Vorwort des Herausgebers

Die vorliegende Arbeit ist Teil einer Schriftenreihe, die von Prof. Dr.-Ing. habil. F. Ebert begründet wurde. Mit ihr werden wissenschaftliche Ergebnisse der Arbeitsgruppe „Mechanische Verfahrenstechnik“ der TU Kaiserslautern veröffentlicht. Meist handelt es sich dabei um Dissertationen, die innerhalb der Arbeitsgruppe angefertigt wurden.

Die Verfahrenstechnik ist die Ingenieurdisziplin, die sich mit der Behandlung und Umwandlung von Stoffen befasst. Die Zahl der mit verfahrenstechnischen Methoden behandelten Stoffen und erzeugten Produkten ist unübersehbar. Mit der Umwandlung kann ein Produkt mit bestimmten Eigenschaften erzeugt werden (Produktions- bzw. Aufbereitungstechnik) oder die schädliche Wirkung eines Stoffsystems vermindert werden (Umweltschutztechnik). Gegenstand der Mechanischen Verfahrenstechnik sind Einwirkungen auf Stoffe, die deren Eigenschaften und Zusammensetzung mit mechanischen Mitteln beeinflussen und verändern. Bei den mechanischen Einwirkungen handelt es sich vor allem um Kräfte, die auf die Stoffe wirken. Hierzu gehören u. a. Impulsänderungen, Strömungswiderstände und Kontaktkräfte. Mit mechanischen Kräften kann man Stoffsysteme mit Partikeln bis herab zu ca. 1 µm unmittelbar beeinflussen. Auch kleinere Partikel werden noch durch äußere Kräfte beeinflusst, jedoch nehmen die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, zwischen den Partikeln und den Wänden sowie mit dem umgebenden Medium mit kleiner werdender Partikelgröße stark zu. Die ablaufenden Vorgänge werden ab diesem Größenbereich daher nicht nur durch die äußere Krafteinwirkung bestimmt. Zunehmend werden die Bezeichnungen *Partikeltechnik* oder Feststoff-Verfahrenstechnik als Synonym für das Gebiet der *Mechanischen Verfahrenstechnik* verwendet. Je nach Erscheinungsform handelt es sich bei den Partikelsystemen um Pulver, Haufwerke, Schüttgüter, Staubwolken, Dispersionen, Suspensionen, Emulsionen, Schlämme usw. Allgemein spricht man von *heterogenen* oder auch von *dispersen Stoffsystemen*. Das Wort „dispers“ bedeutet, dass Partikel darin „(fein) verteilt“ sind. Die Bezeichnung „Partikel“ wird dabei als Oberbegriff für feste Partikeln (Teilchen, Körner), Partikelverbände (Agglomerate, Flocken), Tropfen, Blasen oder Mikroorganismen verwendet. Ein wichtiges Arbeitsgebiet innerhalb der Mechanischen Verfahrenstechnik ist die „Partikelmesstechnik (PMT)“. Hier stehen Theorien und Messmethoden zur Beschreibung und Erfassung disperser Stoffsysteme im Vordergrund.

Die Beschreibungen geben einen Eindruck von der Breite, der in dieser Reihe behandelten Problem- und Fragestellungen. Jeder Band berichtet über Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Mechanischen Verfahrenstechnik und dokumentiert Wissen und Erfahrungen auf diesem Gebiet. Gleichzeitig sind die Bände auch Arbeitsberichte, welche die Leistungsfähigkeit der Arbeitsgruppe „Mechanische Verfahrenstechnik“ an der Technischen Universität Kaiserslautern belegen.

S. Ripperger — Kaiserslautern, den 11. Juli 2010

Maßnahmen zur kontrollierten Generierung von organischen Nanopartikeln in einer übersättigten Gasströmung

Vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik der
Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Ing. Tino Voigt

aus Zella-Mehlis

Kaiserslautern, 2010
D 386

Dekan:	Prof. Dr.-Ing. S. Ripperger
Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. H.-J. Bart
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. S. Ripperger
	apl. Prof. Dr.-Ing.habil. B. Sachweh
Tag der mündlichen Prüfung:	5. November 2009

Nichts in der Natur ist zufällig. Etwas erscheint nur zufällig aufgrund der Unvollständigkeit unseres Wissens.

(Spinoza)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Kaiserslautern.

Ich möchte Herrn Prof. Dr.-Ing. Siegfried Ripperger für das in mich gesetzte Vertrauen bedanken, die spannende Themenstellung und dafür die Möglichkeit bekommen zu haben diese Arbeit erfolgreich durchführen zu können. Dabei gewährte er sehr viel Freiheit und ermöglichte es mir, äußerst selbständig zu arbeiten. Ebenso gilt mein Dank Herrn apl. Prof. Dr.-Ing.habil. Bernd Sachweh, der nicht nur die finanzielle Basis zur Durchführung dieser Arbeit geschaffen hat, sondern auch durch die angeregten Diskussionen und wertvollen Ideen wesentliche Impulse für die Arbeit gegeben hat. An dieser Stelle möchte ich auch den Kollegen Michael Mertler, Richard van Gelder, Jörg Halpap, Markus Linsenbühler sowie die beiden Techniker Michael Stabe und Rolf Jacob bei der BASF SE danken, die mir immer mit Rat, Tat und Equipment zur Seite gestanden haben.

Natürlich richtet sich mein Dank auch an Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hans-Jörg Bart für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission und manch guten Gedanken während eines Schluckes aus dem berühmtesten Flachman unseres Skiseminars.

So eine Arbeit kann nicht ohne den intensiven gedanklichen Austausch mit Kollegen entstehen. Deshalb möchte ich allen Kollegen am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik danken. Insbesondere bei Jens und Rouven, die mich ganz nach Art von Statler und Waldorf mit wertvollen und weniger wertvollen Kommentaren und Anregungen bedacht und mir auch als Freunde nach dem Büroalltag zur Seite gestanden haben. Weiterhin möchte ich mich sehr bei Kai und Christian, die mich in die Welt der Strömungssimulation eingeführt und unterstützt haben, Lars, dem Design- und LaTeX Experten sowie Marcus und Thomas für die vielen Tipps und wertvollen Gespräche bedanken. Natürlich richtet sich auch mein Dank an unsere zwei guten Seelen des Lehrstuhl, unsere Sekretärin Conny für die Hilfe im Kampf gegen die Bürokratie und unserm Techniker Martin, ohne seine Hilfe wäre meine Versuchsanlage immer noch im Bau. Danke Euch allen !

Desweiteren möchte ich auch Maria danken, meiner langjährigen Freundin, die mich immer unterstützt und in der heißen Phase mit Pelmeni versorgt hat. Спасибо Ёжик ! Ich möchte aber auch nicht meine Freunde von Rugby-Club Kaiserslautern e.V. vergessen, ein Training mit euch Jungs war immer ein schöner Bürostreßausgleich!

Mein tiefst empfundener Dank gilt aber meinen Eltern, die an mich die ganze Zeit geglaubt und mich unterstützt haben, um dahin zu kommen wo ich jetzt stehe.

Danke!

Abstract

This work deals with the formation process of organic nanoparticles out of a supersaturated gas flow. Copper phthalocyanine and Paliogen Red L4120 were applied as test materials . This substances are preferred used as dyes but already applied in the information and communication technology for example in semiconductors and Organic Light Emission Diodes (OLED). Specially in these application fields a high purity of the materials is essential. Gas to particle conversion processes offer a high purity of the generated particles and provide incentives for the development of new and innovative processes to generate organic nanoparticles.

By sublimation of the bulk material a nearly saturated or saturated gas flow is reached. Subsequently the supersaturation arises from the adiabatic expansion of the gas flow in a Laval nozzle and the attached expansion chamber under overpressure conditions from $2,5$ bar to ambient pressure. The testing plant was designed to investigate different techniques for the generation, modification and conditioning of organic particles. Four focal points were formulated:

- Generation of organic particles due to adiabatic expansion in nozzles.
- Controlling of the particle formation process by process parameters.
- Manipulate the particle formation process by ions.
- Creating core-shell structures with an organic coating material.

At the particle formation process due to homogeneous nucleation in the Laval nozzle and expansion chamber, the generated particles show a preferred needle-like growth. Applying a cooled expansion chamber inhibits the growth process and shifts the particle size distribution to a nanoscale region (> 100 nm). The particle structure changes from needle to grainy shape and could be observed by electron microscopy. The reason for the smaller particles sizes is due to a back flow which inserts cold gas into the expanding freejet. Numerical flow simulations show that the temperature in the boundary layer of the freejet is reduced and the saturation ratio is increased. In consequence of the radial differences of the saturation ratio, the particle formation process occurs preferred in the boundary layer. Calculations of the theoretical nucleation rate also proofed that the radial differences of the temperature in the freejet leads to radial differences of the theoretical nucleation rates. Further simulations indicate that the dimensions of the expansion chamber influences the temperature distribution and thus the saturation ratios of the freejet. Bigger diameters of the expansion chamber influence the temperature distribution in a positive way. However, increasing diameters do not raise the theoretical nucleation in the same manner. On the other hand too small diameters leads to significantly diminished theoretical nucleation rates.

Another focal point was engaged in the formation of copper phthalocyanine particles by ions. The ions were generated by a corona discharge in the Laval nozzle. The particle formation by ions leads to smaller particle sizes and the generated particles owns a spherical shape. It could be proofed with electron spectroscopy techniques that the generated particles consists of pure copper phthalocyanine and no decomposition occurred. Due to a low concentration of ions and the superposition of ioninduced and homogeneous nucleation at high saturation ratios, the experimental work was carried out with low mass loadings of sublimated material in the gas flow. Furthermore to avoid such a superposition of both nucleation processes the Laval nozzle was replaced by a laminar flowbox. High temperature drops and hence high saturation ratios were impeded and the homogeneous nucleation was suppressed.

When ions are added to the gas, flow measurements showed a sudden increase of the total number concentration and the charge-carrier current. In the further course of the experimental work and with additional modifications of the testing plant, same results could be observed for the Laval nozzle too. A important finding was that with a increasing mass load of sublimated material the modal value remained constant whilst the total number concentration increased.

The last focal point comprised the fist steps of experimental work to create core-shell structures by adiabatic expansion. Copper phthalocyanine was applied as the organic coating material and titanium dioxide particles served as core-particles. For example such hybrid materials are used as novel catalysts. With a secondary gas flow the titanium dioxide particles were induced into the backflow. Unsteady simulation could prove that these particles were transported via the backflow into the boundary layer of the free jet and thus into the regions of high saturation ratios. Electron microscopy pictures show different coating structures such as amorph surface structures and knop-like structures. By using the Auger electron spectroscopy it could be documented that a nearly completely surface coating is reached.

Keywords: organic nanoparticles, adiabatic expansion, laval nozzle, free jet, homogeneous nucleation, ioninduced nucleation, core-shell structures, coating

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Generierung von organischen Nanopartikeln in einer übersättigten Gasströmung. Als Versuchsmaterialien kamen Kupferphthalocyanin und Paliogen Rot L4120 zum Einsatz. Das sind organische Substanzen die bevorzugt als Pigmente verwendet werden. Sie werden aber auch bereits erfolgreich in der Informations- und Kommunikationstechnologie als Bestandteil in Halbleiterbaugruppen oder organischen Leuchtdioden eingesetzt. Gerade in solchen Anwendungsgebieten ist eine hohe Reinheit der Materialien unerlässlich. Gasphasenprozesse bieten diesen Vorteil einer hohen Reinheit der generierten Partikeln und schaffen deswegen im Hinblick auf innovative Anwendungsgebiete, den Anreiz zur Erforschung alternativer Prozesse zur Herstellung nanoskaliger organischer Partikeln aus der Gasphase.

Durch die Sublimation des Ausgangsmaterials wurde eine untersättigte bis gesättigte Gasströmung erzeugt. Die Übersättigung wurde durch die adiabatische Entspannung in einer Lavaldüse und der sich anschließenden Expansion des Freistrahls in einer Expansionskammer erzeugt. In der dafür entwickelten Versuchsanlage erfolgte die Entspannung des Gasstromes von $2,5$ bar auf Umgebungsdruck. Die Anlage wurde dabei so konzipiert, dass durch die modulare Bauweise verschiedene Techniken zur Generierung, Modifizierung oder Konditionierung der organischen Partikeln untersucht werden konnten.

Die Arbeit gliedert sich in die vier folgenden Untersuchungsschwerpunkte:

- Generierung organischer Partikeln durch adiabatische Entspannung in Düsen.
- Steuerung der Partikelbildung durch Prozessparameter.
- Beeinflussung der Partikelbildung durch Ionen.
- Herstellung von Core-Shell-Strukturen mit einem organischen Beschichtungsmaterial.

Bei der Partikelgenerierung durch homogene Nukleation in der Lavaldüse und Expansionskammer zeigte sich, dass ohne zusätzliche Maßnahmen für beide Versuchsmaterialien bevorzugt ein Nadelwachstum eintrat. Durch den Einsatz einer gekühlten Expansionskammer konnten die Partikelgrößenverteilungen in den nanoskaligen Bereich (> 100 nm) verschoben werden. Die Partikelmorphologie änderte sich von nadelförmigen zu körnigen Partikeln. Die Morphologieänderung wurde unter anderem durch elektronenmikroskopische Aufnahmen belegt. Grund für die kleineren Partikelgrößen und die Morphologieänderung ist das Rückstromgebiet und dem damit verbundenen Eintrag kalten Gases in den expandierenden Freistrahl. Numerische Strömungsberechnungen können zeigen, dass dadurch insbesondere in der Grenzschicht des Freistrahles die Temperatur erniedrigt und der Sättigungsgrad erhöht werden. Durch die radialen Unterschiede des Sättigungsgrades im Freistrahl tritt die Partikelbildung bevorzugt in der Grenzschicht auf. Berechnungen der theoretischen Nukleationsraten im Freistrahl bestätigen, dass aufgrund der radialen

Temperaturverteilung im Freistrahl auch eine radiale Abhängigkeit der Nukleationsraten vorliegt. Weitere Modellierungen zeigten, dass die Größe der Expansionskammer eine wesentliche Rolle für die Temperaturverteilung und damit die Sättigungsgrade spielt. Große Durchmesser wirken sich positiv auf die Temperaturerniedrigung im Freistrahl und damit auf die Sättigungsgrade aus. Sie bewirken aber keine äquivalente Steigerung der theoretischen Nukleationsraten. Zu kleine Durchmesser führen hingegen aber zu wesentlich geringeren theoretischen Nukleationsraten.

Ein weiterer Untersuchungsschwerpunkt widmete sich der ionenunterstützten Partikelgenerierung von Kupferphthalocyanin. Der Eintrag von Ionen mittels Koronaentladung direkt in der Lavaldüse führte zu kleineren Partikelgrößen. Waren sonst körnige oder nadelförmige Partikeln zu beobachten, wiesen die Partikeln jetzt eine Kugelform auf. Durch elektronenspektroskopische Analysen konnte belegt werden, dass es sich bei den entstandenen Partikeln um reines Kupferphthalocyanin handelte und nicht um möglich Zersetzungsprodukte. Die experimentellen Untersuchungen wurden bei geringen Massenbeladungen an sublimierten Material durchgeführt. Grund dafür war zum einen, die wahrscheinlich unzureichende Anzahl an freien Ladungsträgern (Ionen) und zum anderen die bei hohen theoretischen Sättigungsgraden bedingte Überlagerung der ioneninduzierten Nukleation mit der homogenen Nukleation.

Um eine solche Überlagerung der beiden Nukleationsvorgänge zu vermeiden, wurde in einer Versuchsanordnung die Lavaldüse durch eine laminare Flowbox ersetzt. In dieser Versuchsanordnung konnten keine plötzlichen Temperaturabsenkungen und damit hohe Sättigungsgrade auftreten und die homogene Nukleation wurde somit unterdrückt. Messungen zeigten, dass beim plötzlichen Auftreten von Ionen, ein sprunghafter Anstieg in der Gesamtanzahlkonzentration zu verzeichnen war, bei gleichzeitigem Anstieg des Ladungsträgerstromes. Durch die Wahl der Messgeräte konnte ausgeschlossen werden, dass dieser Anstieg der Anzahlkonzentration durch die Ionen bedingt war. Im weiteren Verlauf der experimentellen Arbeiten und entsprechenden Anpassungen der Versuchsanlage, wurden ähnliche Ergebnisse auch beim Einsatz der Lavaldüse erzielt. Eine wichtige Erkenntnis war, dass auch mit einer Erhöhung der Massenbeladung an sublimierten Material in der Gasphase, die Modalwerte der Partikelgrößenverteilung relativ konstant blieben, während sich die Anzahlkonzentration erhöhte.

Im letzten Schwerpunkt der Arbeit wurden erste experimentelle Untersuchungen zur Herstellung von Core-Shell-Strukturen durchgeführt. Mit Kupferphthalocyanin als organisches Beschichtungsmaterial wurden Trägerpartikeln aus Titandioxid beschichtet. Solche Hybridmaterialien bilden zum Beispiel den Grundstein für neuartige Katalysatoren. Dabei wurden die in einem Sekundärgasstrom dispergierten Titandioxidpartikeln direkt in das Rückstromgebiet eingebracht. Instationäre Strömungssimulationen belegen, dass die so dispergierten Partikeln über das Rückstromgebiet in die Grenzschicht des Freistrahls und somit in den Bereich der hohen Sättigungsgrade gelangen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen unterschiedliche Beschichtungsstrukturen. Neben einer amorphen Flächenbeschichtung traten auch noch noppenförmige Beschichtungsstrukturen auf. Mittels der Auger-Spektroskopie konnte anhand der Elementenverteilung auf der Oberfläche der Titandioxidpartikeln eine nahezu vollständige Oberflächenbeschichtung nachgewiesen werden.

Schlagwörter: organische Nanopartikeln, adiabatische Expansion, Lavaldüse, Freistrahl, homogene Nukleation, ioneninduzierte Nukleation, Core-Shell Strukturen, Coating

Inhaltsverzeichnis

Abstract i

Zusammenfassung iii

Abbildungsverzeichnis ix

Tabellenverzeichnis xiii

1 Einleitung 1
1.1 Problemstellung und Motivation der Arbeit 2
1.2 Untersuchungsschwerpunkte 2

2 Theoretische Grundlagen 5
2.1 Allgemeine Bemerkungen 5
2.2 Aerosolbildung durch Nukleation 6
2.2.1 Homogene Nukleation 8
2.2.2 Ioneninduzierte Nukleation 21
2.2.3 Einfluss des Dipolmoments von Molekülen auf die ioneninduzierte Nukleation 23
2.2.4 Heterogene Nukleation 25
2.3 Aerosolwachstum 28
2.3.1 Wachstumsvorgang aus der Gasphase 28
2.3.2 Wachstum durch Koagulation 30
2.4 Adiabatische Expansion in Düsen und Freistrahlen 30
2.4.1 Strömung kompressibler Medien in Düsen 30
2.4.2 Strömung kompressibler Medien in Freistrahlen 32
2.5 Partikelentstehung in Düsen und Freistrahlen 34
2.6 Ionisation von Gasen 37
2.6.1 Prinzipien der Gasionisation 38
2.6.2 Koronaentladung 41
2.7 Modellvorstellung zur Aerosolentstehung bei homogener und ioneninduzierter Nukleation 45
2.7.1 Aerosolentstehung durch homogene Nukleation 45
2.7.2 Aerosolentstehung durch ioneninduzierte Nukleation 47

3 Experimentelle Arbeiten 49
3.1 Allgemeine Bemerkungen 49
3.2 Aufbau der Versuchsanlage zur Partikelgenerierung durch homogene Nukleation 50
3.2.1 Design der verwendeten Düsen 52

3.3 Aufbau der Versuchsanlage zur ionenunterstützten Partikelgenerierung . 54
3.3.1 Versuchsanlage mit laminarer Flowbox 54
3.3.2 Versuchsanlage mit Lavaldüse 56
3.3.3 Entwicklung des Koronaentladers 57
3.4 Aufbau der Versuchsanlage zur Erzeugung von Core-Shell-Strukturen . . 63
3.5 Charakterisierung der verwendeten Stoffsysteme 64
3.5.1 Kupferphthalocyanin 64
3.5.2 Paliogen Rot L4120 67
3.5.3 Titandioxid 68
3.5.4 Stickstoff 70
3.6 Messtechnik 70
3.6.1 Scanning Mobility Particle Sizer 71
3.6.2 Fast Mobility Particle Sizer 74
3.6.3 Faraday Cup Elektrometer 75
3.6.4 Elektronemikroskopische und elektronenspektroskopische Analyse 77

4 Ergebnisse und Diskussion 79
4.1 Allgemeine Bemerkungen 79
4.2 Partikelgröße und Morphologie der generierten organischen Nanopartikeln 79
4.3 Einfluss der Expansionskammerkühlung auf die Partikelgröße und Morphologie 82
4.3.1 Vergleich der Partikelgrößenverteilung und Morphologie im ungekühlten/gekühlten System 82
4.3.2 Partikelgrößenverteilung und Morphologie bei unterschiedlichen Temperaturen im Freistrahl 85
4.3.3 Einfluss der Beladung von Kupferphthalocyanin in der Gasphase . 89
4.3.4 Kristallmodifikationen der generierten organischen Nanopartikeln 92
4.4 Einfluss der Expansionskammerkühlung auf die Partikelgröße und Morphologie von Paliogen Rot 92
4.5 Modellierung der Strömungsverhältnisse und Nukleation mit Einfluss der Kühlung 95
4.5.1 Allgemeine Bemerkungen zur Modellierung 95
4.5.2 Strömungsverhältnisse bei ungekühlter und gekühlter Expansionskammer 97
4.5.3 Theoretische Nukleationsraten in Abhängigkeit von der radialen Ausdehnung einer expandierenden Düsenströmung 103
4.5.4 Theoretische Nukleationsraten in Abhängigkeit von der axialen Ausdehnung einer expandierenden Düsenströmung 105
4.5.5 Vergleich der Strömungsverhältnisse und Nukleation von Expansionskammern mit unterschiedlichen Dimensionen 106
4.5.6 Clusterbildungsenergien für die untersuchten Stoffsysteme 112
4.6 Ionenunterstützte Partikelgenerierung 114
4.6.1 Allgemeine Bemerkungen 114
4.6.2 Experimentelle Ergebnisse mit laminarer Strömung 115
4.6.3 Experimentelle Ergebnisse in Überschallströmung 119
4.6.4 Vergleich der beiden Anlagenkonfigurationen mittels charakteristischen Kenngrößen 123

4.6.5 Elektronenmikroskopische Analyse zur ionenunterstützten Partikelgenerierung 125
4.7 Clusterbildungsenergie für die homogene und ioneninduzierte Nukleation 128
4.8 Core-Shell-Strukturen mit organischem Beschichtungsmaterial 130
4.8.1 Allgemeine Bemerkungen 130
4.8.2 Beschichtungsstrukturen von Kupferphthalocyanin auf Titandioxid 130
4.8.3 Elektronenspektrometrische Analyse der Beschichtungsstrukturen 132
4.8.4 Modellierung der Strömungsverhältnisse und Partikelbewegung . . 135

5 Ausblick 139

A Anhang 141
A.1 Instationäre Simulation der Partikelbewegung in der Expansionskammer . 141
A.2 Alternativer Aufbau zur Erzeugung von Core-Shell-Strukturen 143
A.3 Abschätzung der Partikelhaftung in einer Rohrströmung 145

Formelzeichen und Indizes 151

Literaturverzeichnis 157

Abbildungsverzeichnis

1.1 Etablierte Aerosolprozesse zur Herstellung von Nanomaterialien 2

2.1 Modellvorstellungen der Clusterbildung/Zerfall nach Schaber [2005] . . . 7
2.2 Drei Modellvorstellungen zur Nukleation nach ihrer Clusterdefinition . . 7
2.3 Heterogenes Einstoffsystem und die wichtigsten physikalischen Größen für eine konvex gekrümmte und ebene Phasengrenzfläche 10
2.4 Schematischer Verlauf der Clusterbildungsenergie in Abhängigkeit des Radius bei homogener Nukleation 15
2.5 Desublimationsrate $\beta(i)$, Sublimationsrate $\alpha(i)$ und Nukleationsraten $J(i,\tau)$ sowie Anzahlkonzentration $n(i,\tau)$ zwischen Clustern der Größe C_{i-1}, C_i und C_{i+1} sowie der dazu korrespondierenden Oberflächen A_{i-1}, A_i, A_{i+1} . 18
2.6 Vergleich der Clusterbildungsenergien zwischen homogener und ioneninduzierter Nukleation 22
2.7 Modellvorstellung des Kern-Keim-Modells nach Fletcher 26
2.8 Vergleich der Clusterbildungsenergien zwischen homogener und heterogener Nukleation 28
2.9 Schematische Darstellung eines aus einer Düse austretenden unbegrenzten Freistrahls 33
2.10 Schematische Darstellung eines Überschall-Freistrahl 34
2.11 Qualitative Verläufe der Expansion in einer Düse und Freistrahl mit Partikelbildung 36
2.12 Übersicht zur Ladungserzeugung geordnet nach entstehenden Ladungsträgern und des emitierenden Mediums nach [Nasser, 1971] 38
2.13 Spannungs-Spaltcharakteristik einer negativen Koronaentladung mit ihren auftretenden Erscheinungsformen 43
2.14 Spannungs-Spaltcharakteristik einer positiven Koronaentladung mit ihren auftretenden Erscheinungsformen 44
2.15 Aerosolentstehung durch homogene Nukleation 46
2.16 Aerosolentstehung durch ioneninduzierte Nukleation 47

3.1 Gliederung der Partikelerzeugung in einzelne Prozessschritte 50
3.2 Fließbild der Versuchsanlage mit Messtechnik 51
3.3 Druck-,Temperaturverhältnisse und Machzahl entlang der Rotationsachse der verwendeten Lavaldüse sowie einer konvergenten Düsenform und der sich anschließenden Expansionskammer 54
3.4 Fließbild der Versuchsanlage mit integriertem Ionisator und laminarer Flowbox 55
3.5 Fließbild der Versuchsanlage mit integriertem Ionisator und Lavaldüse . . 56
3.6 Anordnung der Elektroden als negative Korona in der Lavaldüse 58
3.7 Anordnung der Elektroden als positive Korona in der Lavaldüse 58

3.8 Gemessener Strom am Faraday-Cup-Elektrometer bei partikelfreier Anlage und reinem Stickstoff als Trägergas . . . 59
3.9 Koronaentladung an Sprüh- und Niederschlagselektrode in der Nadel-Nadel-Anordnung . . . 60
3.10 Anordnung der Nadelelektroden in der Lavaldüse und die auftretenden Ionisationsvorgänge bei einer negativen/positiven Korona . . . 61
3.11 Einsatzspannung (gemessen und berechnet) sowie Durchschlagsspannung für den mit Stickstoff betriebenen Koronaentlader in Abhängigkeit von der Temperatur . . . 63
3.12 Fließbild der Versuchsanlage mit Sekundärgasstrom zur Erzeugung von Core-Shell-Strukturen . . . 64
3.13 Kupferphthalocyanin mit Chlor=grün, Kohlenstoff=dunkelgrau, Stickstoff=blau und Kupfer=rot . . . 65
3.14 Sättigungsdampfdruck und Gleichgewichtsbeladung von chlorierten Kupferphthalocyanin in der Gasphase . . . 66
3.15 Paliogen Rot P.R. 179 mit Kohlenstoff=dunkelgrau, Sauerstoff=rot, Stickstoff=grün und Wasserstoff=blau . . . 67
3.16 Sättigungsdampfdruck und Gleichgewichtsbeladung von Paliogen Rot L4120 in der Gasphase . . . 68
3.17 Partikelgrößenverteilung von Titandioxid im Sekundärgasstrom ohne Beschichtung . . . 69
3.18 Elektronenmikroskopische Aufnahmen vom verwendeten TiO_2 . . . 69
3.19 Komponenten der verwendeten SMPS-Systeme . . . 71
3.20 Ladungsverteilung von Partikeln im Boltzmanngleichgewicht [Wiedensohler, 1988] . . . 72
3.21 Aufbau des FMPS 3091, Quelle [TSI-Inc., 2004] . . . 74
3.22 Verlauf der Feldlinien einer leitenden Partikel bei der Feldaufladung (a) ungeladene Partikel (b) teilweise gelade Partikel (c) Partikel mit Sättigungsladung [Hinds, 1982] . . . 75
3.23 Prinzipieller Aufbau des Faraday-Cup Elektrometer . . . 76

4.1 Partikelform und Größe von Kupferphthalocyanin als Ausgangsmaterial . 80
4.2 Partikelmorphologie der durch adiabatische Expansion generierten Partikeln 81
4.3 Partikelgröße und Morphologie mit und ohne den Einsatz einer indirekten Kühlung . . . 82
4.4 Anzahlkonzentrationsverteilung an Messstelle 1 und 2 für das gekühlte und ungekühlte System bei konstanter Beladung $X_{CuPc} = 0,00073$ kg/kg 83
4.5 Generierte Partikeln im **ungekühlten** System . . . 84
4.6 Generierte Partikeln im **gekühlten** System . . . 84
4.7 TEM-Aufnahme durch die Probenvorbereitung redispergierte Kupferphthalocyaninpartikeln . . . 85
4.8 Anzahlkonzentrationsverteilungen an Messstelle 1 in Abhängigkeit der Temperatur im Freistrahl bei einer Beladung von $X_{CuPc} = 0,00037$ kg/kg . . 86
4.9 Volumenkonzentrationsverteilungen an Messstelle 1 in Abhängigkeit der Temperatur im Freistrahl bei einer Beladung von $X_{CuPc} = 0,00037$ kg/kg 86
4.10 Unterschiedliche Partikelgrößen und Morphologien in Abhängigkeit der Temperatur im Freistrahl . . . 87

4.11 Änderung der Partikelgrößenverteilung im zeitlichen Verlauf bei zunehmender Kühlung des Freistrahls . . . 88
4.12 Anzahlkonzentrationsverteilung an Messstelle 2 bei unterschiedlichen Beladungen X_{CuPc} . . . 90
4.13 Anzahlspezifische Modalwerte in Abhängigkeit der Beladung X_{CuPc} an den zwei Messstellen . . . 90
4.14 Volumenspezifische Modalwerte in Abhängigkeit der Beladung X_{CuPc} an den zwei Messstellen . . . 91
4.15 Partikelform und Größe von Paliogen Rot L4120 . . . 93
4.16 Partikelmorphologien von Paliogen Rot im Vergleich von ungekühlter und gekühlter Expansionskammer . . . 94
4.17 EDX-Analyse eines im **gekühlten** System entstandenen Partikelagglomerates . . . 95
4.18 Vektorielle Darstellung der Geschwindigkeit mit den wichtigsten Anlagenteilen und charakteristischen Strömungserscheinungen . . . 98
4.19 Vektorielle Darstellung der Geschwindigkeitsverteilung . . . 100
4.20 Temperaturverteilung in der Expansionskammer . . . 101
4.21 Verteilung der theoretischen Sättigungsgrade in der Expansionskammer . 102
4.22 Theoretische Nukleationsraten und Sättigungsgrade entlang der Referenzlinien 1-3 . . . 104
4.23 Verteilung des theoretischen Sättigungsgrades in der Expansionkammer mit und ohne Kühlung . . . 106
4.24 Vektorielle Geschwindigkeitsverteilung in Expansionskammern mit unterschiedlichem Durchmesser . . . 108
4.25 Temperaturverteilung in Expansionskammern mit unterschiedlichem Durchmesser . . . 109
4.26 Verteilung des Sättigungsgrades in Expansionskammern mit unterschiedlichem Durchmesser . . . 110
4.27 Theoretische Nukleationsraten und Sättigungsgrade für unterschiedliche Durchmesser der Expansionkammer . . . 111
4.28 Clusterbildungsenergie für die untersuchten Stoffsysteme in Abhängigkeit des Sättigungsgrades . . . 112
4.29 kritische Clusterbildungsenergie für die untersuchten Stoffsysteme in Abhängigkeit des Sättigungsgrades . . . 113
4.30 Anzahlverteilung und Ladungsträgerstrom bei aus- und eingeschaltetem Ionisator und einer Temperatur von 150 °C bei laminarer Durchströmung 115
4.31 Anzahlverteilung und Ladungsträgerstrom bei aus- und eingeschaltetem Ionisator und einer Temperatur von 200 °C bei laminarer Durchströmung 116
4.32 Anzahlverteilung und Ladungsträgerstrom bei aus- und eingeschaltetem Ionisator und einer Temperatur von 300 °C bei laminarer Durchströmung 117
4.33 Anzahlkonzentrationsverteilung bei ein- und ausgeschaltetem Ionisator und einer Temperaturen von 200 °C für die laminare Flowbox . . . 118
4.34 Anzahlkonzentrationsverteilung bei ein- und ausgeschaltetem Ionisator und einer Temperatur von 300 °C für die laminare Flowbox . . . 119
4.35 Anzahlverteilung und Ladungsträgerstrom bei aus- und eingeschaltetem Ionisator und einer Temperatur von 200 °C mit Lavaldüse . . . 120

4.36 Anzahlverteilung und Ladungsträgerstrom bei aus- und eingeschaltetem Ionisator und einer Temperatur von 300 °C mit Lavaldüse 120
4.37 Anzahlverteilung und Ladungsträgerstrom bei aus- und eingeschaltetem Ionisator und einer Temperatur von 500 °C mit Lavaldüse 121
4.38 Anzahlkonzentrationsverteilung bei ein- und ausgeschaltetem Ionisator und einer Temperaturen von 300 °C mit Lavaldüse 122
4.39 Anzahlkonzentrationsverteilung bei ein- und ausgeschaltetem Ionisator und einer Temperaturen von 500 °C mit Lavaldüse 122
4.40 Mittlere Anzahlkonzentrationen aus allen Experimenten mit ein- und ausgeschaltetem Ionisator in Abhängigkeit der Temperatur in der Ionisierungszone 123
4.41 Modalwerte aus allen Experimenten mit ein- und ausgeschaltetem Ionisator in Abhängigkeit der Temperatur in der Ionisierungszone 125
4.42 Vergleich der Partikelmorphologie der durch homogene und ioneninduzierte Nukleation generierten Partikeln in der Versuchsanordnung mit Lavaldüse 126
4.43 Vergleich der Partikelmorphologie der durch homogene und ioneninduzierte Nukleation generierten Partikeln in der Versuchsanordnung mit laminarer Flowbox 127
4.44 EDX Analyse eines durch ionenunterstützte Partikelgenerierung entstandenen Kupferphthalocyaninagglomerats 128
4.45 Clusterbildungsenergie für die ioneninduzierte und homogene Nukleation von Kupferphthalocyanin 129
4.46 Titandioxid mit und ohne Beschichtung durch Kupferphthalocyanin . . . 131
4.47 Titandioxid mit unterschiedlichen Beschichtungsstrukturen 131
4.48 EDX-Analyse von Titan eines beschichteten TiO_2-Agglomerats 132
4.49 EDX-Analyse von Kohlenstoff eines beschichteten TiO_2-Agglomerats . . 133
4.50 REM Aufnahme des durch die Auger-Elektronen Spektroskopie analysierten Partikel 133
4.51 Elementenspektrum der Oberfläche des analysierten Partikel 134
4.52 AES-Mapping von Kohlenstoff und Stickstoff 134
4.53 Modellierung der Strömungsverhältnisse und Partikelbahnen in der Versuchsanordnung mit Sekundärgasstrom 136

A.1 Instationäre Modellierung der Strömungsverhältnisse und Partikelbewegung in der Versuchsanordnung mit Sekundärgasstrom 142
A.2 Darstellung der Strömungsverhältnisse anhand der Geschwindigkeitsvektoren in einer alternativen Ringspaltanordnung mit Sekundärgasstrom . . 143
A.3 Modellierung der Partikelbahnen in einer alternativen Ringspaltanordnung mit Sekundärgasstrom 144

Tabellenverzeichnis

3.1 wichtige Betriebsparameter der Lavaldüse 53
3.2 wichtige Stoffeigenschaften von chlorierten Kupferphthalocyanin 66
3.3 wichtige Stoffeigenschaften von Paliogen Rot L4120 68
3.4 wichtige Stoffeigenschaften von Stickstoff 70

4.1 Randbedingungen der numerischen Berechnung 96
4.2 Geometriedaten der numerischen Berechnung 96
4.3 Modell- und Stoffparameter der numerischen Berechnung 97

1 Einleitung

Die Nanotechnologie besitzt das Potential zur grundlegenden Veränderung ganzer Technikbereiche. Folgt man der allgemeinen Definition der Nanotechnologie, so umschließt sie Aufbau, Charakterisierung, Herstellung und Anwendung von Strukturen, Bauteilen sowie Systemen durch gezielte Kontrolle von Form und Größe im Nanometermaßstab [Society, 2004]. Als Nanopartikeltechnologie schließt sie die Herstellung von Nanomaterialien auf chemischem Wege in diesen Begriff mit ein.

Nanomaterialien werden bereits bei der Herstellung vieler Produkte verwendet. Als Nanopartikeln werden Materialien angesehen, die aus einigen wenigen bis mehreren tausenden Molekülen oder Atomen bestehen und im Größenbereich von $\approx 1 - 100$ nm liegen. Durch das erhöhte Verhältnis von Oberfläche zu Volumen weisen solche nanoskaligen Partikeln, im Vergleich zu den makroskopischen Partikeln desselben Stoffes, einige veränderte Eigenschaften auf. So kommt es zum Beispiel zur

- Veränderung der optischen Eigenschaften, wie Absorption oder Streuung,
- die Mechanischen Eigenschaften, wie Elastizität oder Reißfestigkeit erhöhen sich,
- die chemische Reaktionsfähigkeit sowie die Bioverträglichkeit steigen oder
- Wärme-, Stoff und Stromtransport werden positiv beeinflusst.

Es existieren zwei grundlegende Ansätze, um Nanopartikel herzustellen. Der Top-down Ansatz geht von einer makroskopischen Partikelgröße aus, welche durch verschiedene Verfahren zur gewünschten Form im nanoskaligen Bereich gebracht werden. Hingegen verfolgt der Bottom-up Ansatz das Ziel, durch das Zusammensetzen von atomaren oder molekularen Grundbausteinen die Partikeln herzustellen. Beide Ansätze besitzen gewisse Nachteile und so ist die zu erreichende Genauigkeit die größte Herausforderung für den Top-down Ansatz, während die Herstellung von ausreichend großen Strukturen oder Mengen in entsprechender Qualität ein wesentlicher Nachteil des Bottom-up Ansatz ist. Nicht zuletzt deswegen existieren einige Hybridverfahren, die beide Ansätze vereinen.

Die größten Wachstumsmärkte für nanoskalige Partikeln liegen in den industriellen Bereichen der Materialien, Ernährung und Pharma, Informations- und Kommunikationsindustrie sowie im Energiesektor [Sachweh, 2008].

In letzter Zeit ist der Herstellung organischer Nanopartikeln sowohl von seiten der Industrie als auch der Forschung erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet worden. Besonders die Informations- und Kommunikationstechnik greift bereits auf die interessanten Eigenschaften organischer Nanopartikeln zurück und schafft so neuartige Produkte, wie zum Beispiel organische Leuchtdioden [Hertel u. a., 2005]. Durch die abnehmende Partikelgröße verbessert sich auch die Auflösung von sonst kaum wasserlöslichen Stoffen deutlich. Nanoskalige Partikeln werden somit auch von Zellen oder Geweben gut aufgenommen.

Gerade im Bereich der Medizin und Pharmazie ergeben sich hieraus neue Anwendungsfelder. In diesem Zusammenhang müssen jedoch auch schädigend Wirkungen auf lebende Organismen beachtet werden. Weiterhin können organische und anorganische Materialien zu neuen Stoffen oder Systemen kombiniert werden. Solche funktionale Hybridmaterialien bieten aufgrund ihrer kombinierten Eigenschaften innovative Einsatzmöglichkeiten.

1.1 Problemstellung und Motivation der Arbeit

Durch immer höhere Anforderungen an die Nanopartikel (z.B. Reinheit oder monomodale Partikelgrößen) besteht ein fortwährender Bedarf nach alternativen Herstellungsrouten. Aerosolprozesse ermöglichen unter anderem eine kostengünstige Herstellung von Nanomaterialien. Es existieren bereits zum Teil auch großindustriell genutzte Verfahren zur Herstellung von nanopartikulären Systemen. Abbildung 1.1 listet die wichtigsten unter ihnen auf, ohne den Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben.

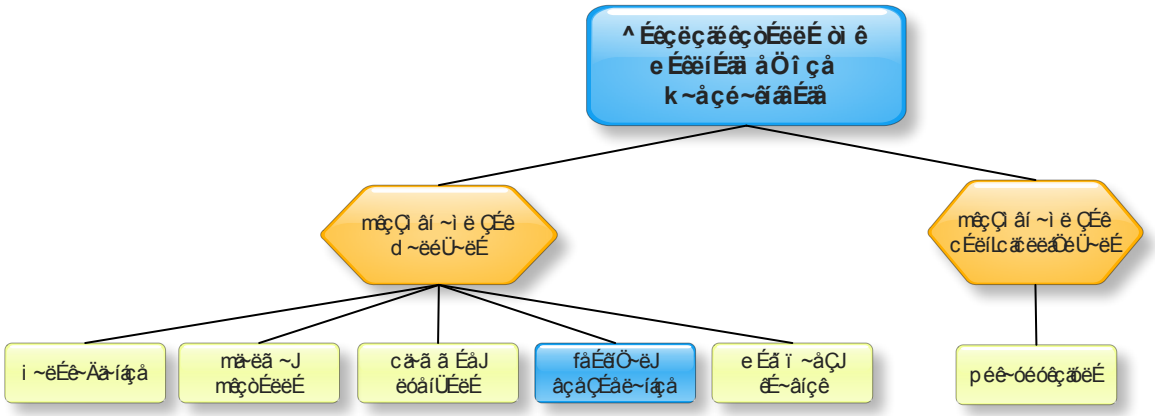


Abbildung 1.1 – *Etablierte Aerosolprozesse zur Herstellung von Nanomaterialien*

Ein wesentlicher Vorteil von gasphasenbasierten Prozessen ist die hohe chemische Reinheit der entstehenden Partikeln, und die meisten Prozesse lassen sich in einer kontinuierlichen Betriebsweise betreiben.

1.2 Untersuchungsschwerpunkte

In dieser Arbeit wird die Herstellung organischer Nanopartikeln aus einer übersättigten Gasphase untersucht. In einem inerten Trägergasstrom ist ein organischer Stoff sublimiert und die Übersättigung erfolgt durch eine adiabatische Expansion des Gasstromes, bei welcher eine rasche Abkühlung des Gases eintritt. Das Verfahren arbeitet also nach dem Prinzip der Inertgaskondensation.

Die Partikelerzeugung in expandierenden Überschallströmungen von *anorganischen* Materialien mit kleinen Molekülen oder Metallen mit Atomen ist weitestgehend experimentell erforscht[Liu u. a., 1995][Streletzky u. a., 2002][McBride u. a., 1971]. Im Bereich der Materialien mit größeren Molekülen, wie sie für organische Substanzen üblich sind,

fehlt aber bis jetzt eine ausreichende Anzahl an experimentellen Arbeiten. Weiterhin besteht aufgrund der steigenden Nachfrage von organischen Nanopartikeln ein Bedarf an alternativen Herstellungsverfahren. Daher wird in dieser Arbeit der Prozess ausschließlich für die Generierung von *organischen* Partikeln verwendet und untersucht. Diese Tatsachen führen zur Formulierung von vier Untersuchungsschwerpunkten für diese Arbeit.

- Generierung organischer Partikeln durch adiabatische Entspannung in Düsen.
- Steuerung der Partikelbildung durch Prozessparameter.
- Beeinflussung der Partikelbildung durch Ionen.
- Herstellung von Core-Shell-Strukturen mit einem organischen Beschichtungsmaterial.

Der erste Punkt soll grundsätzlich klären, ob der Prozess der adiabatischen Expansion eines vorab sublimierten organischen Materials zur Bildung von nanoskaligen organischen Partikeln eingesetzt werden kann. Dazu werden die entstandenen Partikeln unter anderem nach Form und Größe untersucht und charakterisiert. Im weiteren Verlauf soll aufgezeigt werden, ob Prozessparameter, wie Temperatur und Massenkonzentrationen des organischen Versuchsmaterials in der Gasphase, die Partikelbildung beeinflussen.

Durch die Zugabe von freien Ladungsträgern (Ionen) wird im dritten Untersuchungsschwerpunkt geklärt, ob prinzipiell eine Partikelgenerierung im Beisein von freien Ladungsträgern möglich ist und welche Partikelformen und Größen daraus resultieren. Grundgedanke hier ist, dass durch die Partikelentstehung an Ionen die notwendigen Übersättigungen verringert werden können. Durch geringere Übersättigungen lassen sich die Temperaturen im Prozess und somit die Energiekosten positiv beeinflussen. Weiterhin haben freie Ladungsträger durch mögliche Aufladung der Partikeln Einfluss auf das Agglomerationsverhalten.

