

1 Einleitung und Zielsetzung

Nanopartikel im Durchmesserbereich zwischen 1 und 100 Nanometern haben in den letzten Jahren mehr und mehr an wissenschaftlicher und industrieller Bedeutung gewonnen. Dabei ist das Interesse an Nanopartikeln zweigeteilt: Zum einen sind sie beispielsweise bei technischen Verbrennungsprozessen ein unerwünschtes Nebenprodukt, zum anderen werden sie aber auch aufgrund ihrer besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften gezielt hergestellt.

Insbesondere Rußpartikel aus dem Abgas von Dieselmotoren sind Gegenstand anhaltender wissenschaftlicher und öffentlicher Diskussion. Fein verteilt in der Atemluft können sie bis in die Alveolen der menschlichen Lunge eindringen und dort abgeschieden werden. Es wird vermutet, dass sie für die Entstehung von Lungenkrebs, Asthma, Allergien und Herz-Kreislauf-Erkrankungen verantwortlich sind [30]. Dem Problem der Partikelemission steht beim Dieselmotor jedoch der Vorteil eines geringeren Verbrauchs und damit geringerer CO₂-Emissionen im Vergleich zum Ottomotor gegenüber. Dies hat in den vergangenen fünf Jahren zu einer Verdopplung des Anteils der Diesel-Pkw in Deutschland geführt [51] und lässt erwarten, dass der Einsatz von Dieselmotoren auch in Zukunft eine wachsende Rolle bei der Verringerung der globalen CO₂-Emission spielen wird. Folglich sind technische Lösungen zur Reduktion von Rußemissionen zwingend erforderlich und daher Gegenstand aktueller Dieselmotorenforschung. Dabei lassen sich die Maßnahmen zur Verringerung der Rußpartikel unterteilen in innermotorsche Maßnahmen, die auf eine Reduktion des Partikelaustrittes des Motors selbst abzielen, und solche, die eine Verringerung der Partikel durch Abgasnachbehandlung anstreben.

Der Vermeidung von unerwünschten Partikelemissionen bei Dieselmotoren steht die gezielte Produktion von Nanopartikeln für technische Anwendungen gegenüber. Das Interesse an der Herstellung von Nanopartikeln beruht auf der Tatsache, dass sich mit Verringerung der Parti-

kelgröße zahlreiche physikalische und chemische Eigenschaften der Materialien ändern. So unterscheiden sich beispielsweise die mechanischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften oder auch die Schmelztemperatur von Nanopartikeln deutlich von den Werten entsprechender „Bulk“-Materialien. Neben Nanopartikeln aus reinem Kohlenstoff, die unter anderem als Zusatzstoffe für die Produktion von Autoreifen, Kunststoffen sowie Farben und Lacken benötigt werden [19], kommt Nanopartikeln aus Eisen und Eisenverbindungen in vielen Anwendungsbereichen eine besondere Bedeutung zu. Beispiele sind hier die Erzeugung von Speichermedien [26], Ferrofluiden oder der Einsatz von Eisenoxid in der Krebstherapie (Hyperthermie) [32]. Aus technischen und wirtschaftlichen Gründen ist die Herstellung von Eisen- und eisenhaltigen Partikeln in der Gasphase sinnvoll. Dazu stehen unterschiedliche Reaktoren, wie wandbeheizte Rohrreaktoren, Plasma-, Laser- und Flammenreaktoren zur Verfügung. Für die Einstellung der größenabhängigen Eigenschaften der Partikel ist in allen Fällen eine genaue Kenntnis des Herstellungsprozesses zwingend notwendig.

