aus dem Elektrospray ausgeschlossen werden.

Durch die asymmetrische Zugabe des Sprühstrahls kommt es zu Konzentrationsunterschieden über den Flammenquerschnitt. Als Beispiele sind in Abb. 5a die Abnahme mit zunehmendem radialen Abstand sowie die Asymmetrie für vier Orientierungen relativ zur Einsprührichtung (vorne, links, rechts, hinten) für jeweils einen radialen Abstand von 20 mm und eine konstante HAB von 290 mm dargestellt. Es zeigt sich, dass bevorzugt in die Vorderseite der Flammenbereiche gesprüht wird, während die seitlichen und hinteren Bereiche weniger Präkursor-Eintrag erfahren. Neben der lateralen Aufweitung erfährt der Sprühstrahl auch eine axiale Aufweitung, die aber durch den Hüllluftstrom des Brenners axial nach oben gebogen ist.

Während bei geringem Präkursor-Eintrag dieser Effekt noch kaum Auswirkung auf die Partikelcharakteristika hat, wird erwartet, dass er bei höheren Konzentrationen zu breiteren Verteilungen hinsichtlich Größe und Morphologie führt. Dieser Effekt ist in Abb. 6 für die Bildung von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel aus dem Einsprühen von TEOS gezeigt. Neben der geringeren Konzentration im Bereich der Mittelachse fällt auf, dass zwischen 90 mm und 130 mm HAB noch viele neue Primärpartikel gebildet werden, was auf die unterschiedlichen Höhen des Tropfeneintrags mit einer verzögerten Präkursor-Freisetzung hindeutet. Erst bei