Den letzten Schwerpunkt der Arbeit bilden die Untersuchungen zur Erzeugung von Core-Shell-Strukturen mit einem organischen Versuchsmaterial als Beschichtung. Diese Untersuchungen dienen als Einstieg zur Herstellung von neuartigen Hybridmaterialien.

Neben den experimentellen Untersuchungen, Messungen der Partikelgrößenverteilungen und elektronenmikroskopischer Analyse, wird auch auf numerische Simulationswerkzeuge zur Modellierung der expandierenden Gasströmungen und der Partikelbewegung in der Versuchsanlage zurückgegriffen. Sie sollen helfen, den Vorgang der Partikelbildung näher zu beleuchten und dadurch die experimentellen Ergebnisse stützen.

Genereller liegt der Fokus hinsichtlich der theoretischen Beschreibung und der experimentellen Arbeiten zur Partikelbildung auf der Nukleation. Partikelwachstum und Koagulation sollten bei den Untersuchungen vermieden werden. Sie werden zwar zur Vervollständigung erwähnt, aber keiner tieferen theoretischen wie experimentellen Betrachtung unterworfen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Allgemeine Bemerkungen

In diesem Kapitel wird auf die theoretischen Hintergründe zur Partikelbildung aus der Gasphase eingegangen. Dabei wird im Besonderen auf die Nukleation, die Partikelbildung durch adiabatische Expansion in Düsen und Freistrahlen sowie die Partikelentstehung im Beisein von Ionen und deren Entstehung durch Ionisationsvorgänge eingegangen. Entsteht ein fester Partikel direkt aus der (übersättigten) Gasphase, so spricht man von Desublimation, die auch als Resublimation oder Solidifikation bezeichnet wird. Unter dem Begriff der Kondensation versteht man die Bildung eines flüssigen Tropfen. In beiden Fällen handelt es sich um eine Phasenumwandlung in einer übersättigten Gasphase.

Vergleichbare physikalische Vorgänge in einer flüssigen Phase sind die Kristallisation und die Blasenbildung. Bei der Kristallisation fällt ein fester Partikel aus einer übersättigten Flüssigkeit aus, während bei der Blasenbildung eine gasförmige disperse Phase entsteht. Alle genannten Vorgänge können in vier zeitlich aufeinanderfolgende Prozesse eingeteilt werden:

1. Erzielen der Übersättigung,
2. Nukleation (Keimbildung). Hierbei wird zwischen einer homogenen, ioneninduzierten oder heterogenen Nukleation unterschieden.
3. Wachstum der Cluster
4. Umwandlungs- und Alterungsprozesse. Hierzu zählt man unter anderem Koagulation oder Ostwaldreifung.

Die letzten beiden Vorgänge können auch zeitlich parallel ablaufen. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Partikelbildung durch Desublimation. Entsprechend werden die Begriffe Übersättigung, Nukleation und Wachstum hauptsächlich auf die Desublimation bezogen.

Die physikalische Grundvoraussetzung für das Auftreten der Desublimation ist eine übersättigte Gasphase. Eine Übersättigung kann aufgrund einer Abkühlung des Stoffsystems erfolgen und durch einen der folgenden Prozesse erreicht werden [Amelin, 1967]:

- Adiabate Expansion,
- Wärmeabfuhr durch Strahlung und Leitung,
- Mischungsvorgänge mit einem kalten Gasstrom,
- Wärmeabfuhr durch gekühlte Oberflächen.

Weiterhin kann durch eine chemische Gasphasenreaktion ein kondensierbares/desublimierbares Stoffe entstehen, dass dann durch Anreicherung übersättigt vorliegen und dann in die feste Phase übergeht können [Friedlander, 2000]. Man unterscheidet zwischen dem:

- Vorliegen einer kondensierbaren/desublimierbaren Spezies (Klassische Theorie) oder
- Vorliegen mehrerer kondensierbarer/desublimierbarer Stoffe (Heteromolekulartheorie).

Zur quantitativen Beschreibung des Sättigungszustandes wird der Sättigungsgrad S_i einer Komponente i eingeführt, der das Verhältnis zwischen Partialdruck der Gasphase p_{pi} und dem Sättigungsdampfdruck p_{Si}:

$$S_i = \frac{p_{pi}}{p_{Si}} \tag{2.1}$$

Im Fall von $S_i < 1$ befindet sich die Gasphase im untersättigten Zustand und es kann weiter Material in die Gasphase übergehen. Bei einer Sättigung von $S_i = 1$ befindet sich die Gasphase im gesättigten Zustand und der Partialdruck ist gleich dem Sättigungdampfdruck. Wenn $p_{pi} > p_{Si}$ ist, dann ist $S_i > 1$ und man spricht von einer übersättigten Gasphase.

In dieser Arbeit wird nur mit Systemen gearbeitet, welche aus einer kondensierbaren/-desublimierbaren Komponente bestehen. Der Temperaturabfall und die daraus resultierende Übersättigung wird meist durch adiabatische Expansion in einer Düse hervorgerufen. Die Kondensation von Wasserdampf durch adiabatische Expansion eines Gemisches aus Wasserdampf und Luft wurde erstmals 1897 gezielt von C.T.R. Wilson in seinen Nebelkammerexperimenten untersucht [Wilson, 1897, 1899, 1912, 1901/1902]. Er fand dabei heraus, dass in einem staubfreien Wasserdampf-Luft-Gemisch bei einem Expansionsgrad (Verhältnis der Volumina vor und nach der Expansion) von 1,25 die Kondensation an den immer vorhandenen Luftionen stattfindet. Weiterhin konnte er zeigen, dass in einen starken elektrischen Feld, welches die Ionen entfernt, ein Expansionsgrad von mindestens 1,28 notwendig ist, um eine spontane Tropfenbildung auszulösen. In einem Volumen mit höheren Ionenkonzentrationen, hervorgerufen durch Röntgenstrahlung oder radioaktive Strahlung, wies er hingegen niedrigere Expansiongrade zur Tropfenbildung nach. Bedeutungsvoll waren auch seine ersten Ergebnisse über die abgestufte Wirksamkeit von Staub, positiven und negativen Ionen als Kondensationskerne, die allerdings später teilweise korrigiert wurden.

2.2 Aerosolbildung durch Nukleation

Unter dem Begriff der Nukleation versteht man im Allgemeinen das Einsetzen des Phasenübergangs. In der Ausgangsphase (Gasphase) entstehen durch statistisch auftretende Fluktuationen instabile Zusammenlagerungen aus Molekülen. Solche Zusammenlagerungen bezeichnet man als Cluster oder Molekülassoziate. Diese Cluster können wieder zerfallen, wenn nicht genug Moleküle aufgrund der Fluktuationen angelagert werden (schwache Übersättigung). Erst wenn aufgrund der Fluktuationen eine kritischen Anzahl

an zusammengelagerten Molekülen erreicht ist, wachsen die Cluster zur neuen Phase weiter. Die kritische Anzahl an Molekülen bezeichnet man demzufolge als kritischer Cluster oder Keim. Man spricht von einer homogener Nukleation (homogene Keimbildung), wenn dieser Vorgang in einer reinen Gasphase ohne fremde Hilfe von *außen* stattfindet und von heterogener Nukleation (heterogener Keimbildung), wenn Störfaktoren (z.B. Fremdpartikel) vorhanden sind.

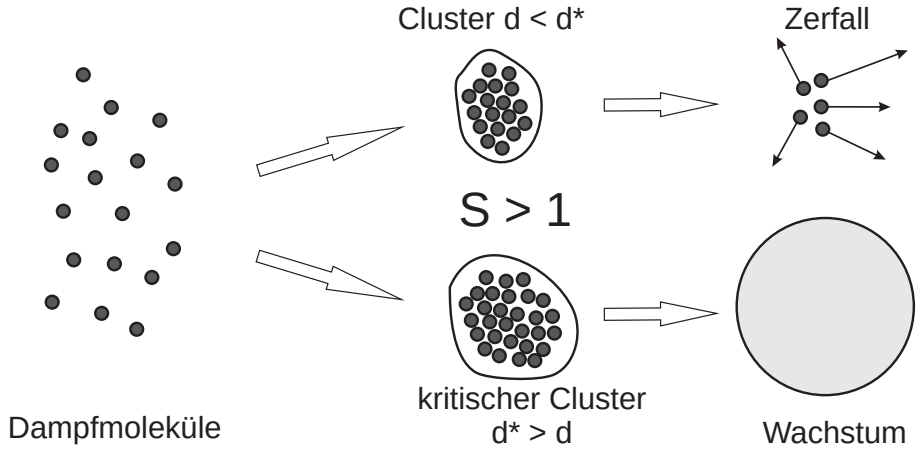


Abbildung 2.1 *– Modellvorstellungen der Clusterbildung/Zerfall nach Schaber [2005]*

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen den Vorgang der Nukleation durch geeignete Theorien zu beschreiben. Die Wichtigste ist die Klassische Nukleationstheorie (KNT) und ihre Modifikationen. Heute haben sich aufgrund der verbesserten Rechenleistung von Computern zwei weitere Methoden etabliert. Die Simulation der Molekulardynamik zum einen und zum anderen die Dichtefunktionaltheorie (DFT). Die prinzipiellen Unterschiede in den Methoden nach der jeweiligen Definition der Cluster verdeutlicht die Abbildung 2.2.

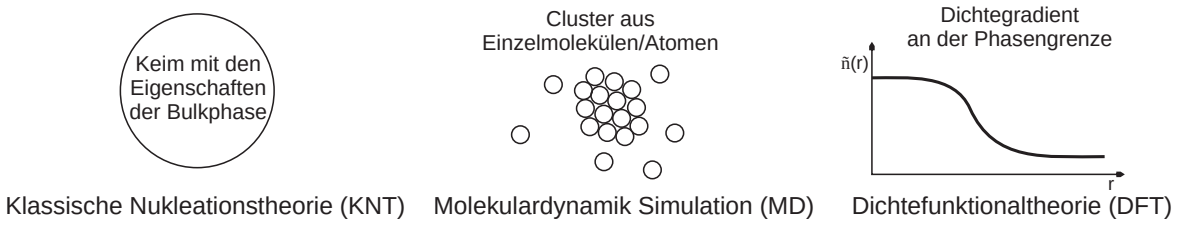


Abbildung 2.2 *– Drei Modellvorstellungen zur Nukleation nach ihrer Clusterdefinition*

In der KNT werden die mikroskopischen Cluster als kugelförmige Tropfen oder Partikel mit den makroskopischen Eigenschaften des reinen kondensierbaren/desublimierbaren Stoffes (Bulkphase) angesehen. Die Nukleation lässt sich so durch die aus der Bulkphase gewonnen physikalischen Größen (z.B. Oberflächenspannung und Dichte) beschreiben. Eine Beschreibung des Zustandes mit den makroskopischen Größen stellt eine deutliche Vereinfachung und gleichzeitig den größten Schwachpunkt in dieser Modellvorstellung dar. Die KNT gilt trotzdem als der theoretische Grundstein für alle heute verwendeten Methoden zur Untersuchung der Nukleation. Die wichtigsten Arbeiten zur Entwicklung der Klassischen Nukleationstheorie, ohne Erhebung auf Vollständigkeit, in

chronologischer Reihenfolge sind von Wilson [Wilson, 1897], Volmer und Weber [Volmer und Weber, 1926], Farkas [Farkas, 1927], Becker und Döring[Becker und Döring, 1935], Lothe und Pound [Lothe und Pound, 1962], Reiss [Reiss u. a., 1968] sowie Dillmann und Meier [Dillmann und Meier, 1991]. Die beiden anderen Modellvorstellungen kann man auch als nichtklassische Nukleationstheorien auffassen. Bei der Simulation der Molekulardynamik werden die Cluster vollkommen aus mikroskopischer Sicht dargestellt und die Clusterbildung wird so unter Berücksichtigung der Bewegungen von Einzelmolekülen im Computer durch numerische Methoden simuliert. Die MD-Simulation ist ein hilfreiches Werkzeug zur Untersuchung von Vielteilchensystemen und wird auch in Zukunft durch die erhöhte Rechnerleistung immer mehr an Bedeutung gewinnen [Alder und Wainwright, 1959; Rapaport, 1996; Laasonen u. a., 2000]. In der quantenmechanischen Dichtefunktionaltheorie werden die Cluster als inhomogenes Fluid angesehen, welches durch das vom Clusterradius abhängige Dichteprofil $\varrho(r)$ beschrieben wird. Die zur Clusterbildung benötigte Gibbs-Energie $G(\varrho(r))$ wird in funktionaler Form in Abhängigkeit vom durchschnittlichen sphärischen Dichteprofil $\varrho(r)$ ermittelt [Oxtoby, 1993; Oxtoby und Evans, 1988; Keller und Gázquez, 1983]. In dieser Arbeit wird ausschließlich mit der Klassischen Nukleationstheorie gearbeitet, da für die untersuchten Stoffsysteme keine ausreichende Stoffdaten für die Simulation zur Verfügung standen.

2.2.1 Homogene Nukleation

Es gibt verschiedene Ansätze um die homogene Nukleation in einer metastabilen Ausgangsphase zu beschreiben. Die Thermodynamik bietet eine Basis zur Beschreibung der Klassischen Nukleationstheorie. In den folgenden Ausführungen werden die allgemein gültigen thermodynamischen Betrachtungen beschrieben, wie sie in vielen Übersichtswerken enthalten sind [Mason, 1971; Abraham, 1974; Fuchs, 1964; Amelin, 1967; Reiss, 1977; Knacke, 1951; Wegener und Parlange, 1970; Oxtoby, 1992].

Die infinitesimale Änderung der Innere Energie U eines geschlossenen thermodynamischen System unter Beachtung des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$\mathrm{d}\,U = T\ \mathrm{d}\,S' - p\ \mathrm{d}\,V \quad . \tag{2.2}$$

worin T die absolute Temperatur, V das Volumen und S' die Entropie des Systems sind. Betrachtet man ein offenes System, welches sowohl Stoff- als auch Wärmeaustausch über die Systemgrenzen zulässt, wird das chemische Potenzial μ_i der Stoffspezies i an dieser Stelle eingeführt:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S',V,n_j} \tag{2.3}$$

Die infinitesimale Änderung der Innere Energie eines offenen Systems ergibt sich damit zu:

$$\mathrm{d}\,U = T\ \mathrm{d}\,S' - p\ \mathrm{d}\,V + \sum_i \mu_i\ \mathrm{d}\,n_i \quad . \tag{2.4}$$

Ist im thermodynamischen Sinne ein System aus mehreren Bestandteilen aufgebaut, die sich in ihren Eigenschaften unterscheiden und durch Grenzflächen getrennt sind, so bezeichnet man das als ein ***heterogenes*** System. Die einzelnen, in sich homogenen Bestandteile des Systems werden wiederum als Phasen bezeichnet. Für die Innere Energie ***einer*** Phase eines ***Ein***stoffsystems kann man schreiben:

$$U = T\,S' - p\,V + \mu\,n \quad . \tag{2.5}$$

Um nun ein System zu beschreiben in dem eine Zustandsänderung stattfindet bei der Arbeit verrichtet wird, ohne das Gesamtvolumen zu vergrößern oder Wärme zuzuführen, bietet es sich an, auf die Gibbs-Energie zurückzugreifen. Die Gibbs-Energie ist mit der Inneren Energie wie folgt verknüpft:

$$G = U - T\,S' + p\,V \quad . \tag{2.6}$$

Betrachtet man nun ein heterogenes Einstoffsystem mit einer gasförmigen Phase a und einer festen oder flüssigen Phase b mit ***ebener*** Phasengrenzfläche so muss zusätzlich die Grenzflächenenergie berücksichtigt werden:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p} \quad . \tag{2.7}$$

Stehen beide Phasen im Gleichgewicht so gilt für die chemischen Potentiale:

$$\mu^a(p_{S,\infty}) = \mu^b(p_{S,\infty}) = \mu(p_{S,\infty}) \tag{2.8}$$

mit $p_{S,\infty}$ als Sättigungsdampfdruck über der ebenen Phasengrenzfläche.

Im Gegensatz zu einem heterogenen Einstoffsystem mit ebener Phasengrenzfläche, sind in heterogenen Einstoffsystemen mit ***konvex gekrümmter*** Phasengrenzfläche die

Drücke in den Phasen a und b nicht gleich. Für den Fall, dass die feste oder flüssige Phase b aus einem Partikel oder Tropfen besteht, gilt für die Drücke in den Phasen:

$$p^b > p^a \quad . \tag{2.9}$$

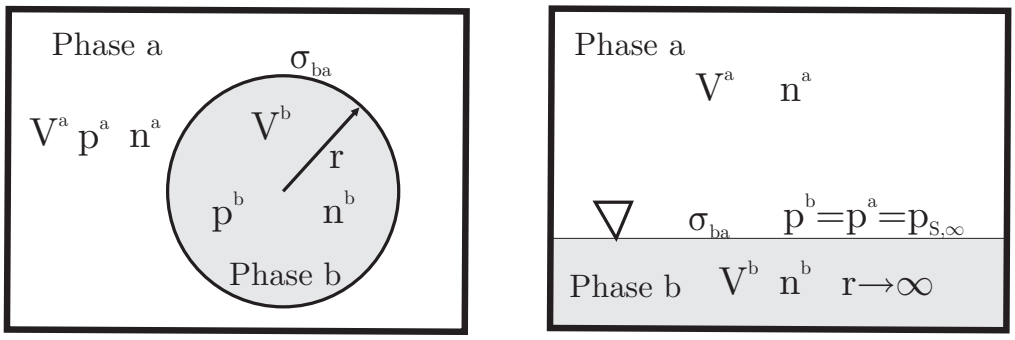
Der Druckunterschied ist eine Funktion der Krümmung und wird bei einem nicht kugelförmigen Partikel mit den zwei Hauptradien beschrieben:

$$\triangle p = p^b - p^a = \sigma_{ba} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \tag{2.10}$$

mit σ_{ba} als die Grenzflächenspannung zwischen Phase a und b. Für einen kugelförmigen Partikel oder Tropfen mit dem Radius r erhält man:

$$p^b - p^a = \frac{2\,\sigma_{ba}}{r} \quad . \tag{2.11}$$

In Abbildung 2.3 sind zum Vergleich die beiden betrachteten Fälle des heterogenen Einstoffsystem mit konvex gekrümmter und ebener Phasengrenzfläche dargestellt.



(a) *konvex gekrümmte Phasengrenzfläche*

(b) *ebene Phasengrenzfläche*

Abbildung 2.3 – *Heterogenes Einstoffsystem und die wichtigsten physikalischen Größen für eine konvex gekrümmte und ebene Phasengrenzfläche*

Man betrachtet nun die ***Zustandsänderung*** eines Systems vom Zustand 1 zum Zustand 2, bei der sich unter isothermen und isobaren Bedingungen der Gasphase ($T = p^a = const$) ein kugelförmiger Cluster der Stoffmenge n^b mit der Oberfläche A und dem

Volumen V^b durch einen Phasenwechsel von $a \Rightarrow b$ gebildet hat. Für die Änderung der Gibbs-Energie des Einstoffsystems kann man schreiben:

$$\triangle G = \triangle(U - T\,S' + p\,V) \tag{2.12}$$
$$\triangle G = U^2 - U^1 + p^a(V^2 - V^1) - T(S'^2 - S'^1) \tag{2.13}$$

unter Beachtung von Gleichung (2.5) schreibt man für die Innere Energie im Zustand 1 (einphasig):

$$U^1 = -p^a\,V^1 + T\,S'^1 + \mu^a\,n \tag{2.14}$$

und für den Zustand 2 (zweiphasig):

$$\begin{aligned} U^2 = U^a + U^b = &- p^a\,V^a + T\,S'^a - p^b\,V^b \\ &+ T\,S'^b + \mu^a\,n^a + \mu^b\,n^b + \sigma_{ba}\,A \end{aligned} \tag{2.15}$$

Einsetzen von (2.14) und (2.15) in (2.13) ergibt:

$$\begin{aligned} \triangle G = &- p^a\,V^a + T\,S'^a - p^b\,V^b + T\,S'^b + p^a\,V^2 \\ &- T\,S'^1 + \mu^a\,n^a + \mu^b\,n^b - \mu^a\,n + \sigma_{ba}\,A \end{aligned} \tag{2.16}$$

mit $S'^2 = S'^a + S'^b$ erhält man:

$$\triangle G = -p^a\,V^a - p^b\,V^b + p^a\,V^2 + \mu^a\,n^a + \mu^b\,n^b - \mu^a\,n + \sigma_{ba}\,A \tag{2.17}$$

sowie mit $V^2 = V^a + V^b$:

$$\triangle G = -V^b(p^b - p^a) + \mu^a\,n^a + \mu^b\,n^b - \mu^a\,n + \sigma_{ba}\,A \tag{2.18}$$

die Stoffmenge n lässt sich ersetzen durch $n = n^a + n^b$:

$$\triangle G = -V^b(p^b - p^a) + (\mu^b - \mu^a)n^b + \sigma_{ba}\,A \tag{2.19}$$

Das Volumen V^b und die Oberfläche A des Clusters lässt sich wie folgt schreiben:

$$V^b = \frac{4}{3}\,\pi\,r^3 = n^b\,V_m^b = \frac{1}{3}\,r\,A \tag{2.20}$$

und

$$A = 4\pi\,r^2 \tag{2.21}$$

mit V_m^b als molares Volumen des Clusters. Durch Einsetzen von Gleichung (2.11) und (2.20) in (2.19) erhält man:

$$\triangle G = (\mu^b - \mu^a)n^b + \frac{1}{3}\sigma_{ba}\,A \quad . \tag{2.22}$$

Generell gilt für die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials:

$$\mathrm{d}\,\mu = \frac{\mathrm{R}\;T}{p}\;\mathrm{d}\,p = V_m\;\mathrm{d}\,p \tag{2.23}$$

Für die Gasphase existiert das chemische Potential μ^a beim Druck p^a. Als Bezugsdruck wird, im Gegensatz zum manchen Lehrbüchern, der Sättigungsdampfdruck $p_{S,\infty}$ im Geichgewicht an der ebenen Fläche gewählt. Unter Beachtung von (2.8) gilt für das chemische Potential der Gasphase beim Druck p^a:

$$\mu^a(p^a) = \mu(p_{S,\infty}) + \int_{p_{S,\infty}}^{p^a} \frac{\mathrm{R}\;T}{p}\;\mathrm{d}\,p \tag{2.24}$$

die Integration ergibt:

$$\mu^a(p^a) = \mu(p_{S,\infty}) + \mathrm{R}\;T\;\ln\frac{p^a}{p_{S,\infty}} \quad . \tag{2.25}$$

Da nun der Druck in einem Partikel oder Tropfen gegenüber dem Druck in einer ebenen Fläche erhöht ist, so muss dass chemische Potential des Partikels oder Tropfen im

Vergleich zur ebenen Fläche ebenfalls erhöht sein. Für inkompressible Stoffe gilt weiterhin für das chemische Potential der dispersen Phase μ^b beim Druck p_b :

$$\mu^b(p^b) = \mu(p_{S,\infty}) + \int_{p_{S,\infty}}^{p^a} V_m^b \, \mathrm{d}\, p + \int_{p^a}^{p^b} V_m^b \, \mathrm{d}\, p \tag{2.26}$$

durch Integrieren folgt:

$$\mu^b(p^b) = \mu(p_{S,\infty}) + V_m^b(p^a - p_{S,\infty}) + V_m^b(p^b - p^a) \quad . \tag{2.27}$$

Im Bereich unterhalb des kritischen Drucks und Berücksichtigung das kleinste Cluster betrachtet werden,gilt $p^a - p_{S,\infty} \ll p^b - p^a$. Mit Hilfe der Laplace-Gleichung für kugelförmige Cluster (Gl. (2.11)) kann weiter vereinfacht werden:

$$\mu^b(p^b) = \mu(p_{S,\infty}) + V_m^b \left(\frac{2\,\sigma_{ba}}{r} \right) \quad . \tag{2.28}$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (2.28) sowie (2.24) in (2.22) gelangt man zu:

$$\triangle G = \left(-\mathrm{R}\ T\ \ln \frac{p^a}{p_{S,\infty}} + V_m^b\, \frac{2\,\sigma_{ba}}{r} \right) n^b + \frac{1}{3}\, \sigma_{ba}\, A \quad . \tag{2.29}$$

Für ein Mehrstoffsystem mit nur einer kondensierbaren oder desublimierbaren Komponente ersetzt man den Druck p^a der Gasphase durch den Partialdruck p_p der Komponente und erhält:

$$\triangle G = \left(-\mathrm{R}\ T\ \ln \frac{p_p}{p_{S,\infty}} + V_m^b\, \frac{2\,\sigma_{ba}}{r} \right) n^b + \frac{1}{3}\, \sigma_{ba}\, A \quad . \tag{2.30}$$

unter Berücksichtigung der Beziehungen aus Gleichung (2.20) schreibt man nun für die Änderung der Gibbs-Energie:

$$\triangle G = -n^b\ \mathrm{R}\ T\ \ln \frac{p_p}{p_{S,\infty}} + \sigma_{ba}\, A \quad . \tag{2.31}$$

Die Stoffmenge n lässt sich über die Anzahl der Moleküle im Cluster i und der Avogadro-Konstante N_A ersetzen:

$$n = \frac{i}{N_A} \quad . \tag{2.32}$$

Für die Anzahl der Moleküle i in einem Cluster der Größe r kann man auch schreiben:

$$i = \frac{4}{3}\pi \, \frac{r^3}{V_1} \tag{2.33}$$

worin V_1 das Volumen eines Moleküls mit

$$V_1 = \frac{V_m^b}{N_A} \text{ ist.} \quad . \tag{2.34}$$

Weiterhin kann man das Druckverhältnis $\mathrm{p_P}/\mathrm{p_{S,\infty}}$ durch die in Gleichung (2.1) gegebene Definition für die Sättigungsgrad eines Einstoffsystem ersetzen. Durch Einsetzen der Gleichungen (2.32) bis (2.33) in (2.31) erhält man nun als Ausdruck für die Änderung der Gibbs-Energie:

$$\triangle G = -\frac{4}{3}\pi \, r^3 \, \frac{\mathrm{R} \; T}{V_m^b} \, \ln S + 4\pi \, r^2 \, \sigma_{ba} \quad . \tag{2.35}$$

Die Änderung der Gibbs-Energie wird häufig als *Clusterbildungsenergie* bezeichnet, da sie für die benötigte Energie zur Entstehung einer neuen Phase steht. Im Folgenden wird mit diesem Begriff gearbeitet. Der erste Term dieser Gleichung repräsentiert die Änderung der Energie aus der Volumenarbeit und der zweite Term beschreibt die nötige Energie zur Schaffung der Oberfläche des neu entstandenen Partikels. In Abbildung 2.4 wird dieser Zusammenhang noch einmal bildlich dargestellt.

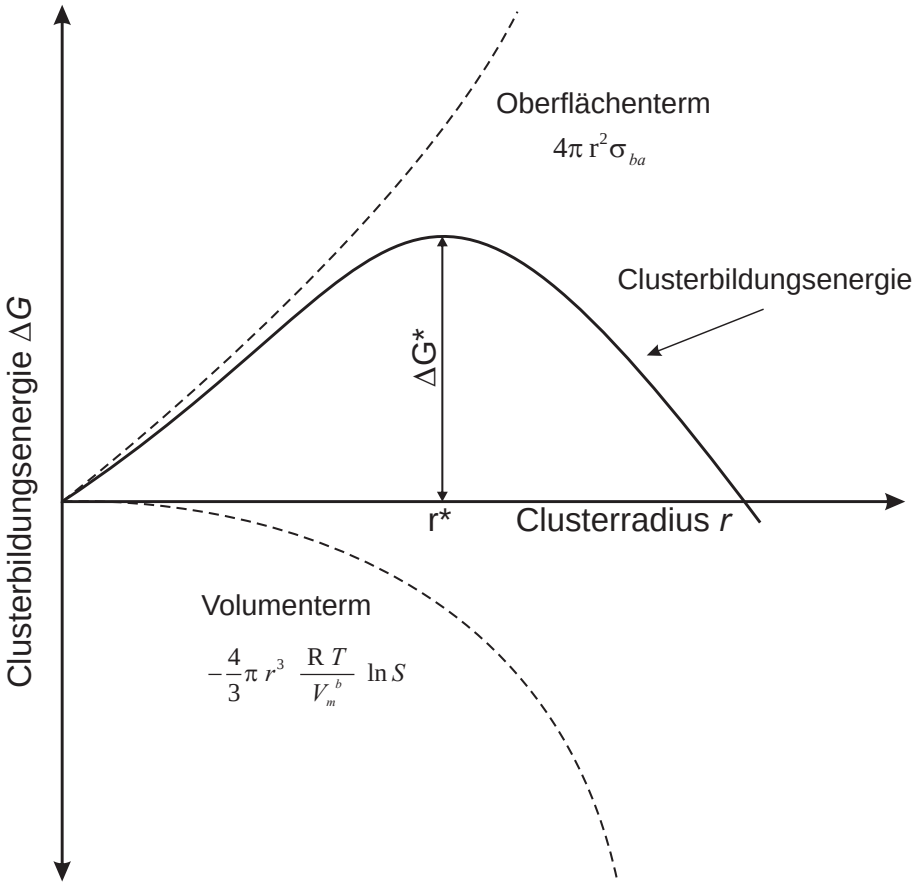


Abbildung 2.4 – *Schematischer Verlauf der Clusterbildungsenergie in Abhängigkeit des Radius bei homogener Nukleation*

Man erkennt deutlich die Potentialschwelle, die ein Cluster überwinden muss, um stabil zu bleiben und nicht wieder in die Gasphase zu wechseln. Betrachtet man nun den Cluster und die korrespondierende gasförmige Komponente im Gleichgewicht,also am Scheitelpunkt der Kurve, so muss für die erste Ableitung der Clusterbildungsenergie nach dem Radius gelten:

$$\left(\frac{\partial(\triangle G)}{\partial r}\right)_{S',T} = 0 \quad . \tag{2.36}$$

Bildet man nun die erste Ableitung von Gleichung (2.35) und setzt die Bedingung aus (2.36)ein, so gelangt man zum Ausdruck für den Radius eines Clusters, der bei den herrschenden physikalischen Bedingungen, gerade stabil ist:

$$r^* = \frac{2\,\sigma_{ba}\,V_m^b}{\mathrm{R}\;T\;\ln S} \quad . \tag{2.37}$$

Dieser Radius wird auch als kritischer Radius bezeichnet und mit * indiziert. Alle sich daraus ergebenden physikalischen Größen weren deswegen ebenfalls als kritisch bezeich-

net. Durch Umformen von Gleichung (2.37) erhält man die bekannt Form der *Kelvin-Gleichung* für Einstoffsysteme:

$$\ln \frac{p_p}{p_{S,\infty}} = \ln S = \frac{2\,\sigma_{ba}\,V_m^b}{\mathrm{R}\;T\,r^*} \quad . \tag{2.38}$$

Die Kelvin-Gleichung ist eine der wichtigsten Erkenntnisse in der Aerosolphysik, denn sie zeigt den signifikanten Anstieg des Partialdruckes über einer konvex gekrümmten Oberfläche im Vergleich zu einer ebenen Oberfläche. Anders ausgedrückt gehört zu jeder Übersättigung eine bestimmte kritische Clustergröße r^* der Art, dass die Gasphase nur gegenüber solchen Cluster übersättigt ist, welche größer als die kritische Clustergröße ist. Gegenüber kleineren Cluster ist die Gasphase dagegen untersättigt und die Cluster verdampfen wieder.

Für die kritische Clusterbildungsenergie $\triangle G^*$ eines kritischen Cluster mit dem Radius r^* ergibt sich somit durch Einsetzen von (2.37) in (2.35):

$$\triangle G^* = \frac{16}{3}\,\pi\,\frac{\sigma_{ba}^3\,V_1^2}{(\mathrm{R}\;T)^2\,(\ln S)^2} \tag{2.39}$$

Durch Substitution der Gleichung (2.37) in Gleichung (2.39) gelangt man zu folgenden vereinfachten Ausdrücken für die kritische Clusterbildungsenergie:

$$\triangle G^* = \frac{4}{3}\,\pi\,\sigma_{ba}\,r^{*2} \tag{2.40}$$

oder

$$\triangle G^* = \frac{1}{3}\,\sigma_{ba}\,A^* \tag{2.41}$$

In der Arbeit von Kaischew [Kaischew, 1936] und Stranski [Stranski, 1939] wird darauf hingewiesen, dass auch die Bildung von einfachen Kristallclustern mit diesen Gleichungen berechnet werden kann, da in den experimentellen Untersuchungen organische Stoffe als Versuchsmaterial verwendet werden, die kristalline Eigenschaften besitzen.

In der Literatur werden viele Annahmen zur Klassischen Nukleationstheorie kontrovers diskutiert. Gerade im Hinblick von nichtkugelförmigen organischen Materialien, wie sie hier in dieser Arbeit verwendet werden, sind einige wichtige Punkte zu beachten.

- In der KNT wird der kritische Cluster als von seiner Umgebung räumlich scharf abgegrenztes Gebilde angesehen. Weiterhin herrscht sowohl im Inneren des Clusters als auch in der umgebenden Gasphase ein Gleichgewicht. Es kann also die

Phasengrenzfläche als einheitliche Fläche aufgefasst werden, der eine bestimmte Grenzflächenspannung zugeordnet werden kann. In einem realen System ist aber der Übergang von Partikel zur Gasphase mehr oder weniger unscharf [Abraham, 1974; Friedlander, 2000]. In manchen Systemen und speziell bei kleinen Clustern ist die Dicke des diffusen Übergangsbereichs in der selben Größenordnung, wie der Cluster selbst. Die durch die KNT getroffenen Annahmen kann also das reale System nicht richtig erfassen und es kommt zu Abweichung in den berechneten Werten. Eine Möglichkeit zur Behandlung des Problems biete die Dichtefunktionaltheorie. Wie schon am Anfang dieses Kapitel beschrieben, arbeitet sie mit einem Radius abhängigen Dichteprofil.

- Der wichtigste Punkt ist die Annahme, dass die Grenzflächenspannung unabhängig von der Größe des kritischen Clusters und somit von der Krümmung ist. Das trifft aber nicht für kleine Clustergrößen zu. Es gibt einige Ansätze zur Berücksichtigung der krümmungsabhängigen Grenzflächenspannung [Tolman, 1949; Rasmussen, 1982; Kumar u. a., 1991], jedoch ist eine krümmungsabhängige Grenzflächenspannung messtechnisch schwer erfassbar, sodass diese Aussagen experimentell nicht unterstützt werden.

Weitere Problempunkte in den Annahmen der KNT findet man bei Falk [Falk, 2006].

Nukleationskinetik und Clusterbildungsraten

Das zeitliche Wachsen oder Zerfallen von Clustern bezeichnet man als Nukleationskinetik. Man geht dabei von einem Nichtgleichgewichtsprozess aus. Die nachfolgende physikalische Beschreibung der Nukleationskinetik geht von folgenden Annahmen aus:

- Das Clusterwachstum tritt nur durch Anlagerung einzelner Moleküle ein. Es findet keine Wechselwirkungen zwischen den Clustern statt.
- Der Fall des stationären Nichtgleichgewichtes wird betrachtet. Dieser kann als dynamisches Gleichgewicht aufgefasst werden bei dem so viele Cluster gebildet werden, wie zerfallen. Die Zeitspanne, die das System benötigt, um das dynamische Gleichgewicht zu erreichen, muss kleiner sein, als die Zeitspanne in dem die Übersättigung konstant bleibt.
- Die Cluster sind eindeutig von ihrer gasförmigen Umgebung im physikalischen Sinne unterscheidbar (unterschiedliche Dichte)
- Beim Phasenwechsel wird die Kondensations- oder Desublimationsenthalpie freigesetzt. Es wird angenommen, dass die freigewordenen Energie auf die Kinetik der Nukleation keinen Einfluss hat.

In einem System mit einer desublimierbaren Phase, erfolgt das Wachstum von einem aus i Molekülen bestehenden Cluster C_i durch Anlagerung einzelner Moleküle C_1. Abbildung 2.5 zeigt schematisch den Vorgang der Clusterbildung im stationären Zustand. Die Ströme mit der ein Cluster mit einer Oberfläche A ein Molekül pro Flächeneinheit dazu gewinnt oder verliert werden mit Desublimationsrate β und Sublimationsrate α respektive bezeichnet.

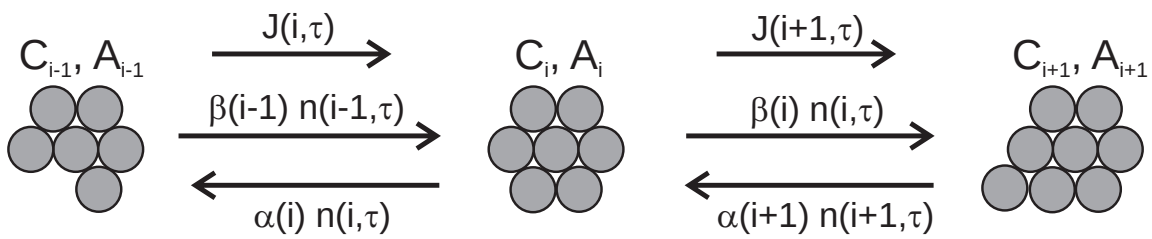


Abbildung 2.5 – *Desublimationsrate $\beta(i)$, Sublimationsrate $\alpha(i)$ und Nukleationsraten $J(i,\tau)$ sowie Anzahlkonzentration $n(i,\tau)$ zwischen Clustern der Größe C_{i-1}, C_i und C_{i+1} sowie der dazu korrespondierenden Oberflächen A_{i-1}, A_i, A_{i+1}*

Wie in Abbildung 2.5 dargestellt, kann man die Clusterbildungsrate $J(i,\tau)$, die beschreibt in welcher Zeit Cluster der Größe $i-1$ zu Clustern der Größe i anwachsen, formal schreiben:

$$J(i,\tau) = \beta(i-1)\, A_{i-1}\, n(i-1,\tau) - \alpha(i)\, A_i\, n(i,\tau) \quad . \tag{2.42}$$

Sowie die Clusterbildungsrate $J(i+1,\tau)$, die ausdrückt in welcher Zeit Cluster der Größe i zu Clustern der Größe $i+1$ anwachsen:

$$J(i+1,\tau) = \beta(i)\, A_i\, n(i,\tau) - \alpha(i+1)\, A_{i+1}\, n(i+1,\tau) \quad . \tag{2.43}$$

Die zeitliche Veränderung der Verteilungsfunktion $n(i,\tau)$ ist die additive Überlagerung aus den beiden Clusterbildungsraten:

$$\frac{\partial n(i,\tau)}{\partial \tau} = J(i,\tau) - J(i+1,\tau) \tag{2.44}$$

$$\begin{aligned} &= \beta(i-1)\, A_{i-1}\, n(i-1,\tau) - \alpha(i)\, A_i\, n(i,\tau) \\ &- \beta(i)\, A_i\, n(i,\tau) - \alpha(i+1)\, A_{i+1}\, n(i+1,\tau) \quad . \end{aligned} \tag{2.45}$$

Im Fall des dynamischen Gleichgewichtes $\frac{\partial n(i,\tau)}{\partial \tau} = 0$ kann man schreiben:

$$J(i,\tau) = J(i+1,\tau) = J = const \quad . \tag{2.46}$$

Der stationäre Nichtgleichgewichtszustand bedeutet also, dass die Nettorate mit der Cluster der Größe C_i zu Clustern der Größe C_{i+1} anwachsen gleich der Nettorate ist, mit der C_{i-1} Cluster zu C_i Cluster wachsen. Ziel ist es eine Formulierung der Clusterbildungsrate zu erhalten, für den Fall eines kritischen Clusters mit i^* Molekülen bei gegebener Sättigung. Man bezeichnet dann die Clusterbildungsrate J als Nukleationsrate und indiziert die entsprechenden Zustandsgrößen mit *. Volmer und Weber [Volmer und Weber,

1926] waren die ersten, die eine allgemeingültige Funktion der Nukleationsrate mit Hilfe gaskinetischer Überlegungen aufstellten:

$$J = K \, \exp\left(\frac{-\triangle G}{k_B \, T}\right) \quad . \tag{2.47}$$

Der Faktor K wird häufig als kinetischer Faktor oder Stoßfaktor bezeichnet und ist ein Ausdruck für die Zahl der Stöße von Molekülen mit dem Cluster je Volumeneinheit und Zeit, während der Exponentialterm als Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines stabilen Clusters aufgefasst werden kann. In den verschieden Arbeiten zur Nukleationskinetik, unter anderem von Becker und Döring [Becker und Döring, 1935],Zeldovich [Zeldovich, 1942]und Frenkel [Frenkel, 1955] werden unterschiedliche Ausdrücke für diesen Faktor gefunden. Der in dieser Arbeit verwendete kinetische Faktor ist aus der Arbeit von Becker und Döring abgeleitet und ähnelt dem von Haep [Haep, 2000] und Schaber [Schaber, 2005] verwendeten Faktor der Klassischen Nukleationstheorie für das stationäre Nichtgleichgewicht:

$$K = N_1 \, \frac{\beta(i^*) \, A_{i^*}}{3} \sqrt{\frac{\Theta}{\pi}} \quad , \tag{2.48}$$

worin

$$N_1 = \frac{p_p \, N_A}{\mathrm{R} \, T} \tag{2.49}$$

und

$$\Theta = \frac{\sigma_{ba} \, A_1}{k_B \, T} \tag{2.50}$$

ein konstanter Faktor ist und N_1 die Anzahlkonzentration an Molekülen in der Dampfphase bezeichnet. Die Oberfläche des kritischen Clusters entspricht der einer Kugel und wird mit

$$A_{i^*} = 4\pi \, r^{*2} = A_1 \, i^{2/3} \tag{2.51}$$

angegeben, wobei A_1 die durchschnittliche Oberfläche eines Moleküls in der Gasphase ist und mit

$$A_1 = 4\pi \left(\frac{3\,V_1}{4\pi}\right)^{2/3} \tag{2.52}$$

berechnet werden kann.

Die Desublimationsrate $\beta(i^*)$ an Molekülen auf die Oberfläche des kritischen Cluster wird aus der kinetischen Gastheorie gewonnen:

$$\beta(i^*) = \sqrt{\frac{k_B\,T}{2\pi\,m_1}}\,N_1 \quad , \tag{2.53}$$

mit

$$m_1 = \frac{M}{N_A} \quad . \tag{2.54}$$

Variationen und Verbesserungen der Klassischen Nukleationstheorie

Kleinste Partikel die aus der Gasphase einen Phasenwechsel vollziehen werden in der Klassischen Nukleationstheorie mit den physikalischen Eigenschaften von makroskopischen Tropfen beschrieben. Ihnen wird ein definierter Radius, eine makroskopische Dichte im Tropfen und in der Gasphase zugeschrieben. Weiterhin werden diesen Partikeln eine Oberflächenspannung zugeordnet, als wären es ebene Oberflächen. Diese Annahmen werden auch als die kapillare Näherung bezeichnet, welche den größten Schwachpunkt der KNT darstellt. Bei Vergleichen mit experimentellen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die mit der KNT errechneten Nukleationsraten oft zu groß für hohe Temperaturen und zu klein für tiefe Temperaturen sind [Fladerer, 2002; Oxtoby, 1993; Abraham, 1974]. Um nun verschiedene Annahmen zu entkräften versuchen Wissenschaftler eine erweiterte KNT aufzustellen beziehungsweise verschiedene Korrekturterme einzubauen. Letztendlich wird aber meistens nur eine partielle Verbesserung der errechneten Ergebnisse im Vergleich zu den Experimenten erreicht. Bis heute besteht eine in der Literatur andauernde Diskussion über die Richtigkeit der Erweiterungen.

Für kleine Cluster, die im Allgemeinen aus weniger als 100 Molekülen bestehen, kann die KNT oft keine befriedigenden Ergebnisse der Nukleationsrate liefern. Lothe und Pound [Lothe und Pound, 1962] entwickelten einen neuen Ansatz und schlugen vor, dass beim Phasenübergang von gasförmig zu flüssig die entstehenden Cluster als Quasimolekül behandelt werden. Das heißt, sie berücksichtigten die molekulare Bewegung dieser kleinsten Cluster und erweiterten die Clusterbildungsenergie, um einen Term für

die Rotationsenegie und einen Term für die Berücksichtigung der Translationsenergie der Cluster [Oxtoby und Evans, 1988].

Reiss und Katz [Reiss, 1977; Reiss u. a., 1968] argumentierten, dass die Erweiterung von Lothe und Pound nicht durchgehend konsequent und das manche Beträge zur Clusterbildungsenergie doppelt seien. Sie schlugen vor, dass der Einfluss des Massenmittelpunkts aufgrund von Fluktuationen innerhalb der Cluster berücksichtigt werden muss. In dem so genannten Reiss-Katz-Cohen Ansatz [Reiss u. a., 1968] werden die Nukleationsvorgänge mithilfe der statistischen Mechanik beschrieben. Es wird der Cluster als an seinen Massenmittelpunkt zentrierter kugelförmiger Tropfen betrachtet. Deshalb muss die Grenzfläche des Clusters relativ zu seinem Massenmittelpunkt unverändert bleiben, auch wenn die räumliche Position eines Clusters verändert wird.