Sowohl die Verminderung der Rußpartikelemissionen von Dieselmotoren als auch die gezielte Produktion von Nanopartikeln in der Gasphase erfordern eine möglichst genaue Charakterisierung sowohl der Partikel als auch ihres Wachstumsprozesses. Neben der chemischen Zusammensetzung und Konzentration ist dabei vor allem die Größe der Partikel von Interesse. So trägt eine Messung der Partikelgröße während des Verbrennungsprozesses im Dieselmotor zu einem besseren Verständnis der Rußbildung und -oxidation bei und liefert damit Informationen für eine Optimierung der Verbrennung. Weiterhin lassen sich innermotorische Maßnahmen zur Reduktion der Rußemissionen auf ihre Wirkungsweise untersuchen. Auch die gezielte Erzeugung von Nanopartikeln erfordert genaue Charakterisierungsmethoden. Die Bestimmung der Partikelgröße während der Synthese bietet dabei eine Möglichkeit zur Kontrolle und Steuerung des Produktionsprozesses und ermöglicht eine ständige Überwachung des Produktes. Besonders sinnvoll ist in beiden Fällen ein extrem schnelles und möglichst störungsfreies *in-situ* Messverfahren.

Die Laserinduzierte Inkandescenz (LII) ist ein für diese Fragestellungen vielversprechendes optisches Messverfahren. Im Gegensatz zu anderen Methoden ermöglicht es die Charakterisierung sehr kleiner Partikel und geringer Konzentrationen. Das LII-Verfahren wurde von *Melton* [59], basierend auf Arbeiten von *Eckbreth* [18], zur Messung von Rußkonzentrationen in der Gasphase entwickelt. Es beruht auf der Detektion der thermischen Strahlung von Partikeln, die durch einen kurzen, energiereichen Laserpuls aufgeheizt wurden.

Die Methode wird sowohl punktuell als auch zweidimensional aufgelöst zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Ruß-Volumenkonzentration in unterschiedlichen technischen Systemen angewendet. Beispiele sind Messungen in unterschiedlichen Brennerflammen [1, 68, 74, 79, 90] sowie im Abgas [8, 78] und im Brennraum [15, 16] von Dieselmotoren. Eine zeitaufgelöste Variante des Verfahrens, hier als TR-LII (engl. **T**ime-**R**esolved **L**aser-**I**nduced **I**ncandescence) bezeichnet, wurde von *Roth und Filippov* [71] sowie von *Will et al.* [98] entwickelt und ermöglicht die Bestimmung der Größe und Größenverteilung gasgetragener Partikel. Dazu wird nach der Aufheizung durch den Laserpuls die thermische Emission der Partikel in der Abkühlphase zeitaufgelöst gemessen. Diese Variante wurde bereits erfolgreich zur Größenmessung von Rußpartikeln in Brennerflammen [3, 53, 96], in Stoßwellenrohren [102] sowie im Abgas von Dieselmotoren [5, 73] eingesetzt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Weiterentwicklung des TR-LII-Verfahrens für eine Online-Größenmessung von Rußpartikeln im Brennraum eines Dieselmotors und von Eisen-Nanopartikeln in einem wandbeheizten Gasphasenreaktor. Dazu ist es erforderlich, zwei wesentliche Fragestellungen zu bearbeiten und im Rahmen dieser Arbeit geeignete Lösungen zu entwickeln:

- Die stark oszillierenden Druckverhältnisse im Brennraum eines Dieselmotors mit zum Teil extrem hohen Maximalwerten werden in bisherigen Arbeiten nur unzureichend berücksichtigt, vgl. [34, 35]. Hier ist eine Weiterentwicklung bestehender Modelle zur Auswertung und Interpretation der im Brennraum gemessenen TR-LII-Signale erforderlich.
- Die spezifischen Eigenschaften des zu untersuchenden partikulären Materials haben großen Einfluss auf das Strahlungsverhalten. Aus der Literatur sind überwiegend Anwendungen des TR-LII-Verfahrens zur Größenmessung von Rußpartikeln bekannt. Untersuchungen an Nanopartikeln anderer Zusammensetzung sind Gegenstand aktueller Forschung [14, 54, 80, 89]. Da insbesondere die optischen Eigenschaften von Eisen-Nanopartikeln in der Literatur nur sehr unvollständig beschrieben sind, liegt ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit darin, den Einfluss dieser Größen auf das Messergebnis zu untersuchen und gegebenenfalls zu begrenzen.