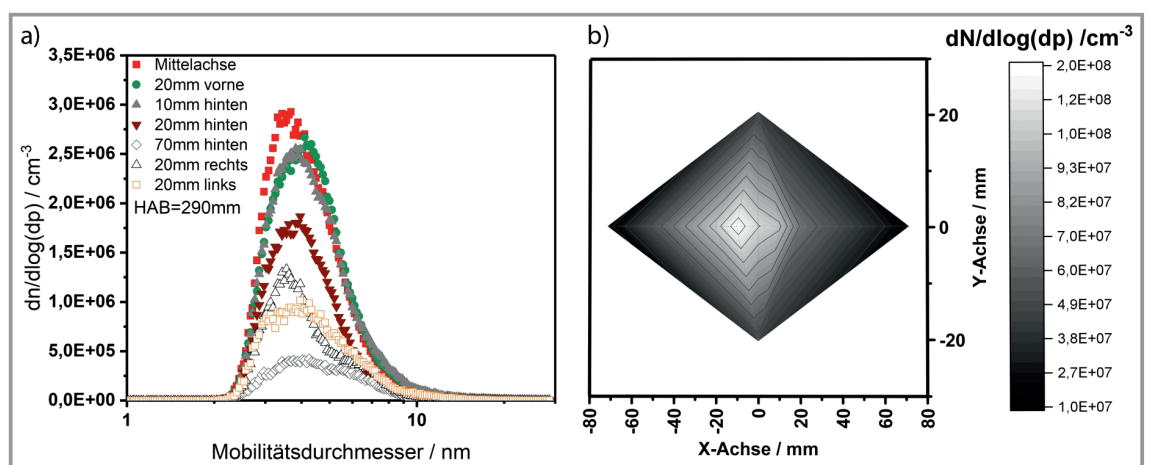


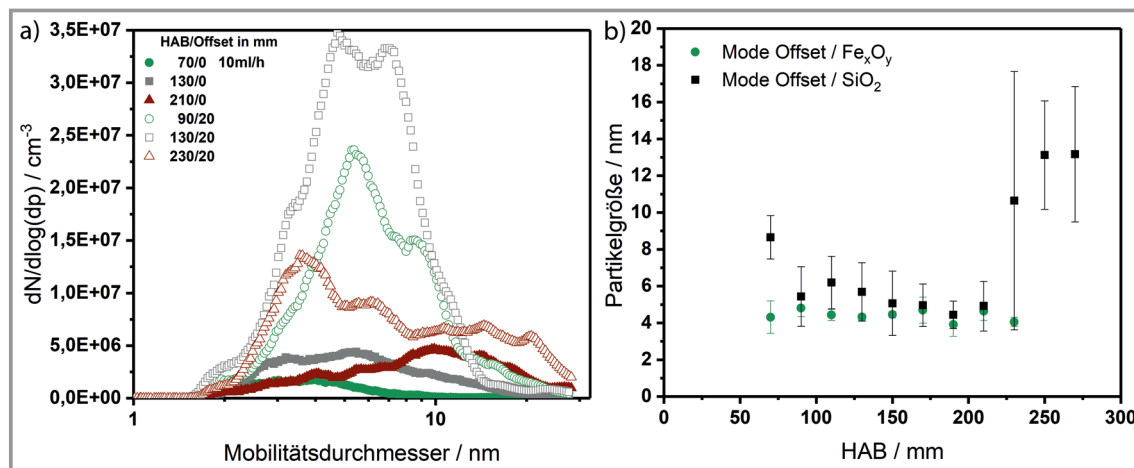
Abbildung 5. a) Änderung der Partikelgrößenverteilung abhängig der lateralen Position bei HAB = 290 mm und b) Gesamtkonzentration für Eisenoxid-Nanopartikel.

HAB = 230 mm bilden sich größere Agglomerate. In Abb. 6b sind die Modalwerte der Messungen im radialen Offset von 20 mm für die Eisenoxid- und Silica-Partikel über die HAB aufgezeichnet. Es lässt sich deutlich erkennen, dass die Eisen-Partikel kaum ein Wachstum zeigen, während sich bei den Silica-Partikel die Verteilung deutlich zu größeren Modalwerten verschiebt.

Schließlich soll noch einmal auf die getroffene Annahme, dass sich die Nanopartikel über die Gas-to-particle-Umwandlung bilden, eingegangen werden. In Tab. 2 sind für drei TEOS/EtOH-Mischungsverhältnisse die mittleren Tropfen- und Primärpartikelgrößen aufgelistet. Vergleicht man die Größenverteilungen der SiO<sub>2</sub>-Primärpartikel, die aus TEM-Aufnahmen bestimmt wurden, so sind sie praktisch identisch, obwohl die Originaltropfen sich um mehr als einen Faktor 3 unterscheiden. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass die Tropfen vollständig in der Flamme ver-

dampft sind, bevor die Bildung der SiO<sub>2</sub>-Primärpartikel einsetzte. Auch die TEM-Aufnahmen zeigen sehr homogene Nanopulver, die frei sind von größeren, kompakteren Partikeln. Diese Resultate unterstreichen, dass bei hinreichend kleinen Präkursor-Ausgangströpfchen sich auch ohne explosionsfördernde Additive aus einfachen Lösemitteln hochwertige Nanopulver herstellen lassen, die sich über die Gas-to-particle-Umwandlung bilden.

Interessant ist zudem, dass die gefundenen Resultate den Vorstellungen widersprechen, auf denen gängige Kriterien zur Abschätzung der FSP-Produkteigenschaften basieren. So nehmen etwa Jossen et al. [18] an, dass inhomogene Partikel entstehen (z. B. Hohlkugeln), wenn die Verbrennungsenthalpiendichte gering ( $< 4,7 \text{ kJ g}_{\text{Gas}}^{-1}$ ) und der Siedepunkt des Lösemittels  $T_{\text{boil}}$  geringer ist als die Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur  $T_{\text{decomp}}$  des Metallpräkursors ist ( $T_{\text{boil}}/T_{\text{decomp}} < 1,05$ ). Betrachtet man diese Größen für



**Abbildung 6.** a) Evolution der Größenverteilung von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel entlang der Flamme für verschiedene HAB auf der Mittelachse (gefüllte Symbole) und für  $r = 20$  mm (offene Symbole); b) Vergleich der Modalwerte der gemessenen Partikelgrößenverteilungen für SiO<sub>2</sub> und Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

**Tabelle 2.** Vergleich der mittleren Tropfen- und Primärpartikelgröße für SiO<sub>2</sub>-Partikel aus TEOS sowie die dazugehörigen TEM-Aufnahmen für verschiedene Ethanol-Gehalte im TEOS/EtOH-Präkursor.