Die beiden Wissenschaftler Dillmann und Meier [Dillmann und Meier, 1991] erweiterten die Theorie von Lothe und Pound, basierend auf dem Fisher-Tropfen-Modell [Fisher und Upton, 1990]. Die Clusterbildungsenthalpie $\triangle G$ setzt sich hier aus den translationellen, rotationellen, vibrationellen und strukturellen Freiheitsgraden eines Clusters zusammen. Weiterhin werden die Fluktuationen bzw. Änderungen der von der Clustergröße abhängigen Grenzflächenspannung berücksichtigt. Durch spezielle Vereinfachungen sind dann einzelne bekannte Modelle (Becker-Döring, Zeldovich oder Lothe-Pound) aus dem Dillmann-Meier Ansatz ableitbar.

2.2.2 Ioneninduzierte Nukleation

Bereits im Jahre 1888 beschrieb Thomson [Thomson, 1888] die Kondensation von Wasser an elektrischen Ladungen. Danach zeigte Wilson [Wilson, 1900] die Unterschiede zwischen positiv und negativ geladenen Ionen als Kondensationskerne. Später untersuchten Tohmfor und Volmer [Tohmfor und Volmer, 1938] sowie Glosios [Glosios, 1937], die Kinetik der ioneninduzierten Nukleation von Wasser. Die Partikelbildung an Ionen ist bis in die heutige Zeit Gegenstand von wissenschaftlichen Untersuchungen, speziell auf dem Gebiet der Atmosphärenphysik [Wilhelm, 2003; Eichkorn, 2001; Laakso u. a., 2002]. Dementsprechend kommen auch aus diesem Bereich die meisten theoretischen Grundlagen zum physikalischen Verständnis.

Die von Thomson hergeleitete Beziehung für die Clusterbildungsenergie eines geladenen Molekülclusters $\triangle G_{ion}$ ist eine Erweiterung der Clusterbildungsenergie $\triangle G$ für die homogene Nukleation um einen elektrostatischen Energieterm $\triangle G_{elek}$ und kann wie folgt geschrieben werden [Tohmfor und Volmer, 1938; Yue und Chan, 1979; Yu, 2005]:

$$\triangle G_{ion} = \triangle G + \triangle G_{el} \quad . \tag{2.55}$$

Dabei ist die elektrostatische potentielle Energie eines Molekülclusters des Radiuses r mit einem Ion r_{Ion} als Kern

$$\triangle G_{el} = -\frac{(n_e\, e)^2}{8\,\pi\,\varepsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right) \left(\frac{1}{r_{Ion}} - \frac{1}{r}\right) \quad , \tag{2.56}$$

worin ε_0 die elektrische Feldkonstante, ε_r die relative Permittivität sowie n_e die Anzahl der Ladung je Ion mit e als die Elementarladung ist. Die relative Permittivität ist stoffabhängig und die meisten molekularen Ionen sind einfach geladen $n_e = 1$. Setzt man nun für den Anteil der Clusterbildungsenergie aus der homogenen Nukleation $\triangle G$ die Gleichung (2.35) und Gleichung (2.56) für den Anteil $\triangle G_{el}$ der elektrostatischen potentiellen Energie in die Ausgangsgleichung (2.55) ein, erhält man die Thomson-Gleichung für die Clusterbildungsenergie der ioneninduzierten Nukleation:

$$\begin{aligned} \triangle G_{ion} = & -\frac{4}{3}\pi\, r^3\, \frac{\mathrm{R}\ T}{V_m^b}\ \ln S + 4\pi\, r^2\, \sigma_{ba} \\ & - \frac{(n_e\, e)^2}{8\,\pi\,\varepsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right) \left(\frac{1}{r_{Ion}} - \frac{1}{r}\right) \quad . \end{aligned} \tag{2.57}$$

Der Zugewinn an elektrostatischer potentielle Energie eines geladenen Clusters kann als die Arbeit aufgefasst werden, die benötigt wird, um ein Molekül ohne Beschleunigung aus dem Unendlichen in ein räumlich begrenztes Gebiet zu bringen in dem ein elektrisches Feld herrscht.

Die Abbildung 2.6 verdeutlicht anhand der Clusterbildungsenergie, die Unterschiede der beiden Nukleationsarten.

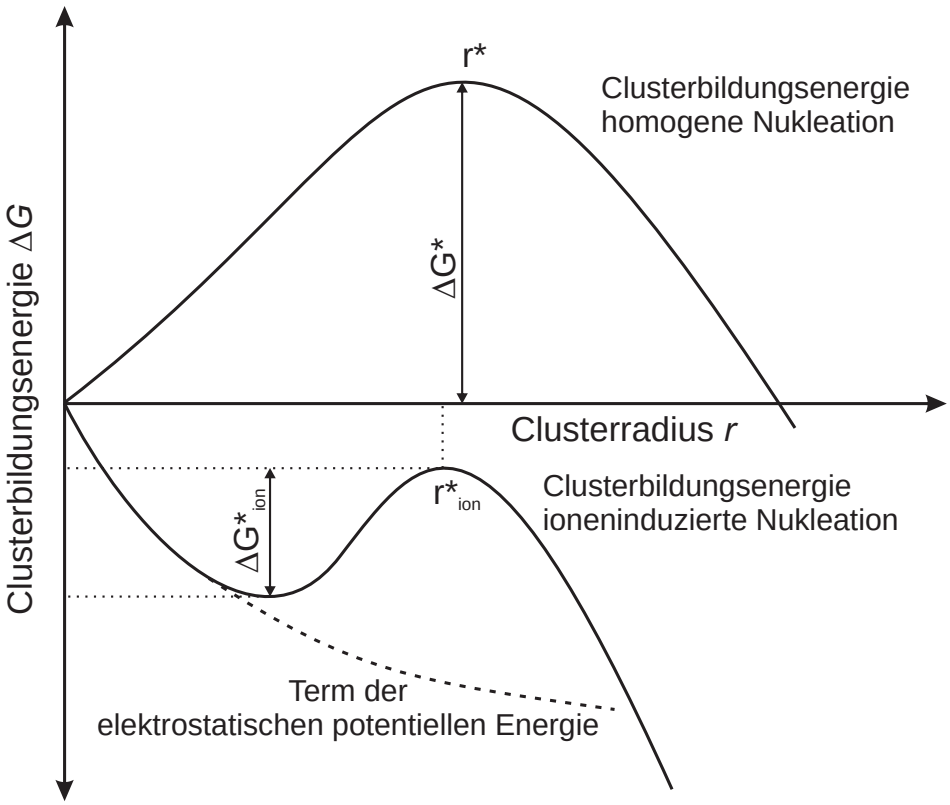


Abbildung 2.6 – *Vergleich der Clusterbildungsenergien zwischen homogener und ioneninduzierter Nukleation*

Um einen kritischen Cluster der Größe r^*_{ion} zu erhalten, benötigt man weniger Energie, als bei einem kritischen Cluster r^* durch homogene Nukleation, da durch das elektrostatische Potential des Ions zusätzlich Arbeit zur Anziehung von Molekülen hin zum Cluster bereit gestellt wird. Der Anteil der elektrostatischen potentiellen Energie an der gesamten Clusterbildungsenergie nimmt aber mit größer werdenden Cluster stark ab. Die Energiebarriere, die ein zur Bildung eines kritischen Clusters überwunden werden muss, ist für die ioneninduzierte Nukleation kleiner als für die homogene Nukleation $\triangle G^*_{Ion} < \triangle G^*$. Bei entsprechenden Sättigungsgraden kann sie sogar ganz verschwinden.

Trotz der Nachteile der Thomsonschen Theorie, die sich meist aus der Klassischen Nukleationstheorie (vgl. 2.2.1) ergeben, wie zum Beispiel

- die Vernachlässigung der Rotation und Translation eines Partikels oder
- die Verwendung von makrophysikalischen Eigenschaften (Oberflächenspannung,Dichte) für mikrophysikalische Cluster und
- die Vernachlässigung des Dipol-Charakters (Dipolmoment) von Molekülen,

ist diese Theorie ein weit verbreitetes Werkzeug zur Beschreibung von ioneninduzierten Nukleationsvorgängen. Chan und Mohnen [Chan und Mohnen, 1980] erweiterten die Theory basierend auf Modellvorstellungen von Lothe und Pound [Lothe und Pound, 1962] sowie Fisher [Fisher und Upton, 1990], um einen translationellen, rotationellen und hydrationsfreien Anteil. Laakso und Co-Authoren [Laakso u. a., 2002] beschrieben die ioneninduziere Nukleation für binäre Gasgemische mittels Populationsbilanzen. Grundlage war der Ausdruck für die Clusterbildungstheorie für binäre Gemische von Yue und Chan [Yue und Chan, 1979].

2.2.3 Einfluss des Dipolmoments von Molekülen auf die ioneninduzierte Nukleation

Ein Molekül wird als Dipolmolekül bezeichnet, wenn die Elektronen innerhalb des Moleküls durch polare Atombindung asymmetrisch verteilt sind. Da die Schwerpunkte der positiven und der negativen Ladungen nicht örtlich zusammenfallen, besitzt das Molekül somit einen positiven sowie einen negativen Pol und damit ein Dipolmoment. Bei Molekülen mit vielen polaren Bindungen, die nicht nur in einer geometrischen Ebene liegen, treten dementsprechend auch verschiedene Diplomenmente auf. Durch die additive Überlagerung der einzelnen Momente entsteht ein Gesamtdipolmoment. Durch einen symetrischen Molekülaufbau können sich auch die einzelenen Momente aufheben und das Gesamtdipolmoment resultiert zu null. Man bezeichnet dann das Molekül als unpolar (z.B. CO_2). Liegt jedoch ein permanentes Gesamtdipolmoment vor, welches ungleich null ist, so spricht man von einem polaren Molekül (z.B. H_2O). Je nach Größe dieses Gesamtdipolmoments ist also ein Stoff mehr oder weniger polar.

Der Einfluss des Dipolmomentes eines nach außen hin neutralen Moleküls auf die ioneninduzierte Nukleation und damit auf die Nukleationsrate ist bis heute noch nicht vollständig verstanden und kann durch die klassische Nukleationstheorie nicht abgebildet werden [Enghoff und Svensmark, 2008; Laakso u. a., 2002; Kusaka u. a., 1995b]. Die Thomsonsche Theorie liefert zum Teil stark abweichende Ergebnisse im Vergleich zu experimentellen Werten für kleine Clustergrößen mit einem Ion als Kern, die aus polaren

Molekülen bestehen. Man stellte fest, dass die Interaktion zwischen den polaren Molekülen oder Monomeren mit dem elektrischen Feld des Ions einen signifikanten Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften und die Nukleations- sowie Wachstumskinetik der entstehenden Cluster hat [Yu, 2005; Nadykto und Yu, 2004a]. Wie bereits beschrieben begünstigen sowohl positive als auch negative Ionen die Nukleation aber die meisten Stoffe bevorzugen jeweils eine Ionenpolarität. Auch dieser Fakt wird durch die klassische Thomson-Gleichung nicht berücksichtigt.

Es gibt verschiedene Ansätze, um diese Fakten zu berücksichtigen. So zum Beispiel verwenden Kusaka, Wang und Seinfeld einen Ansatz aus der Dichtefunktionaltheorie, um einerseits den Einfluss des Dipolmomentes und andererseits die Polarität des Ions auf die Nukleation zu berücksichtigen [Kusaka u. a., 1995a,b]. Dabei wurde die asymetrische Ladungsverteilung im Molekül durch ein Dipolmoment beschrieben, welches virtuell außerhalb in einer gewissen Entfernung vom Molekül plaziert ist. Dadurch stellten sie fest, dass genau diese asymetrische Ladungsverteilung verantwortlich ist, für die Bevorzugung einer gewissen Ladungspolarität des Ions in Abhängigkeit der Molekülspezies.

Nadykto und Yu hingegen erweiterten in ihren Arbeiten die klassische Thomson-Gleichung um mathematische Ausdrücke, die den polaren Charakter von Molekülen berücksichtigen [Yu, 2005, 2006; Nadykto, 2003; Nadykto und Yu, 2004a,b]. Im folgenden wird eine kurze Beschreibung diese modifizierten Thomson-Gleichung gegeben.

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt angedeutet, ändert sich die kinetische Energie eines zum geladenen Molekülcluster hingezogenen Moleküls nicht. Diese Annahme der klassischen Thomson-Theorie ist für unpolare Stoffe oder sehr große geladene Molekülcluster mit einem oder mehr Ionen im Kern gerechtfertigt. Für kleine geladene Molekülcluster kann durch die Anziehung der Anteil der kinetischen Energie bedeutsam sein. Das heißt hier ändert sich nicht nur die elektrostatische potentielle Energie, sondern der Cluster erhält noch einen zusätzlichen Anteil an kinetischer Energie $\triangle E_{kin}$.

Geht man davon aus, dass in ausreichender Entfernung vom geladenen Molekülcluster der Größe r_{i-1} ein polares Molekül der Größe r_1 mit dem Dipolmoment μ_{Dipol} eine gewisse kinetische Energie besitzt, so kann man die Änderung der kinetischen Energie des Moleküls wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} \triangle E_{kin} &= \frac{1}{2}\alpha_{Pol}\, E_{i-1}^2 \\ &+ k\,T\, \ln\left[\frac{exp\left(\frac{\mu_{Dipol}\, E_{i-1}}{k\,T}\right) - exp\left(-\frac{\mu_{Dipol}\, E_{i-1}}{k\,T}\right)}{2\frac{\mu_{Dipol}\, E_{i-1}}{k\,T}}\right] \end{aligned} \tag{2.58}$$

mit

$$E_{i-1} = \frac{n_e\, e}{4\,\pi\,\varepsilon_0\,(r_{i-1} + r_1)^2} \quad . \tag{2.59}$$

Die Polarisierbarkeit α_{Pol} steht für das Maß der relativen Verschiebbarkeit von positiver zu negativer Ladung im Molekül beim Vorhandensein eines äußeren elektrischen Feldes E_{i-1}.

Wenn man nun den Einfluss des Dipolmomentes auf die Clusterbildungsenergie berücksichtigt, so gelangt man zu folgendem modifizierten Ausdruck der Thomson-Gleichung (2.57):

$$\triangle G_{ion}^{dipol} = \triangle G_{ion} - \sum_{i=1}^{i} \triangle E_{kin} \tag{2.60}$$

setzt man nun noch die Gleichungen (2.57) und (2.58) in (2.60) ein, erhält man:

$$\begin{aligned} \triangle G_{ion}^{dipol} = & -\frac{4}{3}\pi\, r^3\, \frac{\mathrm{R}\ T}{V_m^b}\ \ln S + 4\pi\, r^2\, \sigma_{ba} - \frac{(n_e\, e)^2}{8\,\pi\,\varepsilon_0}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right)\left(\frac{1}{r_{Ion}} - \frac{1}{r}\right) \\ & - \sum_{i=1}^{i}\left(\frac{1}{2}\alpha_{Pol}\, E_{i-1}^2\right. \\ & + k\,T\ \ln\left[\frac{exp\left(\frac{\mu_{Dipol}\, E_{i-1}}{k\,T}\right) - exp\left(-\frac{\mu_{Dipol}\, E_{i-1}}{k\,T}\right)}{2\frac{\mu_{Dipol}\, E_{i-1}}{k\,T}}\right] \end{aligned} \tag{2.61}$$

Es ist ersichtlich, dass unter der Berücksichtigung der Dipolwechselwirkung, der geladene Molekülcluster einen zusätzlichen Anteil an kinetischer Energie durch das einfangen des polaren Moleküls erlangt. Das wiederum bedeutet, dass mehr Energie benötigt wird um eben jenes Molekül wieder aus dem geladenen Molekülcluster zu lösen und in die Gasphase abzugeben. Die Wechselwirkung vom Dipolmoment des angezogenen Moleküls mit dem Cluster führt also zu einer zusätzlichen Erniedrigung der kritischen Clusterbildungsenergie und wirkt dem Kelvineffekt, also der Dampfdruckerhöhung über einer gekrümmten Oberflächen, entgegen.

Zur Zeit gibt es wenig verfügbare Literatur zum Dipolcharakter von Kupferphthalocyanin, dem in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Stoffsystem. Es konnten auch keine ausreichend verlässlichen Daten von α_{Pol} oder μ_{Dipol} ermittelt werden. Durch die planare Struktur und den symmetrischen ringförmigen Aufbau des Moleküls geht man davon aus, dass kein signifikantes Dipolmoment vorliegt [Aravindakshan, 2005]. In dieser Arbeit wurde deshalb zur Berechnung der Clusterbildungsenergie der ioneninduzierten Nukleation in guter Näherung die Gleichung (2.57) verwendet.

2.2.4 Heterogene Nukleation

Unter heterogener Nukleation bei der Kondensation oder Desublimation versteht man, dass sich, statt aus der reinen Gasphase, die Cluster an einer bereits existierenden Ober-

fläche bilden. Die meisten realen Systeme weisen immer Stäube, Salze oder winzige Tröpfchen als Verunreinigungen oder Nebenprodukte auf. Diese *a priori* im System vorhandenen Partikel bezeichnet man als Nukleationskerne. Gezieltes Einbringen von Nukleationskernen in ein übersättigtes System und die daraus resultierende heterogene Nukleation an diesen Kernen wird häufig in der Partikeltechnologie benutzt, um Core-Shell-Strukturen (Kern-Schale-Strukturen) herzustellen.

Die heterogene Nukleation an den Nukleationskernen wird im Wesentlichen durch ihre die Oberflächenstruktur, Größe und Form sowie die Stoffart bestimmt. Physikalische oder chemische Wechselwirkungen zwischen Kern und Gasphase können weitere Einflussparameter sein [Heidenreich, 1997]. Grundsätzlich unterscheidet man die heterogene Nukleation an drei Partikelarten:

- die Partikeln sind aus dem selben Stoff wie die desublimierbare oder kondensierbare Komponente,
- die Partikeln bestehen aus löslichen Stoffen oder
- die Partikeln sind unlöslich.

Bestehen die Partikel aus dem gleichen Stoff wie die kondensierbare oder desublimierbare Komponente, dann resultiert die kritische Übersättigung für die heterogene Nukleation aus der Kelvin-Gleichung. Die Kelvin-Gleichung berücksichtigt dabei die Erhöhung des Dampfdrucks über der konvex gekrümmten Oberfläche. Bestehen die Partikeln dagegen aus löslichen Stoffen, so muss die Dampfdruckerniedrigung aufgrund des Lösungseinflusses berücksichtigt werden [Köhler, 1938].

Die in den experimentellen Untersuchungen verwendeten Nukleationskerne gehören zur Gruppe der unlöslichen Partikeln und die theoretischen Grundlagen werden im Folgenden nur für dieses System ausgeführt. Die Benetzbarkeit der Nukleationskerne spielt hier eine entscheidende Rolle für die Clusterbildungsenergie. Es existieren verschiedene Ansätze zur Berechnung der kritischen Clusterbildungsenergie für die heterogene Nukleation. Am weit verbreitetsten, aufgrund seiner Analogie zur homogenen Nukleation, ist das Modell nach Fletcher [Fletcher, 1958, 1962]. In der Fletcherschen Theorie wird angenommen, dass die Nukleationskerne als kugelförmige Partikeln vorliegen. Die Abbildung 2.7 zeigt das Kern-Schale-Modell nach Fletcher für einen unlöslichen Kern. Meist wird für die kondensierbare oder desublimierbare Komponente, welche an dem Kern nukleiert eine Flüssigkeit zugrunde gelegt.

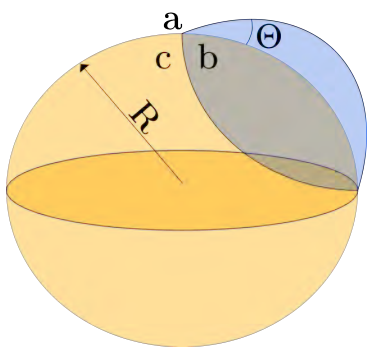


Abbildung 2.7 – *Modellvorstellung des Kern-Keim-Modells nach Fletcher*

Der Index a steht dabei für die umgebende Gasphase, Index b bezeichnet den nukleierten Stoff und Index c bezeichnet den Nukleationskern. Aufbauend auf der Theorie von Volmer und Weber [Volmer und Weber, 1926] wird auch die heterogene Nukleation mit den makroskopischen Eigenschaften der kondensierbaren oder desublimierbaren Komponente beschrieben.

Die kritische Clusterbildungsenergie $\triangle G^*_{het}$ für die heterogene Nukleation kann auch als Senkung der Energiebarriere für die homogene Nukleation um den Faktor $\frac{1}{2}\, f(m,x)$ aufgefasst werden und wird deshalb wie folgt formuliert [Hienola, 2008]:

$$\triangle G^*_{het} = \frac{16}{3}\,\pi\,\frac{\sigma_{ba}^3\,V_1^2}{(\mathrm{R}\;T)^2\,(\ln S)^2}\,\frac{1}{2}\,f(m,x) \tag{2.62}$$

worin der geometrische Faktor $f(m,x)$ definiert ist als:

$$\begin{aligned} f(m,x) = 1 + \left(\frac{1-mx}{g}\right)^3 + x^3\left[2 - 3\frac{x-m}{g} - \left(\frac{x-m}{g}\right)^3\right] \\ + 3mx^2\left(\frac{x-m}{g} - 1\right) \end{aligned} \tag{2.63}$$

mit

$$g = (1 + x^2 - 2mx)^{1/2} \qquad x = \frac{R}{r^*} \quad . \tag{2.64}$$

Für $x = 0$ stimmt die Gleichung (2.62) mit dem Ausdruck für die homogene Nukleation aus Gleichung (2.39) überein. In guter Näherung kann man die konvex gekrümmte Kontaktfläche zwischen der Kern (Index c) und der nukleierten Phase (Index b) als eine ebene Oberfläche ansehen. Der Kontaktwinkel Θ kann daher mit der Youngschen Gleichung berechnet werden:

$$m = \cos\Theta = \frac{\sigma_{ac} - \sigma_{bc}}{\sigma_{ba}} \quad . \tag{2.65}$$

Der Parameter m liegt für $0° \leq \theta \geq 180°$ im Bereich von $-1 \leq m \geq 1$ aber die Gleichung (2.62) ist nur für einen Randwinkelbereich von 0° bis 90° gültig, da sonst m negativ wird und demzufolge die Clusterbildungsenergie für die heterogene Nukleation im Vergleich zur homogenen Nukleation größer wäre. In der Abbildung 2.8 ist die Clusterbildungsenergie für die homogene und heterogene Nukleation schematisch dargestellt.

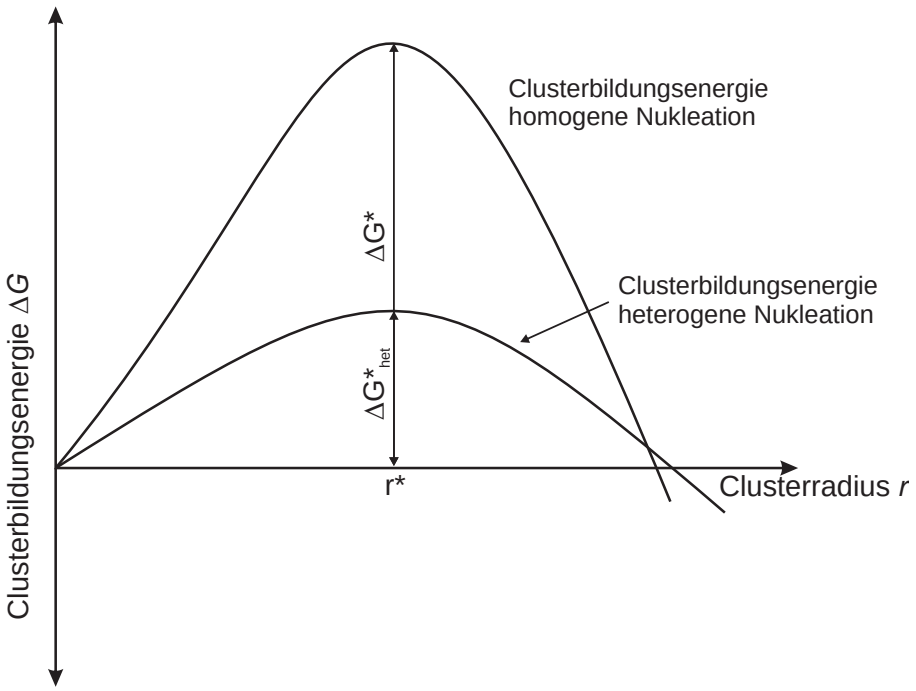


Abbildung 2.8 – *Vergleich der Clusterbildungsenergien zwischen homogener und heterogener Nukleation*

Man sieht hier, dass der kritische Radius der heterogenen Nukleation gleich dem Radius der homogenen Nukleation ist. Weiterhin ist zu beachten, dass der Kontaktwinkel die Interaktion zwischen allen drei beteiligten Phasen beschreibt und somit spezifisch für jedes System ist. Die Modellvorstellung von Fletcher beruht auch auf der Annahme, dass die kugelförmigen Kernpartikeln eine glatte Oberfläche besitzen. In der Praxis existieren oft Partikeln mit unregelmäßigen, verunreinigten oder ladungsbehaftete Oberflächen. In diesen Fällen ist diese Theorie zu ungenau beziehungsweise liefert falsche Vorhersagen.

2.3 Aerosolwachstum

2.3.1 Wachstumsvorgang aus der Gasphase

Hat der Cluster den kritischen Radius überschritten, tritt der Wachstumsvorgang des Clusters durch die Anlagerung von einzelnen Molekülen ein. Man bezeichnet jetzt den Cluster in Abhängigkeit seines Aggregatzustandes als Partikel oder Tropfen. Demzufolge werden alle geometrischen Größen und Zustandsgrößen, welche die Partikel betrifft mit P indiziert. Die physikalische Beschreibung des Wachstumsvorgangs einer Partikel oder Tropfens unterliegt gewissen Gültigkeitsbereichen und wird deshalb in drei Regime eingeteilt. Die Abgrenzung der Regime untereinander erfolgt durch die dimensionslose Knudsen-Zahl, die wie folgt definiert ist [Jennings, 1988]:

$$Kn = \frac{\lambda}{r_P} \quad . \tag{2.66}$$

Die mittlere freie Weglänge der Moleküle λ hängt wiederum sowohl von der Anzahlkonzentration der Gasmoleküle als auch vom effektiven Kollisionsdurchmesser ab.

Sind die Partikelradien sehr klein und $Kn > 100$ verhalten sich die Partikel wie Gasteilchen und der Wachstumsvorgang geschieht durch Zusammenstöße mit einzelnen Molekülen [Fladerer, 2002]. Dieses Regime wird deswegen als Freimolekularregime bezeichnet. Die Zusammenstöße können durch die Stoff- und Wärmetransportgleichungen der kinetischen Gastheorie beschrieben werden. Der Massenstrom I_{kin} zum Partikel hin ergibt sich wie folgt [Barrett und Clement, 1988]:

$$I_{kin} = -4\pi\, r_P^2 \sqrt{\frac{M}{2\pi\ \mathrm{R}}} \left(\frac{\alpha_{Kond}}{\sqrt{T_\infty}}\, p_{p,\infty} - \frac{\alpha_{Verd}}{\sqrt{T_P}}\, p_{p,P} \right) \quad . \tag{2.67}$$

Hierbei ist r_P der Radius des Partikels, α_{Kond} der Kondensationskoeffizient als Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, dass ein auftreffendes Molekül eingefangen wird und α_{Verd} der Verdampfungskoeffizient, also die Wahrscheinlichkeit mit der ein Molekül von der Oberfläche in die Gasphase übergeht. Weiterhin bezeichnet T_∞ die Temperatur im Gas weit weg vom Partikel, T_P die Temperatur an der Partikeloberfläche, während $p_{p,\infty}$ den Partialdruck in der Gasphase und $p_{p,P}$ den Partialdruck an der Partikeloberfläche bezeichnet.

Für größere Partikelradien und demzufolge kleine Knudsenzahlen $Kn \to 0$ findet das Wachstum ausschließlich diffusionsbestimmt statt [Jennings, 1988]. Jedes ankommende Molekül wird an der Partikel angelagert, wobei der limitierende Schritt der durch die Diffusion bestimmte Massentransport der Moleküle zur Partikel ist. Das die Partikel umgebende Medium kann wie ein fluides Kontinuum behandelt werden und das Regime wird demzufolge als Kontinuumsregime bezeichnet. Im Kontinuumsregime kann der Massenstrom I_c an Molekülen auf die Oberfläche eines Partikels durch den Stefan-Strom beschrieben werden [Kulmala und Vesala, 1991]:

$$I_c = -4\pi\, r_P^2\, D\, \frac{p_{tot}\, M}{R\, T_\infty}\, \ln\left(\frac{p_{tot} - p_{p,\infty}}{p_{tot} - p_{p,P}} \right) \tag{2.68}$$

durch die Annahme, dass $p_{tot} \gg (p_{p,\infty} + p_{p,P})$ kann man durch Umformen des Logarithmus vereinfacht schreiben

$$I_c = -4\pi\, r_P^2\, D\, \frac{M}{R\, T_\infty}\, (p_{p,\infty} - p_{p,P}) \tag{2.69}$$

Hier bezeichnet p_{tot} den Gesamtdruck im System sowie D den Diffusionskoeffizienten.

Diese beiden Regime werden durch das Übergangsregime verbunden, in dem sich die physikalische Beschreibung des Wachstumsvorganges von einem Grenzfall zum anderen Grenzfall ändert. Der Massenstrom auf eine Partikel im Kontinuumsregime wird deshalb

durch eine halb-empirische Korrekturfunktion ergänzt, um den Einfluss der Gaskinetik zu berücksichtigen [Pirjola u. a., 2002]:

$$I_t = \beta_M \, I_c \quad . \tag{2.70}$$

Fuchs und Sutugin [Fuchs und Sutugin, 1971] geben diese Korrekturfunktion wie folgt an:

$$\beta_M = \frac{1 + Kn}{1 + \left(\frac{4}{3\alpha} + 0,377\right) Kn + \frac{4}{3\alpha} Kn^2} \quad . \tag{2.71}$$

Der Koeffizient α wird oft als Accommodation-Koeffizient bezeichnet und drückt die Haftwahrscheinlichkeit eines Moleküls an der Partikeloberfläche aus . In der Literatur finden sich noch weitere Ausdrücke für den Massenstrom in den einzelnen Regimen, in Abhängigkeit der getroffenen Annahmen und Vereinfachungen.

2.3.2 Wachstum durch Koagulation

Im folgenden Abschnitt werden die wichtige Definitionen zu den gebrauchten Begriffen bezüglich der Koagulation gegeben, um etwaige Verwechslungen zu vermeiden. Koagulation ist der Oberbegriff für alle Vorgänge bei denen durch Brownsche Molekularbewegung oder andere Mechanismen Partikel zusammenstoßen und interagieren. Koaleszenz beschreibt den Vorgang bei dem durch den Zusammenstoß die Primärpartikel zu einem neuen Partikel beziehungsweise Tropfen verschmelzen. Agglomeration definiert diejenigen Vorgänge bei denen die Primärpartikel nach dem Zusammenstoß als solche noch identifizierbar sind. Sind diese Partikel durch Sinterhälse, Materialbrücken oder Verbackungen miteinander verbunden, so spricht man von harten Agglomeraten (oder Aggregaten). Durch Van-der-Waals-Kräfte gebundene Partikel werden als weiche Agglomerate bezeichnet. Für vertiefende Studien zur Partikelkoagulation von gasgetragenen Partikeln sei auf nachfolgende Literaturstellen verwiesen [Ulrich, 1971; Ulrich und Subramanian, 1977; Koch und Friedlander, 1990; Wu u. a., 1993; Friedlander, 1998; Flagan und Lunden, 1995; Lethinen und Zachariah, 2002; Hawa und Zachariah, 2006; Kruis u. a., 1993; Pratsinis und Vemury, 1996].

2.4 Adiabatische Expansion in Düsen und Freistrahlen

2.4.1 Strömung kompressibler Medien in Düsen

In den dieser Arbeit zu Grunde liegenden Experimenten, wurde eine Versuchsanlage eingesetzt, welche die Übersättigungen durch adiabatische Expansion in einer Lavaldüse und einer konvergenten Düse erzeugte. Eine Lavaldüse kennzeichnet sich durch ihre konvergent divergente Form und deren gerundeter Übergang im engsten Querschnitt.

Entscheidend für die Durchströmung eines kompressiblen Mediums ist das Druckverhältnis aus dem Eingangsdruck p_0 und dem Druck im engsten Querschnitt p^* [Fernholz, 1989]. Dieses Druckverhältnis wird auch als kritisches Druckverhältnis bezeichnet. Da im engsten Querschnitt einer Lavaldüse $Ma = 1$ gelten muss, ergibt sich für einen Isentropenexponent von Luft $\kappa = 1,4$ das kritische Druckverhältnis zu:

$$\frac{p^*}{p_0} = 0,53 \quad . \tag{2.72}$$

Die Strömungs- und Zustandsgrößen längs des mittleren Stromfadens können nach dem eindimensionalen gasdynamischen Modell berechnet werden. Unter der Annahme einer isotrophen adiabaten Expansion können die thermodynamischen Zustandsgrößen Druck p und Temperatur T sowie die Kontur der Lavaldüse A mit folgendem Gleichungssystem beschrieben werden [Mayer, 2005][Ober, 2003].

$$\frac{T}{T_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} \cdot Ma^2\right)} \tag{2.73}$$

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} \cdot Ma^2\right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}}} \tag{2.74}$$

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} \cdot Ma^2\right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}}} \tag{2.75}$$

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{Ma} \left[1 + \frac{\kappa - 1}{\kappa + 1} \left(Ma^2 - 1\right)\right]^{\frac{\kappa + 1}{2\,(\kappa - 1)}} \tag{2.76}$$

Als dimensionslose Konstante der Geschwindigkeit wird die temperaturabhängige Machzahl Ma verwendet. Sie entspricht dem Verhältnis des Betrages der Geschwindigkeit w eines Fluids zur Schallgeschwindigkeit c. Weiterhin bezeichnet κ den Isentropenexponenten des Fluids. Diesen Zustandsgleichungen liegen der Massen-, Impuls-, und Energieerhaltungssatz zugrunde. An dieser Stelle wird nicht weiter auf die Strömungsverhältnisse in Lavaldüsen eingegangen, da in einer Vielzahl von Untersuchungen die Zustandsgrößen, Einflussparameter sowie Betriebsweisen ausführlich berechnet und experimentell untersucht sind. Es sei auf nachfolgende Literaturstellen verwiesen [Mundinger, 1994; Helfgen, 2001; Fernholz, 1989; Ober, 2003]. Ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung und

Auslegung einer Düse ist die Entspannungsrate $\dot{P}$. Sie ist ein Maß für die Geschwindigkeit mit der die Entspannung in der Düse erfolgt.

$$\dot{P} = -\frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}\,p}{\mathrm{d}\,t} = -\frac{w}{p}\frac{\mathrm{d}\,p}{\mathrm{d}\,x} \tag{2.77}$$

Die Konturauslegung einer Düse nach einer festgelegten Entspannungsrate ist eine gebräuchliche Methode. Dabei wird durch ein Differentialgleichungssystem die Düsengeometrie im divergenten Teil, ausgehend vom engsten Querschnitt, für eine konstante Entspannungsrate entwickelt [Schnerr, 1986]. Der konvergente Teil ist durch die Bedingungen am Eingang der Düse und im engsten Querschnitt, der Bedingung einer stetigen Abnahme der Kontur sowie einer Konturtangente parallel zur Düsenmitte im engsten Querschnitt, ausreichend definiert. Genaue Berechnungsansätze finden sich bei Theis [Theis, 1985] und Ober [Ober, 2003].

2.4.2 Strömung kompressibler Medien in Freistrahlen

Tritt eine Strömung durch eine Düse in ein ruhendes Fluid ein, so erfahren beide eine Impulsänderung. Diese eintretende Fluidströmung wird als Freistrahl bezeichnet, wenn sie in eine Umgebung ohne Wandbegrenzung eintritt. Aufgrund der viskosen Kräfte zwischen den Fluiden wird das ruhende umgebende Fluid mitgerissen. Das Volumen des Freistrahls nimmt dabei längs der Ausbreitungsrichtung zu, während er gleichzeitig durch den Impulsaustauch abgebremst wird [Rinaldi, 2003]. Dabei unterscheidet man in zwei Arten von Freistrahlen. Ist die Geschwindigkeit des austretenden Freistrahls kleiner als die Schallgeschwindigkeit, also $Ma < 1$, dann spricht man von einem Unterschallfreistrahl und im entgegengesetzten Fall bei einer Mach-Zahl von $Ma > 1$ von einem Überschallfreistrahl. Der wichtigste Parameter zum Entstehen eines Überschallfreistrahls ist das kritische Druckverhältnis vom Eingangsdruck p_0 an der Düse und den Rückdruck p_b am Ausgang. Um einen Überschallfreistrahl zu erhalten muss für Luft gemäß Gleichung (2.72) ein Druckverhältnis von

$$\frac{p_b}{p_0} \geq 0,53$$

herrschen. Eine konvergente Düsenform kann also auch eine Überschallströmung erzeugen. Anders als bei der Lavaldüse kann die Überschallströmung erst *nach* dem Düsenausgang auftreten.

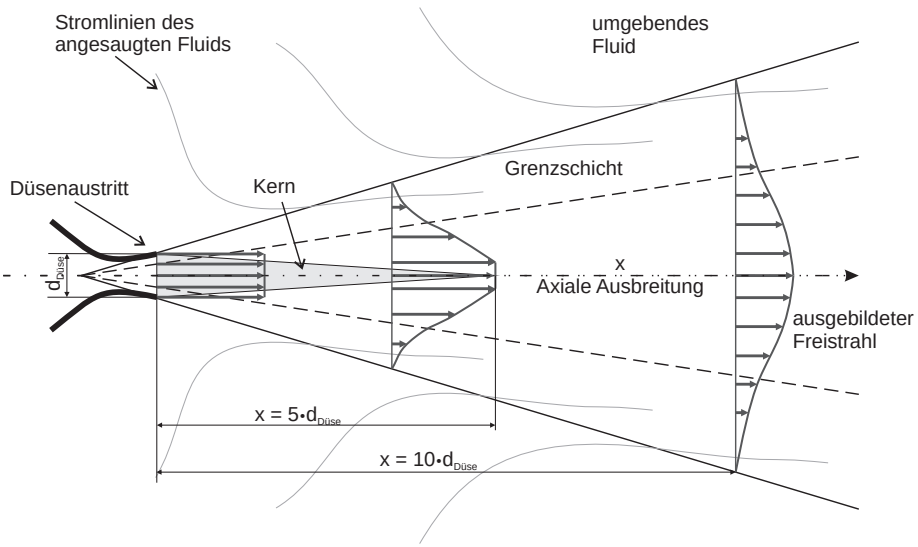


Abbildung 2.9 – *Schematische Darstellung eines aus einer Düse austretenden unbegrenzten Freistrahls*

Die Abbildung 2.9 zeigt den schematischen Aufbau eines Freistrahls. Da die Ausbreitung eines ungestörten Freistrahls immer vom Durchmesser des Düsenausgangs abhängt, hat sich in der Literatur die Beschreibung der charakteristischen Längen mittels Durchmesservielfachen des Düsenausgangs durchgesetzt [Ruden, 1933]. Aufgrund der Geschwindigkeitsunterschiede zwischen umgebenden Fluid und Strahl, bildet sich eine Grenzschicht oder Übergangszone aus. In diese Grenzschicht wird aufgrund der viskosen Kräfte das umgebende Fluid eingetragen und vermischt sich dort mit dem Fluid des Freistrahls. In der Mitte des Freistrahls nach dem Düsenaustritt bildet sich der Kern aus. Die Geschwindigkeit im Kern bleibt konstant aber der Kern selbst wird innerhalb einer Länge von $x \approx 5d_0$ abgebaut und die kernfreie Zone schließt sich daran an. Dabei wird das Geschwindigkeitsprofil zunehmends flacher und nach 10fachem Düsenaustrittsdurchmesser liegt ein komplett ausgebildeter Freistrahl vor.

Das durch den Querschnitt des Freistrahls strömende Volumen nimmt mit größer werdender Entfernung vom Düsenaustritt zu und damit auch die turbulente Durchmischung mit dem umgebenden Fluid. Ab einen gewissen Abstand vom Düsenaustritt reißt dann die Strömung in der Grenzschicht ab und eine Rückströmung bildet sich aus, die in begrenzten Geometrien wieder in den Freistrahl hineingetragen werden kann. Weiterführende Literatur findet sich in folgenden Übersichtswerken [Prandtl, 2002; Schlichting, 1965; Krause, 2003].

Tritt ein Freistrahl mit einer Mach-Zahl $Ma > 1$ aus der Düse so wird er als Überschallfreistrahl bezeichnet. Dabei entsteht am Anfang eine periodische Struktur in der verschiedene Formen von Verdichtungsstößen auftreten. In Abhängigkeit des realisiertem Rückdruck $p_{b,real}$ im Vergleich zum ausgelegten Rückdruck $p_{b,ideal}$ am Düsenausgang werden in verschiedene Betriebszustände für Freistrahlen und Düsen unterschieden [Ober, 2003; Ashkenas und Sherman, 1966]. Die wichtigsten sind dabei die angepasste Betriebsweise $p_{b,real} = p_{b,ideal}$ und der unterexpandierte Zustand mit $p_{b,real} < p_{b,ideal}$. In Abbildung 2.10 ist ein underexpandierter Überschallfreistrahl dargestellt.

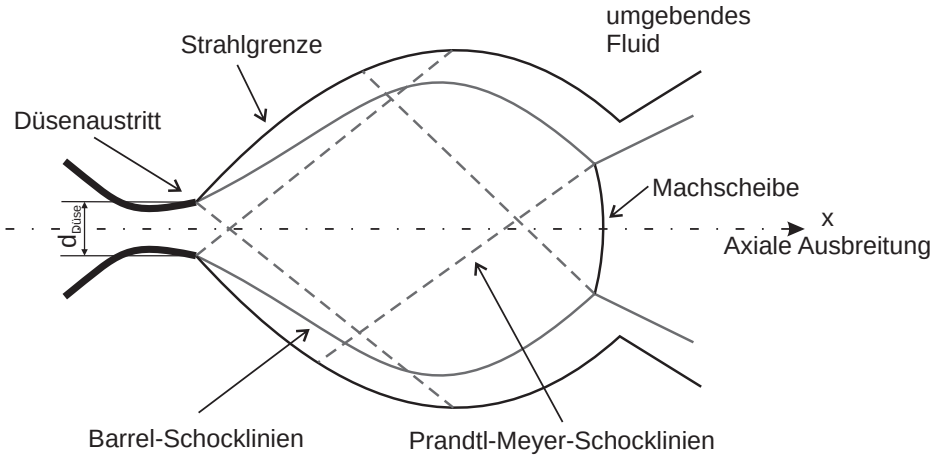


Abbildung 2.10 – *Schematische Darstellung eines Überschall-Freistrahl*

Die hier angedeuteten Schockzustände treten aber nicht immer auf sondern sind stark von dem eingestellten Druckverhältnis p_b/p_0 abhängig. Da der Freistrahlkern bei diesen Strahlen deutlich ausgeprägter im Vergleich zu den Unterschallfreistrahlen ist, wird die Grenzschicht meist dünner. Aber auch hier wird durch die viskosen Kräfte das umgebende Fluid angesaugt und ein Rückstromgebiet bildet sich aus. Eine gute Beschreibungen der auftretenden Schockphänomene in Überschallfreistrahlen und vertiefende Informationen findet man in [Kawai und Lele, 2007; Ashkenas und Sherman, 1966; Khalil und Miller, 2004].