2 Messprinzip und Theorie des TR-LII-Verfahrens

Die zeitaufgelöste Laserinduzierte Inkandescenz (engl. TR-LII: **T**ime-**R**esolved **L**aser-**I**nduced **I**ncandescence) zur Größenmessung gasgetragener Partikel basiert auf den unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten von Partikeln verschiedener Größen nach einer externen Aufheizung. Zur Nutzung dieses Effektes werden die Partikel im Gas zunächst durch einen kurzen, energiereichen Laserpuls stark erhitzt. Nach Abklingen des Laserpulses kühlen sie dann infolge unterschiedlicher Wärmeflüsse ab, bis sie schließlich wieder ihre Ausgangstemperatur erreichen. Während des gesamten Prozesses emittieren die Partikel entsprechend ihrer jeweiligen Temperatur thermische Strahlung, die partiell von einem optischen System erfasst wird. Darin wird die einfallende Strahlung zuerst auf ein schmales Wellenlängenband reduziert und anschließend zeitaufgelöst detektiert. Da kleinere Teilchen schneller abkühlen als größere, lassen sich aus dem zeitlichen Verlauf der so gemessenen Signale Partikelgrößeninformationen ermitteln. Weiterhin ist die maximale Intensität eines gemessenen Signals näherungsweise proportional zur Volumenkonzentration der Partikel im Gas. Zur größenspezifischen Auswertung der gemessenen Signale werden diese durch berechnete Signalkurven angefitet. Dabei dienen Größen bzw. Größenverteilungsparameter der Partikel als freie Variablen, die dann bei der besten erzielbaren Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment die gesuchten Größen liefern. Die hierzu erforderliche Berechnung von TR-LII-Signalkurven umfasst die zeitaufgelöste Beschreibung der Teilprozesse der Partikelheizung durch Absorption von Laserstrahlung und des anschließenden Abkühlprozesses infolge verschiedener Wärmeflüsse. Darüber hinaus sind Masseverluste der Partikel infolge einer möglichen teilweisen Verdampfung zu berücksichtigen.

Im vorliegenden Kapitel soll zunächst das in dieser Arbeit entwickelte Modell zur Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Partikeltemperatur während der Aufheizung und Abkühlung

vorgestellt werden. Danach folgen Ausführungen zur Berechnung der aus dem Temperaturverlauf resultierenden Strahlungssignale. Anschließend wird beschrieben, wie die Zweifarben-Pyrometrie zur direkten Messung der Partikeltemperatur ergänzend zur theoretischen Signalberechnung eingesetzt wird. Den Abschluss des Kapitels bilden eine Interpretation der mittels TR-LII gemessenen Partikelgrößen sowie die Beschreibung einer Methode zur Bestimmung von Partikel-Volumenkonzentrationen aus den gemessenen Signalen.

2.1 Zeitlicher Verlauf der Partikeltemperatur

Die theoretische Beschreibung der für das TR-LII-Verfahren relevanten Teilprozesse der Partikelheizung und -abkühlung erfordert die Einführung einiger Idealisierungen, die in sinnvoller Weise die komplexen physikalischen Gegebenheiten vereinfachen. Die meisten verwendeten Vereinfachungen werden im Verlauf des Kapitels an den Stellen vorgestellt, an denen ihr Gebrauch erforderlich wird. Einige grundlegende Idealisierungen sollen im Folgenden vorab angegeben und ihre Rechtfertigung kurz diskutiert werden.