Ethanol [Gew.-%]	Mittlere Tropfengröße [ $\mu\text{m}$ ]	Mittlere Primärpartikelgröße [nm]
20	7,68	18,2
40	5,12	17,4
50	2,33	19,3

20% Ethanol  
80% TEOS

40% Ethanol  
60% TEOS

50% Ethanol  
50% TEOS

das TEOS/EtOH-System so widersprechen die vorliegenden Resultate diesen Richtwerten ( $T_{\text{boil}}/T_{\text{decomp}} = 0,644$ , Verbrennungsenthalpiendichte =  $2,54 \text{ kJ g}_{\text{Gas}}^{-1}$ ). Da auch Ladungseffekte, wie oben besprochen, keine Rolle bei der Reduktion der Tropfen spielen, bleibt als einzige Erklärung ein stark verbesserter Wärmetransport zu den Tropfen in der Flamme aufgrund der kleinen Tropfengröße.

## 5 Zusammenfassung

Vorgestellt wurde ein Aufbau, mit dem die einzelnen Schritte der Partikelsynthese in einer kombinierten Elektrospray-Flammensprühsynthese untersucht werden können. Die erzeugten Tropfen zeigen kaum eine Veränderung auf dem Weg von der Elektrospraydüse bis zum Eintritt in die Flamme. Mittels Elektrospray lassen sich hinreichend feine Tropfen erzeugen, für welche die Partikelbildung über die Gas-to-particle-Umwandlung der dominierende Mechanismus ist.

Für Eisenoxid-Nanopartikel aus niedrig konzentriertem Präkursor konnten auch Frühstadien der Partikelbildung erfasst werden. Bei höheren Präkursorkonzentrationen kommen neben Kollisions-Koaleszenz auch Agglomeration in höheren Bereichen der Flamme hinzu, wie für  $\text{SiO}_2$  gezeigt. Entgegen gängigen Nanopulver-Designkriterien für die FSP konnte gezeigt werden, dass bei hinreichend feinen Ausgangströpfchen auch für Lösemittel mit moderaten Verbrennungsenthalpien hochwertige Nanopulver erzeugt werden können.

Die Autoren bedanken sich bei der DFG für die finanzielle Unterstützung des Vorhabens WE2331/20-1 im Rahmen des SPP1980. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Formelzeichen

$d_{\text{Tr}}$	[m]	Durchmesser Tropfen
$\Delta t$	[s]	Zeitdifferenz
$q$	[C]	Ladung
$q_r$	[C]	Rayleigh-Limit
$T_{\text{boil}}$	[°C]	Siedepunkt Lösemittel
$T_{\text{decomp}}$	[°C]	Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur Präkursor

## Griechische Buchstaben

$\gamma$	[N m <sup>-1</sup> ]	Oberflächenspannung
$\epsilon_0$	[F m <sup>-1</sup> ]	elektrische Feldkonstante
$\rho$	[kg m <sup>-3</sup> ]	Dichte

## Indizes

boil	Siedepunkt
decomp	Zersetzung
r	Rayleigh-Limit
Tr	Tropfen

## Abkürzungen

CFD	Computational Fluid Dynamics
CJM	Cone Jet Mode
CPC	Condensation Particle Counter
DMA	Differential Mobility Analyzer
EAFS	Elektrospray-assistierte Flammensynthese
EHDA	elektrohydrodynamische Zerstäubung
ES	Elektrospray
EtOH	Ethanol
FSP	Flammensprühyrolyse
HAB	Height Above Burner
HV	High Voltage
INN	Eisen(III)nitrat Nonahydrat
MJM	Multijet Mode
NE	Nano-Enhancer
N	Neutralisator
PDPA	Phasen-Doppler-Partikel-Anemometers
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
TEOS	Tetraethylorthosilicat