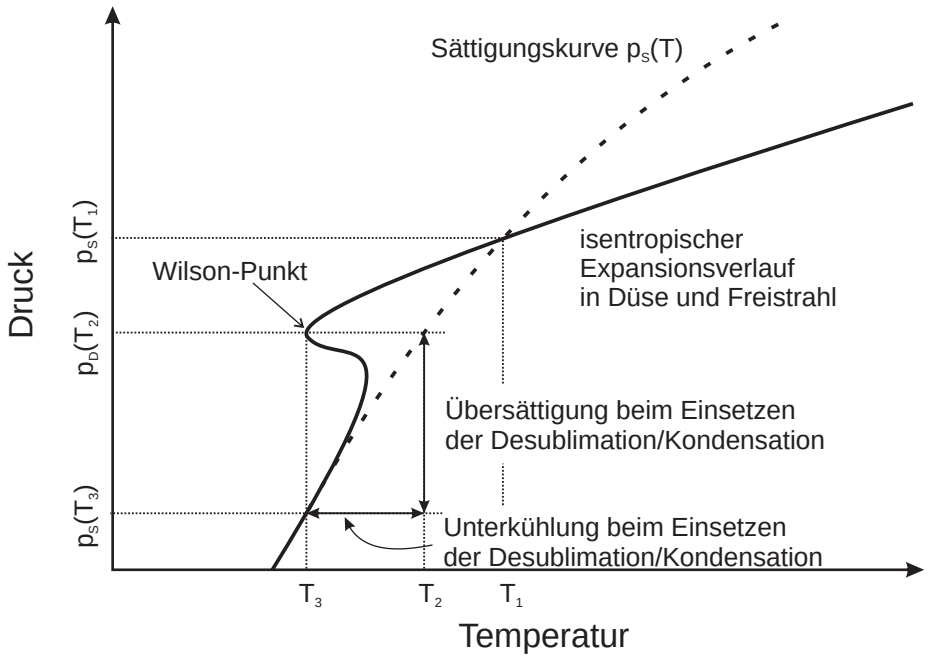
2.5 Partikelentstehung in Düsen und Freistrahlen

Düsen werden oft zur Erzeugung von Aerosolen eingesetzt. So wurde zum Beispiel in der Arbeit von Saito die Erzeugung von Bleiclustern in Lavaldüsen beschrieben [Saito u. a., 1983]. In einer konvergenten Düse und bei Unterdruck erzeugte Bayazitoglu [Bayazitoglu u. a., 1996] metallische Nanopartikeln. Zur Herstellung von organischen Nanopartikeln wird in den letzten Jahren das Verfahren der schnellen Expansion (RESS-Verfahren) überkritischer Lösungen durch Düsen vermehrt eingesetzt [Türk, 2001; Sane u. a., 2003]. Beim RESS-Verfahren (**R**apid **E**xpansion of **S**upercritical **S**olutions) wird ein nichtflüchtiger Stoff in einem überkritischen Fluid gelöst und das Gemisch anschließend meist durch eine Kapillardüse expandiert. Durch die dabei auftretende Dichtereduzierung und der damit verbundene Abfall der Löslichkeit fällt der Stoff aus und Partikeln im nanoskaligen Bereich bilden sich. Kodde und Wagner [Kodde, 1996; Wagner, 1999] untersuchten an Bernsteinsäure die Partikelbildung in expandierenden Strömungen, welche durch zusätzliches Quenchgas gekühlt worden sind.

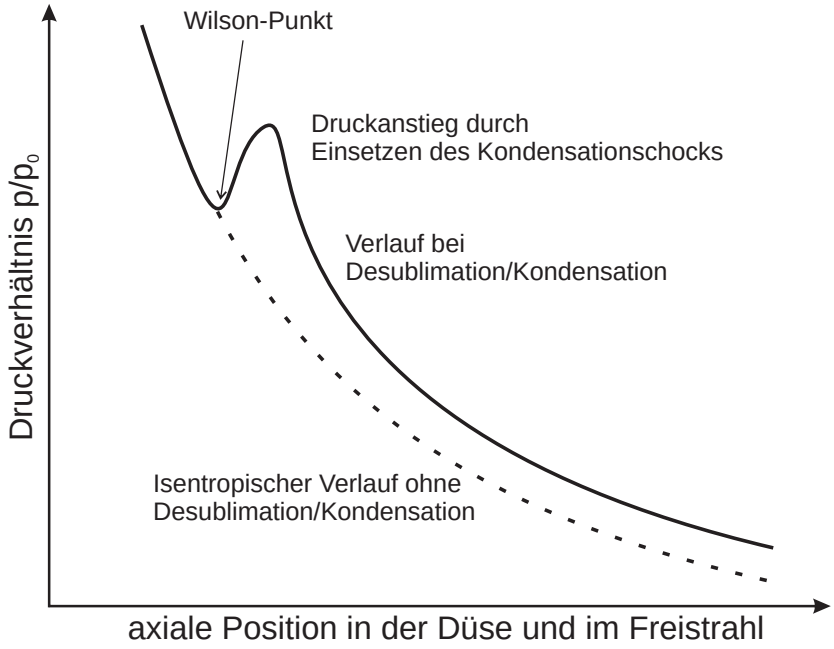
Das am besten untersuchte Stoffsystem in Düsen und Freistrahlen ist das Wasserdampf-Luft-Gemisch. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen befasst sich dabei mit dem Thema der homogenen und heterogenen Kondensation von Wasserdampf in Lavaldüsen. Der Bildungsvorgang von Partikeln in einer Düsenströmung ist thermodynamisch gesehen recht komplex. Eine große Anzahl an wissenschaftlichen Arbeiten wurde bereits zu diesem Thema angefertigt und eine gute Übersicht findet man bei Rieger [Rieger u. a., 1993]. Hauptsächlich wurden Kondensationserscheinungen von Wasserdampf untersucht.

Im Folgenden wird eine kurze physikalische Beschreibung des Vorganges der Partikelbildung gegeben.

Ein ungesättigtes Gasgemisch, welches nur eine kondensierbare oder desublimierbare Komponente enthält, tritt in eine Düse ein. Beim Austritt kann das Gasgemisch aufgrund des isotropischen Temperatur- und Druckabfalls eine Übersättigung erfahren . Aufgrund der hohen Geschwindigkeit in Düse und Freistrahl ist die Verweilzeit der kondensierbaren Komponente sehr kurz. Die Zeit für den benötigten Stoff- und Wärmeaustausch zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes und zur Bildung einer neuen Phase ist größer als die Verweilzeit eines diskreten Volumenelementes in Düse und Freistrahl. Dadurch können große Übersättigungen auftreten bis diese durch das Einsetzen der homogenen Nukleation und dem Partikelwachstum abgebaut wird. Am Anfang entstehen nur wenige Cluster bis dann plötzlich bei einer bestimmten Übersättigung eine große Nukleationsrate auftritt. Ist eine gewisse Anzahl an Clustern erreicht setzt der Wachstumsvorgang aus der Gasphase ein. Durch den Nukleationsvorgang steht nun genug Oberfläche für das Wachstum aus der Gasphase zur Verfügung, die sehr schnell abläuft und deshalb der bevorzugte Wachstumsvorgang ist [McBride u. a., 1971]. Der metastabile Zustand der Übersättigung kollabiert und eine Sättigung von $S = 1$ wird erreicht. Durch die Phasenänderung wird latente Wärme frei und diese führt zu einem kurzen signifikanten Anstieg des Drucks an dieser Stelle. Diese Kondensationsschocks sind messbar und zeigen den Ort der einsetzenden Kondensation an. Nach dem Erreichen der Sättigung geschieht das Wachstum der Partikel oder Tropfen meist nur noch durch Koagulationsvorgänge [Wegener und Pouring, 1964]. Ein solcher Expansionsvorgang ist schematisch in der Abbildung 2.11 anhand des Drucks beziehungsweise des charakteristischen Druckverhältnis p/p_0 und der Temperatur dargestellt.



(a) *Druck-Temperatur-Verlauf*



(b) *Expansionsverlauf in Abhängigkeit der axialen Position*

Abbildung 2.11 – *Qualitative Verläufe der Expansion in einer Düse und Freistrahl mit Partikelbildung*

Der Punkt an dem die homogene Nukleation einsetzt wird als Wilsonpunkt bezeichnet. Bei einem definiertem Druckverhältnis p_b/p_0 von Rück- und Eingangsdruck spielt die Düsenkontur und damit die Entspannungsrate eine wesentliche Rolle. Durch hohe Entspannungsraten können hohe Sättigungsgrade erreicht werden. Anders herum kann bei gleichbleibender Düsengeometrie und unterschiedlichen Eingangsdrücken die Position

des Einsetzens von Kondensation verschoben werden [Hill, 1966; Wegener, 1954]. Durch die hohen Entspannungsraten und der damit verbundenen hohen Sättigungsgrade ist davon auszugehen, dass meist eine homogene Nukleation mit anschließender Desublimation oder Kondensation aus der Gasphase vorliegt. Wegener und Mack [Wegener und Mack, 1958] gehen sogar davon aus, dass Partikel, die als Nukleationskerne bereits im Gasgemisch vorliegen, bis zu einer Konzentration von 10^6 1/cm^3 die homogene Partikelbildung nicht wesentlich beeinflussen. Oswatisch [Oswatitsch, 1942] beschreibt in seiner Arbeit anhand von Wasserdampf die Kondensationsrate $G(x)$ an einer beliebigen axialen Position x in der Düse. Ausgehend von der axialen Position x' setzt sich die Kondensationsrate aus den an dieser Stelle gebildeten Clustern und der Masse an gewonnenen Kondensat für jeden einzelnen Cluster bis zur Position x zusammen [Dunning, 1960].

$$G(x) = \int_{-\infty}^{x} I(x', x)\, J(x')\, A(x')\, \mathrm{d}\, x' \tag{2.78}$$

worin $I(x', x)$ die gesamte Masse an Kondensat von Position x' bis x ist und der Ausdruck

$$J(x')\, A(x')\, \mathrm{d}\, x' \tag{2.79}$$

die Anzahl an gebildeten Clustern pro Zeit in dem Bereich von x' zu $x' + \mathrm{d}\, x'$ bei der Querschnittsfläche $A(x')$. Der Massenstrom bei der Kondensation aus der Gasphase kann in Abhängigkeit des Regimes aus den in Abschnitt 2.3.1 vorgestellten Gleichungen berechnet werden. Dennoch sollten die berechneten Werte kritisch betrachtet werden. Durch die unterschiedlichen Gleichungen der Massenströme in den einzelnen Regimen, können sich Abweichungen hinsichtlich des tatsächlichen Massenstroms ergeben. Die Nukleationsrate ist ein weiterer Unsicherheitsfaktor. Nicht nur die Unzulänglichkeiten, wie zum Beispiel die exakte Oberflächenspannung bei kleinen Clustern, die aus der Klassischen Nukleationstheorie bekannt sind und in Abschnitt 2.2.1 aufgezeigt wurden, spielen dabei eine Rolle, sondern auch die Annahme einer stationären Nukleationsrate ist in einer sehr schnell expandierenden Düsenströmung nicht immer gegeben [Wegener, 1954]. Durch die zeitlich und örtlich sehr schnell ansteigenden Sättigungsgrade während der Expansion der Strömung, tritt eine Zeitverzögerung auf, in der die Nukleationsrate sich auf den neuen Sättigungsgrade anpasst. Diese Zeitverzögerung gewinnt erst bei größeren Mach-Zahlen $Ma > 5$ einen Einfluss [Probstein, 1951; Wakeshima, 1955].

2.6 Ionisation von Gasen

Ein Gas besteht aus Atomen und/oder Molekülen, die im Normalfall elektrisch neutral sind. Physikalisch gesehen ergibt sich die Summe der positiven Ladungen im Atomkern (Protonen) und die Summe der negativen Ladungen in der Atomhülle (Elektronen) zu null [Kegel, 1998]. Es gibt verschiedene Arten ein Gas zu ionisieren beziehungsweise freie Ladungsträger zu erzeugen. In Abbildung 2.12 sind schematisch alle wichtigen Prozesse der Ladungserzeugung dargestellt.

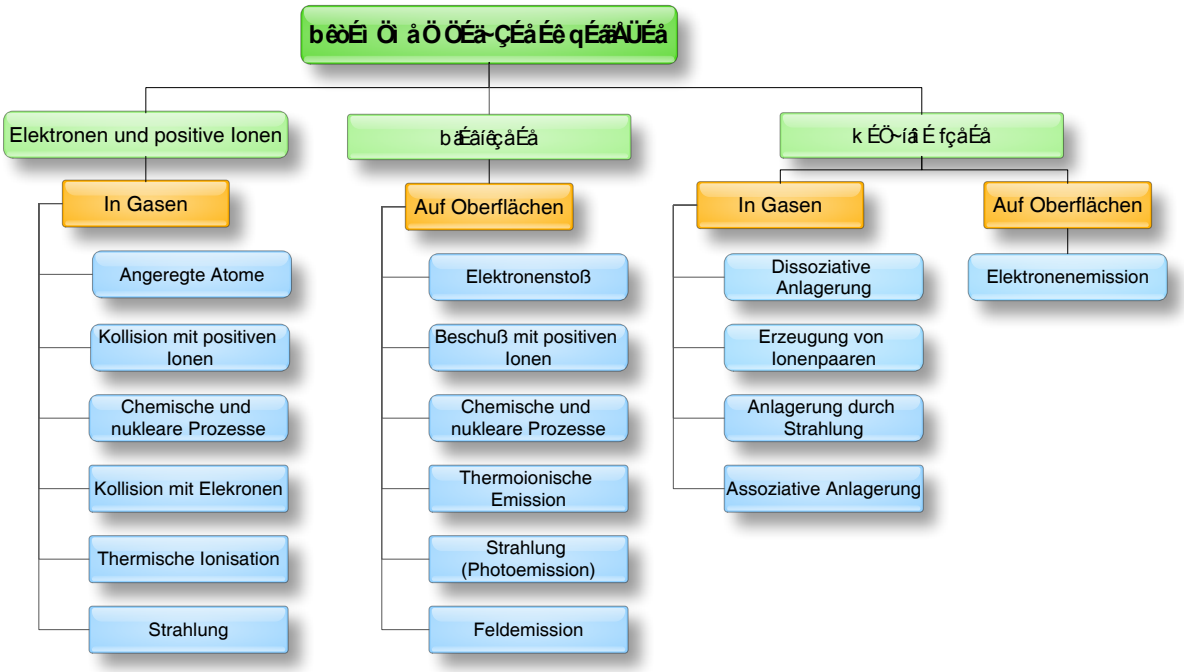


Abbildung 2.12 – *Übersicht zur Ladungserzeugung geordnet nach entstehenden Ladungsträgern und des emitierenden Mediums nach [Nasser, 1971]*

Bei den experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden Ladungsträger durch Korona-Entladung in einem Ionisator erzeugt (siehe Abschnitt 3.3). Die Koronaentladung kann, in Abhängigkeit des eingesetzten Gases, zur Entstehung von positiven und negativen Ionen führen. Wenn freie Elektronen in einem Gas vorliegen, kann es durch Anlagerung von Elektronen zur Entstehung von negativen Ionen kommen. Jedoch besitzen nicht alle Gase diese Eigenschaft. Die Elektronenaffinität drückt die Fähigkeit eines Gases aus, ein Elektron aufzunehmen und dadurch ein negatives Ion zu bilden. Der in den experimentellen Untersuchungen eingesetzte Stickstoff hat eine niedrige Elektronenaffinität und kann somit kein negatives Ion formen. Stickstoff wird deshalb auch als elektropositives Gas bezeichnet. In den folgenden Abschnitten werden die Bildungsmechanismen sowohl für positive Ionen als auch für negative Ionen erläutert. Des Weiteren wird auf den Vorgang der Ladungsträgererzeugung durch Koronaentladung mit negativer oder positiver Sprühelektrode eingegangen.

2.6.1 Prinzipien der Gasionisation

Um ein neutrales Molekül/Atom zu ionisieren muss ein Elektron aus der Hülle des Atoms herausgerissen oder hinzugefügt werden, wozu es einer gewissen Energiemenge bedarf. Die Energie, die benötigt wird, um einem Atom ein Elektron zu entreißen wird als Ionisierungsenergie bezeichnet. Die Ionisierungsenergie ist also ein Maß für die Festigkeit, mit der ein Elektron an einem Atom gebunden ist und von der Elektronenanordnung in den Atomen abhängt. Sie nimmt innerhalb des Periodensystems von unten nach oben und von links nach rechts zu. Ist die Energie eines Elektrons bei einem Zusammenstoß mit einem Atom oder Molekül geringer als die notwendige Ionisierungsenergie, dann

kann das Atom/Molekül nur angeregt werden. Das bedeutet ein Elektron ändert in der Elektronenhülle seinen energetischen Zustand für eine kurze Zeit und springt auf ein bestimmtes diskretes Energieniveau. Dabei verlässt es aber nicht die Elektronenhülle und das Atom/Molekül verbleibt in seinem elektrisch neutralen Zustand [Dilfer, 2002].

Die Erzeugung von freien Ladungsträgern bei einer Korona-Entladung erfolgt auf zwei unterschiedlichen Arten. Zum einen können positive Ladungsträger durch die Stoßionisation entstehen und zum anderen bilden sich negative Ladungsträger durch die Anlagerung von Elektronen an das Molekül/Atom. Bei einen Zusammenstoßen zweier Teilchen unterscheidet man zwei Arten von Stößen. Wird keiner der beiden Stoßpartner angeregt oder ionisiert, bezeichnet man das als elastischen Stoß. Wird ein Teil der kinetischen Energie des einen Stoßpartners beim Aufprall in potentielle Energie umgewandelt, sodass der andere Stoßpartner dabei angeregt oder ionisiert wird, dann bezeichnet man das als unelastischen Stoß. Verallgemeinert gilt, wann immer eine Umformung von kinetischer in potentielle Energie oder anders herum geschieht, spricht man von einem unelastischen Stoß [Nasser, 1971]. Im Folgenden wird eine Übersicht zu den Stoßmechanismen gegeben, wobei im ersten Teil die Stöße von Elektronen e mit Atomen/Molekülen einer Spezies A gezeigt werden, und im zweiten Teil zwischen den Atomen/Molekülen A und B eines Gasgemisches. Die hochgestellten Indizes $*$ bezeichnen dabei den angeregten Zustand und die Vorzeichen Plus $+$ sowie Minus $-$ die Ladungsart. Die beiden tief gestellten Indizes s-schnell und l-langsam drücken die relative Geschwindigkeiten zwischen den Atomen aus.

$$
\begin{aligned}
e^- + A &\longrightarrow A^+ + 2e^- \\
e^- + A &\longrightarrow A^* + e^- \\
A + A &\longrightarrow A + A^+ + e^- \\
e^- + A^* &\longrightarrow A + e^- \\
A^* + A^* &\longrightarrow A + A^+ + e^-
\end{aligned}
$$

Die ersten drei Stoßformen werden als Stöße erster Ordnung bezeichnet. Die letzten zwei hingegen werden als Stöße zweiter Ordnung bezeichnet, da mindestens eines der Atome/Moleküle vorher angeregt worden ist. Ähnlich Vorgänge spielen sich ab, wenn sich zwei Atome/Moleküle gleicher oder unterschiedlicher Spezies treffen. Dabei können folgende Vorgänge auftreten:

$$
\begin{aligned}
A^* + B_l &\longrightarrow A + B_s \\
A^* + B &\longrightarrow A + B^* \\
A^* + B^* &\longrightarrow A + B_s^+ + e^- \\
A^+ + B &\longrightarrow A + B^+ \\
A^* + B &\longrightarrow A + B^+ + e^-
\end{aligned}
$$

Eine ähnliche formale Aufschlüsselung der unterschiedlichen Stoßmechanismen findet sich in [Loeb, 1958, 1965; Longwitz, 2004]. Nasser [Nasser, 1971] weist auf eine weitere Form der Ionisation durch Stöße hin. Diese beschreibt die Möglichkeit der Ionisation durch Elektronen, die eine wesentlich niedrigere Energie besitzen als es zur Ionisation eines Atoms/Moleküls notwendig wäre:

- Ein Elektron versetzt ein Atom/Molekül in den angeregten Zustand. Bevor dieses wieder in den Grundzustand zurückkehrt, stößt es erneut mit einem Elektron zusammen (und danach vielleicht mit einem dritten usw.) bis die Energie so groß ist, das Ionisation erfolgt. Dieser Vorgang wird auch als stufenweise Ionisation bezeichnet.

- Ein Elektron stößt mit bereits angeregten Atom/Molekül zusammen. Dadurch entsteht ein neutrales Atom/Molekül und ein Elektron mit höherer kinetischer Energie (also höherer Geschwindigkeit) als vor dem Stoß, die ausreicht um bei einem weiteren Stoß des Elektrons mit einem Atom/Molekül eine Ionisierung auszulösen.

Eine andere Art der Ionisation stellt die Photoionisation dar. Dabei kann die Energie eines Photons (Lichtquanten) hv ein Atom in den angeregten Zustand versetzten oder Ionisieren. Der Prozess wird folgendermaßen formal geschrieben:

$$hv + A \rightleftarrows A^{*(+)} \quad .$$

Zur Entstehung eines negativen Ions führt in den meisten Fällen die Anlagerung eines freien Elektrons an ein neutrales Atom oder Molekül. Grundvorraussetzung dafür ist aber, dass das Atom/Molekül durch die Anlagerung des Elektrons auf ein energetisch günstigeres Niveau gelangt. Anders ausgedrückt ist die Energie im Grundzustand eines negativen Ions niedriger als die Energie im Grundzustand des neutralen Atoms/Moleküls. Diese Eigenschaft ein Elektron einfangen zu können wird auch als Elektroenaffinität bezeichnet. Wenn ein Atom oder Molekül in der Lage ist ein Elektron einzufangen, dann kann das auf verschiedene Weise geschehen, wobei im Folgenden nur die wichtigsten Mechanismen kurz beschrieben werden.

Trifft ein Elektron auf ein Atom, dann geht das neu geformte negative Ion in einen energetisch günstigeren Grundzustand über und setzt dabei ein Lichtquant hv frei. Dieser reversible Vorgang wird als Strahlungsanlagerung bezeichnet.

$$e^- + A \rightleftarrows A^- + hv$$

In höher molekularen Gasen ist die dissoziative Anlagerung der vorrangige Mechanismus. Hier wird die Energie eines auftreffenden Elektrons dazu benutzt, um ein Molekül XY in ein neutrales Molekül und ein atomares negatives Ion aufzuspalten.

$$e^- + XY \rightleftarrows XY^{-*} \rightleftarrows X^- + Y$$

Wenn aber bei einer Kollision mit einem Elektron, das Molekül in einen positiven und negative Teil aufgespalten wird ohne das dabei das Elektron angelagert wird, so bezeichnet man das als Ionenpaar-Produktion.

$$e^- + XY \rightleftarrows X^+ + Y^- + e^-$$

Diese letzten drei Mechanismen spielen aber in dieser Arbeit keine Rolle und sind nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

2.6.2 Koronaentladung

Legt man in einer gasförmigen Umgebung zwischen einer nadelförmigen Elektrode und einer flachen Elektrode eine Spannung an, so entsteht ein elektrisches Feld. Ist die angelegte Spannung entsprechend hoch, dann kann ein leichtes Glühen an der Spitze beobachtet werden. Das Glühen bezeichnet man als Korona und der physikalische Vorgang als Koronaentladung.

Diese Koronaentladung kann auch als teilweiser oder unvollständiger Durchschlag in einem sonst nicht leitenden Gas aufgefasst werden, das heißt ein Strom fließt zwischen den beiden Elektroden. Das dabei entstehende elektrische Feld ist ungleichmäßig stark und in der Nähe der Elektroden stärker als in dem dazwischen liegenden Spalt [Raizer, 1991]. Die beiden Elektroden werden in eine *aktive* Elektrode (Sprühelektrode) und eine *passive* Elektrode (Niederschlagselektrode) eingeteilt, wobei an der aktiven Elektrode die elektrische Spannung anliegt und die passive Elektrode meist geerdet ist. Ist die Spannung an der Sprühelektrode negativ, so spricht man von einer Kathodenelektrode, negativen Sprühelektrode oder negativen Korona. Bei einer positiven Spannung hingegen wird die Sprühelektrode als Anodenelektrode, positiven Sprühelektrode oder positiven Korona bezeichnet.

Die Koronaentladung ist ein sehr komplexer Vorgang und Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen. Als erster beschrieb Faraday im Jahr 1835 die Entladung bei Umgebungsdruck [Akishev u. a., 1999]. Die Arbeiten von Loeb [Loeb, 1955, 1958, 1965, 1973] verschafften ein grundlegendes Verständnis zu den physikalischen Vorgängen der Koronaentladungen. Eine gute Übersichtsliteratur zu den Vorgängen findet man in [Llewellyn-Jones, 1966, 1967; Schulz, 1968; Raizer, 1991; Nasser, 1971].

In den folgenden Abschnitten werden die prinzipiellen physikalischen Vorgänge einer Koronaentladung und die Entstehung von Ladungsträger erläutert. Da die physikalischen Vorgänge komplex und vielfältig sind, wird nur eine Erläuterung der wichtigsten und für diese Arbeit relevanten Vorgänge wiedergegeben. Die Beschreibung der physikalischen Mechanismen erfolgt an einer Nadel-Platte-Anordnung. Die Erkenntnisse daraus lassen sich auf andere mögliche Anordnungen (Zylinder-Zylinder, Nadel-Nadel usw.) übertragen. Auf die Besonderheiten der in der experimentellen Versuchsanordnung verwendeten Nadel-Nadel-Anordnung wird in Abschnitt 3.3.3 noch eingegangen.

Entstehung einer Korona Entladung

Bei den experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wird mit einer selberhaltenden Koronaentladung gearbeitet und dabei sowohl eine Anodenanordnung (positive Sprühelektrode) und eine Kathodenanordnung (negative Sprühelektrode) verwendet.

In beiden Fällen entsteht in einem geringen Abstand, um die aktive Elektrode ein starkes elektrisches Feld, welches als aktive Zone bezeichnet wird. Der größte Teil des Abstandes zwischen den beiden Elektroden wird jedoch durch ein schwaches elektrisches Feld (passive Zone) gefüllt [Löffler, 1988]. Man bezeichnet den Raum der passiven Zone auch als unipolare Zone oder Drift-Zone, da eine Spezies von Ladungsträgern, in Abhängigkeit der Polarität der aktiven Elektrode, dominiert und die Ladungsträger sich aufgrund der schwachen Feldstärke relativ langsam zur anderen Elektrode bewegen (driften).

Zum Start einer Koronaentladung braucht man in beiden Fällen ein, durch externe Kräfte (z.B. Photoionisation) ionisiertes Molekül oder Atom. Dadurch entsteht ein positives Ion und ein Elektron, welche in der aktiven Zone entsprechend ihrer Ladung sofort in Richtung der jeweiligen Elektrode beschleunigen. Durch diese Beschleunigung erfahren beide eine Zunahme ihrer kinetischen Energie und erzeugen beim Zusammenstoß mit weiteren neutralen Molekülen, neue Elektronen und positive Ionen. Die dabei auftretenden Stoßmechanismen wurden bereits in Abschnitt 2.6.1 erläutert. Gerade Elektronen können, aufgrund ihres sehr großen Ladung-Massen-Verhältnis, hohe Geschwindigkeiten erreichen. Die erreichten Geschwindigkeiten sind dabei viel größer als die von Ionen. Durch die fortwährende Ionisierung von neutralen Molekülen wird eine Elektronenlawine erzeugt, die auch als Streamer bezeichnet wird. Diese Streamer erzeugen weitere (sekundäre) Streamer und es entsteht so eine selbsterhaltende Koronaentladung. Das Einsetzen der Koronaentladung, die Ausbreitung und genaue Entstehung der Streamer, die erzielten Koronaströme und die Ladungsverteilung zwischen den beiden Elektroden unterscheiden sich teilweise sehr stark, zwischen negativer und positiver Korona.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Unterschiede in den Mechanismen der Koronaentladung bei positiver und negativer Sprühelektrode erläutert. Man unterscheidet weiterhin bei beiden Polaritäten zwischen dem gepulsten und stetigen Modus. Beim gepulsten Modus einer Koronaentladung haben die dabei entstehenden Raumladungen in der aktiven und passiven Zone Zeit an den entsprechenden Elektroden abzufließen. Es wird somit nur ein kurzer Stromstoß (Impuls) und ein längeres Abklingen der Stromamplitude gemessen. Zum ersten Mal wurde dies von Trichel [Trichel, 1938] einer wissenschaftlichen Untersuchung unterzogen und demzufolge bezeichnet man diese Impulse auch als Trichelimpulse. Solch ein gepulster Modus kann durch Anlegen eines Spannungspulses erreicht werden, der nur einige Mikrosekunden lang ist. Im stetigen Modus spielen die Raumladungen des vorangegangenen Impulses eine Rolle, da sie nicht komplett abfließen können und somit ein stetiger Strom die Folge ist.

Negative Korona

Wenn man die Spannung an der Nadel-Platte-Anordnung langsam erhöht, kann bei hinreichend genauen Messgeräten ein Strom im Größenbereich von 10^{-14} A gemessen werden. Dieser Bereich wird als *dunkle Region* bezeichnet und es erfolgt noch keine Ionisation. Durch stetige Erhöhung der Spannung gelangt man dann in den Bereich der schon erwähnten Trichelimpulse. Einzelne Elektronen bewegen sich in der aktiven Zone sehr

schnell von der Kathode weg und ionisieren dabei das sie umgebende Gas. Sie erzeugen somit eine Elektronenlawiene in deren Sog sich die positiven Ionen befinden. Die Anzahl der positiven Ionen erhöht sich mit der Zeit und Entfernung von der Kathode. Diese positive Ionenwolke bewirkt, dass die von der Kathode ausgehenden Elektronen die benötigte Ionisierungsenergie schneller als die erste Welle erreichen und somit in kürzerer Entfernung zur Kathode ionisierte Gasmoleküle hinterlassen. Der Mittelpunkt der positiven Raumladung verschiebt sich also in Richtung der Kathode [Dilfer, 2002]. Das durch die positiven Ionen und Elektronen erzeugt elektrische Feld wirkt dem äußeren elektrischen Feld im Spalt entgegen. Nach einer gewissen Zeit baut sich ein so starkes Feld auf, dass keine weitere Ionisation im Spalt zustande kommt. Am Anfang bei geringen Spannungen sind die gemessenen Stromstöße stark unregelmäßig und müssen durch eine externe Energiequelle gestartet werden. Durch weiteres Erhöhen der Spannung werden die Trichelimpulse regelmäßiger und die Elektronenlawinen sind durch weitere sekundäre Lawinen selbsterhaltend. Bei ausreichend hoher Spannung verschwinden die Trichelimpulse, d.h. die noch vorhandene Raumladung aus der letzten Entladung macht sich bemerkbar und die Anstiegszeiten der Impulse erhöhen sich, während sich gleichzeitig die Amplitude verringert. Die Impulse glätten sich sozusagen und die Entladung geht in ein stetiges Glühen (auch als Glimmentladung bezeichnet) über. Der Strom ist relativ konstant und liegt im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-3} A.

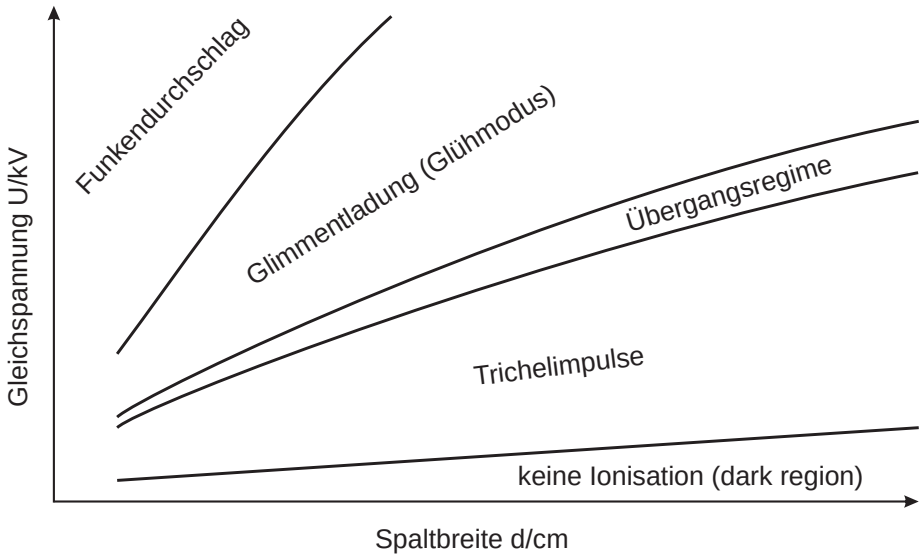


Abbildung 2.13 – *Spannungs-Spaltcharakteristik einer negativen Koronaentladung mit ihren auftretenden Erscheinungsformen*

Weiterhin kann es zum Auftreten von negativen Streamern (auch als Federn bezeichnet) kommen, die sich in Richtung der Anode ausbreiten und aus positiven Ionen und Elektronen bestehen. Diese unregelmäßigen Erscheinungen kann man als stark ionisierte Kanäle im Gas auffassen [Gravendeel, 1987]. Sie treten aber nur bei größeren Spaltbreiten (> 5 cm) auf und sind bei kleineren Spaltbreiten nicht stabil [Nasser, 1971].

Bei einer negativen Korona in einer reinen Stickstoffumgebung sind die freien Elektronen die Hauptladungsträger zum Aufrechterhalten des Stromes zwischen den beiden Elektroden, während es bei Luft die negativen Ionen sind. Die entstehenden positiven

Ionen haben in beiden Fällen wenig Anteil am Gesamtstrom, da sie nur in der unmittelbaren Umgebung der Aktiven Zone entstehen und zur Kathode hin angezogen werden. Dadurch benötigt man in einer Stickstoffumgebung eine geringere Spannung, um den selben Strom zwischen den Elektroden aufrecht zu erhalten, als bei Luft.

Akishev [Akishev u. a., 2001] berichtet, dass das Auftreten von regelmäßigen Trichelimpulsen in stickstoffhaltiger Umgebung nur von einigen Wissenschaftlern beobachtet wurde und man ging davon aus, dass eine negative Korona nur in elektronegativen Gasen existiert [Gravendeel, 1987], beziehungsweise regelmäßige Impulse bei elektropositiven Gasen nicht vorkommt [Loeb, 1965; Raizer, 1991].

Positive Korona

Die durch die Stoßmechanismen entstehenden Elektronen werden bei einer positiven Korona in Richtung der positiven Sprühelektrode angezogen und dementsprechend die positiven Ionen zur Niederschlagselektrode. Durch die starke Beschleunigung der Elektronen zur Anode hin, werden mehr und mehr neutrale Moleküle oder Atome ionisiert und eine Elektronenlawine breitet sich aus. Um nun in den Bereich der selbständige Entladung zu kommen, muss die Spannung weiter erhöht werden. Durch Photoionisation mit neutralen Gasteilchen in den äußeren Bereichen der aktiven Zone entstehen wiederum positive Ionen sowie Elektronen. Diese Elektronen werden zur aktiven Anode hin beschleunigt und lösen somit weitere Elektronenlawinen aus. Die Elektronen bewegen sich gegenüber den positiven Ionen wesentlich schneller und durch diese quasistationären Ionen entsteht im Bereich der passiven Zone eine positive Raumladung, welche an der negativen Niederschlagselektrode abgeleitet werden muss, da es sonst zum Erliegen der selbstständigen Entladung kommt [Settaouti und Settaouti, 2007].

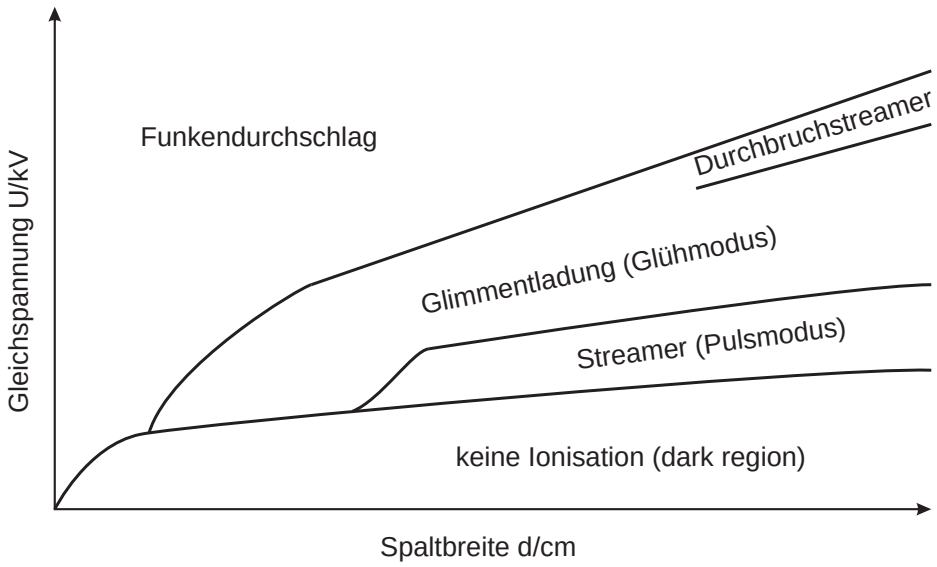


Abbildung 2.14 – *Spannungs-Spaltcharakteristik einer positiven Koronaentladung mit ihren auftretenden Erscheinungsformen*

Im weiteren Verlauf kommt es zu intermittierenden oder pulsartigen Erscheinungen (Streamer), welche durch die sich aufbauende Raumladung bedingt, und ähnlich der von Trichel beobachteten Impulse bei einer negativen Korona sind.

Die Verminderung der Raumladung ist vergleichsweise langsam zur Entstehung und wird durch die Driftgeschwindigkeit der Ionen bestimmt. Mit zunehmender Spannung wird die Ladungsträgerdichte und die Frequenz, mit der die Streamer auftreten, erhöht. Es kommt zu einer Glättung des gesamten Ionenstromes, die pulsartigen Erscheinungen verschwinden und eine stationären Koronaentladung mit einem stetigen Glühen an der Anode tritt ein. Diese Glimmentladungen bei positiven Koronas und mit elektropositiven Gasen sind unregelmäßig und wurden erst in jüngster Zeit beobachtet [Akishev u. a., 1999]. Durch weiteres Erhöhen der Spannung nimmt der gemessene Strom zwischen den zwei Elektroden zu, bis es zu einem Funkendurchschlag kommt und die Spannung zusammenbricht. Dabei können Durchbruchstreamer auftreten, die den Funkendurchschlag ankündigen.

Positive Koronaentladungen haben in der Regel eine höhere Einsatzspannung und einen niedrigeren maximalen Stromfluss bis zum Funkenüberschlag. Die Elektronendichte in der passiven Zone ist sehr gering und die vorherrschende Ladungsträgerart sind die positiven Ionen.

2.7 Modellvorstellung zur Aerosolentstehung bei homogener und ioneninduzierter Nukleation

Die Modellvorstellungen in der Literatur zur Entstehung von Aerosolen sind sehr vielfältig. Meist geht man von einem bestimmten Stoffsystem aus und passt die Vorgänge entsprechend den Stoffeigenschaften an. So zum Beispiel bei der Beschreibung der Entstehungsprozesse von Aerosolen in der Atmosphere die Agglomeration aufgrund der vergleichsweisen geringen Anzahlkonzentrationen vernachlässigt [Koch und Friedlander, 1990]. Bei festen Stoffen mit hohen Anzahlkonzentrationen hingegen unterscheidet man unter anderem in harte oder weiche Agglomeration [Tsantilis und Pratsinis, 2000].

Weiterhin unterscheiden sich die Vorgänge zur Aerosolentstehung hinsichtlich der zeitlichen Abläufe. Einige Autoren gehen von der Vorstellung aus, dass Wachstumsvorgänge aus der Gasphase wesentlich schneller Ablaufen als Agglomerations- oder Koaleszensvorgänge [Fladerer, 2002], während andere wiederum die Vorgänge als zeitlich parallel ansehen [Friedlander, 1998; Alonso u. a., 1999; Mayer u. a., 2004].

In den folgenden Abschnitten werden die Modellvorstellungen zur Aerosolentstehung durch homogene und ioneninduzierte Nukleation aufbauend auf den Untersuchungenen von Artelta u. a. ([Artelta u. a., 2005]) vorgestellt. Es wird dabei von kugelförmigen festen Partikeln ausgegangen, was nur zum Teil den generierten Partikeln in den experimentellen Untersuchungen entspricht, da, wie das Kapitel 4 zeigt, meist nadelförmige Partikel entstehen. Diese Partikelform ist wiederum auf das gerichtete eindimensionale Wachstum zurückzuführen. Eine exakte Beschreibung der Partikelentstehung aus Gasen mit bevorzugtem eindimensionalen Wachstum ist komplex und wenig in der Literatur beschrieben.

2.7.1 Aerosolentstehung durch homogene Nukleation

Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der Aerosolentstehung mit den verschiedenen Teilschritten. Ausgehend von einer übersättigten Gasphase mit einer desublimierbaren/-kondensierbaren Komponente, tritt der Phasenübergang ein. Der Phasenübergang kann dabei auf zwei Wegen erfolgen. Überschreitet die kritische Clustergröße r^* die Größe

des einzelnen Moleküls $r_{\text{Molekül}}$, so verläuft der Phasenübergang entsprechend der im Abschnitt 2.2.1 beschriebenen homogenen Nukleation. Durch Zusammenlagerung der einzelnen Molekülen zu Clustern kann die Energiebarriere überwunden werden und es entstehen stabile wachstumsfähige Cluster. Ist andererseits die Größe des einzelnen Moleküls größer als die theoretische notwendige kritische Clustergröße, verschwindet die Energiebarriere und der Phasenübergang, also die Zusammenlagerung zu wachstumsfähigen Clustern, tritt spontan auf.

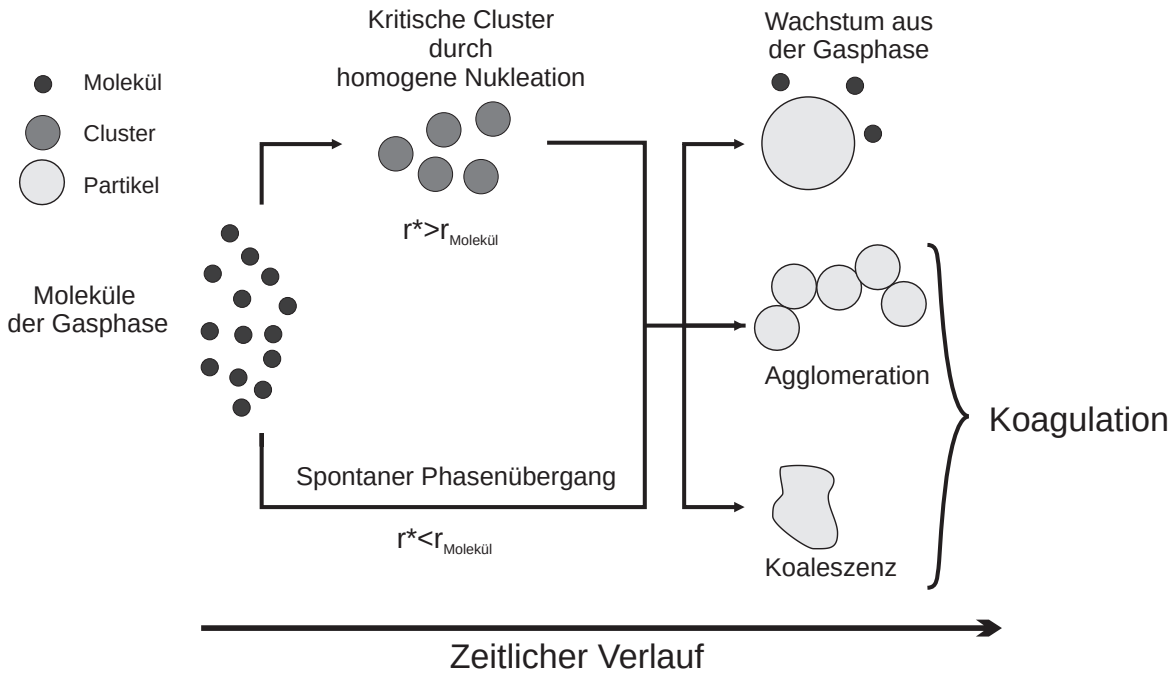


Abbildung 2.15 – *Aerosolentstehung durch homogene Nukleation*

Die Cluster können nun durch drei simultan ablaufende Prozesse zu einem Partikel bestimmter Größe aufwachsen. Im ersten Fall wachsen die Cluster durch den Transport von Molekülen aus der Gasphase auf die Oberfläche. In Abschnitt 2.3.1 sind die Grundzüge dieses Wachstumsvorgangs beschrieben. Der Massentransport aus der Gasphase zum Partikel oder Tropfen hin wird dabei durch den gekoppelten Wärme- und Stofftransport bestimmt, solange bis der Anteil an sublimierten Stoff in der Gasphase erschöpft und das Wachstum zum Erliegen kommt.

Im zweiten Fall bilden die Partikeln durch Kollision miteinander Agglomeratstrukturen. Je nach Material und Temperatur, können harte oder weiche Agglomerate entstehen. Koaleszenz führt im dritten Fall dazu, dass die eigentlichen Primärpartikeln durch Kollision zu einer neuen Partikel verschmelzen. Auch hier spielen die Stoffeigenschaften und die Temperatur eine wichtige Rolle. Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal zwischen den drei Prozessen ist, dass sich beim Partikelwachstum aus der Gasphase die Anzahlkonzentration nicht verändert, während bei den anderen zwei Prozessen die Konzentration an Partikeln abnimmt. In realen Systemen dominiert immer einer der drei Wachstumsvorgänge. Welcher Vorgang für das eigentliche Partikelwachstum im realen System verantwortlich ist, hängt hauptsächlich von der Strömung, den Stoffeigenschaften, der Temperatur, dem Druck und der Haftwahrscheinlichkeit ab. Es finden sich in der

Literatur umfangreiche Arbeiten zu den drei Wachstumsprozessen. Eine gute Übersicht findet man bei Pratsinis und Vemury [1996] und Friedlander [2000].