- *Die betrachteten Partikel seien homogen und kugelförmig.* Diese Annahme ist in der Aerosolmesstechnik zur Beschreibung von Partikelgrößen verbreitet [33]. Bei Abweichungen der Partikel von der angenommenen Kugelform ist zu untersuchen, welche Größeninformation das Messverfahren liefert. Darauf wird in Kapitel 2.4 näher eingegangen.
- *Der Temperaturgradient im Partikel wird vernachlässigt.* Anhand einfacher Abschätzungen lässt sich zeigen, dass die Wärmeleitung im Inneren des Partikels um Größenordnungen schneller ist als die Wärmeflüsse vom Partikel an seine Umgebung. Damit erfolgt der Temperatúrausgleich im Partikel auf der relevanten Zeitskala fast instantan und rechtfertigt die Annahme.
- *Es treten keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln auf.* Damit werden sowohl eine gegenseitige Abschattung während der Aufheizung als auch eine wirksame Wärmestrahlung von einem Partikel auf ein anderes ausgeschlossen. An anderer Stelle dieses Kapitels wird gezeigt, dass die Wärmestrahlung nur einen sehr kleinen Anteil an der Abkühlung hat, so dass eine weitere Aufheizung durch andere Teilchen unwahrscheinlich ist [20].

Ausgangspunkt des TR-LII-Verfahrens ist der zeitliche Verlauf der Partikeltemperatur, die sich anhand von Energie- (2.1) und Massenbilanz (2.2) eines einzelnen sphärischen Partikels des Durchmessers d_p und der Massendichte ρ_p während der Aufheizung und Abkühlung beschreiben lässt.

$$\frac{d}{dt}(m_p \cdot c_p \cdot T_p) = \dot{Q}_{abs} - \dot{Q}_{leit} - \dot{Q}_{verd} - \dot{Q}_{str} \quad \text{mit} \quad m_p = \frac{\pi d_p^3}{6} \rho_p \quad (2.1)$$

$$\frac{d m_p}{dt} = -\dot{u}_{verd} \quad (2.2)$$

Die linke Seite der Energiebilanz (2.1) beschreibt dabei die zeitliche Änderung der inneren Energie des Partikels, wobei m_p und c_p dessen Masse und spezifische Wärmekapazität kennzeichnen, T_p steht für die Partikeltemperatur und t für die Zeit. Die Größen \dot{Q} auf der rechten Seite von Gleichung (2.1) bezeichnen die Wärmeflüsse zum Partikel und vom Partikel an seine Umgebung. Zur Veranschaulichung dieser Größen ist in Abbildung 2.1 ein idealisiertes Partikel unter der Wirkung aller berücksichtigten Einflüsse dargestellt.

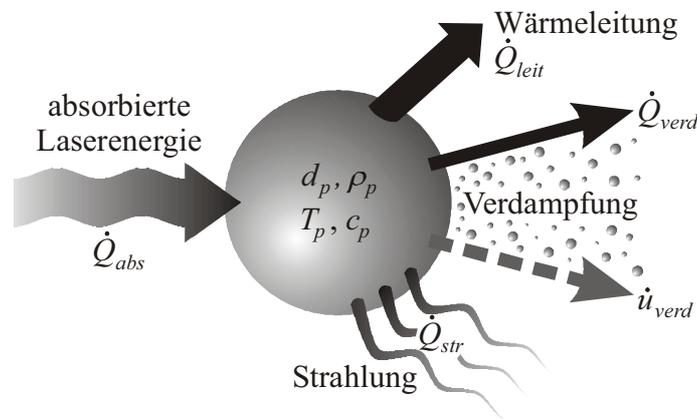


Abbildung 2.1: Kugelförmiges Partikel während der Aufheizung und Abkühlung.

Die positiv angegebene Größe \dot{Q}_{abs} kennzeichnet die pro Zeiteinheit absorbierte Laserenergie, die eine Aufheizung des Partikels bewirkt. Die weiteren drei Wärmeflüsse \dot{Q}_{leit} , \dot{Q}_{verd} und \dot{Q}_{str} , die mit negativem Vorzeichen in die Energiebilanz eingehen, beschreiben die Abkühlung infolge molekularer Wärmeleitung, Verdampfung bzw. Sublimation sowie Wärmestrahlung. Weitere mögliche Einflüsse infolge von Phasen- und Strukturänderungen der Partikel wurden im Rahmen des hier vorgestellten Modells nicht berücksichtigt. Untersuchungen von *Michelsen* [60] haben gezeigt, dass diese Prozesse einen Einfluss auf den Temperaturverlauf von