## Literatur

- [1] S. Andreescu, M. Ornatska, J. S. Erlichman, A. Estevez, L. J. C., *Fine Particles in Medicine and Pharmacy*, Springer, Boston **2012**.
- [2] C.-W. Liu, C.-L. Cheng, S.-W. Huang, J.-T. Jeng, S.-H. Shiau, B.-T. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91* (4), 042107. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2763962>
- [3] C. D. Rosebrock, T. Wriedt, L. Mädler, K. Wegner, *AIChE J.* **2016**, *62* (2), 381–391. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.15056>
- [4] P. Rai, N. Gautam, H. Chandra, *Mater. Today* **2017**, *4* (2), 611–620. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.064>
- [5] A. Jaworek, A. T. Sobczyk, A. Krupa, *J. Aerosol Sci.* **2018**, *125*, 57–92. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.04.006>
- [6] A. M. Gañán-Calvo, J. Davila, A. Barrero, *J. Aerosol Sci.* **1997**, *28* (2), 249–275. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(96\)00433-8](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(96)00433-8)
- [7] M.-H. DUBY, W. Deng, K. Kim, T. Gomez, A. Gomez, *J. Aerosol Sci.* **2006**, *37* (3), 306–322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2005.05.013>
- [8] A. Jaworek, A. Krupa, *Exp. Fluids* **1999**, *27*, 43–52. DOI: <https://doi.org/10.1007/s003480050327>
- [9] C. Ryan, K. Smith, J. P. W. Stark, *J. Aerosol Sci.* **2012**, *51*, 35–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2012.03.007>
- [10] B. Zhao, Z. Yang, J. Wang, M. V. Johnston, H. Wang, *Aerosol Sci. Technol.* **2003**, *37* (8), 611–620. DOI: <https://doi.org/10.1080/02786820300908>
- [11] F. Schneider, S. Suleiman, J. Menser, E. Borukhovich, I. Wlokas, A. Kempf, H. Wiggers, C. Schulz, *Rev. Sci. Instrum.* **2019**, *90* (8), 085108. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5090232>
- [12] J. N. Smith, R. C. Flagan, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (42), 9957–9967. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp025723e>



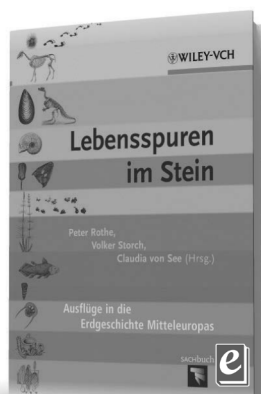
- [13] F. Meierhofer, L. Mädler, U. Fritsching, *AIChE J.* **2020**, *66* (2), e16885. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.16885>
- [14] P. Narasu, S. Boschmann, P. Pöschko, F. Zhao, E. Gutheil, *Combust. Sci. Technol.* **2020**, *192* (7), 1233–1252. DOI: <https://doi.org/10.1080/00102202.2020.1724980>
- [15] M. Katzer, A. Weber, G. Kasper, *J. Aerosol Sci.* **2001**, *32* (9), 1045–1067. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(01\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(01)00041-6)
- [16] C. K. Westbrook, F. L. Dryer, *Prog. Energy Combust. Sci.* **1984**, *10* (1), 1–57. DOI: [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(84\)90118-7](https://doi.org/10.1016/0360-1285(84)90118-7)
- [17] K. E. J. Lehtinen, R. S. Windeler, S. K. Friedlander, *J. Aerosol Sci.* **1996**, *27* (6), 883–896. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(96\)00011-0](https://doi.org/10.1016/0021-8502(96)00011-0)
- [18] R. Jossen, S. E. Pratsinis, W. J. Stark, L. Mädler, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88* (6), 1388–1393. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00249.x>



# Neugierig?

## Sachbücher von WILEY-VCH

Jetzt auch als E-Books unter:  
[www.wiley-vch.de/ebooks](http://www.wiley-vch.de/ebooks)



PETER ROTHE, VOLKER STORCH  
und CLAUDIA VON SEE (Hrsg.)

### Lebensspuren im Stein

Ausflüge in die Erdgeschichte  
Mitteleuropas

ISBN: 978-3-527-32766-9  
November 2013 300 S. mit  
80 Farbbabb.  
Gebunden ca. € 24,90

Sie heißen Perm, Karbon, Jura, Kreide oder Silur und stehen für geologische Bezeichnungen von Erdzeitaltern. Die faszinierende Wissenschaft der Paläontologie – eine Disziplin zwischen Biologie und Geologie – beschäftigt sich mit den Lebenswelten der Erdzeitalter. Die Autoren stellen die biologische Vielfalt Mitteleuropas während der Erdgeschichte auf einen Blick dar und bieten so eine herausragende und bisher nicht dagewesene Übersicht.

Das Sachbuch basiert auf der höchst erfolgreichen Serie des Magazins *Biologie in unserer Zeit* und ist sowohl die ideale Einführung für Studenten als auch ein fachkundiger Begleiter für alle von der Paläontologie Begeisterten.

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten. Stand der Daten: August 2013