2.7.2 Aerosolentstehung durch ioneninduzierte Nukleation

Die Modellvorstellung zur Aerosolentstehung durch ioneninduzierter Nukleation beruht grundlegend auf den Vorgängen der homogener Nukleation. Zusätzlich zu den Molekülen der desublimierbaren beziehungsweise kondensierbaren Komponente befinden sich freie Ladungsträger in Form von Ionen in der Gasphase. Diese Ionen können durch verschieden Prozesse der Ladungserzeugung entstehen (siehe hierzu Abschnitt 2.6). Beispielhaft werden hier positive Ionen verwendet, da diese auch in den experimentellen Untersuchungen auftreten. Durch die elektrostatische potentielle Energie der Ionen und der damit verbundenen Wechselwirkung zwischen den entgegengesetzten Ionen und den Molekülen mit Dipol, lagern sich die Moleküle und die Ionen aneinander an und bilden stabile Cluster. Damit verbundenen ist die Erniedrigung der kritischen Clusterbildungsenergie im Vergleich zur homogenen Nukleation.

Entsprechend hohe Sättigungsgrade können auch hier dazu führen, dass die theoretische kritische Clustergröße r^* kleiner als der eigentliche Molekülradius $r_{\text{Molekül}}$ wird und ein spontaner Phasenübergang stattfindet. Die Energiebarriere verschwindet und spontan gebildete Molekülassoziate gehen direkt von der Gasphase in die feste oder flüssige Phase über.

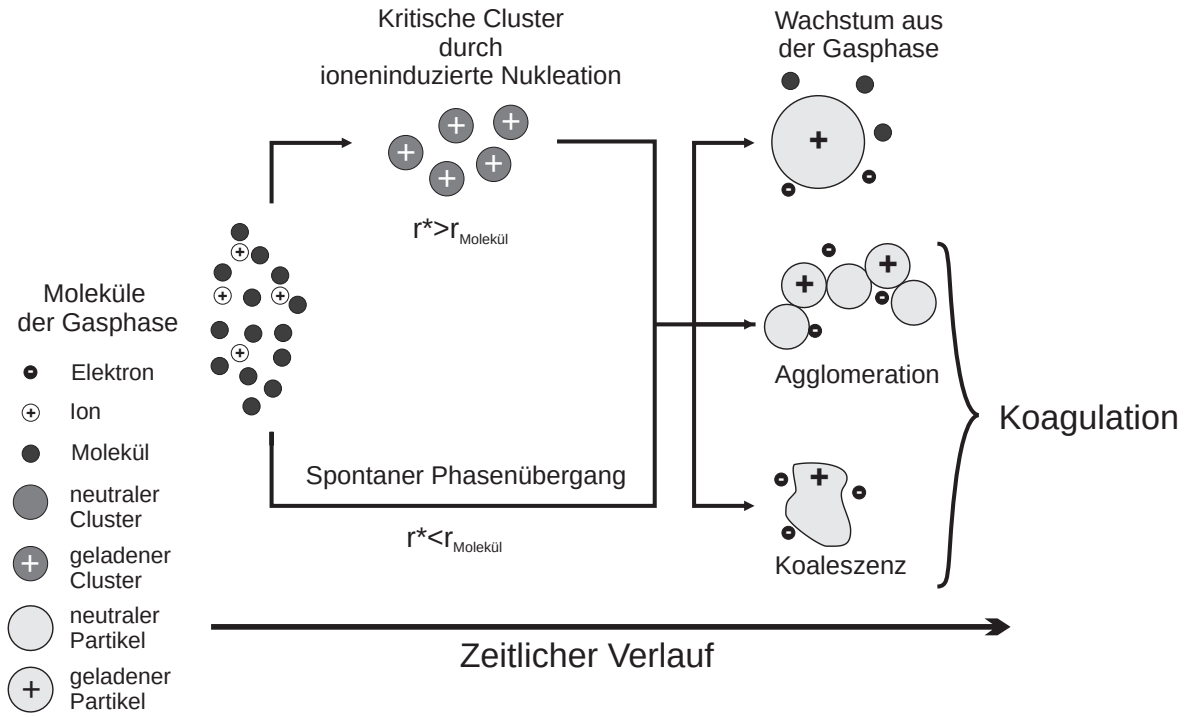


Abbildung 2.16 – *Aerosolentstehung durch ioneninduzierte Nukleation*

Im weiteren Verlauf treten auch hier die drei Vorgänge des Partikelwachstums auf. Zusätzlich können im Beisein von entgegengesetzten geladenen Ladungsträgern (hier freie Elektronen, die bei einer Koronaentladung auftreten), Rekombinationsvorgänge zwischen

den Partikeln und den Elektronen stattfinden. Dabei entstehen entweder neutrale Partikel oder durch Feldaufladung kann sich bei genügend hoher Konzentration an Elektronen, die Ladungspolarität sogar umkehren und die Partikel oder Tropfen werden negativ geladen. Unipolar geladene Partikeln führen durch ihre Abstoßungskräfte untereinander auch zu einer Verminderung der Agglomerationsvorgänge, während entgegengesetzt geladene Partikel die Agglomeration begünstigen. Anzumerken ist, dass der Einfluss der elektrostatischen Anziehung/Abstoßung, hervorgerufen durch ein Ion im Inneren eines Partikels, mit zunehmender Partikelgröße abnimmt [Yu, 2005]. Stabilisierung oder Agglomeration des Aerosols durch gezielte Aufladung ist Gegenstand vieler Untersuchungen [Zukeran u. a., 2000; Gutsch, 1995; Reime, 2004] und wird hier nicht weiter verfolgt.

3 Experimentelle Arbeiten

3.1 Allgemeine Bemerkungen

In einer Versuchanlage werden gemäß der im Abschnitt 1.2 formulierten Untersuchungsschwerpunkte, organische Nanopartikeln in einer übersättigten Gasströmung generiert. Im ersten und zweiten Untersuchungsschwerpunkt sollen nanoskalige organische Aerosole durch die adiabatische Expansion erzeugt und charakterisiert werden. Dabei werden die Möglichkeiten der Steuerung von Partikelgröße, Form und Struktur untersucht. Der Fokus liegt auf dem Einfluss einer zusätzlichen Kühlung des Gasstromes. Durch Modellierung der Strömungsverhältnisse und Nukleationsvorgänge im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen soll der Partikelentstehungsprozess in der Versuchsanlage grundlegend betrachtet und durch die Berechnung der Clusterbildungsenergien die Unterschiede zwischen den beiden verwendeten organischen Versuchsmaterialien dargestellt werden.

Der dritte Schwerpunkt liegt in der Untersuchung der Partikelbildung in einem ionisierten Gasgemisch. Die durch die ioneninduzierte Nukleation erzeugten Partikeln werden auch hier hinsichtlich Größe, Form und Struktur charakterisiert. In diesem Fall kommen zwei ähnliche Versuchsaufbauten zur Anwendung, welche sich nur durch die Partikelentstehungszone unterscheiden. Eine Modellierung der Clusterbildungsenergien des realen Stoffsystems soll wesentliche Unterschiede zwischen der homogenen und ioneninduzierten Nukleation aufzeigen.

Abschließend werden im vierten Untersuchungsschwerpunkt erste experimentelle Untersuchungen zur Herstellung von Core-Shell-Strukturen durchgeführt. Ziel dabei ist zu überprüfen, ob eine Beschichtung mit dem organischen Versuchsmaterial auf anorganischen Trägerpartikeln möglich ist und welche Beschichtungsstrukturen dabei auftreten. Mit Hilfe von stationären und instationären Strömungssimulationen wird weiterhin untersucht, wie sich die eingebrachten Trägerpartikeln räumlich in der Versuchsanlage verteilen, um weitere Erkenntnisse zum Beschichtungsvorgang zu erhalten.

Grundsätzlich kann der Prozess zur Erzeugung nanoskaliger Aerosole und damit die Versuchsanlage selbst in 5 Stufen gegliedert werden. In der Abbildung 3.1 sind alle Prozessstufen schematisch dargestellt.

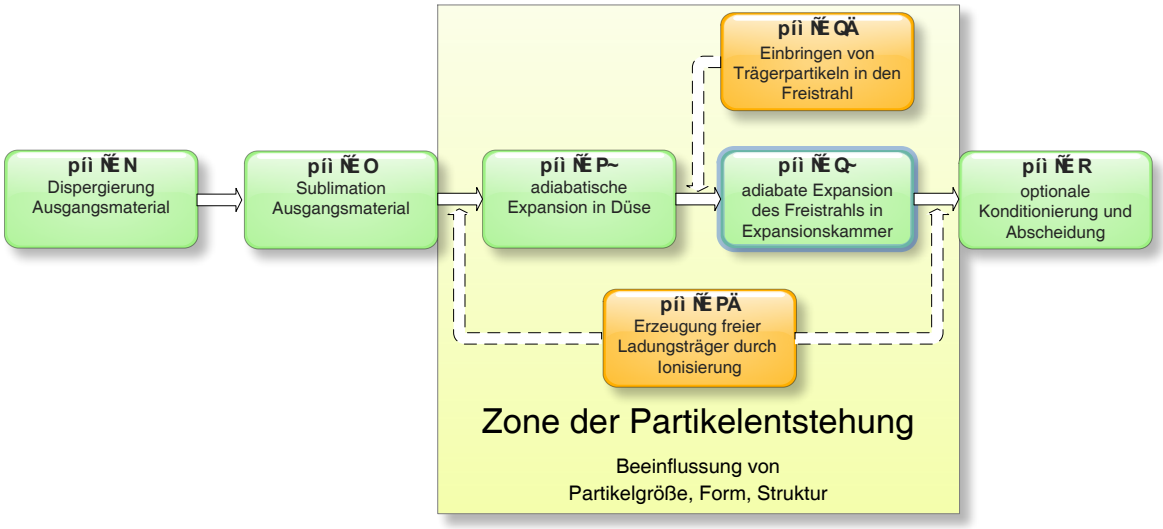


Abbildung 3.1 – *Gliederung der Partikelerzeugung in einzelne Prozessschritte*

Durch den modularen Aufbau der Anlage können je nach Untersuchungsschwerpunkt einzelne Prozessschritte dazugeschaltet werden (gestrichelte Linien). Die einzelnen Aufbauten der Versuchsanlage, gemäß der Untersuchungsschwerpunkte, werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

3.2 Aufbau der Versuchsanlage zur Partikelgenerierung durch homogene Nukleation

In den am Lehrstuhl vorangegangenen Arbeiten von Ober [Ober, 2003] und Mayer [Mayer, 2005] wurde eine im Unterdruckprinzip arbeitende Anlage eingesetzt. Im Hinblick auf eine eventuelle wirtschaftliche Nutzung des Verfahrens sowie die einfachere Handhabung bei der Probennahme, wurde für diese Arbeit eine Versuchsanlage im Überdruckprinzip konstruiert. Das heißt die adiabatische Entspannung erfolgt von einem Überdruck auf atmosphärische Bedingungen.

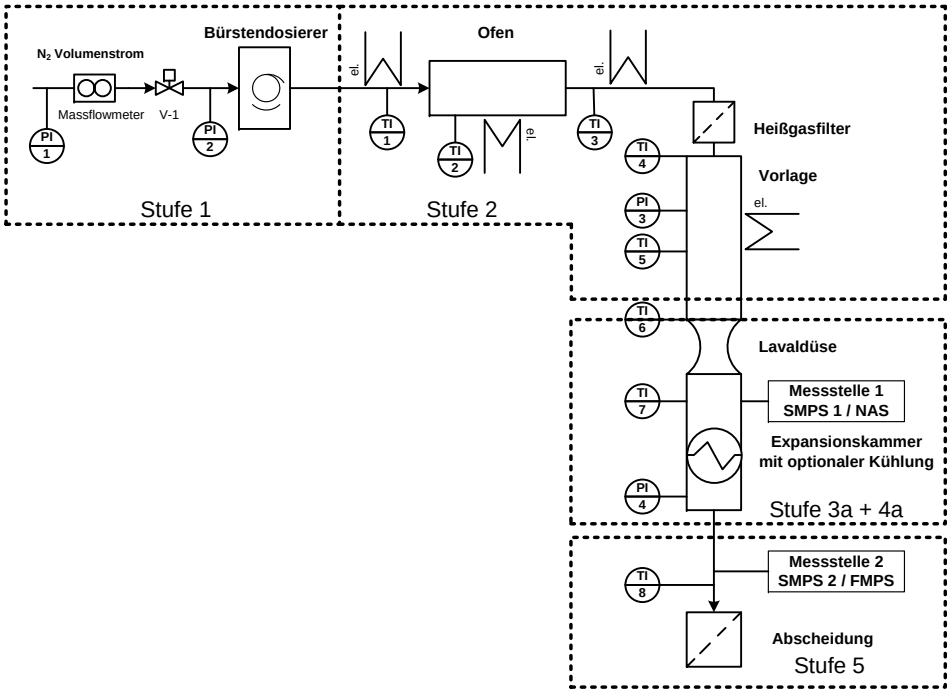


Abbildung 3.2 – *Fließbild der Versuchsanlage mit Messtechnik*

In der ersten Prozessstufe wird das Aufgabegut durch einen Bürstendosierer (RBG 1000, Palas GmbH) in den Trägergasstrom dispergiert. Das Aufgabegut wird in einen zylindrischen Feststoffbehälter eingefüllt und durch einen Stempel mit einer einstellbaren Vorschubgeschwindigkeit einer rotierenden Bürste zugeführt. Die im Dosierkopf befindliche Bürste dispergiert dann das Aufgabegut in den überströmenden Trägergasstrom. Die Beladung an Aufgabegut kann über die Vorschubgeschwindigkeit w_{BD} des Stempels eingestellt werden. Um einen konstanten Massenstrom an dispergierten Aufgabegut in das Trägergas zu bringen, ist auf eine gleichmäßige Stopfdichte ϱ_{Stopf} im Feststoffbehälter zu achten. Die Beladung an Aufgabegut X_i bezogen auf die Masse an Trägergas $\dot{m}_{TG}$ berechnet sich wie folgt:

$$X_i = \frac{\dot{m}_{AG}}{\dot{m}_{TG}} \quad , \tag{3.1}$$

wobei

$$\dot{m}_{AG} = w_{BD}\, A_{BD}\, \varrho_{Stopf} \tag{3.2}$$

mit

$$\varrho_{Stopf} = (1-\epsilon)\, \varrho_{AG} + \epsilon\, \varrho_{TG} \quad . \tag{3.3}$$

In der zweiten Prozessstufe muss sichergestellt werden, dass das Aufgabegut vollständig in die Gasphase sublimieren kann. Aufgrund der geringen Sättigungsdampfdrücke der verwendeten organischen Versuchsmaterialien in der Gasphase (siehe Abschnitt 3.5), ist eine hohe Beladung an Material im Trägergas nicht möglich. Demzufolge wurde nur mit geringen Vorschubgeschwindigkeiten des Bürstendosierers gearbeitet. Die Sublimationszone der zweiten Prozessstufe bestehend aus einem Rohrofen (F21100, Thermolyne) und beheizten Rohren, wird je nach Sublimationspunkt des zu sublimierenden Materials auf die entsprechende Temperatur gebracht. Zur Kontrolle der Temperaturen sind an geeigneten Stellen in den Rohren Temperaturmessstellen (Thermoelemente Typ K und J) angebracht. Es muss auf ein gleichmäßiges Temperaturprofil in der gesamten Sublimationszone geachtet werden, da zu hohe Temperaturen zur Schädigung oder Zersetzung und zu niedrige Temperaturen zur ungewollten Desublimation des Materials führen.

In der sich anschließenden und ebenfalls beheizten Vorlage findet eine Querschnittserweiterung des Rohrdurchmessers auf 50 mm statt. Mittels eines vorgeschalteten Heißgasfilter wird sichergestellt, dass sich entsprechend der Trenngrenze kein partikuläres Ausgangsmaterial mehr im Trägergas befindet. In den Experimenten war kein wesentlicher Anstieg des Druckabfalls über dem Heißgasfilter zu verzeichnen und somit wurde eine gute Sublimation des Ausgangsmaterials realisiert. Danach tritt in der Düse die adiabatische Expansion ein (Stufe 3a),der Gasvolumenstrom wird in der Lavaldüse auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt und ein starkes Temperaturgefälle entsteht. In der nachgeschalteten Expansionskammer bildet sich ein Freistrahl aus und kühlt sich weiter ab (Stufe 4a). Die Expansionskammer ist mit einer optionalen regelbaren Kühlung ausgestattet. Es handelt sich dabei um Kühlwendeln, die an der Rohrwand angebracht sind und mit einem geeigneten Kühlmittel, welches Temperaturen von bis zu $-20\,°C$ erlaubt, betrieben werden. Diese indirekte Kühlung des Gasstromes birgt den Vorteil, dass keine zusätzliche Verdünnung durch ein Quenchgas oder Verunreinigungen durch eine Wassereinspritzung in das System gelangen.

Nach der Expansionskammer mit dem sich anschließenden Wärmetauscher können in Stufe 5 modular verschiedene Abscheider, wie beispielsweise Filter, angeschlossen werden. Zur elektronenmikroskopischen Auswertung wird ein PTFE beschichteter Faserfilter und ein Nanometer Aerosol Sampler (NAS Modell 3089, TSI Inc.)eingesetzt, mit dem das generierte Aerosol direkt auf den Probeträger für die Elektronenmikroskopie abgeschieden werden kann. Die in der Anlage integrierten Probenahmestellen sind so konstruiert, dass in Abhängigkeit der auftretenden Strömungsgeschwindigkeiten nahezu isokinetische Absaugbedingungen herrschen, um so Verfälschungen der gemessenen Partikelgrößenverteilungen durch unterschiedliche Geschwindigkeiten in der Haupt- und Probenahmeströmung zu vermeiden.

Zur Steuerung der elektronischen Druckventile und Massflowcontroller ist eine Prozessleitsteuerung (PLS) in der Programmierumgebung Labview (Labview 7.1, National Instruments) entwickelt worden. Mittels dieser PLS sind auch alle Temperaturdaten erfassbar und alle Informationen zu Druck, Temperatur und Volumenstrom lassen sich speichern.

3.2.1 Design der verwendeten Düsen

Die theoretischen Grundlagen der Strömung sowie der Partikelentstehung in Lavaldüsen und deren Nutzung als Aerosolgeneratoren sind bereits in Abschnitt 2.5 beschrieben

worden. Die Konturauslegung erfolgte nach dem für diesen Prozess wichtigen Parameter, der Entspannungsrate $\dot{P}$. Um eine möglichst schnelle Temperatursenkung zu erzielen, wurde ein Entspannungsrate von $\dot{P} = 10^5$ 1/s gewählt. Weiterhin mussten Betriebsparameter, die genau auf die Prozessführung und das Versuchsmaterial Kupferphthalocyanin abgestimmt sind, berücksichtigt werden. Zum Einen ist eine Temperatur am Düseneintritt von $T_0 = 500$ °C notwendig um sicherzustellen, dass die verwendeten organischen Versuchsmaterialien leicht oberhalb der Sublimationstemperatur liegen, zum Anderen soll in der Expansionskammer ein leichter Überdruck herrschen, damit eine ausreichende Druckdifferenz für nachgeschaltete Abscheider vorhanden ist. In der Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Betriebsparameter für die verwendete Lavaldüse aufgelistet.

Tabelle 3.1 *– wichtige Betriebsparameter der Lavaldüse*

Parameter	Wert	Einheit
Entspannungsrate	10^5	1/s
Eingangsdruck	2,5	bar
Ausgangsdruck (Rückdruck)	1,1	bar
Massenstrom	2,5	kg/h
Volumenstrom im Normzustand	2	m^3/h
Eintrittstemperatur	500	°C
Düsendurchmesser Eintritt	50	mm
Düsendurchmesser engster Querschnitt	1,6	mm
Düsendurchmesser Austritt	1,8	mm
Höhe	26	mm

Die nummerische Auslegung der Kontur erfolgte mittels eines von Ober [Ober, 2003] entwickelten Code in der Programmierumgebung MAPLE®. Dabei wurde der Programmalgorhitmus leicht abgeändert, da hier statt einer 2-D Rechteckgeometrie, eine 3-D Kreisgeometrie zur Anwendung kommen sollte. Eine genaue Beschreibung der Vorgehensweise zum Ablauf der Auslegung findet sich auch bei Mayer [Mayer, 2005]. Als Material wurde Macor® eine bearbeitbare Glaskeramik verwendet. Sie zeichnet sich vor allem durch ihre hohe Temperaturbeständigkeit aus und ist ein hervorragender elektrischer Isolator. Letzteres ist vor allem bei der Erzeugung des elektrischen Feldes und der damit verbundenen Ionisierung des Gasgemisches entscheidend.

Die Konturberechung ergab, dass aufgrund der geforderten Druckverhältnisse und der Entspannungsrate die geometrischen Dimensionen des divergenten Teil der Lavaldüse klein ausfallen. In Abbildung 3.3 sind die dimensionslosen Verhältnisse von Druck und Temperatur sowie die Mach-Zahl entlang der Symetrieachse von Düse und Expansionskammer aufgetragen. Zusätzlich wurde dieselbe Berechnung für eine konvergente Düsenform durchgeführt. Dabei wurde eine ähnliche Düsengeometrie wie bei der Lavaldüse verwendet, bei welcher der divergente Teil weggelassen wurde. Bedingt durch diese Konturveränderung kann keine Überschallgeschwindigkeit in der Düse erreicht werden, wohl aber im Freistrahl.

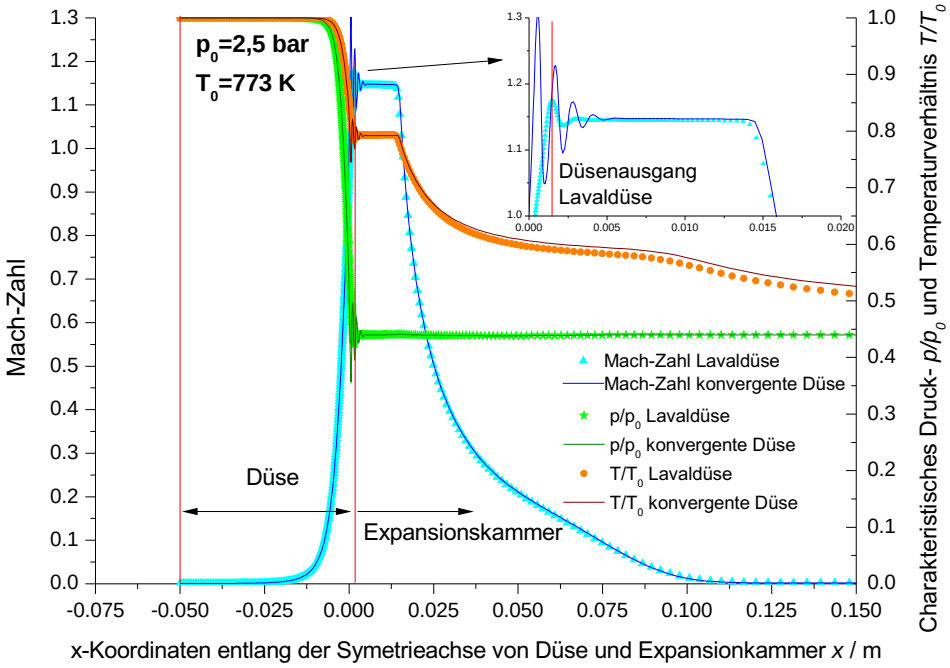


Abbildung 3.3 – *Druck-,Temperaturverhältnisse und Machzahl entlang der Rotationsachse der verwendeten Lavaldüse sowie einer konvergenten Düsenform und der sich anschließenden Expansionskammer*

Die Modellierung zeigt, dass die höchste Geschwindigkeit und der stärkste Temperaturabfall im Verhältnis zur axialen Länge im divergenten Teil der Düse auftritt. Im weiteren Verlauf nimmt die Temperatur nicht mehr so stark ab. Einen ähnlichen Verlauf der charakteristischen Verhältnisse weist auch die konvergente Düse auf. Hier treten aber im Bereich des Düsenausganges starke Schwankungen der Mach-Zahl auf und demzufolge auch unerwünschte Druckstöße. Grundsätzlich ist also die Lavaldüse der konvergenten Düse aufgrund ihres gleichmäßigeren Strömungsprofiles zu bevorzugen. Die im weiteren Verlauf präsentierten experimentellen Ergebnisse beruhen daher auf der adiabatischen Expansion in der Lavaldüse.

3.3 Aufbau der Versuchsanlage zur ionenunterstützten Partikelgenerierung

3.3.1 Versuchsanlage mit laminarer Flowbox

In Voruntersuchungen zur ionenunterstützten Partikelgenerierung wurde festgestellt, dass es ab einer gewissen Beladung an Ausgangsmaterial und den daraus resultierenden Sättigungsgraden, zu einer Überlagerung von homogener und ioneninduzierte Nukleation kommt. Gerade beim Kühlen der Expansionskammer setzt die homogene Nukleation, bedingt durch hohe Sättigungsgrade, bevorzugt ein. Zur Verringerung der homogenen Nukleation wird einerseits auf die Kühlung der Expansionskammer verzichtet und andererseits die Aufgabemethode des Ausgangsmaterials und die Zone der Partikelenstehung modifiziert. Wie in Abbildung 3.4 zu sehen, wird die Düse in einem ersten Schritt durch eine zylindrische laminare Flowbox ersetzt. Diese besteht ebenfalls aus dem schon für die

Düsen verwendeten elektrisch isolierenden Material Macor® und hat einen Durchmesser von 30 mm. In dieser Flowbox kann also keine schlagartige Temperaturabsenkung und somit eine plötzlich einsetzende homogene Nukleation erfolgen. Die Partikelbildung muss also bei ausreichend hoher Ionenkonzentration an den Ionen stattfinden. Bedingung für eine laminare Strömung in der Ionisationszone ist ein Volumenstrom im Normzustand von 2 m^3/h am Eingang der Anlage, welcher dem Volumenstrom in den Experimenten mit Lavaldüse (bei 500 °C und 2.5 bar) entspricht. Die sich aus diesen Strömungsbedingungen bei verschiedenen Temperaturen ergebenden Reynoldszahlen variierten bis maximal 1500 . Da als konstanter Parameter ein bestimmter Volumenstrom am Eingang der Anlage eingehalten wird, veränderten sich die Reynoldszahlen in der laminaren Flowbox entsprechend der steigenden Temperatur, wobei bei einem Maximalwert von 1500 immer noch eine laminare Strömung vorliegt.

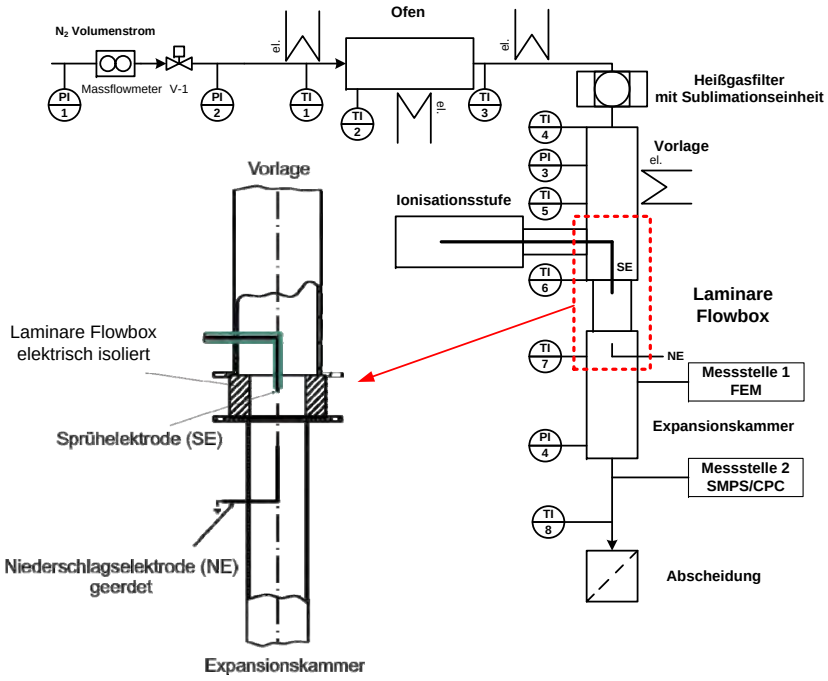


Abbildung 3.4 – *Fließbild der Versuchsanlage mit integriertem Ionisator und laminarer Flowbox*

Die Erzeugung der freien Ladungsträger erfolgt durch eine negative Koronaentladung. Die Sprühelektrode wird dementsprechend als Kathode betrieben und die Niederschlagselektrode als Anode. Im nachfolgenden Abschnitt 3.3.3 wird genauer auf den Aufbau des Koronaentladers zur Ionenerzeugung eingegangen. Als Material für die Elektroden wurde Wolfram eingesetzt, da es extrem temperaturbeständig ist und auch kein Material beim Auftreffen von positiven Ionen oder Elektronen emittiert. Das elektrische Feld baut sich zwischen den zwei Nadelelektroden auf und es kann bei entsprechenden Spannungen zur Koronaentstehung und somit zur Ladungsträgererzeugung an beiden Elektroden kommen.

Das Hochspannungsnetzteil ist neben einem Voltmeter auch mit einen Amperemeter zum Messen des von des Sprühelektrode abfließenden Strom ausgerüstet. Der Ionisator wird während der experimentellen Untersuchung bei einer Stromstärke von $0,6 - 0,8$ mA

betrieben. Um eine qualitative Vorstellung der Ionendichte im Gas zubekommen, wäre ein weiteres Amperemeter an der Niederschlagselektrode notwendig gewesen. Der gemessene Strom am Hochspannungsnetzteil enthält noch zusätzlich den Verluststrom, der sich durch verlorengegangene Ladungsträger an den Anlagenwänden sowie den durch Rekombination neutralisierten Ladungsträgern zusammensetzt.

Eine qualitative Vorstellung bekommt man durch den an der Messstelle 1 betriebenen Faraday-Cup Elektrometer (FEM). Aber auch hier werden Verluste, die in der Probenahme entstehen sowie Überlagerungen die durch gemessene und nicht berücksichtigte Partikelmehrfachladungen auftreten, nicht erfasst. Das FEM kann sowohl den reinen gemessenen Strom an abgegeben Ladungen messen, als auch bei Kenntnis über den Ladungszustand des Aerosols eine Anzahlkonzentration wiedergeben.

Um bei Temperaturen unterhalb des eigentlichen Sublimationspunktes das organische Versuchsmaterial in die Gasphase zu transferieren und dabei keine festen Bestandteile mehr in der Zone der Partikelentstehung zu haben, ist auf dem Heißgasfilter eine Sublimationseinheit angebracht. Diese besteht aus einem nach drei Seiten hin abgeschlossenen zylindrischen Gefäß in der eine kleine Menge an Versuchsmaterial gleichmäßig verteilt ist. Durch das Überströmen des Trägergases kann das Material entsprechend seiner Dampfdruckkurve und der Überströmzeit in die Gasphase übertreten. Es muss auch darauf geachtet werden, dass die Fläche des Heißgasfilters ausreichend groß für eine gute Durchströmung ohne großen Druckverlust ist.

3.3.2 Versuchsanlage mit Lavaldüse

An den Versuchen mit der laminaren Flowbox schließen sich die Versuche mit der Lavaldüse an. Dabei bleibt die Konfiguration dieselbe und lediglich die Flowbox wird gegen die Lavaldüse ausgetauscht.

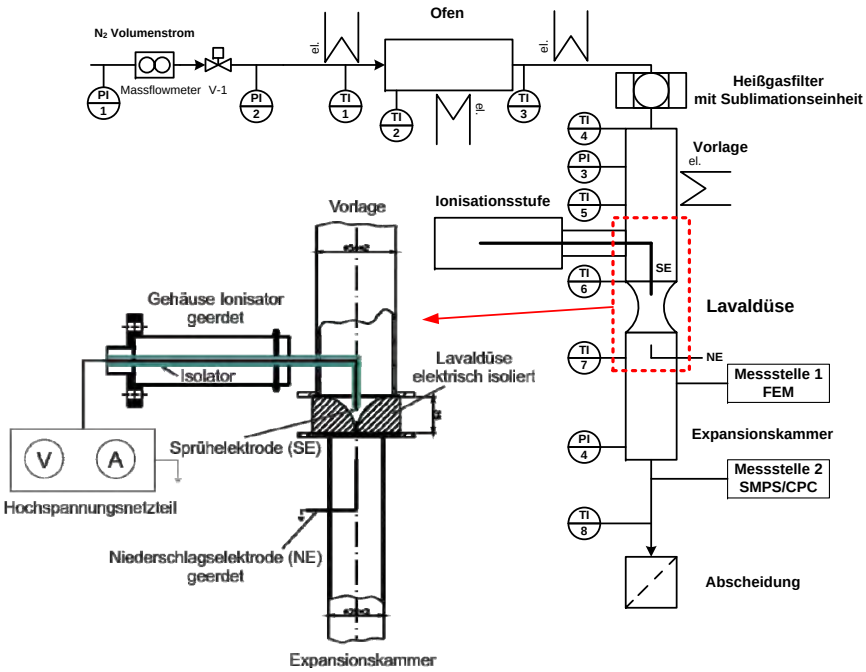


Abbildung 3.5 – *Fließbild der Versuchsanlage mit integriertem Ionisator und Lavaldüse*

Die Sprühelektrode ist zentral auf halber Höhe in der Düse integriert. In einem Abstand von circa 2 cm vom Düsenausgang befindet sich die Niederschlagselektrode. Durch die elektrisch isolierende Eigenschaft des Düsenmaterials in Kombination mit der Niederschlagselektrode kann so das elektrische Feld durch die Düsengeometrie hindurch aufgebaut werden, und eine Ionisierung des Gasgemisches findet sowohl im Bereich der beginnenden Schallströmung als auch durch eventuell auftretende Koronaentladung an der Niederschlagselektrode statt. Auch hier wurde das Versuchsmaterial durch die Sublimationseinheit in die Gasphase gebracht. Diese geringen Mengen an sublimiertem Material sorgen dafür, dass die resultierenden Übersättigungen in der Düsenströmung und im Freistrahl klein sind und somit eine homogene Nukleation unterdrückt beziehungsweise vermindert wird. Dadurch kann ein Einsetzen der Partikelbildung durch die ioneninduzierte Nukleation besser von anderen Effekten abgegrenzt werden. Konstanter Betriebsparameter ist hier der Druck vor der Düse von $2,5$ bar und die daraus resultierende Abkühlrate. Dadurch ergeben sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit von Dichte und Viskosität des Trägergases unterschiedliche Volumenströme in der Düse.

3.3.3 Entwicklung des Koronaentladers

Zur Erzeugung von freien Ladungsträgern in Form von Ionen, wurde ein Koronaentlader entwickelt. Ziel war es, die Entstehungszone der Ladungsträger so nah wie möglich an die Zone der Partikelentstehung heranzuführen. Eine Entfernung der Ladungserzeugung von der Nukleationszone, wie zum Beispiel bei Jung [Jung u. a., 2008] und der damit verbundene Transport erhöht die Verluste an freien Ladungsträgern durch die Rekombination von positiven Ionen mit Elektronen. Aus diesem Grund wurde die aktive Elektrode in die Mitte der Düsenkontur platziert, während die passive Elektrode unterhalb des Düsenausganges angebracht war. In den Abbildungen 3.6 und 3.7 sind die beiden Betriebsformen (Kathodenbetrieb und Anodenbetrieb) sowie die Ionisationsvorgänge schematisch dargestellt.

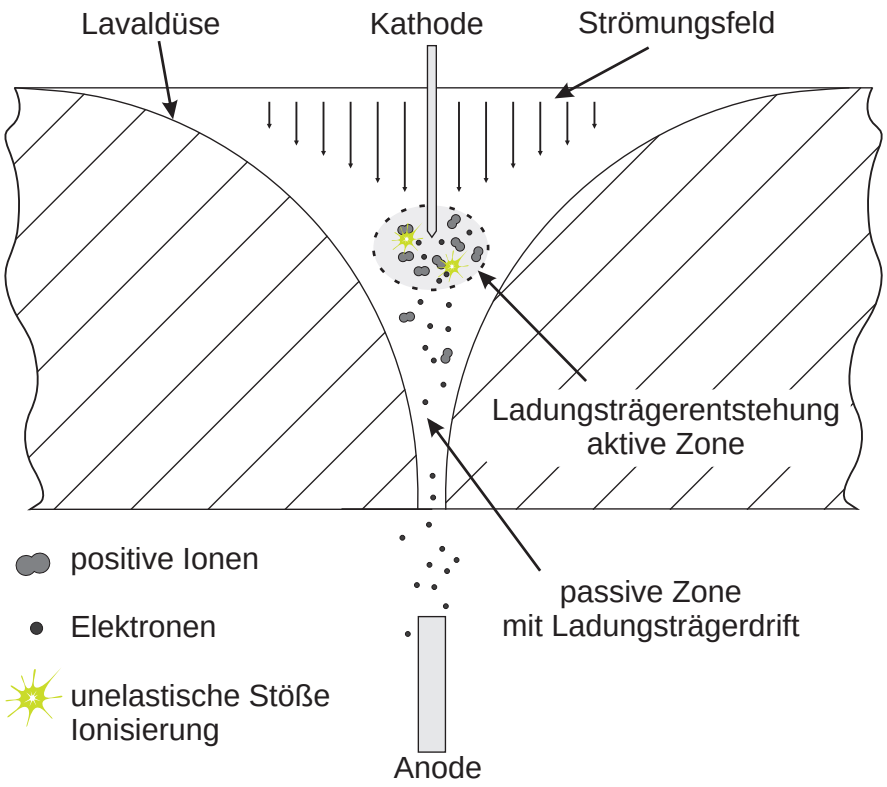


Abbildung 3.6 – *Anordnung der Elektroden als negative Korona in der Lavaldüse*

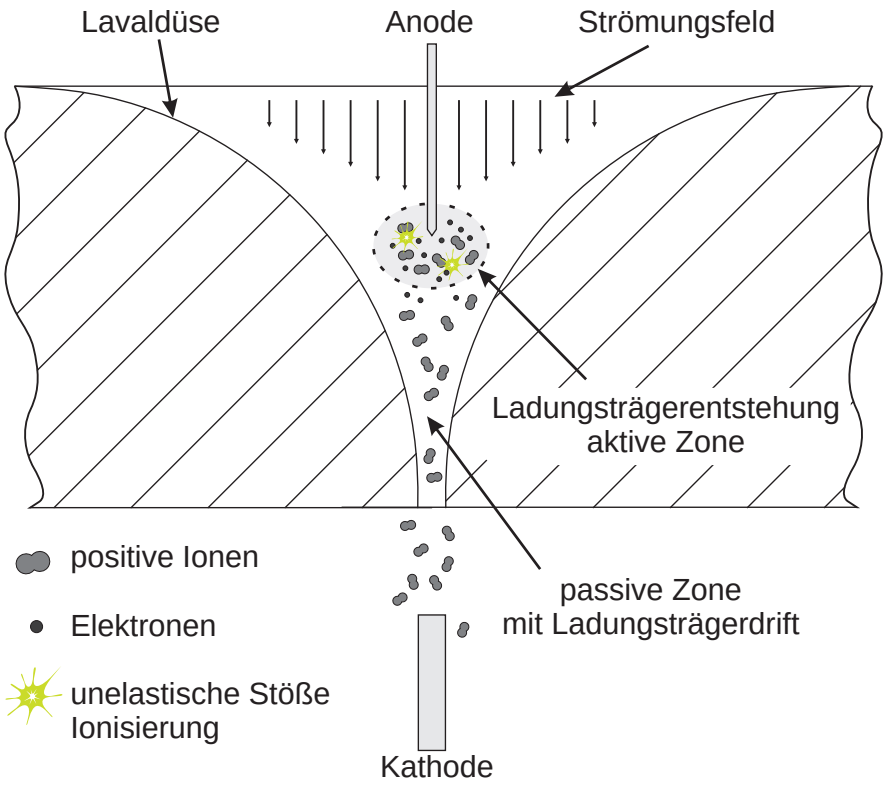


Abbildung 3.7 – *Anordnung der Elektroden als positive Korona in der Lavaldüse*

Im Kathodenbetrieb (die Sprühelektrode ist negativ) sind die positiven Ionen nur in der aktiven Zone zu finden. Da unter Verwendung von Stickstoff als elektropositives Gas keine negativen Ionen auftreten, sollten sich in der passiven Zone nur Elektronen befinden. Man muss an dieser Stelle aber noch die überlagerte Strömung des Gases in der Düse berücksichtigen, die dazu führen kann, dass positive Ionen im äußeren Bereich der aktiven Zone eventuell mitgetragen werden können, wie die Abbildung 3.8 anhand der gemessenen Ladungsträgerströme zeigt.

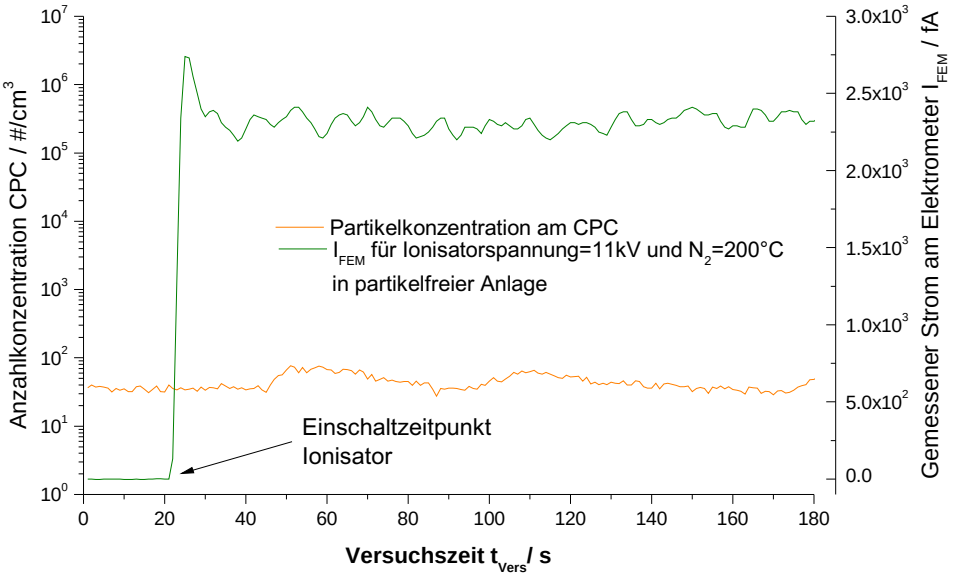


Abbildung 3.8 – *Gemessener Strom am Faraday-Cup-Elektrometer bei partikelfreier Anlage und reinem Stickstoff als Trägergas*

Dabei wurde in der Nähe der Niederschlagselektrode mit einem Faraday-Cup Elektrometer (siehe 3.6.3) der Strom (grüne Kurve) durch ankommende Ladungsträger gemessen. Zur Überprüfung der Partikelfreiheit während der Messung wurde gleichzeitig die Anzahlkonzentration an Partikeln (orange Kurve) mit einem Kondensationskernzähler gemessen, der aber keine Ionen detektieren kann. Geht man davon aus, dass die gemessenen positiven Ladungsträger einfach geladen sind, ergibt das eine Anzahlkonzentration von circa $4 \cdot 10^5$ Ionen pro Kubikzentimeter. Eine Beeinflussung der Düsenströmung auf die zur Verfügung stehenden Ladungsträgern während des Nukleationsvorganges ist also nicht auszuschließen. Es tritt aber noch ein weiterer Effekt auf, der für freie positive Ladungsträger in Düsenströmung und Freistrahl sorgt.

Ein Vorteil einer Nadel-Nadel-Anordnung liegt in der Fokusierung des elektrischen Feldes. Durch die starke Krümmung der Nadelspitzen werden so die Feldlinien und damit die Bewegung der freien Ladungsträger gebündelt. Gutsch [Gutsch, 1995] berichtet in seiner Arbeit über eine Anordnung zur Aufladung feinster Partikeln mittels einer Nadel-Nadel-Anordnung. Dabei wurde eine stabile Koronaentladung an *beiden* Spitzen durch eine bipolare Beschaltung der beiden Nadelelektroden mit Hochspannung erzeugt. Der Aufbau des hier verwendeten Koronaentladers ist der Anordnung von Gutsch ähnlich nur das hier die Niederschalgselektrode nicht zusätzlich mit einem Hochspannungsnetzteil beschaltet ist. Trotzdem existiert zwischen den beiden Elektroden ein großer Potentialunterschied, der dazu führt, dass eine Koronaentladung an beiden Nadelelektroden entsteht.