Rußpartikeln haben können. Allerdings wurden derartige Effekte erst bei sehr hohen Laserenergien nachgewiesen, die deutlich über den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Werten lagen, siehe *Vander Wal et al.* [88]. Ebenso vernachlässigt wurde ein Energieverlust durch Schmelzen der Teilchen, da Kohlenstoff als Hauptbestandteil der untersuchten Rußpartikel bei Drücken unterhalb von etwa 100 bar direkt sublimiert; das heißt, dass bei der Aufheizung kein Durchgang durch eine Flüssigphase stattfindet (vgl. Phasendiagramm von Kohlenstoff [2]). Im Falle der ebenfalls untersuchten Eisenpartikel beträgt die Schmelzenthalpie nur knapp vier Prozent der Verdampfungsenthalpie und wurde daher ebenfalls vernachlässigt. Schließlich blieben Energieverluste infolge thermischer Elektronenemission [58] sowie magnetischer Phasenumwandlungen (Eisen) unberücksichtigt, da diese ebenfalls nur einen geringen Beitrag zur Energiebilanz liefern.

Die Massenbilanz (2.2) beschreibt den Masseverlust des Partikels infolge der Verdampfung bzw. Sublimation. Zur sprachlichen Vereinfachung wird dieser Prozess im Folgenden verallgemeinernd als Verdampfung bezeichnet, auch wenn im Falle der Rußpartikel - wie oben beschrieben - der Begriff Sublimation richtiger wäre. Unter dieser Vereinbarung kennzeichnet \dot{u}_{verd} die Verdampfungsrate, also die pro Zeiteinheit verdampfte Partikelmasse.

Energie- (2.1) und Massenbilanz (2.2) bilden ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen erster Ordnung, dessen Lösung die gesuchte zeitaufgelöste Partikeltemperatur liefert. Im Weiteren wird idealisierend davon ausgegangen, dass sich die Prozesse der Aufheizung und Abkühlung nicht überlagern, das heißt getrennt voneinander zu behandeln sind. Dies ermöglicht es, das genannte Differentialgleichungssystem separat für den Bereich der Aufheizung und Abkühlung zu lösen. Die im Folgenden zunächst vorgestellte Betrachtung der Aufheizung infolge der Laserabsorption dient der Bestimmung der maximalen Aufheiztemperatur T_p^0 , die dann nachfolgend als Startwert in die Berechnung des Abkühlprozesses eingeht.

2.1.1 Laserabsorption und Partikel aufheizung

Das hier verwendete Verfahren zur Bestimmung der maximalen Aufheiztemperatur T_p^0 wurde von *Roth und Filippov* in [71] formuliert und basiert auf der Beschreibung der Absorption elektromagnetischer Strahlung durch ein kugelförmiges Partikel nach der *Mieschen* Theorie [61]. Für Partikel mit einem Durchmesser d_p , der wesentlich kleiner ist als die Wellenlänge des anregenden Lasers λ_{Laser} (Bedingung: Optischer Größenparameter $x = \pi d_p / \lambda_{Laser} \ll 1$),

können die *Mieschen* Gleichungen in verkürzter Form als *Rayleigh*-Näherung [41] für den Absorptionsgrad Q_{abs} verwendet werden:

$$Q_{abs} = -\frac{4\pi d_p}{\lambda_{Laser}} \operatorname{Im} \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right] \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet $m = (n - ik)$ den komplexen Brechungsindex des Partikelmaterials, mit dem Realteil n und dem Imaginärteil k , so dass gilt:

$$\operatorname{Im} \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right] = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2} \quad (2.4)$$