In einer aus Plexiglas gefertigten Versuchsanordnung wurde die Ionisationszone, wie sie in der experimentellen Untersuchung verwendet wurde, nachempfunden. Die Abbildung 3.9 zeigt, dass auch hier eine makroskopisch sichtbare und stabile Koronaentladung an beiden Nadeln eintritt.

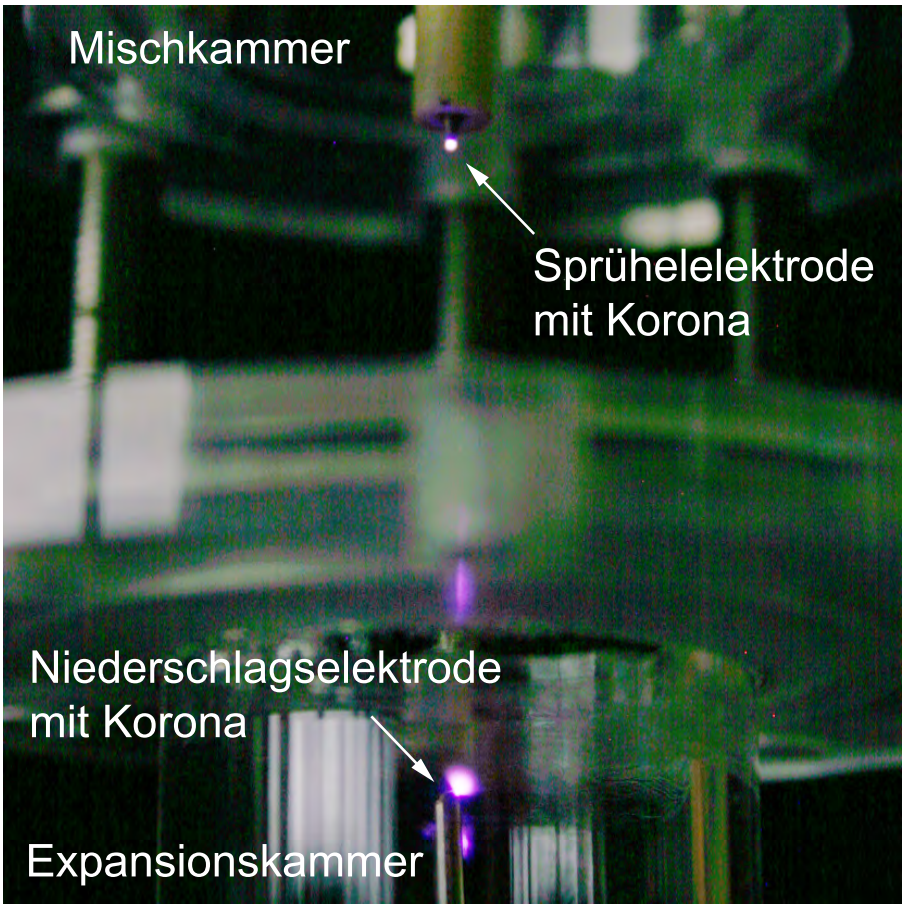


Abbildung 3.9 – *Koronaentladung an Sprüh- und Niederschlagselektrode in der Nadel-Nadel-Anordnung*

Es ist also davon auszugehen, dass an beiden Nadelelektroden freie Ladungsträger erzeugt werden, die sich je nach Polarität entlang den Feldlinien auf die gegenüberliegende Elektrode bewegen. Gleichzeitig kann es auch an der Niederschlagselektrode durch die überlagerte Strömung zu einer Abscherung von Ladungsträgern kommen. In jedem Fall stehen Ladungsträger in Form von positiven Stickstoffionen in der Partikelentstehungszone, in der Düse und im Freistrahl, für die ioneninduzierte Nukleation zur Verfügung. Die Abbildung 3.10 zeigt die aufgrund dieser Erkenntnis, die möglichen Ionisationsvorgänge für die Korona der Nadel-Nadel-Anordnung in der Lavaldüse.

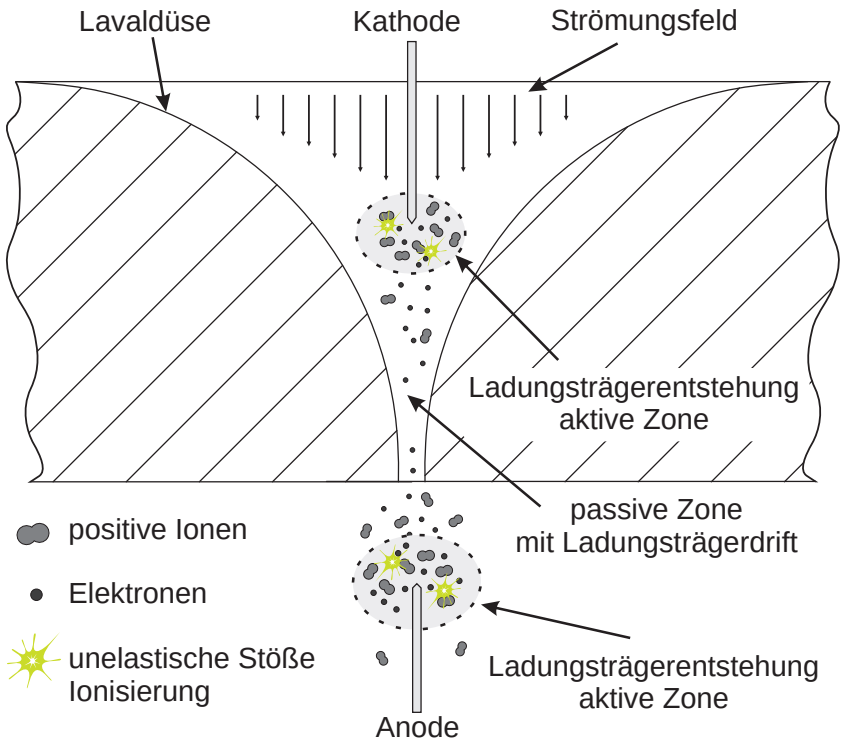


Abbildung 3.10 – *Anordnung der Nadelelektroden in der Lavaldüse und die auftretenden Ionisationsvorgänge bei einer negativen/positiven Korona*

Zwei wichtige Betriebsparameter des Koronaentladers sind die Koronaeinsatzspannung U_0 und die Durchschlagsspannung U_B. Es gibt verschiedene Ansätze, um die Spannung bei der eine Koronaentladung eintritt zu beschreiben. White [White, 1969] kommt über die *Poisson-Gleichungen* für das elektrische Feld zu folgendem Ausdruck für die Koronaeinsatspannung einer negativen Koronaentladung in Luft bei einer Draht-Platte-Anordnung:

$$U_0 = E_0 \, r_0 \, \ln \frac{2\,b}{\pi r_0} \tag{3.4}$$

mit dem Radius r_0 für die Sprühelektrode und b als den Abstand zwischen Sprühelektrode und Platte. Dieses System kommt der hier verwendeten Nadal-Nadel-Anordnung am nächsten, da es für diesen Zusammenhang keine exakte analytische Formulierung gibt. Für die Anfangsfeldstärke E_0, also die Feldstärke bei der die Koronaentladung einsetzt, verwendet man die empirische Formel nach Peek [Peek, 1915]:

$$E_0 = 30\,\delta + 9\sqrt{\frac{\delta}{r_0}} \tag{3.5}$$

mit der relativen Gasdichte

$$\delta = \frac{T_0}{T}\,\frac{p}{p_0} \quad , \tag{3.6}$$

wobei mit T und p die vorherrschende Temperatur bzw. der vorherrschende Druck bezeichnet wird, für die die relative Gasdichte ermittelt werden soll sowie T_0 die Temperatur und p_0 den Druck bei Normbedingungen.

Für kleine und mittlere Stromstärken gibt White nach einer Näherungslösung von Cooperman [Cooperman, 1960] folgende Beziehung an:

$$I = \frac{Z_i}{b^2\,\ln\dfrac{4\,b}{\pi\,r_0}}\,U\,\left(U - U_0\right) \quad , \tag{3.7}$$

worin I den auftretenden Koronastrom und Z_i die Ionenmobilität bezeichnet. Die Einsatzspannung und damit auch die Durchschlagsspannung sind stark Temperaturabhängig, da die Ionenmobilität Z_i bei höheren Temperaturen zunimmt und die Gasdichte δ ab [Sielemann, 1999].

In Abbildung 3.11 ist das charakteristische Spannungs-Temperatur-Diagramm des eingesetzten Koronaentladers für den Kathodenbetrieb bei $2,5$ bar dargestellt. Beim Erreichen eines Koronastromes von $0,01$ mA wurde die dazu korrespondierende Spannung als Einsatzspannung der stationären Korona aufgezeichnet und beim Überschreiten von 1 mA sowie die damit verbundene Abschaltung des Hochspannungsnetzteiles die Durchschlagsspannung gemessen. Um die experimentellen Ergebnisse zu überprüfen, ist die theoretische Koronaeinsatzspannung für die Draht-Platten-Anordnung mit Hilfe der Gleichungen (3.4), (3.5), (3.6) berechnet und aufgetragen worden. In Anlehnung an die realen Betriebsbedingungen wurde der Abstand zwischen Draht und Platte mit $b = 30$ mm und der Radius des Drahtes mit $R_0 = 0,5$ mm gewählt.

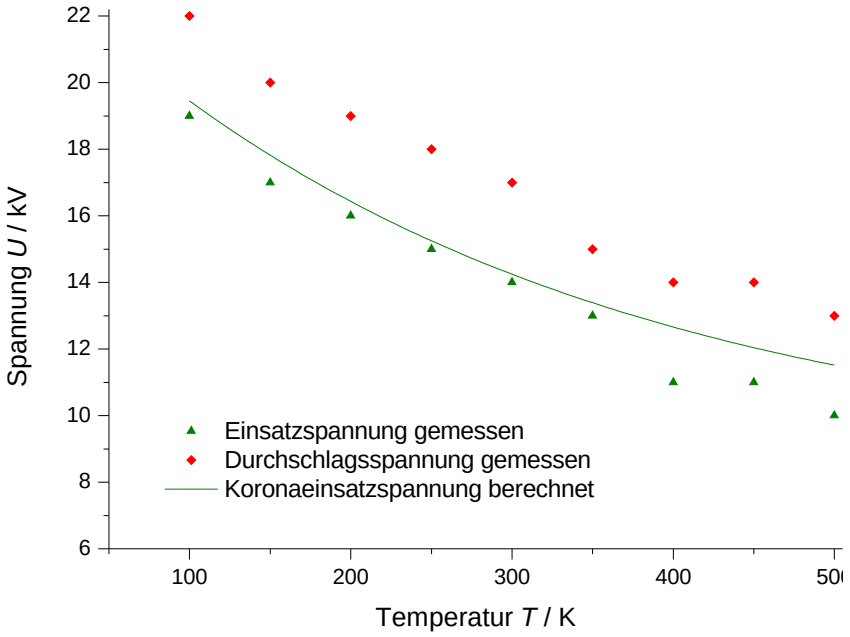


Abbildung 3.11 – *Einsatzspannung (gemessen und berechnet) sowie Durchschlagsspannung für den mit Stickstoff betriebenen Koronaentlader in Abhängigkeit von der Temperatur*

Unter konstantem Druck sinkt mit zunehmender Temperatur die Einsatzspannung und dementsprechend auch die Durchschlagsspannung. Im betrachteten Temperaturbereich beträgt die Differenz zwischen beiden Spannungen konstant $2 - 3$ kV. Der gemessene und berechnete Verlauf der Koronaeinsatzspannung ist hier prinzipiell gleich, lediglich die berechneten Werte liegen immer leicht oberhalb der gemessenen Punkte. Es kann also gezeigt werden, dass die theoretischen Annahmen einer Draht-Platten-Anordnung gut mit dem realen Fall einer Nadel-Nadel-Anordnung übereinstimmen.

3.4 Aufbau der Versuchsanlage zur Erzeugung von Core-Shell-Strukturen

Zur Beschichtung wird Kupferphthalocyanin als organische Substanz sowie Titandioxid TiO_2 als Trägerpartikeln eingesetzt. Das Anlagenschema ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Das organische Ausgangsmaterial wird wieder mit dem Bürstendosierer in das Trägergas dispergiert und die Betriebsparameter, wie Druck und Temperatur entsprechen denen aus Abschnitt 3.2. Weiterhin findet auch hier keine Kühlung der Expansionskammer statt.

In der Expansionskammer erfolgt die Zugabe der Trägerpartikel durch einen Sekundärgasstrom in das durch den Freistrahl erzeugte Rückstromgebiet. Die Trägerpartikel werden dadurch in den Freistrahl hinein transportiert und gelangen somit direkt in die Zone der hohen Übersättigungen. Die vier Öffnungen zur Sekundärgaszuführung befinden sich rotationssymmetrisch in der Expansionskammerwand. Das Titandioxid wurde mit einen Aerosolgenerator in die Anlage eingebracht. Dafür muss das pulverförmige TiO_2 in Wasser dispergiert werden. Anschließend wird die Suspension mittels eines Collision-

Zerstäubers zerstäubt. Das Tröpfenchenaerosol wird durch einen Diffusionstrockner geleitet, sodass ein konstanter Sekundärgasstrom entsteht, welcher feinste Titandioxidpartikeln enthält.

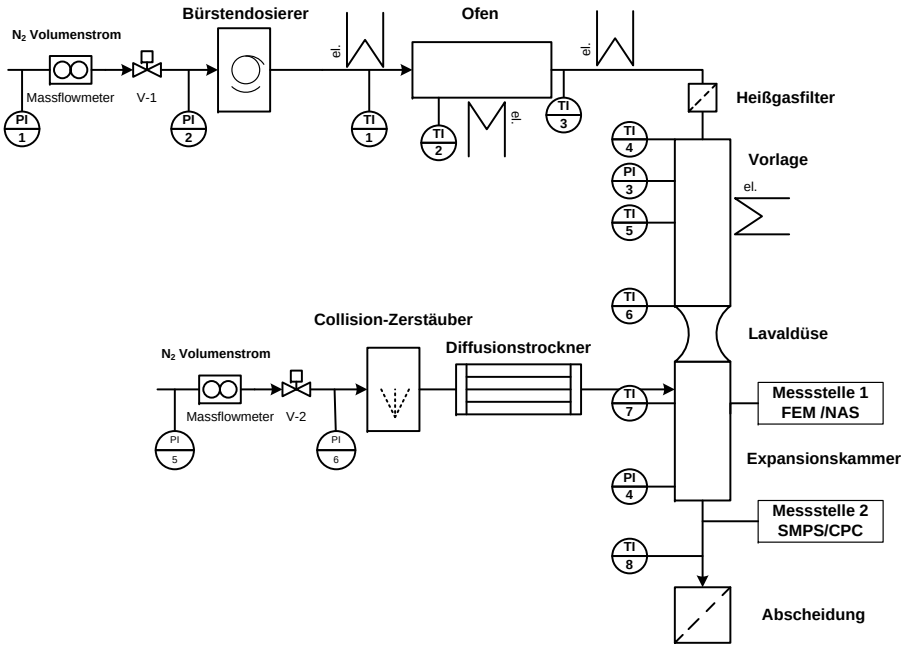


Abbildung 3.12 – *Fließbild der Versuchsanlage mit Sekundärgasstrom zur Erzeugung von Core-Shell-Strukturen*

3.5 Charakterisierung der verwendeten Stoffsysteme

3.5.1 Kupferphthalocyanin

Das in dieser Arbeit verwendete Kupferphthalocyanin ist bis heute eines der wichtigsten blauen Farbpigmente. Es ist auch der Kernbestandteil des gebräuchlichsten Mediums zur optischen Datenspeicherung, der Compact-Disc. Darüber hinaus gibt es jedoch noch weitere Nutzungsmöglichkeiten. Schichten gerichteter Phthalocyanine leiten unter Lichteinfall den elektrischen Strom und werden daher in Photovoltaikanlagen genutzt [El-Nahass u. a., 2002][Mather, 1999]. Ein weiteres neuartiges Anwendungsgebiet ist die Nutzung als Halbleitermaterial [Gould, 1996]. Bereits 1948 konnte der Halbleitereffekt von Phthalocyaninen nachgewiesen werden [Eley, 1948]. So werden bereits organische Feldeffekttransitoren (OFET) und organische Dünnfilmphototransistoren auf der Grundlage von Kupferphthalocyanin [Alfredssona u. a., 2005] hergestellt. Auch in medizinischen Anwendungen kommen Phthalocyanine , zum Beispiel als Photosensibilisatoren in der photodynamischen Krebstherapie [Michaelis, 2003], zum Einsatz. Das wirtschaftlich interessanteste und vielversprechendste Gebiet stellt wohl die Verwendung in organischen Leuchtdioden (OLED) dar [Hertel u. a., 2005].

Aufgrund dieser immer zahlreicher werdenden Anwendungsgebiete und der damit einhergehenden guten Kenntnis der physikalischen Eigenschaften, wurde Kupferphthalocyanin als Versuchsmaterial gewählt. Es handelt sich dabei um eine Mischung aus chloriertem

und unchloriertem Kupferphthalocyanin und ist sowohl thermisch als auch elektrisch stabil. Aufgrund der vergleichsweise hohen thermischen Stabilität neigt es auch nicht bei höheren Temperaturen (> 500 °C) zur sofortigen Zersetzung. Das Versuchsmaterial wurde von der BASF SE zur Verfügung gestellt. Den Grundkomplex bildet das Phthalocyaninkristall in dessen Zentrum ein Kupferatom gebunden ist.

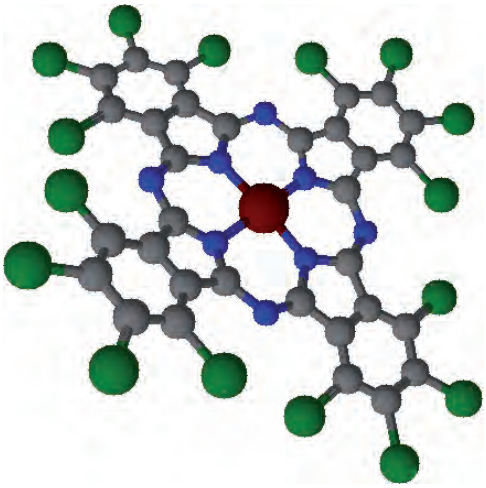


Abbildung 3.13 – *Kupferphthalocyanin mit Chlor=grün, Kohlenstoff=dunkelgrau, Stickstoff=blau und Kupfer=rot*

Der Durchmesser eines Kupferphthalocyaninkristalls beträgt circa $1,2$ nm bei einer planaren Molekülstruktur. Die Wasserstoffatome sind beim chlorierten Kupferphthalocyanin teilweise durch Chloratome substituiert. Die Substitution von Wasserstoff durch Chlor im Molekül bewirkt eine Stabilisierung der ansonsten instabileren α-Kristallmodifikation. Beim hier verwendeten chlorierten Kupferphthalocyanin handelt es sich um eine Mischung aus unchlorierten und chlorierten Kupferphthalocyaninen. Die Summenformel ergibt sich je nach Anzahl der vorhandenen Wasserstoffatome zu

$$CuC_{32}Cl_{16-n}H_nN_8$$
$$\text{mit n=0,1,2,...}$$

Die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Kupferphthalocyanins sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Die Daten der Dampfdruckkurve wurden von der BASF SE zur Verfügung gestellt. Sie wurden experimentell im Temperaturbereich von 294.6 °C bis 372.9 °C ermittelt und danach extrapoliert.

Tabelle 3.2 – *wichtige Stoffeigenschaften von chlorierten Kupferphthalocyanin*

physikalische Größe	Wert	Einheit
Dichte	1700 [BASF-Mitteilung, 2006]	kg/m^3
Schüttdichte	$\approx$ 1200	kg/m^3
Molare Masse	690 [BASF-Mitteilung, 2006]	g/mol
Moleküldurchmesser	1,2 [Gould, 1996]	nm
Schmelzpunkt	480	°C
	(> 350 °C Zersetzung bei Sauerstoff) [BG99, 1999]	
Löslichkeit in Wasser	<1, praktisch unlöslich [BG99, 1999]	mg/L
Oberflächenspannung	36,7 (bei 20 °C) [Tanaka, 2002]	mN/m

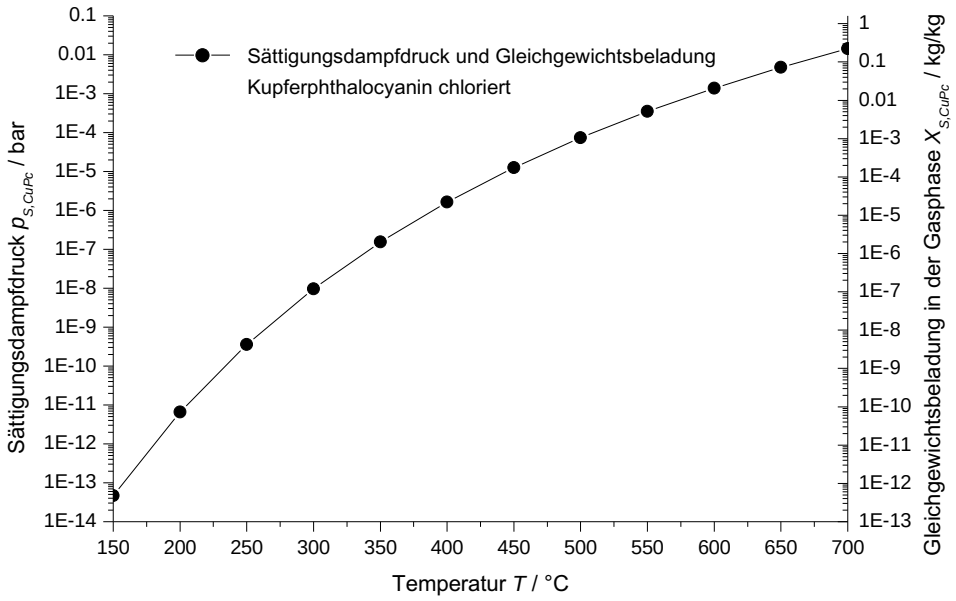


Abbildung 3.14 – *Sättigungsdampfdruck und Gleichgewichtsbeladung von chlorierten Kupferphthalocyanin in der Gasphase*

Um eine Vorstellung über die realisierbare Beladung an Kupferphthalocyanin in der Gasphase durch Sublimation zu bekommen, bietet sich die Darstellung der Gleichgewichtsbeladung in der Gasphase an. Unter Berücksichtigung des Gesamtdrucks $p_{tot} = 2,5$ bar vor der Düse lässt sich die Gleichgewichtsbeladung $X_{S,CuPc}$ wie folgt berechnen:

$$X_{S,CuPc} = \frac{M_{CuPc}}{M_{N_2}} \frac{1}{\frac{1}{x_{S,CuPc}} - 1} \tag{3.8}$$

worin

$$x_{S,CuPc} = \frac{p_{S,CuPc}}{p_{tot}} \tag{3.9}$$

ist.

3.5.2 Paliogen Rot L4120

In den experimentellen Arbeiten wurde auch Paliogen Rot L4120 aus der Gruppe der Perylene eingesetzt. Dieses Perylenrot findet man hauptsächlich als Rotpigment in Farben und Lacken. Wie auch schon beim Kupferphthalocyanin wird dieses Pigment zunehmend auch für Applikationen verwendet, wie in der Halbleitertechnik oder in optoelektronischen Anwendungen, die nicht nur auf die Farbeigenschaften des Pigments zurückgreifen [Hao und Iqbal, 1997; Roberts, 1999]. Das Paliogen Rot besteht in seiner grundlegenden chemischen Struktur aus dem Perylen-Bisimid-Molekülkomplex. Die Abbildung 3.15 zeigt die charakteristische Form des Grundmoleküls.

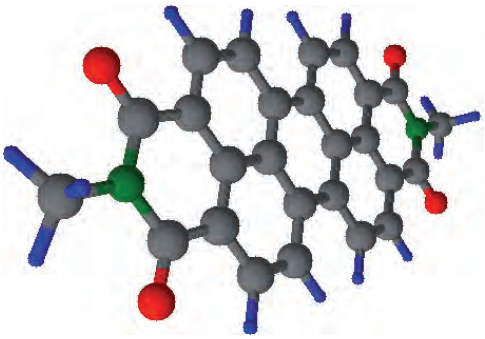


Abbildung 3.15 – *Paliogen Rot P.R. 179 mit Kohlenstoff=dunkelgrau, Sauerstoff=rot, Stickstoff=grün und Wasserstoff=blau*

Die Summenformel für das Paliogen Rot L4120 ergibt sich zu:

$$C_{26}H_{14}N_2O_4$$

Der Durchmesser eines Perylenmoleküls beträgt ungefähr $1,6$ nm. Die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in nachfolgender Tabelle aufgelistet.

Die Verläufe der Dampfdruckkurve und der dazu korrespondierenden Gleichgewichstbeladung beim Gesamtdruck $p_{tot} = 2,5$ bar in der Gasphase sind in der Abbildung 3.16 dargestellt. Die Daten für die Dampfdruckkurve wurden von der BASF zur Verfügung gestellt. Im Vergleich zu Kupferphthalocyanin (siehe Abbildung 3.14) besitzt Paliogen Rot im Bereich der höheren Temperaturen (ab 600 °C) höhere Dampfdrücke. Das heißt, es kann bei konstanten Bedingungen (Druck, Temperatur) mehr Paliogen Rot in die Gasphase sublimieren als Kupferphthalocyanin.

Tabelle 3.3 – *wichtige Stoffeigenschaften von Paliogen Rot L4120*

physikalische Größe	Wert	Einheit
Dichte	1550 [BASF08, 2008]	kg/m^3
Schüttdichte	$\approx$ 1080	kg/m^3
Molare Masse	418 Baumann und Rothardt [1999]	g/mol
Spezifische Oberfläche	34 [BASF08, 2008]	m^2/g
Oberflächenspannung	88,2	mN/m
	berechnet mit [Advanced Chemistry Development, 2007]	
Schmelzpunkt	>300 [Baumann und Rothardt, 1999]	°C
Leitfähigkeit	<200 [BASF08, 2008]	µS/cm
Löslichkeit in Wasser	<1, [Baumann und Rothardt, 1999]	mg/L

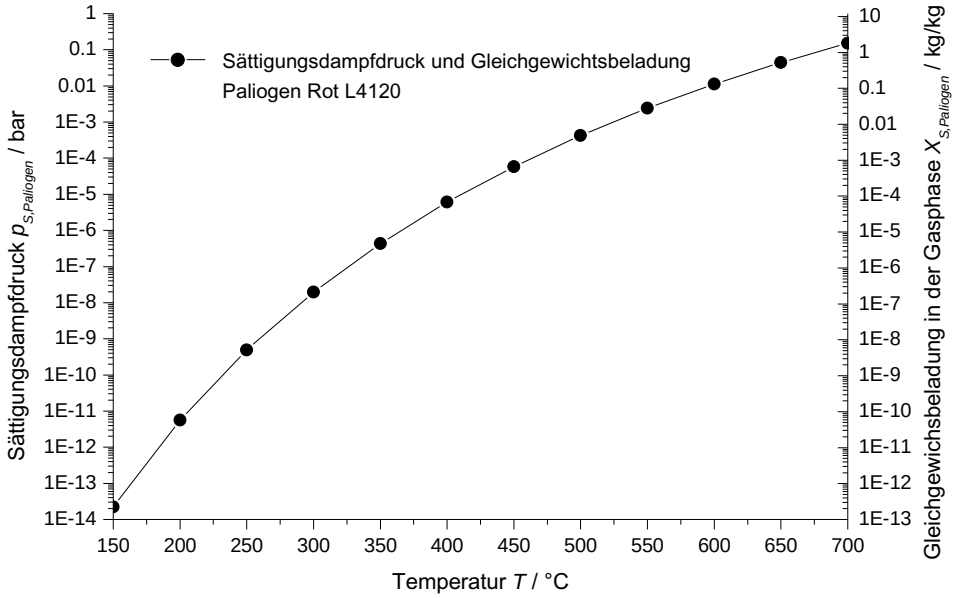


Abbildung 3.16 – *Sättigungsdampfdruck und Gleichgewichtsbeladung von Paliogen Rot L4120 in der Gasphase*

3.5.3 Titandioxid

Als partikuläre Phase im Sekundärgasstrom gemäß der Versuchsbeschreibung aus Abschnitt 3.4 wurde Titandioxid (TiO_2 KRONOS 2305) der Firma KRONOS Inc. eingesetzt. Die Partikelgrößenverteilung der im Sekundärgasstrom dispergierten Partikeln ist in Abbildung 3.17 dargestellt.

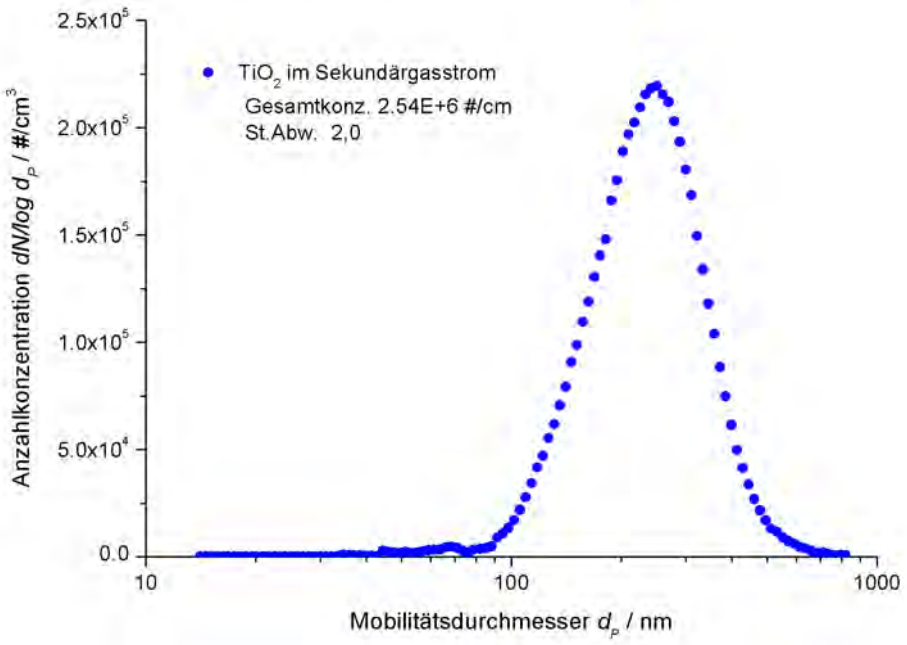
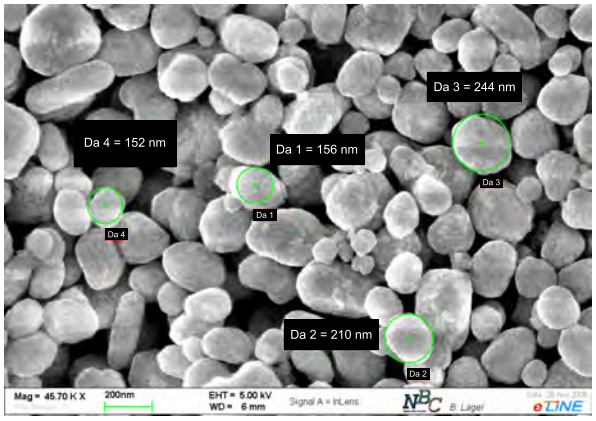
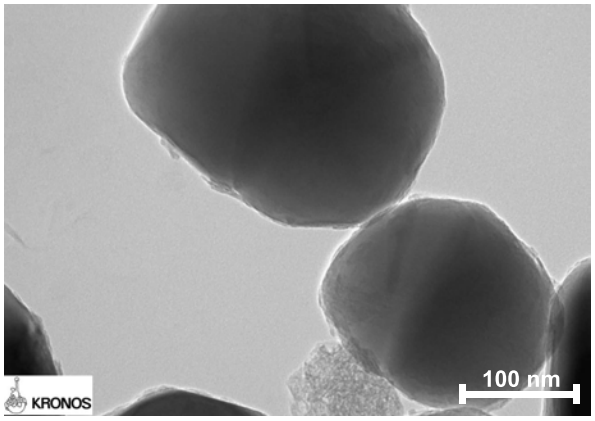


Abbildung 3.17 – *Partikelgrößenverteilung von Titandioxid im Sekundärgasstrom ohne Beschichtung*

Der Modalwert dieser Verteilung liegt bei 230 nm und entspricht damit den Herstellerangaben. Da die Zugabe der Partikeln durch einen Collision-Zerstäuber erfolgt, muss auf eine gute Dispergierbarkeit in der Suspension geachtet werden. Die Titandioxidpartikel sind deswegen mit Aluminiumoxid beschichtet, wobei es sich dabei um eine nicht geschlossene Monolayerbeschichtung handelt, welche die Dispergierung in Wasser erhöht. Die Abbildung 3.18 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahmen des verwendeten Titandioxids .



(a) *REM-Aufnahme von TiO_2*



(b) *TEM-Aufnahme des Herstellers von TiO_2*

Abbildung 3.18 – *Elektronenmikroskopische Aufnahmen vom verwendeten TiO_2*

In Abbildung 3.18b sieht man die sehr dünne und nicht vollständig geschossene Schicht aus Aluminiumdioxid. Die Partikeln liegen einzeln vor. Durch seinen hohen Schmelzpunkt

von 1855 °C ist sichergestellt, dass während des Prozesses bei erhöhten Temperaturen keine Struktur- und Formveränderung stattfindet.

3.5.4 Stickstoff

Als inertes Trägergas im Prozess wurde Stickstoff eingesetzt. Er hat den Vorteil auch bei hohen Temperaturen nicht mit dem organischen Pigment zu reagieren und verhindert somit die Zersetzung schon bei niedrigeren Temperaturen. Im Gegensatz zum Sauerstoff ist Stickstoff ein elektropositives Gas, d.h. bei der Koronaentladung entstehen als Ladungsträger positive Ionen und Elektronen. Stickstoff kann nicht, wie bereits in Abschnitt 2.6.1 erläutert, negative Ionen bilden. Trotz der hohen Reinheit des hier verwendeten Stickstoffs können noch Spuren von Sauerstoff oder anderen Gasen enthalten sein und eventuell auftretende negative Ionen sind auf Entstehungsprozesse mit diesen elektronegativen Gasen zurückzuführen. Weiterhin bedarf es keiner aufwendigen Sicherheitsvorkehrungen bei der Benutzung, im Gegensatz zu anderen einsetzbaren Gasen. In Tabelle 3.4 sind die wichtigsten Stoffeigenschaften aufgelistet.

Tabelle 3.4 *– wichtige Stoffeigenschaften von Stickstoff*

physikalische Größe	Wert	Einheit
Dichte	1,17	kg/m^3
Molare Masse	14,0067	g/mol
Schmelzpunkt	-210	°C
Siedepunkt	-196	°C
Löslichkeit	20	mg/L
Elektronegativität	3,04 (Pauling-Skala)	
Ionisierungsenergie	14,5	eV

Die Ionisierungsenergie, also die Energie, die benötigt wird um 1 Elektron aus der Atomhülle zu reißen, ist von Stickstoff höher als die von Sauerstoff ($I = 13,6\text{eV}$). Dadurch wird insgesamt mehr Energie beim Ionisierungsvorgang benötigt und das Spannungsfenster zwischen Einsatzspannung und Durchschlagsspannung ist aufgrund dieser Eigenschaft enger als im Vergleich zur Luft.

3.6 Messtechnik

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Messsysteme kurz vorgestellt und beschrieben. Zur Beschreibung des Aerosolverhaltens bei sich verändernden Prozessparametern ist es wichtig zeitauflösende On-line Messtechnik einzusetzten. Zur Analyse von Partikelformen und Morphologien wurde auf die Elektronenmikroskopie zurückgegriffen. Zusätzlich wurden elektronenmikroskopische Methoden eingesetzt, um Erkenntnisse über die Elementenzusammensetzung zu erhalten. Es können dadurch sowohl Aussagen über die generierten Partikeln als auch über den Beschichtungserfolg bei der Generierung von Core-Shell-Strukturen getroffen werden.

3.6.1 Scanning Mobility Particle Sizer

Ein anerkanntes und weit verbreitetes Messsystem zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung (PGV) ist der Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS). Die physikalische Grundlage bildet die elektrische Mobilität Z_P von gasgetragenen Teilchen mit dem Mobilitätsdurchmesser D_P und der Anzahl der Ladungen je Partikel, i_e in einem elektrischen Feld.

$$Z_P = \frac{i_e \, e \, C_c}{3\pi \, \eta \, D_P} \tag{3.10}$$

Das System besteht aus einem Impaktor zur Begrenzung der maximalen Partikelgröße, einem elektrischen Neutralisator (oder Auflader), einem differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA) und einem Kondensationskernzähler (CPC).

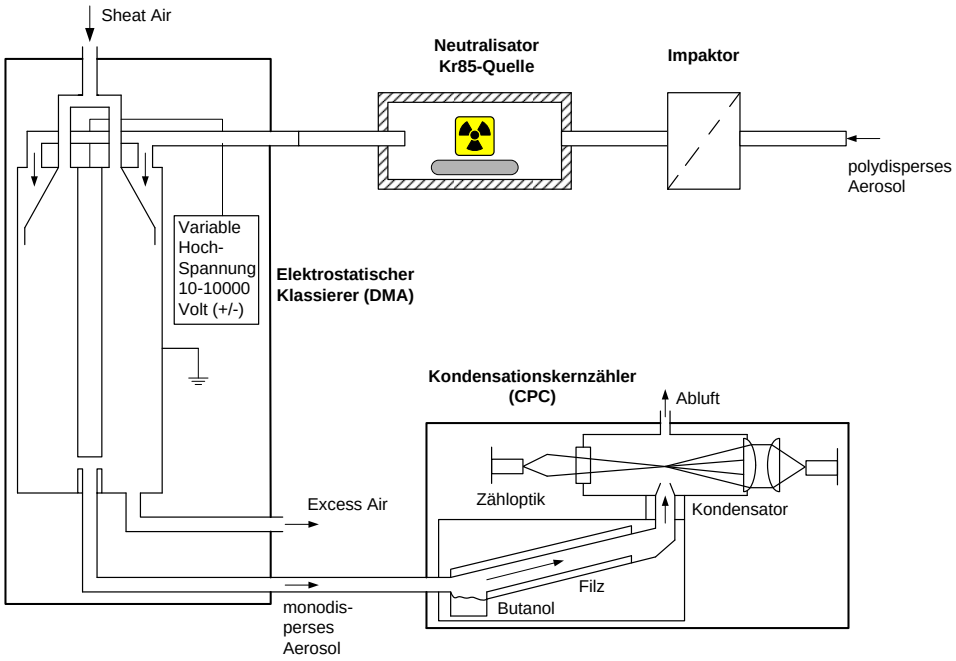


Abbildung 3.19 *– Komponenten der verwendeten SMPS-Systeme*

Die Abtastung der angelegten Spannung beim SMPS erfolgt als nahezu stetige Rampe, also kontinuierlich (Scanning Mobility). Die ersten DMAs wurden von Knutson und Whitby entwickelt und beschrieben [Knutson und Whitby, 1975b,a]. Weitere DMA-Bauformen wurden unter anderem von Reischl [Reischl u. a., 1991] und eine radiale Bauweise von Zhang [Zhang u. a., 1995] entworfen. SMPS-Systeme eignen sich besonders für die Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen im Bereich bis 1000 nm. In der Literatur ist diese Messtechnik bereits ausführlich beschrieben worden [Hinds, 1982; Friedlander, 2000; Voigt, 2007].

Im Folgenden wird auf einige Besonderheiten während der Messungen der Partikelgrößenverteilungen hingewiesen. Bei der Größenverteilungsmessung der Partikeln, welche durch ioneninduzierte Nukleation erzeugt wurden, muss die starke Ladung der Partikeln

am Eintritt in die Messapparatur berücksichtigt werden. Je größer die Partikel ist, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit von Mehrfachladungen. Mehrfach geladene, große Partikeln besitzen also dieselbe Mobilität wie einfach geladene, kleinere Partikeln und werden somit in derselben Mobilitätsklasse gezählt. Durch die Erzeugung einer definierten Ladungsverteilung und die integrierte Korrekturfunktionen in der Auswertesoftware können diese Mehrfachladungen berücksichtigt werden [Brunner, 2007]. Meist wird dadurch sichergestellt, dass das polydisperse Aerosol eine Ladungsverteilung nahe dem Bolzmanngleichgewicht besitzt. Bevor das Aerosol in den Kondensator eintritt wird es daher durch den Neutralisator bipolar aufgeladen. Im Fall der verwendeten Messgeräte handelt es sich um ein mit Kr85-Gas gefülltes Röhrchen. Durch den Zerfall des radioaktiven Kryptons werden die Gasmoleküle des Aerosols ionisiert. Prinzipielle Mechanismen und Vorgänge zur Ionisierung von Gasen können bei [Nasser, 1971; Hinds, 1982; Longwitz, 2004; Vidovic, 2007] nachgeschlagen werden. Durch die bipolare Aufladung der Partikeln stellt sich ein Gleichgewicht (Boltzmanngleichgewicht) zwischen positiv geladenen, negativ geladenen und neutralen Partikeln ein. Nach außen hin erscheint dieses Aerosol neutral in seiner Ladung. In der Abbildung 3.20 ist tabellarisch die Ladungsverteilung von Aerosolpartikeln im Boltzmanngleichgewicht dargestellt.

	Percent of Particle Carrying N_p Elementary Charge Units												
D_p(µm)	N_p=-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
0.01						5.14	90.75	4.11					
0.02					0.02	10.96	80.57	8.64	0.01				
0.04					0.54	19.50	64.79	14.86	0.31				
0.06				0.02	1.92	24.32	54.13	18.51	1.09	0.01			
0.08				0.11	3.73	26.81	46.75	20.46	2.10	0.05			
0.10				0.37	5.63	27.31	42.28	20.91	3.30	0.17			
0.20		0.05	0.53	3.40	12.38	25.49	29.66	19.51	7.26	1.53	0.18	0.01	
0.40	0.27	1.14	3.60	8.54	15.24	20.46	20.65	15.66	8.93	3.83	1.24	0.03	0.05
0.60	1.21	3.00	6.19	10.53	14.82	17.25	16.60	13.20	8.69	4.73	2.13	0.79	0.24
0.80	2.42	4.64	7.71	11.12	13.90	15.06	14.15	11.53	8.15	4.99	2.65	1.22	0.49
1.00	3.56	5.84	8.53	11.13	12.96	13.45	12.46	10.30	7.59	5.00	2.93	1.54	0.92

Abbildung 3.20 – *Ladungsverteilung von Partikeln im Boltzmanngleichgewicht [Wiedensohler, 1988]*

Die Verweilzeit t, die benötigt wird um das Boltzmanngleichgewicht zu erreichen ist für die Auslegung solcher Neutralisatoren wichtig. Hinds [Hinds, 1982] gibt folgende Gleichung zur Bestimmung der Entladungsrate $^{N(t)}/_{N_0}$ an:

$$\frac{N(t)}{N_0} = \exp\left(-4\pi\, e\, Z_i\, N_i\, t\right) \quad . \tag{3.11}$$

Dabei ist die Ionenmobilität Z_i stark temperaturabhängig und N_i gibt die bipolare Ionenkonzentration in der Aufladungszone an. Besteht ein Überschuss an bipolarer Ionenatmosphäre, dann kann N_i als konstant betrachtet werden. Wichtig für die Aufladung von Aerosolen ist allein N_i. Für stark geladene Aerosole wird allgemein ein Wert von $N_i = 6 \cdot 10^6$ Ionen/cm^3 angegeben. In den gebräuchlichen Neutralisatoren, wie in den hier verwendeten Messsystemen, bedeutet das eine Mindestverweilzeit von 2 s, welche durch die Abmessungen des Neutralisators und den maximalen Volumenstrom von $1,5$ L/min

durch das DMA und damit durch den Neutralisator gegeben ist. In diesem Fall stellt sich das Bolzmanngleichgewicht nahezu ein. Zusätzlich sollte bei den radioaktiven Kr-85 Quellen auch auf die Halbwertszeit geachtet werden. Ist die angegebene Einsatzdauer dieser Neutralisatoren überschritten, kann das Aerosol eventuell nicht mehr vollständig bis zum Boltzmanngleichgewicht entladen werden und somit ergeben sich verfälschte Anzahlverteilungen im SMPS-System.

Ein weiteres Problem besteht in der Agglomeration von feinsten Partikeln und der damit verbundenen Verzerrung der Partikelgrößenverteilung gerade bei der oberflächenspezifischen und volumenspezifischen Verteilung [Lall und Friedlander, 2006]. Die den meisten SMPS-Systemen zugrunde liegende Theorie der elektrischen Mobilitätsanalyse basiert auf einem kugelförmigen Partikelmodell. Wenn ein Agglomerat in den DMA eintritt wird es nur aufgrund seiner elektrischen Mobilität bewertet. Fuchs [Fuchs, 1964] wies bereits auf die Fehler in der Berechnung der Partikelgröße durch die unterschiedlichen Dichten (wahre Dichte Agglomerat und wahre Dichte der Primärpartikel) hin. Lall und Friedlander [Lall und Friedlander, 2006; Lall u. a., 2006, 2008] entwickelten ein Modell, welches diese Unzulänglichkeiten in der Berechnung des Partikeldurchmessers beseitigt. Das Ergebnis ist der elektrische Mobilitätsdurchmesser einer Kugel mit gleicher Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld, wie das Aggregat. Diese Theorie des Idealen Aggregates (IA) beschränkt sich zur Zeit nur auf kettenförmige Aggregate mit einer kleinen Fraktalen Dimension. Aufgrund der ausgeprägten Nadelform der generierten Primärpartikeln und der erwähnten limitierenden Faktoren dieser Theorie, wurde in diesen Fällen auf die Korrektur des eigentlichen Mobilitätsdurchmesser verzichtet. Die Agglomerationswahrscheinlichkeit ist aber aufgrund der Partikelanzahlkonzentrationen und der Verweilzeit der Partikel im Messgerät gering.

Ein letztes Problem, was hier kurz aufgezeigt werden soll, ist der Formeinfluss auf die Bewegung von Partikeln im DMA. Das DMA selbst besteht grundsätzlich aus einem zylinderförmigen Kondensator mit einer sich in der Mitte befindenden Zentralelektrode. Der sie umgebende Stahlmantel wirkt dann als äußere Elektrode. Entlang dieser inneren Elektrode wird axial eine partikelfreie Schleierluft $\dot{V}_{Sh}$ (Sheatair) laminar entlanggeführt. An der äußeren Elektrode wird das polydisperse Aerosol $\dot{V}_{Ae}$ aufgegeben und lange nadelförmige Partikeln, wie sie in einigen experimentellen Untersuchungen vorkommen, richten sich mit ihrer langen Seite axial zum laminaren Strömungsfeld aus. Die elektrostatische Klassierung im DMA als monodisperses Aerosol wird dadurch verfälscht und es wird dann die kürzeste Ausdehnung der Partikeln (hier die Breite) bewertet. Zur Zeit gibt es noch wenig Studien, die dieses Problem untersuchen. Fuchs [1964] schlägt vor den Formfaktor bei der Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit im DMA mit zu berücksichtigen. Grundsätzlich stellt die Bestimmung des Formfaktors für ganze Partikelsysteme ein Problem dar. In dieser Arbeit wurde ein Einfluss des Formfaktors nicht berücksichtigt.

Verwendete SPMS-Systeme

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die prinzipielle Arbeitsweise der SMPS-Systeme beschrieben. Die in den experimentellen Untersuchungen verwendeten SMPS-Systeme werden von der Firma TSI Inc. hergestellt. Für die verschiedenen Versuchsaordnungen kommen zwei SMPS-Systeme zum Einsatz. Das erste SMPS-System TSI Modell 3934, bestehend aus dem elektrostatischen Klassierer DMA TSI Modell 3071 und den

Kondensationskernzählern TSI Modell 3022. Das Modell 3022A wird, da doppelt vorhanden, für zeitgleiche Messungen an den Messstellen 1 und 2 verwendet. Diese System arbeitet mit einem Messbereich von 13, 8 bis 835, 4 nm bei einer Auflösung von 162 effektiven Größenkanälen (64 Kanäle pro Dekade).

Für Einzelmessungen an Messstelle 2 bei gleichzeitigem Betrieb anderer Messgeräte an Messstelle 1 wird das SMPS-System TSI Modell 3936 bestehend aus dem DMA TSI Modell 3081 und den Kondensationskernzählern TSI Modell 3775 eingesetzt. Das SMPS-System wurde mit einen Messbereich von 13, 8 bis 749, 9 nm bei einer Auflösung von 162 effektiven Größenkanälen (64 Kanäle pro Dekade) betrieben und weist sich durch seine schnelle Messbereitschaft aus.

3.6.2 Fast Mobility Particle Sizer

Die elektrischen Mobilität von Partikeln liegt auch als Messprinzip im Fast Mobility Particle Sizer (FMPS) zugrunde. In der Abbildung 3.21 ist die Prinzipskizze dargestellt.

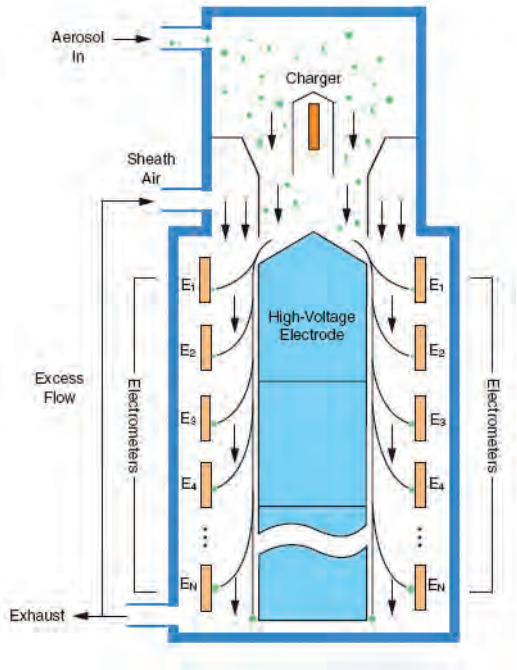


Abbildung 3.21 *– Aufbau des FMPS 3091, Quelle [TSI-Inc., 2004]*

Anstelle des Kondensationskernzählers benutzt das FMPS-System 22 Elektrometer zur Partikeldetektion. Das eintretende Aerosol wird durch einen Koronalader positiv aufgeladen. Die Auflademechanismen sind analog derer im SMPS-System und bei Partikeln größer 0, 2 µm tritt zusätzlich die Feldaufladung auf. Die durch die Koronaentladung erzeugten Ionen folgen dabei den Feldlinien des elektrischen Feldes. Dabei treffen sie auf Partikeln und es kommt zur Aufladung. Gleichzeitig wird aber die Feldliniendichte um das Partikeln geringer bis es zum Erreichen der Sättigungsladung kommt, und keine Aufladung mehr stattfinden kann (siehe Abbildung 3.22).

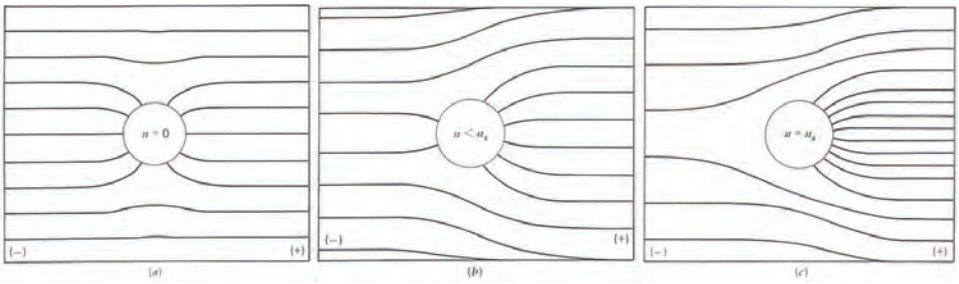


Abbildung 3.22 – *Verlauf der Feldlinien einer leitenden Partikel bei der Feldaufladung (a) ungeladene Partikel (b) teilweise gelade Partikel (c) Partikel mit Sättigungsladung [Hinds, 1982]*

In der Mitte des FMPS befindet sich eine Zentralelektrode, die in verschiedene voneinander isolierte Bereiche unterteilt ist und so unterschiedliche starke elektrische Felder erzeugt. Analog dem Prinzip des DMA strömt partikelfreie Schleierluft (Sheatair) zwischen Elektrode und Elektrometerringen entlang. Das eintretende polydisperse Aerosol wird dann entsprechend der elektrischen Mobilität seiner Partikeln klassiert. Partikeln mit hoher Mobilität bewegen sich zu den oberen Ringen, während Partikeln mit niedriger Mobilität erst an den unteren Ringen abgeschieden werden. Diese ringförmigen Elektrometer erfassen dabei den durch die Entladung der Partikeln abgegebenen Strom und erlauben somit die die Berechnung der Partikelgrößenverteilung. Je mehr Partikeln sich auf den Ringen entladen, desto stärker ist das Signal und die Berechnung der Partikelgrößenverteilung wird somit genauer. Nachteilig ist der zunehmende elektrische Wiederstand auf den Elektrometern durch die wachsende Partikelschicht, der bei der Berechnung mit berücksichtigt werden muss. Das FMPS erfasst somit in kurzer Zeit ein komplettes Partikelspektrum und ist dadurch wesentlich schneller als ein SMPS-System. Innerhalb von einer Sekunde kann im Bereich von 5.6 bis 560 nm das Partikelgrößenspektrum mit einer Auflösung von 32 Kanälen abgetastet werden. Um die Diffusionsverluste bei kleinen Partikeln zu minimieren, arbeitet das FMPS mit einem relativ hohen Probenahmevolumenstrom von 10 L/min. Im Vergleich dazu arbeitet das SMPS-System mit einem Probenahmevolumenstrom von $0,3$ L/min.

Die genauen Berechnungsgleichungen und Transferfunktionen zur quantitativen Auswertung der Partikelgrößenverteilung stellt der Hersteller. Die Ladungsverteilung der, durch den Koronalader aufgeladenen Partikeln ist ebenfalls nicht bekannt. Der Datenalgorithmus berücksichtigt aber laut Herstellerangaben sowohl Mehrfachladungen als auch die Verzögerungszeiten zwischen den Elektrometern.

3.6.3 Faraday Cup Elektrometer

Faraday-Cup Elektrometer (FEM) werden in der Aerosoltechnik unter anderem zum Kalibrieren von Kondensationskernzählern und den differentiellen Mobilitätsanalysatoren verwendet. Weiterhin werden sie zur Messung der Ladungsverteilung von Aerosolen genutzt. In dieser Arbeit wurde zur Messung von Ionen und der Ladung von Partikeln ein Faraday-Cup Elektrometer Modell 3068B der Firma TSI Incorporated verwendet. Der prinzipielle Aufbau eines Faraday-Cup Elektrometer (oder Aerosol Elektrometer) ist in Abbildung 3.23 dargestellt.

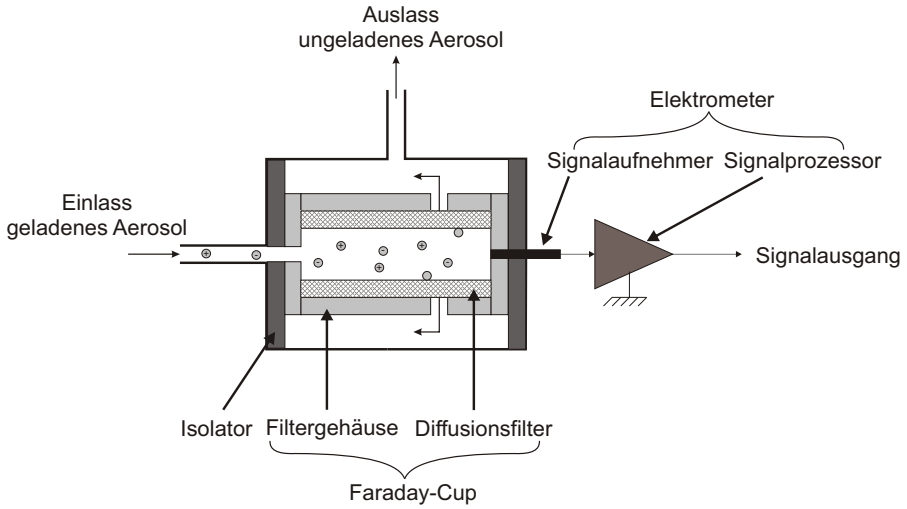


Abbildung 3.23 – *Prinzipieller Aufbau des Faraday-Cup Elektrometer*

Er besteht aus dem Faraday-Cup an sich und einem hochsensiblen geerdeten Elektrometer zum Messen der Ströme. Ein leitfähiger Diffusionsfilter, der in einem metallischen Filterhalter untergebracht ist, bilden den Faraday-Cup. Dieser ist wiederum von dem Gerätegehäuse elektrisch isoliert und mit dem Elektrometer gekoppelt. Das eintretende geladene Aerosol gibt seine Ladung an dem Diffusionsfilter ab und die Partikeln bleiben im Filter haften. Die abgegebene Ladung wird dabei wie folgt erfasst:

- im Falle positiv geladener Partikeln wandern die Elektronen zum Ausgleichen, von der Erde des Signalprozessors zum Diffusionsfilter und ein positiver Strom wird anzeigt
- im Falle negativ geladener Partikeln werden die Elektronen am Filter abgegeben und der Elektrometer registriert einen negativen Strom

Der resultierende Nettostrom ist somit die additive Überlagerung aus positiven und negativen abgegebenen Ladungen. Der Volumenstrom der durch das FEM fließt wird durch eine externe Vakuumpumpe erzeugt und mit einem internen Volumenstrommessgerät erfasst. Die Partikelanzahlkonzentration N berechnet sich dann bei bekannter Ladungszahl i_e auf den Partikeln wie folgt:

$$N = \frac{I}{i_e \, e \, \dot{V}_{Aero}} \quad . \tag{3.12}$$

Die Zeitspanne (Taktrate) mit welcher der Strom gemessen wird, ist von 1 s bis 60 s stufenweise einstellbar. Die Ausgabe der Messwerte kann als Strom-Zeit oder Partikelanzahlkonzentration-Zeit-Charakteristik erfolgen. Die Darstellung des gemittelten Zeitintervalls eines Datenpunktes ist frei wählbar, abhängig von der Taktrate und nur durch die maximale Datenpunktmenge von 28800 begrenzt [TSI-Inc., 2006]. Bei den experimentellen Untersuchungen ist immer mit der niedrigsten Taktrate von 1 s und mit einem gemittelten Zeitintervall je Datenpunkt von ebenfalls 1 s gearbeitet worden. So wurde die höchste

Auflösung der Strom-Zeit-Charakteristik beim Einsetzen der Ionisation beziehungsweise der ioneninduzierten Nukleation erzielt.

3.6.4 Elektronemikroskopische und elektronenspektroskopische Analyse

Die Überprüfung der Partikelform und -größe erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM). Diese Art der Analyse diente zum einen der Verifizierung der gemessenen Partikelgrößen mit den SMPS-Systemen und zum anderen zur Formerkennung der generierten Partikeln. Zudem war es durch die im REM integrierte Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) möglich die Elementzusammensetzung der einzelnen Proben zu ermitteln. Durch Anregung der Elektronen im Atom des zu untersuchenden Stoffes kommt es bei ausreichend hoher Energiezufuhr dazu, dass ein Elektron aus einer der inneren Schalen herausgeschlagen wird. Dieser Zustand ist so instabil, dass das fehlende Elektron durch ein energiereicheres Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt wird. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants frei. Da die Energie der freigesetzten Röntgenstrahlung von der Ordnungszahl der Atome abhängt (Moseley'sches Gesetz, Moseley [1913]), kann anhand der Röntgenspektren auf die chemische Zusammensetzung der Probe geschlossen werden. Die Anregung der Elektronen erfolgt meist durch den Elektronenstrahl des Rasterelektronemikroskops. Die mikroskopische und spektroskopische Analyse mit REM und EDX wurde am Nanobio-Center der Technischen Universität Kaiserslautern und die TEM-Aufnahmen in der BASF SE durchgeführt.

Da die EDX-Spektroskopie nicht oberflächensensitiv ist, wird eine zweite und oberflächensensitive spektroskopische Methode benötigt, um die Ergebnisse der Untersuchung zur Herstellung von Core-Shell-Strukturen zu untersuchen. Die Auger-Elektronen Spektroskopie (AES) bietet die Möglichkeit einer solchen oberflächensensitiven Untersuchung. Die Grundlage der Auger-Elektronen Spektroskopie ist der Auger Prozess, der erstmalig 1925 von Pierre Auger beschrieben wurde und die strahlungslose Relaxation angeregter Atome in einer Nebelkammer erklärte [Auger, 1925]. Durch die Bestrahlung eines Atoms mit Röntgen- oder Elektronenstrahlen werden Atome angeregt, das heißt Elektronen werden aus den inneren Schalen herausgelöst. Bei der Rückkehr in den elektronischen Grundzustand treten zwei Mechanismen ein. Elektronen aus energetisch höheren Schalen kehren in die durch die Anregung entstandenen energetisch niedrigeren Schalen zurück und emittieren dabei ein Photon. Der zweite konkurrierende Mechanismus tritt bevorzugt bei Elementen mit niedriger Ordnungszahl auf. Dabei wird die überschüssige Energie nicht als Photon abgegeben, sondern regt ein anderes Elektron in Oberflächennähe an, dass dann seinerseits austreten kann.

Die Austrittstiefe von Elektronen aus Festkörpern ist jedoch nur auf wenige Ångström begrenzt und so ist die Auger-Elektronen Spektroskopie (AES) sehr stark oberflächenempfindlich. Die AES ist heute ein standardisiertes Werkzeug zur Oberflächenanalyse mit der sich die chemische Zusammensetzung von Oberflächen ermitteln lässt [Briant, 1988]. Durchgeführt wurde die Oberflächenanalyse mit AES am Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik GmbH an der Technischen Universität Kaiserslautern.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Allgemeine Bemerkungen

Ausgehend von der Motivation für diese Arbeit, alternative Herstellungsrouten zur Generierung von organischen Nanopartikeln aus einer übersättigten Gasströmung zu finden und den daraus formulierten Untersuchungsschwerpunkten, werden im Folgenden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen präsentiert und diskutiert. Dabei wird auf folgende Punkte eingegangen:

- Charakterisierung von Partikelgröße und Morphologie der in der Versuchsanlage generierten Partikeln,
- Einfluss einer indirekten Kühlung der Strömung auf die Partikelgröße und Morphologie inklusive der Strömungsmodellierung mit CFD,
- Ionenunterstützte Partikelgenerierung,
- Erzeugung von Core-Shell Strukturen mit organischem Beschichtungsmaterial.

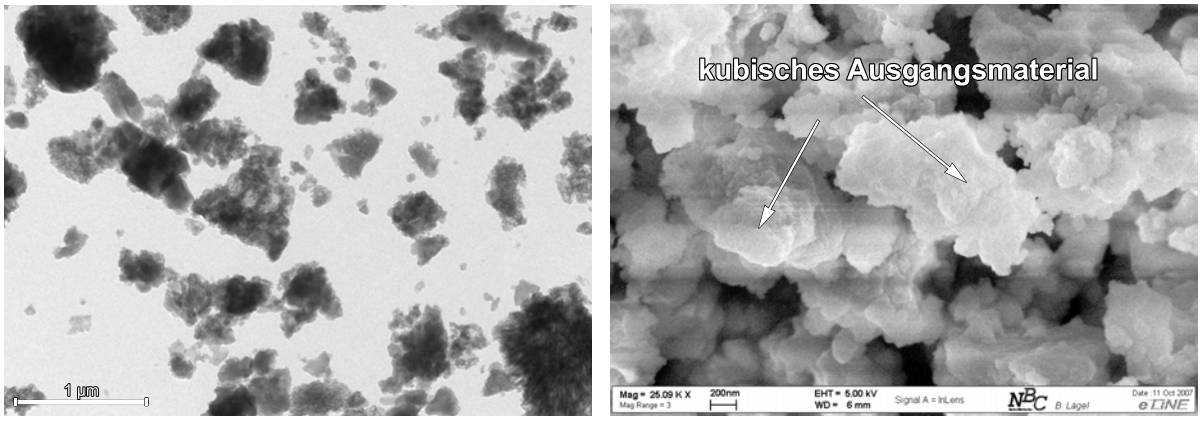
Soweit nicht explizit erwähnt, beziehen sich die getroffen Aussagen und die Ergebnisse immer auf Kupferphthalocyanin als Versuchsmaterial. Die experimentellen Ergebnisse der Partikelgenerierung von Paliogen Rot als zweites Versuchsmaterial und der Einfluss einer indirekten Kühlung auf die Partikelgröße und Morphologie, werden in einem eigenen Abschnitt vorgestellt.

Um die experimentellen Untersuchungen mit den theoretischen Annahmen zu verknüpfen und Einblicke in die Strömungsvorgänge innerhalb der Versuchsanordnungen zu gewinnen, werden verschiedene Strömungssimulationen präsentiert. Diese Modellierungen dienen als Werkzeug, um experimentelle Ergebnisse zu stützen und neue Erkenntnisse über die Vorgänge bei der Partikelentstehung im Hinblick auf den Prozess der adiabatischen Expansion zu gewinnen. Weiterhin werden in einigen Abschnitten die Ergebnisse der Berechnungen von Nukleationsraten und Clusterbildungsenergien vorgestellt, um die experimentellen Ergebnisse zu stützen.

4.2 Partikelgröße und Morphologie der generierten organischen Nanopartikeln

Die Partikelherstellung durch den im Abschnitt 3.2 beschriebenen Prozess der Sublimation und der nachfolgenden adiabatischen Entspannung in einer Lavaldüse und dem Freistrahl ermöglicht nicht nur eine Größenänderung sondern auch eine Morphologieänderung gegenüber dem Ausgangsmaterial. Durch die Partikelentstehung aus einer übersättigten Gasströmung werden durch die Zusammensetzung von molekularen Grundbausteinen,

neue Partikelstrukturen erzeugt. Anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen können die Unterschiede zwischen dem Ausgangsmaterial und den generierten Partikeln deutlich gemacht werden.

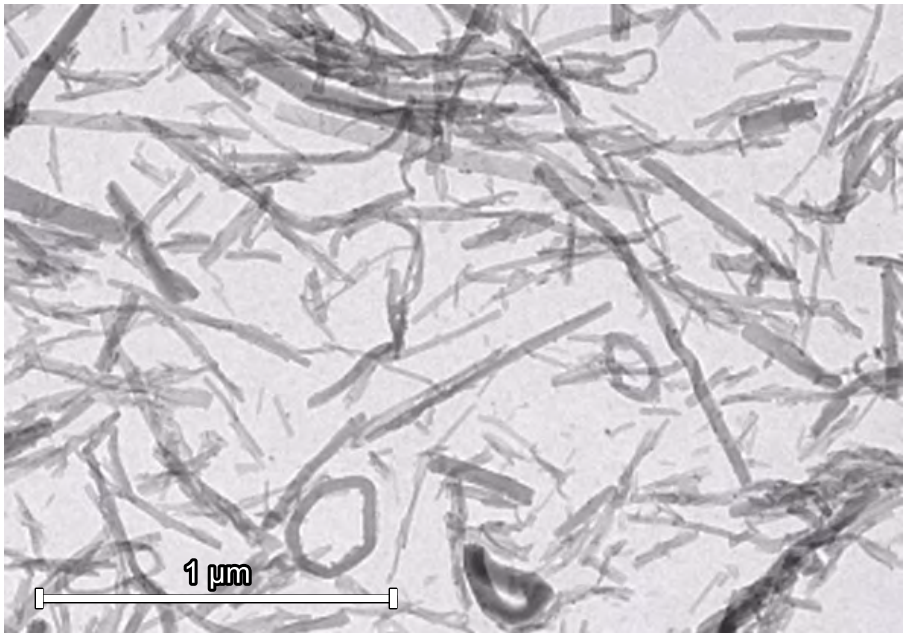


(a) *TEM-Aufnahme* ***(b)*** *REM-Aufnahme*

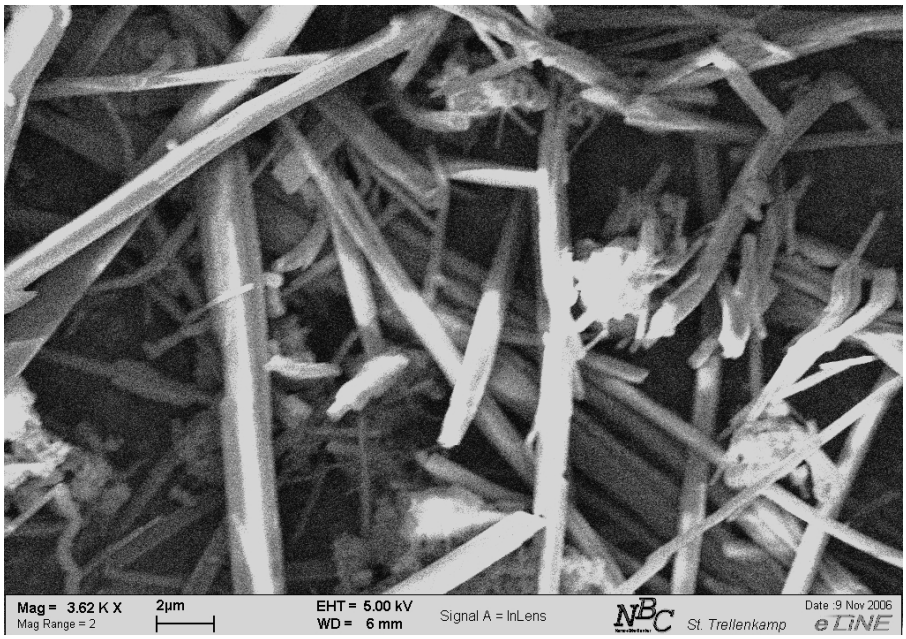
Abbildung 4.1 *– Partikelform und Größe von Kupferphthalocyanin als Ausgangsmaterial*

Abbildung 4.1 zeigt das Ausgangsmaterial einmal als TEM- und als REM-Aufnahme. Charakteristisch für das strahlgemahlene Ausgangsmaterial von Kupferphthalocyanin ist seine kubische amorphe Form, wobei im Größenbereich von $0,2$ µm bis 2 µm die Partikeln breit verteilt sind.

Im Gegensatz dazu weisen die in der Anlage erzeugten Partikeln eine deutlich andere Größe und Morphologie auf. Die physikalischen Vorgänge zur Entstehung der Partikeln aus der Gasphase sind im theoretischen Teil dieser Arbeit (Kapitel 2) bereits erläutert. Die Abbildung 4.2 zeigt die in der Versuchsanlage durch adiabatische Entspannung erzeugten Partikeln. Man erkennt nadelförmige Strukturen, welche durch homogene Nukleation aus der Gasphase mit anschließendem Wachstum entstanden sind. Die Längsausdehnung ist dabei immer um ein Vielfaches größer als die laterale Ausdehnung (Breite der Partikel). Weiterhin wurde im Laufe der Untersuchungen festgestellt, dass dieses Nadelwachstum stark von Temperatur und Beladung an sublimierten Material abhängt. Die Abhängigkeiten werden in den nächsten Abschnitten noch aufgezeigt und diskutiert.



(a) *TEM-Aufnahme*



(b) *REM-Aufnahme*

Abbildung 4.2 – *Partikelmorphologie der durch adiabatische Expansion generierten Partikeln*

Wie Abbildung 4.2 weiter zeigt, kann eine Veränderung der Partikelmorphologie und Größe in der Versuchsanlage erreicht werden, jedoch liegen die Abmessungen der Längsausdehnung oberhalb eines nanoskaligen Maßstabs.

4.3 Einfluss der Expansionskammerkühlung auf die Partikelgröße und Morphologie

In einem ersten Schritt wurde die Partikelgröße durch die Kühlung der Expansionskammer gesteuert. Vorteil einer solchen Kühlung ist, eine Temperaturabsenkung ohne zusätzliche Verdünnung durch ein Quenchgas oder Verunreinigung durch Einspritzen von Wasser. In der REM-Aufnahme aus Abbildung 4.3 sind einmal generierte Partikeln mit und ohne Kühlung der Expansionskammer zu sehen.

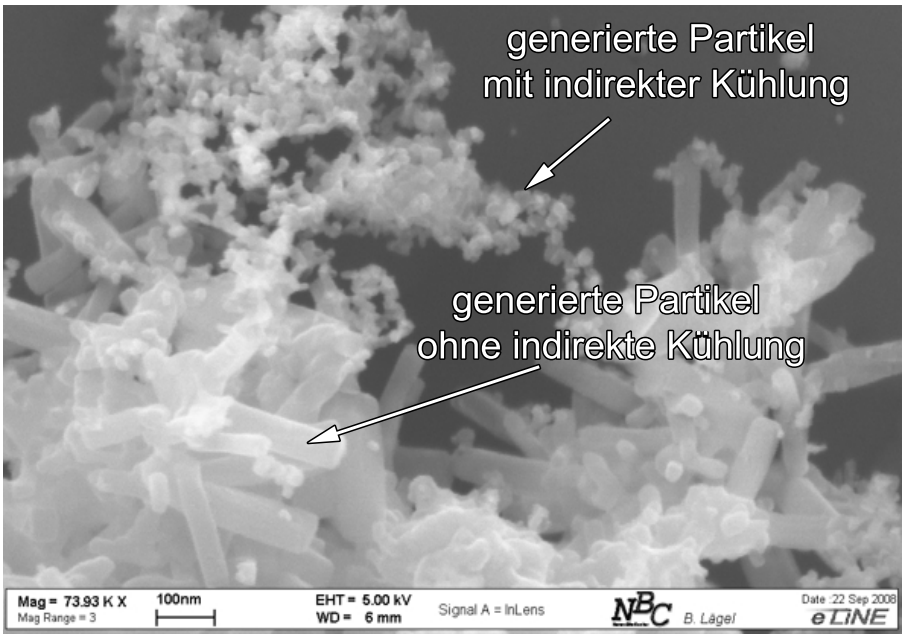


Abbildung 4.3 – *Partikelgröße und Morphologie mit und ohne den Einsatz einer indirekten Kühlung*

Man kann deutlich den Einfluss der Kühlung auf die Partikelgröße sehen. Die entstandenen Partikeln mit Kühlung sind wesentlich kleiner und weisen eine körnige Form auf, wobei alle Ausdehnungen deutlich unter 100 nm liegen. Die Ursache dieser Veränderung in der Partikelgröße und Morphologie liegt in den durch die Kühlung veränderten Temperaturverhältnissen in der Expansionskammer. Die Übersättigung ist in dem gekühlten System (mit Kühlung der Expansionskammer) höher als im ungekühlten System (ohne Kühlung der Expansionskammer) und dadurch können mehr Primärpartikeln entstehen. Diese wiederum unterbinden den Wachstumsprozess durch den schnellen Abbau der Übersättigung.

4.3.1 Vergleich der Partikelgrößenverteilung und Morphologie im ungekühlten/gekühlten System

Die Unterschiede in den mit dem SMPS-System gemessenen Partikelgrößenverteilungen zwischen ungekühltem und gekühltem System sind in der Abbildung 4.4 zu sehen. In dieser Darstellung sind die Partikelanzahlkonzentrationen an den zwei Messstellen in der Expansionskammer bei gleicher Beladung von $X_{CuPc} = 0,00073$ kg/kg an Kupferphthalocyanin im Trägergas abgebildet. Die in der Abbildung 4.4 eingetragenen Temperaturen

im Freistrahl sind an der Temperaturmessstelle *TI 7* aufgezeichnet worden. Die numerischen Strömungssimulationen in Abschnitt 4.5 zeigen, dass an dieser Stelle ein voll ausgebildeter Freistrahl vorliegt, der keine Kernströmung mehr besitzt und hoch turbulent ist. Alle Temperaturangaben im weiteren Verlauf der Diskussion beziehen sich auf diese Temperaturmessstelle. Für eine Betriebsweise mit Kühlung der Expansionskammer, konnten im Freistrahl an der Temperaturmessstelle *TI 7* Temperaturen von circa 150 °C erreicht werden, während bei einer adiabatischen Expansion ohne Kühlung der Expansionkammer, Temperaturen im Bereich von 290 °C gemessen wurden.

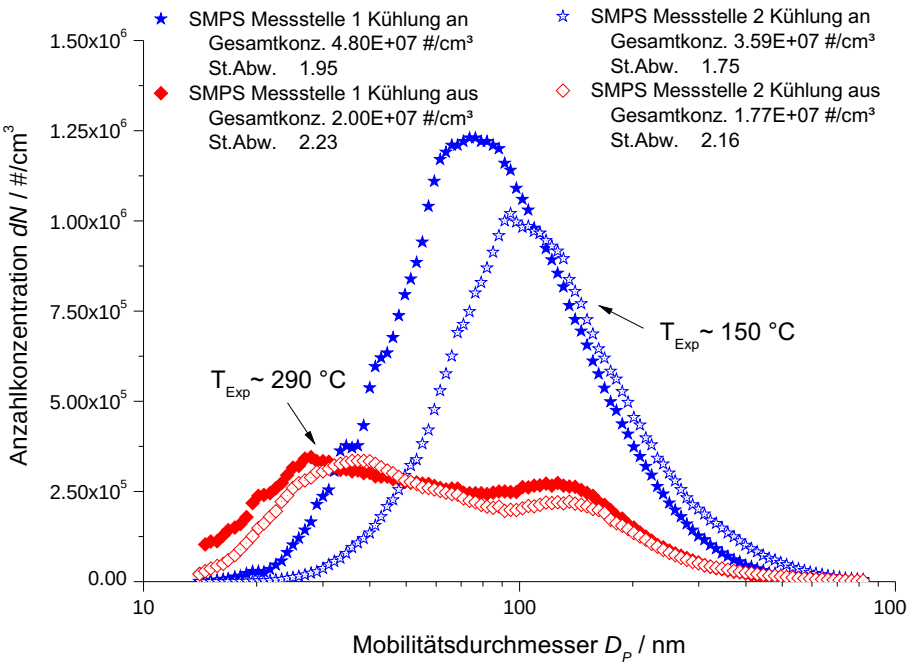


Abbildung 4.4 – *Anzahlkonzentrationsverteilung an Messstelle 1 und 2 für das gekühlte und ungekühlte System bei konstanter Beladung* $X_{CuPc} = 0,00073$ kg/kg

Durch den Kühleffekt wird eine Verschiebung der Partikelanzahlkonzentrationsverteilung hin zu feineren Partikeln erreicht. Gleichzeitig erhöht sich auch die Gesamtanzahlkonzentration der entstehenden Partikeln, da durch die Kühlung das Wachstum der Partikeln vermindert und die Anzahl der Primärpartikeln erhöht wird. Die Verteilungskurven für das ungekühlte System (rote Symbole) besitzen eine größere Standardabweichung und damit ein breiter verteiltes Partikelspektrum. Der auftretende Feinanteil ist jedoch bei diesem Versuch anders zu bewerten. Im Abschnitt 3.6.1 zur Messtechnik des SMPS-Systems ist bereits auf das Problem der Ausrichtung langer nadelförmiger Partikeln in der laminaren Strömung des DMA hingewiesen worden. Der hier gemessene Feinanteil entspricht in Wirklichkeit eher der lateralen Abmessung der nadelförmigen Partikeln.

Um etwaige Koagulationsvorgänge abschätzen zu können, ist das Partikelspektrum gleichzeitig an zwei verschiedenen Messstellen in der Expansionkammer aufgenommen worden. Die Messstelle 2 befindet sich ca. 700 mm von der Messstelle 1 entfernt. Die an Messstelle 2 gemessene Partikelgrößenverteilung ist bei gleichzeitiger Abnahme der Anzahlkonzentration in Richtung größerer Mobilitätsdurchmesser verschoben. Während dieser Distanz traten höchstwahrscheinlich sowohl Agglomerations- als auch Koaleszenzvorgänge gleichzeitig auf. Die kleinen Primärpartikeln lagerten sich zu größeren Agglo-

meratstrukturen zusammen. Dies führt zur etwas gröberen Partikelgrößenverteilung an Messstelle 2 bei gleichzeitiger Verringerung der Anzahlkonzentration. Eine zusätzliche Überlagerung zu den genannten Vorgänge kann auch ein weiteres Wachstum von Partikeln durch bis zur Messstelle 1 nicht vollständig desublimiertes organisches Material sein. Aufgrund der niedrigen Temperaturen und der damit verbundenen geringen Dampfdrücke in diesem Teil der Anlage, ist dieser Effekt jedoch gering.

Eine Bestätigung der gemessenen Partikelgrößen erhält man durch die Auswertung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in den Abbildungen 4.5 und 4.6.

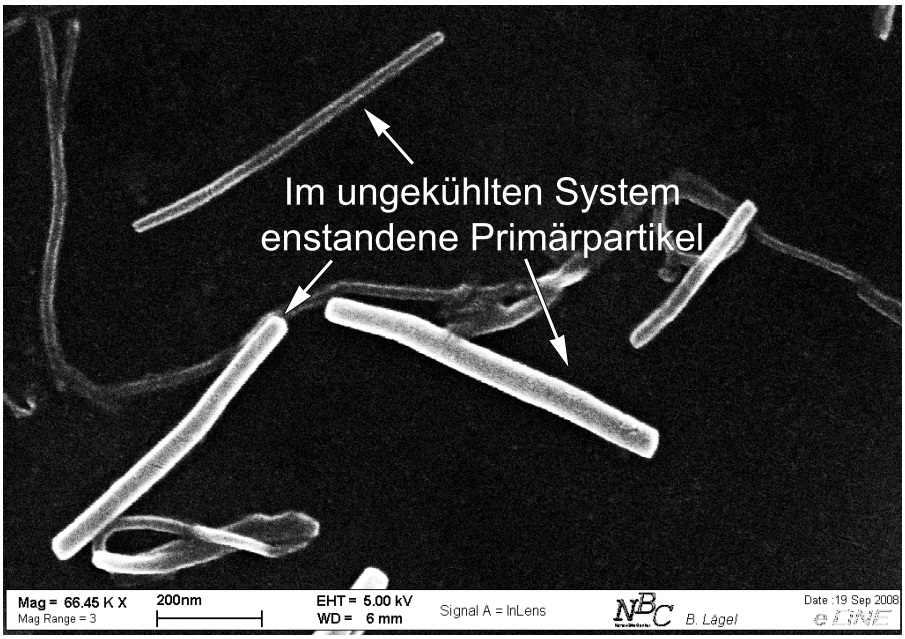


Abbildung 4.5 – *Generierte Partikeln im* ***ungekühlten*** *System*

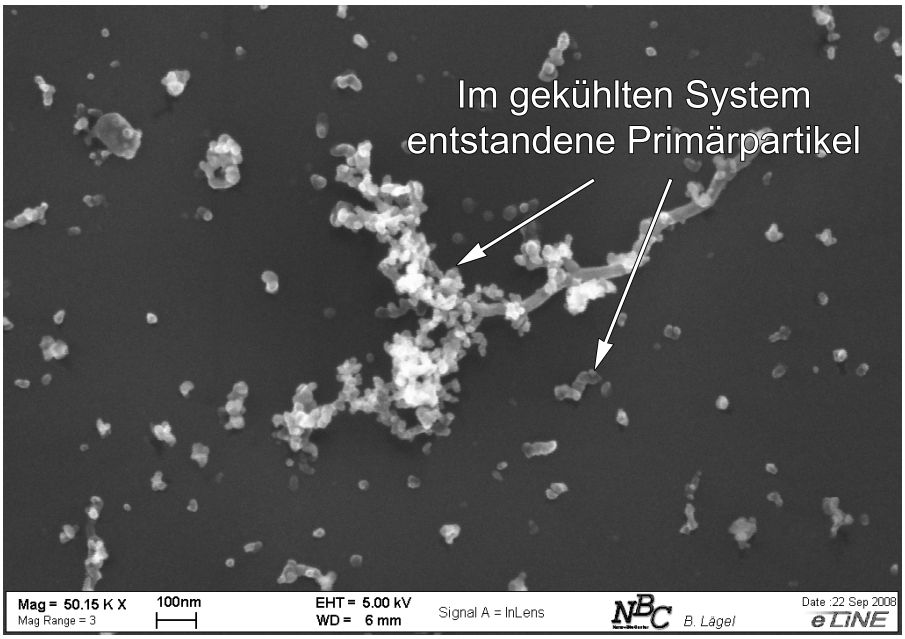


Abbildung 4.6 – *Generierte Partikeln im* ***gekühlten*** *System*

In der Aufnahme 4.5 sind die langen nadelförmigen Primärpartikeln zu sehen, welche sich im ungekühlten System gebildet haben. Die laterale Ausdehnung entspricht in etwa dem gemessenen Feinanteil der Partikelgrößenverteilung ohne Kühlung. Das spricht auch dafür, dass im Bereich der größeren Mobilitätsdurchmesser nur wenig Partikeln gezählt werden, obwohl wie in der REM-Aufnahmen ersichtlich, die Partikeln meistens eine Längsausdehnung größer 400 nm aufweisen.

Betrachtet man die im gekühlten System entstandenen Partikeln (Abbildung 4.6), so sind bei gleichen Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur und Beladung) wesentlich kleinere Partikelgrößen feststellbar. Das Wachstum zu nadelförmigen Partikeln wird unterbunden und die entstandenen Partikeln besitzen eine körnige Form. Durch die kleineren Partikeln bei gleichzeitig höherer Anzahl, erhöht sich auch der Agglomerationsgrad. Es handelt sich dabei meist nicht um harte Agglomerate (Aggregate). Die vorliegenden Agglomeratstrukturen können durch geeignete Dispergiermethoden wieder zerstört werden. In Abbildung 4.7 sind die einzelnen Primärpartikeln nach einer Dispergierung in Ethanol gut zu erkennen.

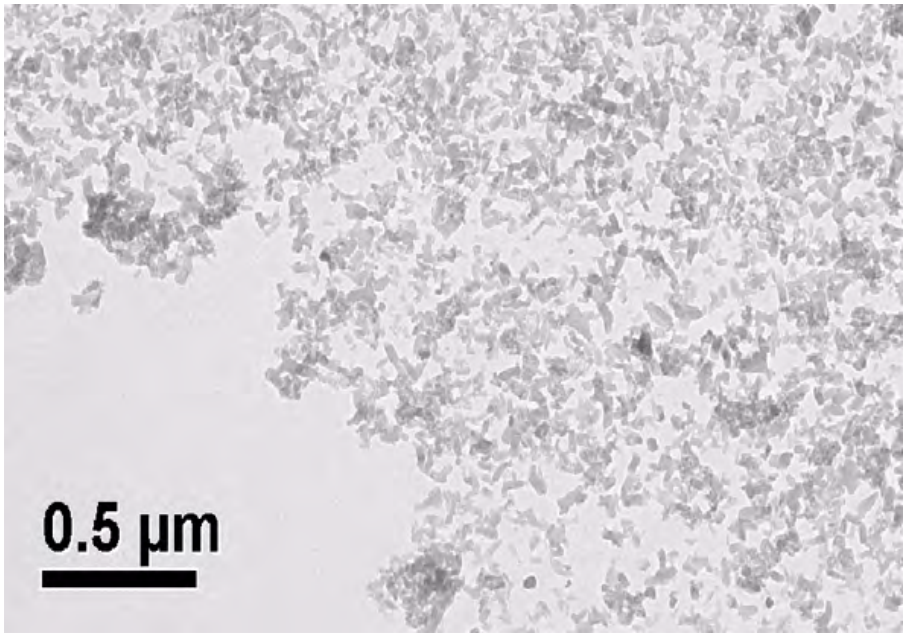


Abbildung 4.7 – *TEM-Aufnahme durch die Probenvorbereitung redispergierte Kupferphthalocyaninpartikeln*

4.3.2 Partikelgrößenverteilung und Morphologie bei unterschiedlichen Temperaturen im Freistrahl

Im folgenden Teil wird der Einfluss der Temperatur im Freistrahl auf die Größenänderung der Partikeln dokumentiert. Durch die regulierbare Kühlung der Expansionskammer wurde die Temperatur schrittweise gesenkt. Gleichzeitig wurde die Änderung der Partikelgrößenverteilung aufgezeichnet. Die Beladung an dispergierten Ausgangsmaterial im Trägergas ist mit $X_{CuPc} = 0,00037$ kg/kg konstant gehalten worden. Die Anzahl- und Volumenverteilungsarten in den Abbildungen 4.8 und 4.9 zeigen sehr gut, dass bei abnehmender Temperatur im Freistrahl die Partikelgrößenverteilung feiner wird. Die großen

Partikeln werden weniger, während sich gleichzeitig der Feinanteil erhöht. Durch die Kühlung werden also mehr Primärpartikeln gebildet, was sich in einer steigenden Anzahlkonzentration ausdrückt. Durch die höhere Anzahl an Primärpartikeln wird die Übersättigung rasch abgebaut und ein weiteres Wachstum verhindert. Dies wird auch in der volumenspezifischen Verteilung deutlich, da hier die Volumenkonzentration der großen Partikeln abnimmt und die der kleineren zunimmt.