Die vom Partikel pro Zeiteinheit absorbierte Laserenergie \dot{Q}_{abs} ergibt sich als Produkt der Leistungsdichte des Lasers P_0 , der angestrahlten Querschnittsfläche des Partikels und des Absorptionsgrades Q_{abs} zu:

$$\dot{Q}_{abs} = P_0 \frac{\pi d_p^2}{4} Q_{abs} \quad (2.5)$$

und ist damit proportional zum Partikelvolumen. Unter der idealisierenden Annahme, dass während der Aufheizung die Partikelmasse konstant bleibt und die spezifische Wärmekapazität mit einem mittleren Wert \bar{c}_p für den betrachteten Temperaturbereich angegeben werden kann, reduziert sich die Energiebilanz (2.1) während des Aufheizprozesses zu:

$$m_p \bar{c}_p \frac{dT_p}{dt} = \dot{Q}_{abs} \quad (2.6)$$

Mit der Randbedingung, dass die Partikeltemperatur zu Beginn der Aufheizung gleich der Gastemperatur T_g ist und zu deren Ende der Aufheiztemperatur T_p^0 entspricht, lässt sich die Differentialgleichung (2.6) durch Integration lösen und man erhält:

$$m_p \bar{c}_p (T_p^0 - T_g) = E_0 \frac{\pi d_p^2}{4} Q_{abs} \quad (2.7)$$

Dabei kennzeichnet die Größe E_0 die Energiedichte des Lasers, also das zeitliche Integral der Leistungsdichte P_0 . Da beide Seiten von Gleichung (2.7) proportional zum Partikelvolumen

sind, kürzt sich der Einfluss des Durchmessers d_p vollständig heraus. Man erhält für die Aufheiztemperatur T_p^0 :

$$T_p^0 = T_g - \frac{6\pi E_0}{\rho_p \bar{c}_p \lambda_{\text{Laser}}} \operatorname{Im} \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right] \quad (2.8)$$

Damit werden Partikel im Gültigkeitsbereich der *Rayleigh*-Näherung unabhängig von ihrem Durchmesser d_p auf eine einheitliche Temperatur T_p^0 aufgeheizt; das heißt, der Aufheizprozess enthält keine Information über die Partikelgröße. Es genügt, das oben beschriebene Anfitzen eines berechneten Signals an ein gemessenes auf den Bereich der Partikelabkühlung zu reduzieren.

2.1.2 Partikelabkühlung

Um den zeitlichen Verlauf der Partikeltemperatur während der Abkühlung zu bestimmen, ist das Differentialgleichungssystem (2.1) und (2.2) für diesen Fall zu lösen. Zunächst sollen allerdings die drei abkühlenden Wärmeflüsse \dot{Q} sowie die Verdampfungsrates \dot{u}_{verd} in Abhängigkeit von Partikeltemperatur und -größe dargestellt und miteinander verglichen werden. Anschließend folgt die temperaturabhängige Beschreibung der spezifischen Wärmekapazität des Partikelmaterials c_p .

2.1.2.1 Abkühlende Wärmeflüsse

Wärmeleitung

Die molekulare Wärmeleitung beruht auf Wechselwirkungen der Partikel mit den umgebenden Gasmolekülen. Bei der Beschreibung derartiger Vorgänge unterscheidet man mit Hilfe der *Knudsenzahl* Kn drei Bereiche, wobei Kn über das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge der Gasmoleküle λ_g zum Partikelradius r_p gebildet wird [2, 45]. Es gilt:

$$Kn = \frac{\lambda_g}{r_p} \quad \text{und} \quad \lambda_g = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma_{\text{Stoß}}} \cdot \frac{k_B T_g}{p_g}, \quad (2.9)$$

mit k_B als der *Boltzmann*-Konstanten, $\sigma_{\text{Stoß}}$ als dem Stoßquerschnitt der Gasmoleküle und p_g als dem Druck des umgebenden Gases. Im *freimolekularen Bereich* ($Kn > 10$) sind die Partikel sehr viel kleiner als die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle und verhalten sich näherungsweise wie freie Moleküle. Der *Kontinuumsbereich* ($Kn < 0,1$) zeichnet sich dadurch aus,