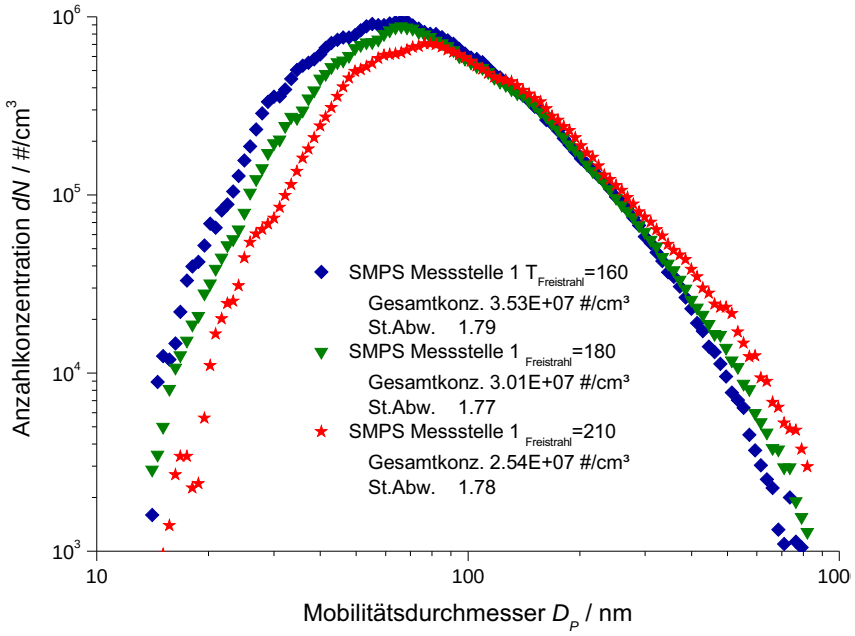


Abbildung 4.8 – *Anzahlkonzentrationsverteilungen an Messstelle 1 in Abhängigkeit der Temperatur im Freistrahl bei einer Beladung von* $X_{CuPc} = 0,00037$ kg/kg

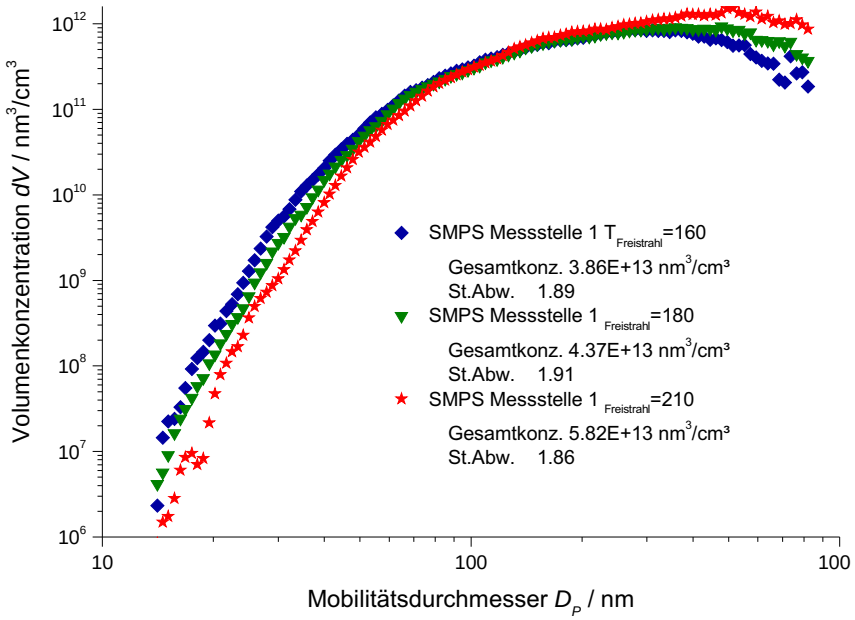
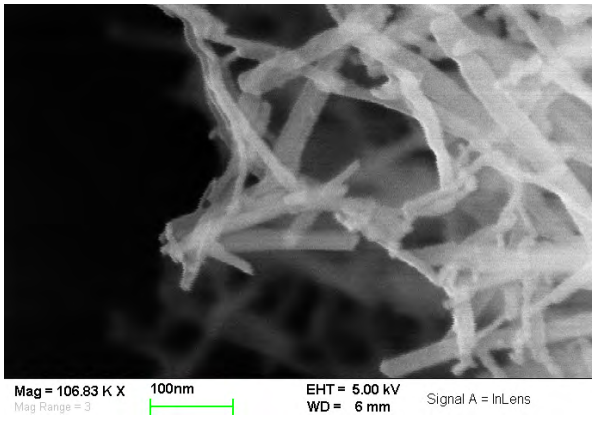
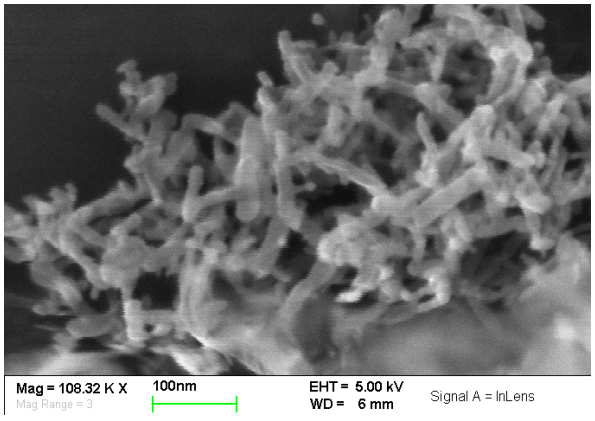


Abbildung 4.9 – *Volumenkonzentrationsverteilungen an Messstelle 1 in Abhängigkeit der Temperatur im Freistrahl bei einer Beladung von* $X_{CuPc} = 0,00037$ kg/kg

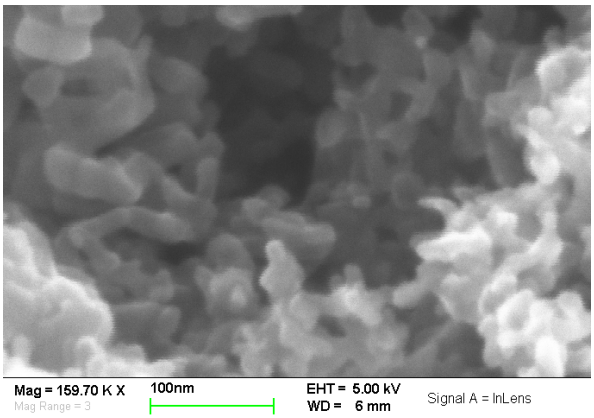
Dieser Effekt lässt sich auch anhand der korrespondierenden REM-Aufnahmen in Abbildung 4.10 nachweisen. Dabei sind in Abbildung 4.10a die großen nadelförmigen Partikeln bei einer Temperatur von 210 °C im Freistrahl entstanden, während mit abnehmender Temperatur im Freistrahl, die generierten Kupferphthalocyaninpartikeln immer kleiner wurden (Abbildung 4.10b und Abbildung 4.10c).



(a) *Temperatur im Freistrahl T*=210 °C



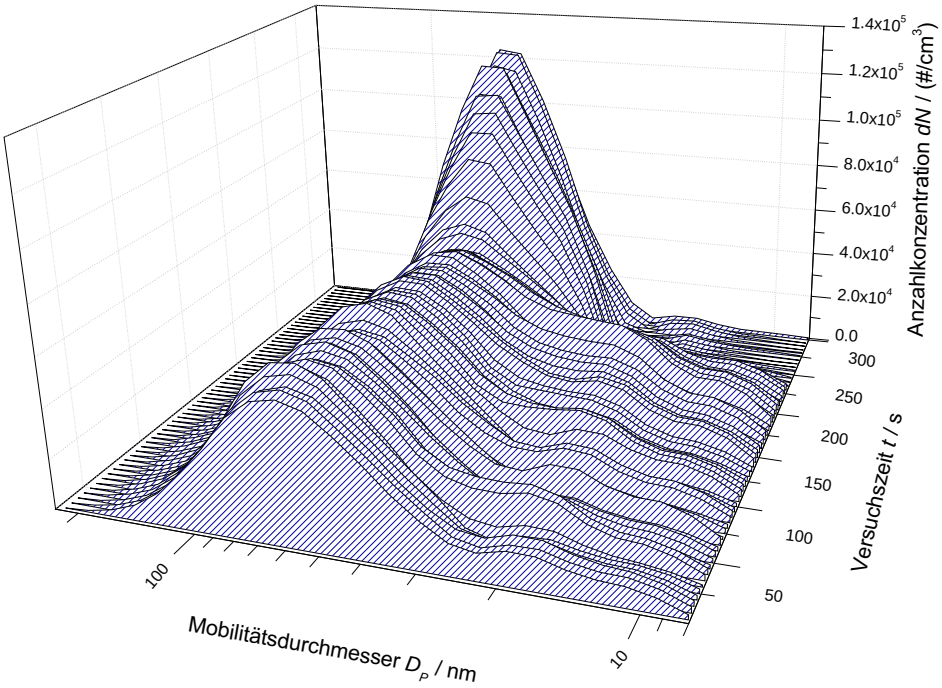
(b) *Temperatur im Freistrahl T*=180 °C



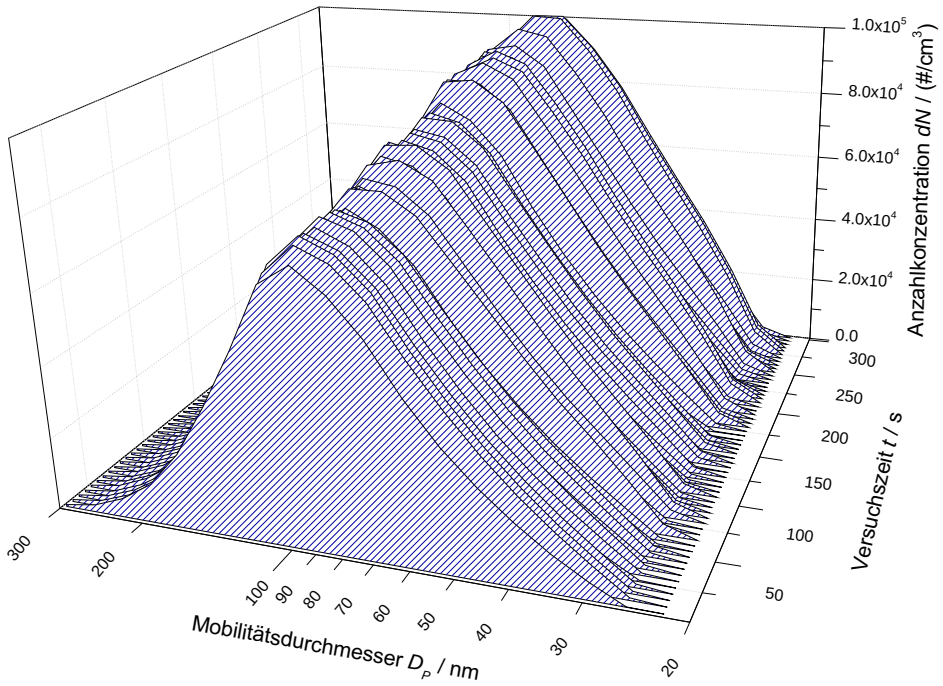
(c) *Temperatur im Freistrahl T*=160 °C

Abbildung 4.10 – *Unterschiedliche Partikelgrößen und Morphologien in Abhängigkeit der Temperatur im Freistrahl*

Mit dem Fast Mobility Particle Sizer (FMPS), welcher eine hohe zeitliche Auflösung besitzt, lässt sich der Verlauf des entstehenden Partikelspektrums bei abnehmender Temperatur im Freistrahl in Abhängigkeit der Zeit darstellen. In der Abbildung 4.11 ist ein solcher zeitlicher Verlauf einmal für eine Beladung von $X_{CuPc} = 0,00037$ kg/kg (Abbildung 4.11a) und einmal für eine Beladung von $X_{CuPc} = 0,0011$ kg/kg (Abbildung 4.11b) dargestellt.



(a) *Änderung der Partikelgrößenverteilung beim Einschaltvorgang der Kühlung mit einer Beladung von* $X_{CuPc} = 0,00037$ kg/kg



(b) *Änderung der Partikelgrößenverteilung bei eingeschalteter zunehmender Kühlung und einer Beladung von* $X_{CuPc} = 0,0011$ kg/kg

Abbildung 4.11 – *Änderung der Partikelgrößenverteilung im zeitlichen Verlauf bei zunehmender Kühlung des Freistrahls*

Die obere Grafik zeigt den Einschaltvorgang des Kühlsystems nach ca. 260 s. Bedingt durch die relativ schnelle und starke Abnahme der Temperatur im Freistrahl, erfolgt ein schneller Anstieg der Anzahlkonzentration. Gleichzeitig erkennt man, dass nach diesem Zeitpunkt die Partikelgrößenverteilung wesentlich enger wird und sich die Anzahlkonzentration erhöht. Der erste Peak bei 20 nm und ausgeschalteter Kühlung wird durch die bereits diskutierte Ausrichtung der langen nadelförmigen Partikeln im DMA hervorgerufen. Bei eingeschalteter Kühlung verschwindet dieser erste Peak, da das Aufwachsen zu langen Partikeln verhindert wird.

In der unteren Grafik ist die zeitliche Entwicklung bei bereits eingeschalteter Kühlung dargestellt. Hier vollzieht sich die Temperatursenkung im Freistrahl nicht mehr so schnell und stark und die Veränderung tritt nicht mehr schlagartig ein. Die Anzahlkonzentration steigt mit sinkender Temperatur, während sich gleichzeitig die Verteilung in Richtung kleinere Partikelgrößen verschiebt. Weiterhin ändern sich auch die mittleren Partikelgrößen in Abhängigkeit der Beladungen. Während der Modalwert bei kleiner Beladung und eingeschalteter Kühlung noch $D_{mod} = 52$ nm beträgt, ist er bei der höheren Beladung bereits auf $D_{mod} = 80$ nm angestiegen.

4.3.3 Einfluss der Beladung von Kupferphthalocyanin in der Gasphase

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Beladung an Ausgangsmaterial im Trägergas auf die entstehenden Partikelgrößenverteilungen und charakteristischen Kennwerte aufgezeigt werden. Die Auswertung kann nur sinnvoller Weise für das gekühlte System gemacht werden. Grund dafür ist auch hier wieder die bereits erwähnte Ausrichtung der nadelförmigen Partikeln im laminaren Strömungsfeld des DMA. Die im ungekühlten System entstandenen Partikeln würden somit nur in ihrer lateralen Ausdehnung erfasst und die eigentliche Bewertung der Längsausdehnung verzerren.

In Abbildung 4.12 sind Anzahlkonzentrationsverteilung des entstandenen Partikelspektrums bei unterschiedlicher Beladung an dispergierten Pigment im Trägergas dargestellt. Die Anzahlkonzentrationsverteilung verschiebt sich bei höherer Beladung deutlich in Richtung größerer Mobilitätsdurchmesser, der Feinanteil der Verteilung steigt leicht an und der Grobgutanteil nimmt zu. Gleichzeitig steigt auch die Gesamtanzahlkonzentration an.

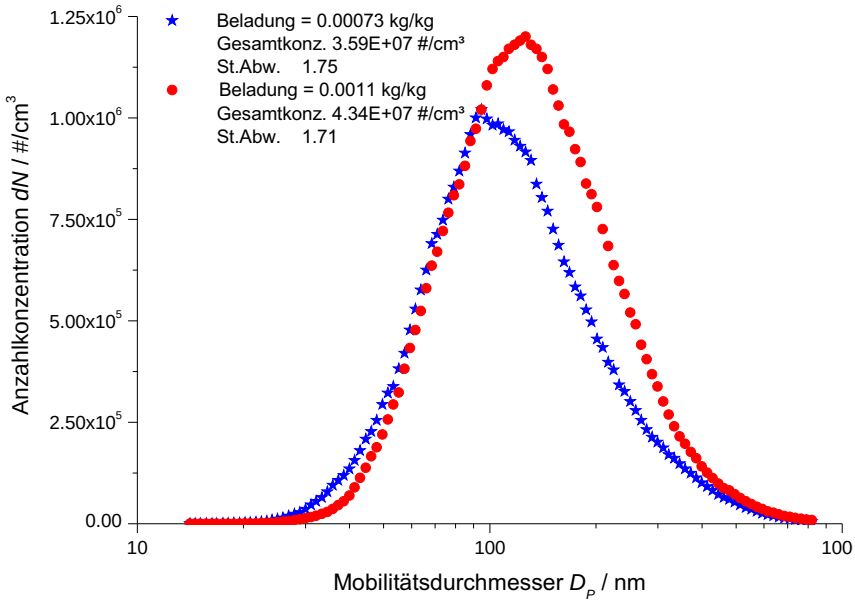


Abbildung 4.12 – *Anzahlkonzentrationsverteilung an Messstelle 2 bei unterschiedlichen Beladungen* X_{CuPc}

Trägt man für verschiedene Beladungen die Modalwerte der gemessenen Verteilungen auf, so erhält man die Masterkurve der Anlage und die Modalwerte sind in Abhängigkeit der Betriebsparameter somit anlagenspezifisch. Die Abbildungen 4.13 und 4.14 zeigen für die Versuchsanlage anhand der anzahlspezifischen und volumenspezifischen Modalwerte, die Abhängigkeit des generierten Partikelspektrums von der Beladung an Kupferphthalocyanin im Trägergas.

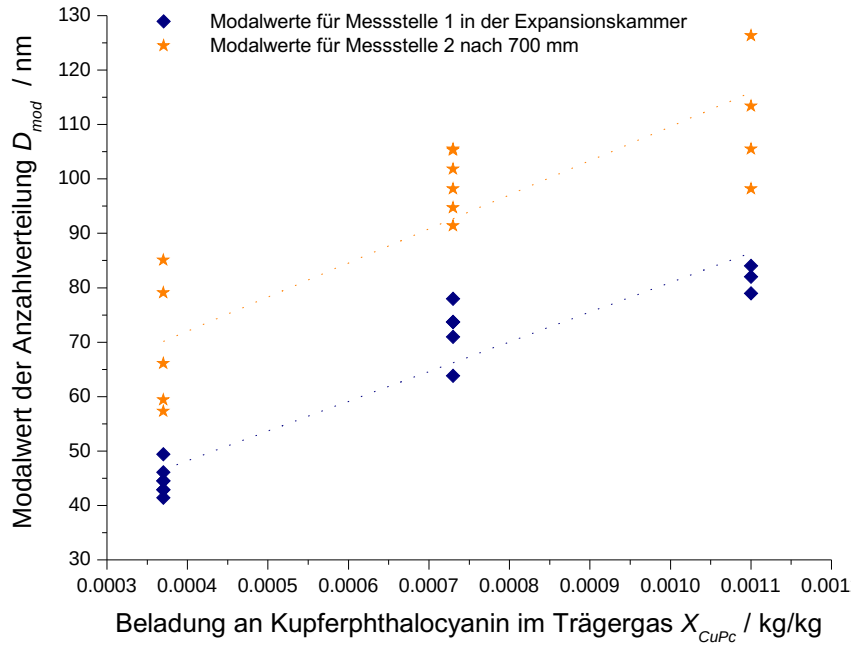


Abbildung 4.13 – *Anzahlspezifische Modalwerte in Abhängigkeit der Beladung* X_{CuPc} *an den zwei Messstellen*

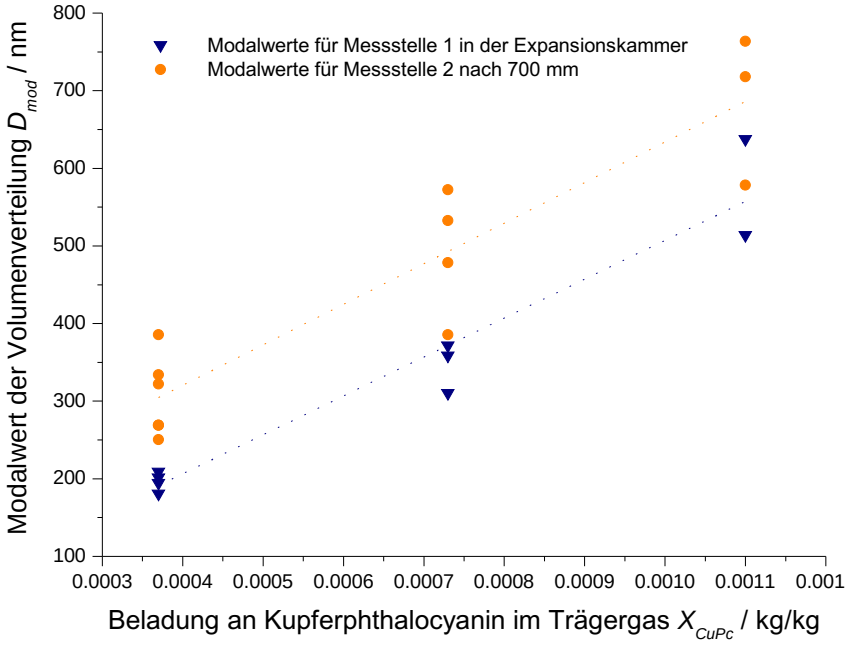


Abbildung 4.14 – *Volumenspezifische Modalwerte in Abhängigkeit der Beladung X_{CuPc} an den zwei Messstellen*

Erwartungsgemäß steigen mit zunehmender Beladung die Modalwerte an den beiden Messstellen an. weisen dabei einen nahezu konstanten Abstand untereinander auf. Hauptsächlich Koagulationsvorgänge führen unabhängig von der Beladung durch die längere Verweilzeit in der Anlage bis Messstelle 2 zu dieser Vergrößerung der Modalwerte. Bei einer niedrigen Beladung können im gekühlten System relativ kleine Modalwerte erreicht werden. Mit zunehmender Beladung an Kupferphthalocyanin im Trägergas steigen die Modalwerte an. Im Bereich der hier realisierten Beladungen liegt ein fast lineares Verhalten vor.

Betrachtet man die Abbildungen 4.12 und 4.13 in einem Zusammenhang, so ist festzustellen, dass die Gesamtanzahlkonzentration bei $X_{CuPc} = 0,0011$ kg/kg nicht signifikant höher ist. Gleichzeitig steigen aber die Modalwerte mit zunehmender Beladung. Es ist also von einem bevorzugten Wachstumsvorgang aus der Gasphase auszugehen und Wachstumsvorgänge der Partikelgröße durch Koagulation spielen im Vergleich dazu eine untergeordnete Rolle. Der wahrscheinliche Grund dafür ist, dass die eigentliche Primärpartikelbildung mit anschließendem Wachstum aus der Gasphase schneller stattfindet als die Primärpartikelbildung mit anschließenden Koagulationsvorgängen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit dem hier eingesetzten organischen Versuchsmaterial mit steigender Beladung, die Partikelbildung durch Wachstum aus der Gasphase schnell abläuft und erst im weiteren zeitlichen Verlauf, also von Messstelle 1 zu 2 (siehe Abbildung 4.4), eine Größenänderung durch Koagulationsvorgänge erfolgt.

Zusätzlich wurden auch Abschätzungen zu den Verlusten durch Partikelhaftung in einer Rohrströmung für durchgeführt, die jedoch zeigten (siehe A.3), dass diese Verluste, auch bei berechneten maximalen Abscheidegraden, gering ausfallen. Zugrunde liegende Mechanismen sind die Abscheidung durch Partikeldiffusion und Thermophorese.

4.3.4 Kristallmodifikationen der generierten organischen Nanopartikeln

Kupferphthalocyanin existiert als α-, β-, γ- und x-polymorphische Kristallmodifikation [Prabakaran u. a., 2002]. In allen Modifikationen sind die Moleküle innerhalb des Kristallgitters in sogenannten Stapeln angeordnet. Das heißt die Moleküle lagern sich geordnet untereinander an, wobei sie auf einer Stapelachse liegen. Es existieren verschiedene Winkel zwischen der Stapelachse und der lotrechten Symetrieachse. Sowohl diese Winkel als auch die relative Anordnung und die Überlappung der Stapel unterscheiden sich aber innerhalb der Modifikationen. Diese Unterschiede sind der Hauptgrund für die unterschiedlichen elektrischen oder farbgebenden Eigenschaften [Gould, 1996; Mohammed und Collins, 1986]. Die am häufigsten vorkommenden Kristallstrukturen sind die α- und β-Modifikationen.

Die Fähigkeit mit der ein Kristall seine Modifikation ändern kann, hängt stark von der Energiebarriere ab, die zwischen den zwei Kristallmodifikationen überwunden werden muss. Je nach Herstellungsverfahren erhält man β-CuPc oder das weniger stabile α-CuPc. Es ist selten nötig die β-Modifikation zu stabilisieren, aber die reine α-Modifikation kann sich unter bestimmten Bedingungen in β-CuPc umwandeln, wenn es nicht stabilisiert wird. Verschiedene Wissenschaftler berichten zum Beispiel von einem Wechsel der α-Modifikation zur stabileren β-Modifikation bei Temperaturen oberhalb 200 °C [Sharp und Abkowitz, 1973; Mohammed und Collins, 1986; Assour, 1965]. Beim hier verwendeten Ausgangsmaterial handelt es sich um α-Kupferphthalocyanin, welches durch Zugabe von Trichlor-Kupferphthalocyanin stabilisiert wurde.

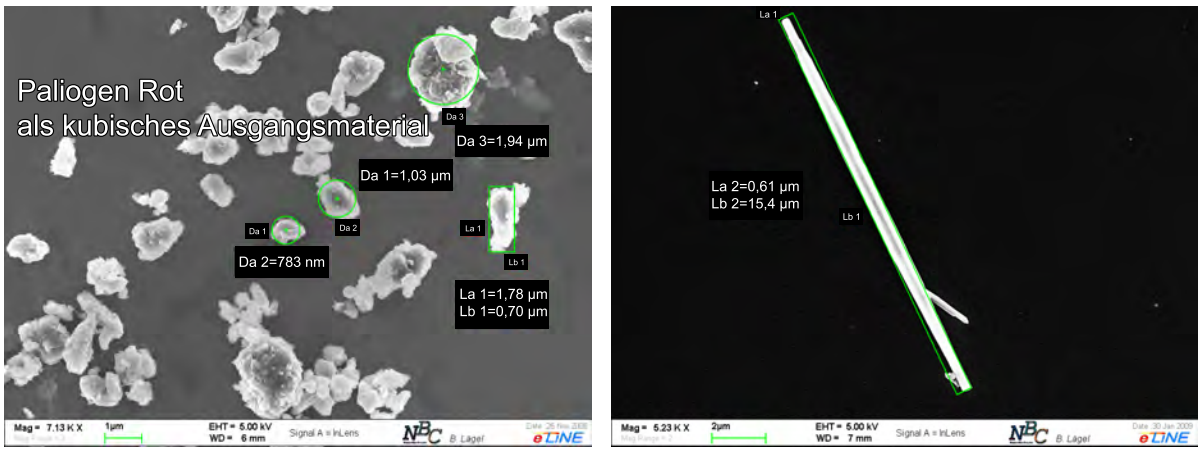
Diese Stabilisierung der α-Modifikation ist so stark, dass auch nach dem Generierungsprozess von nanoskaligen Kupferphthalocyanin weiterhin α-Kupferphthalocyanin vorliegt. Die Annahme wird durch spektroskopische Analysen (Energiedispersive Röntgenspektroskopie und Auger-Elektronen Spektroskopie) gestützt, die unter anderem in den Abschnitten 4.6.5 und 4.8.3 zeigen, dass das als Stabilisator wirkende Trichlor-Kupferphthalocyanin auch nach der Desublimation nachgewiesen werden kann.

4.4 Einfluss der Expansionskammerkühlung auf die Partikelgröße und Morphologie von Paliogen Rot

In weiteren Versuchen soll der Einfluss der indirekten Kühlung an Paliogen Rot L4120, als ein anderer Vertreter organischer Materialien, gezeigt werden. Mit 1,6 nm besitzt es zwar einen größeren Moleküldurchmesser, weist aber einer geringere Dichte und Molare Masse auf. Als rein organisches Pigment ist auch kein Metallatom im Molekül integriert und unterscheidet sich auch durch seine höheren Dampfdrücke vom Kupferphthalocyanin. Um deshalb eine vergleichbare Beladungen an Ausgangsmaterial in der Gasphase zu erzielen, ist in den Versuchen mit einer geringeren Temperatur von 450 °C am Eingang der Düse gearbeitet worden. Die Versuchsreihen sind nicht so umfangreich, wie beim Kupferphthalocyanin und konzentrieren sich auf die Veränderung von Partikelgröße und Morphologie im gekühlten und ungekühlten System.

Vergleicht man das Ausgangsmaterial mit den generierten Partikeln, wie in Abbildung 4.15 dargestellt, so ist ein deutlicher Unterschied in der Partikelmorphologie und Größe sichtbar. Das Ausgangsmaterial besitzt, wie auch Kupferphthalocyanin, eine ku-

bisch/amorphe Struktur, während hingegen beim Desublimationsvorgang ein deutliches Nadelwachstum eintrat.

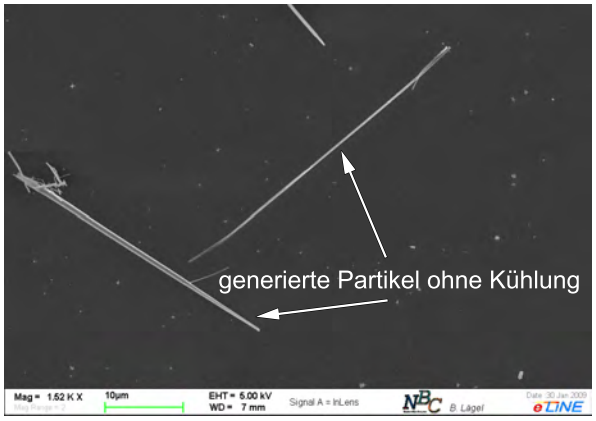


(a) *kubisches Ausgangsmaterial* ***(b)*** *generierte stäbchenförmige Partikeln*

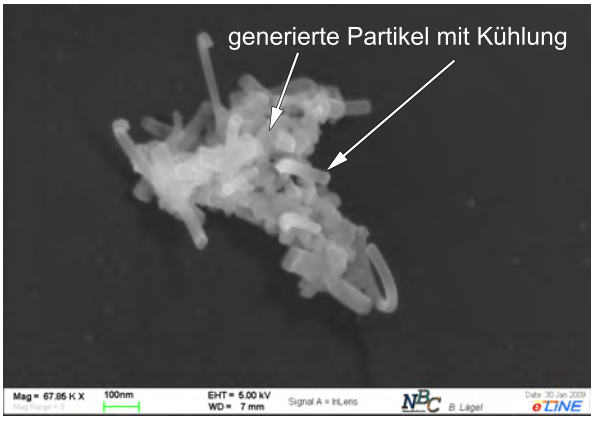
Abbildung 4.15 *– Partikelform und Größe von Paliogen Rot L4120*

Analog zum Nadelwachstum von Kupferphthalocyanin ist die Längsausdehnung um ein Vielfaches größer als die laterale Ausdehnung, aber die Dimensionen der Nadeln sind generell deutlich größer. Diese wesentlich längeren Nadeln und die dadurch bedingte Ausrichtung im laminaren Strömungsfeld des DMA, machen deshalb sinnvolle Messungen der Partikelgrößenverteilung mit dem SMPS-System unmöglich. Es soll deshalb nur eine qualitative Auswertung der Partikelstrukturen anhand der REM-Aufnahmen zwischen ungekühlten und gekühlten System erfolgen.

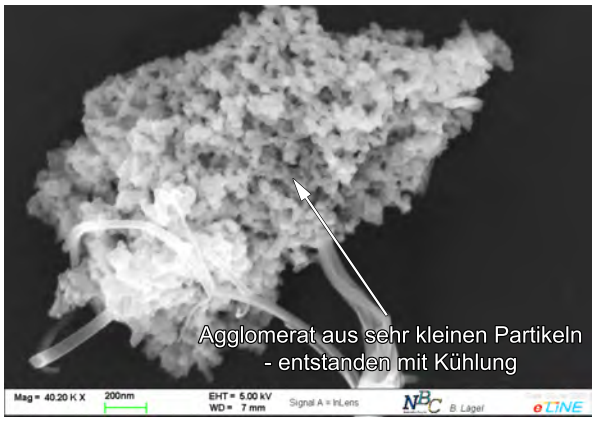
In der Abbildung 4.16 sind typische Partikelmorphologien und Größen von Paliogen Rot dargestellt, wie sie mit und ohne indirekte Kühlung entstehen. Mit Kühlung der Expansionskammer wird das Wachstum zu sehr langen Nadeln teilweise unterbunden und kleinere Stäbchen entstehen, wie auch schon beim Kupferphthalocyanin. Auffallend ist auch wieder, das damit einhergehende starke Agglomerationsverhalten der kleinen Partikeln. Im Gegensatz zum Kupferphthalocyanin entstehen im gekühlten System neben den kleinen Partikeln auch die langen nadelförmigen Partikeln. In verschiedenen Versuchen mit veränderten Prozessparametern (Temperatur am Eingang der Düse und Vorschubgeschwindigkeit des Bürstendosierers) konnte das lange Nadelwachstum nicht vollständig unterbunden werden. Grund dafür könnte das Kristallisationsverhalten von Paliogen Rot sein. In fortführenden Experimenten sollten weitere mögliche Einflussparameter auf die Partikelentstehung von Paliogen Rot geprüft werden.



(a) *Partikelmorphologie im* ***ungekühlten*** *System*



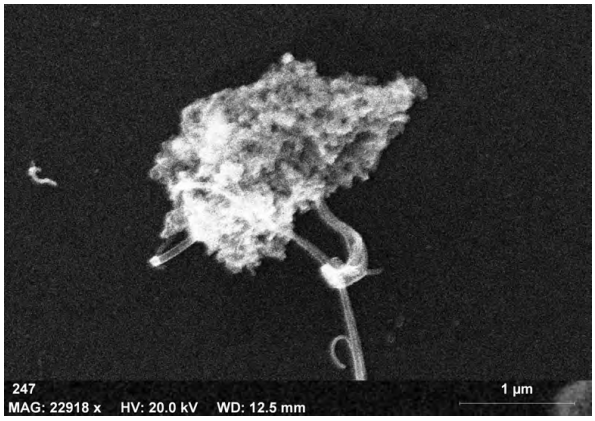
(b) *Partikelmorphologie im* ***gekühlten*** *System*



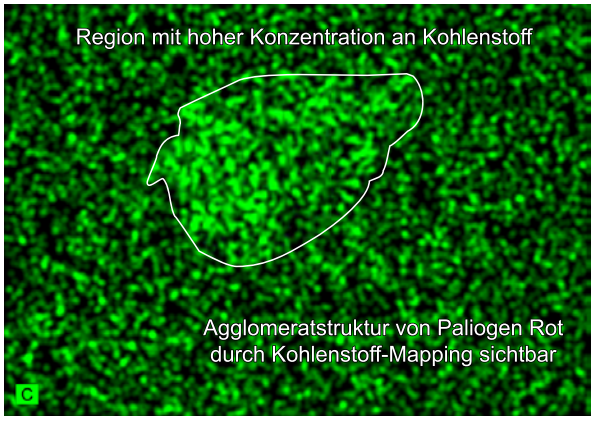
(c) *Partikelmorphologie im* ***gekühlten*** *System*

Abbildung 4.16 – *Partikelmorphologien von Paliogen Rot im Vergleich von ungekühlter und gekühlter Expansionskammer*

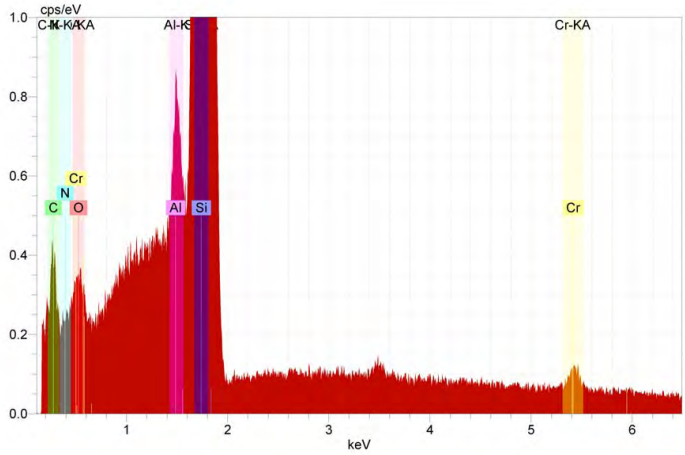
Zusätzlich zu den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Größe und Morphologie wurde auch die Elementenzusammensetzung der generierten Partikeln mit der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Durch die im Paliogen Rot vorkommenden Elemente (C, N ,O und H) und deren atomarer Anteil im Molekül, ist eine Elementen-Mapping der auftretenden Kohlenstoffkonzentration durchgeführt worden. Andere Elemente, wie Stickstoff und Sauerstoff, waren aufgrund ihres geringeren Anteils im Molekül schwer oder gar im Elementen-Mapping sichtbar. Ein Partikelagglomerat, welches im gekühlten System entstanden ist, wurde analysiert. In der Abbildungen 4.17b sind die erhöhten Konzentrationen an Kohlenstoff im Bereich des Partikelagglomerates gut zu erkennen.



(a) REM-Aufnahme des durch EDX untersuchten Partikelagglomerates



(b) EDX-Mapping von Kohlenstoff des untersuchten Partikelagglomerates



(c) EDX-Mapping von Kohlenstoff des untersuchten Partikelagglomerates

Abbildung 4.17 *– EDX-Analyse eines im* ***gekühlten*** *System entstandenen Partikelagglomerates*

Es konnten alle Elemente (außer Wasserstoff) im EDX-Scan (Abbildung 4.17c) wiedergefunden werden. Die weiterhin auftretenden Elemente Aluminium (Al), Silizium (Si) und Chrom (Cr) stammen respektive vom Probehalter, Probeträger und der Bedampfung der Oberfläche mit Chrom.

4.5 Modellierung der Strömungsverhältnisse und Nukleation mit Einfluss der Kühlung

4.5.1 Allgemeine Bemerkungen zur Modellierung

Zur Modellierung der Strömungsvorgänge und des damit verbundenen Partikelentstehungsprozesses in der Anlage wurde auf die numerische Strömungsmechanik beziehungsweise Computational Fluid Dynamics (CFD) zurückgegriffen. Man kann durch sie strömungsmechanische Probleme approximativ mit numerischen Methoden lösen. In diesem

Fall wurden die strömungsmechanischen Berechnungen mit der kommerziellen Software FLUENT® durchgeführt, welche nach dem Finite-Volumen-Verfahren arbeitet. Annahme der Modellierungen ist das Kontinuitätsprinzip, wobei die zu verwendeten Erhaltungsgleichungen in integraler Form vorliegen. Die drei maßgeblichen Erhaltungsgleichungen sind:

- Energieerhaltung
- Masseerhaltung
- Impulserhaltung

Mittels dem Preprozessor GAMBIT® wird das Rechengebiet räumlich diskretisiert und die Randbedingungen werden gesetzt. GAMBIT® integriert dabei die Geometrieerzeugung, die Netzgenerierung und die Netzuntersuchung in einem Programm. Die verwendeten Randbedingungen und Geometriedaten entsprechen dabei den experimentellen Arbeiten und sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.1 – *Randbedingungen der numerischen Berechnung*

Parameter	Wert	Einheit
Druck Eingang Düse	2,5	bar
Druck Ausgang Expansionskammer	1,1	bar
Massenstrom Sekundärgasstrom	0,86	kg/h
Massenstrom sublimierte Komponente	0,001	kg/h
Temperatur Eingang Düse	773	K
Temperatur Expansionskammerwand (gekühltes System)	273	K
Temperatur Expansionskammerwand (unkühltes System)	363	K
Temperatur Einlass Sekundärgasstrom	273	K

Tabelle 4.2 – *Geometriedaten der numerischen Berechnung*

Parameter	Wert	Einheit
Radius Eingang Düse	24,194	mm
Radius engster Querschnitt	0,786487	mm
Radius Ausgang Düse	0,793296	mm
Länge Düse	24,55	mm
Radius Expansionskammer ursprüngliche Größe	16	mm
Radius Expansionskammer doppelte Größe	32	mm
Radius Expansionskammer halbe Größe	8	mm
Länge Expansionskammer	300	mm

Alle anderen Zustandsgrößen können daraus berechnet werden, und durch Festlegung des anwendungsspezifischen Turbulenzmodells sowie die Abbruchbedingung der Rechnung anhand der festgelegten Residuenwerte kann die Strömung innerhalb der Düse und der angrenzenden Expansionskammer modelliert werden. Durch das in FLUENT® integrierte Discrete-Phase-Modell (DPM), ist es möglich auch Partikelbewegungen in der Fluidströmung abzubilden. Dazu wird durch die Wahl geeigneter Modellparameter und Startparameter (Anfangsposition, Geschwindigkeit und Temperatur) eine konkrete Anzahl von Partikeln auf Grundlage der Lagrangschen Bewegungsgleichungen berechnet. Durch Kopplung mit dem Strömungsfeld können dann entweder in einer stationären oder instationären Modellierung, die Partikeltrajektorien berechnet werden. Tabelle 4.3 listet alle relevanten Modell- und Stoffparameter auf.

Tabelle 4.3 *– Modell- und Stoffparameter der numerischen Berechnung*

Turbulenzmodell	$k-\omega-SST$ mit kompressibler Strömung
DPM Modell	Lagrange-Formalismus
Zeitschrittweite der instationären Rechnung	5^{-7} s
Geometrie	2-D axensymmetrisch
Fluid	Stickstoff (Idealgasverhalten. mit Viskositätsmodell nach Sutherland)
Materialparameter Expansionkammer	Aluminium
Materialparameter Düse	Aluminium (adiabat betrachtet)
Partikeln Sekundärgasstrom	Kohlenstoff (200 nm)

Ergebnis ist ein zweidimensionales stationäres Strömungsfeld, in dem allen relevanten physikalischen Größenprofile, wie zum Beispiel Druck, Geschwindigkeit, Dichte oder Temperatur vorliegen. Im anschließenden Postprocessing werden die Partikelbewegung für stationäre Rechnungen und die Auswertungen durchgeführt. Durch den Einbau eigener zusätzlicher Funktionen können im Postprocessing auf Grundlage der bekannten physikalischen Größen weitere Kenngrößen, wie zum Beispiel Sättigungsgrad oder Partialdruck berechnet werden.

Des Weiteren wurden in der Programmierumgebung Matlab® des Unternehmens The MathWorks, Inc. die Clusterbildung numerisch berechnet. Mithilfe der aus FLUENT gewonnenen physikalischen Größenprofile konnten so beispielsweise Clusterbildungsenergien oder Nukleationsraten berechnet werden.

4.5.2 Strömungsverhältnisse bei ungekühlter und gekühlter Expansionskammer

In diesem Abschnitt soll geklärt werden, welchen Einfluss die Kühlung der Expansionkammerwand auf die Partikelgrößenverteilung hat. Die Abbildung 4.18 zeigt das stationäre Strömungsfeld der Geschwindigkeitsvektoren in der Lavaldüse und der angrenzenden Expansionskammer, für eine zweidimensionale rotationsysmetrischen Form.

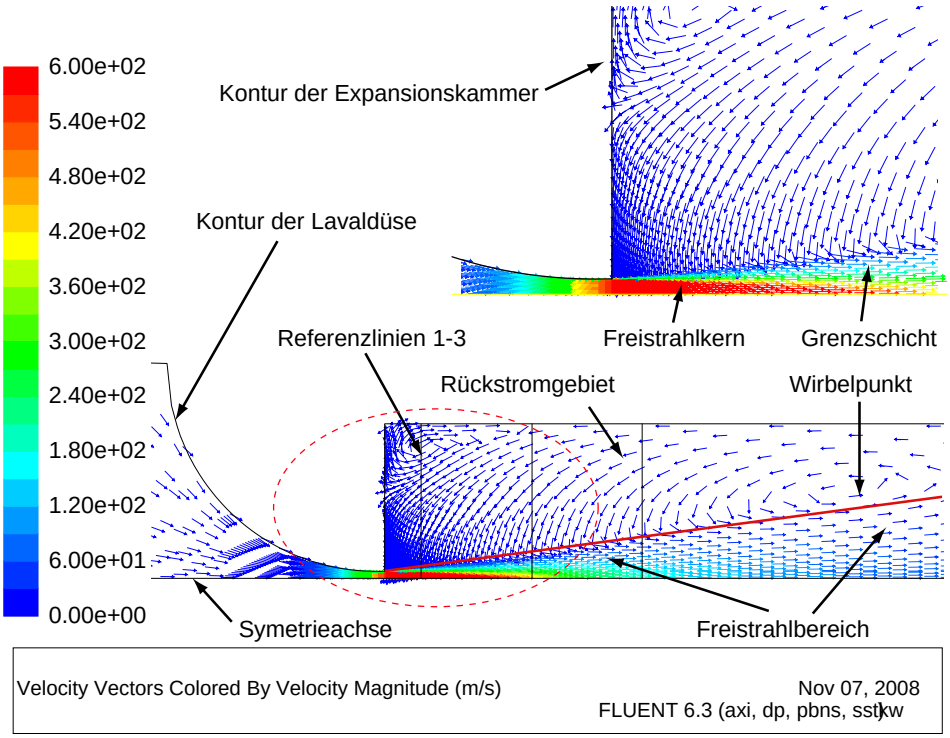


Abbildung 4.18 – *Vektorielle Darstellung der Geschwindigkeit mit den wichtigsten Anlagenteilen und charakteristischen Strömungserscheinungen*

In der vektoriellen Darstellung symbolisiert die Farbe der Geschwindigkeitsvektoren den Wert der absoluten Geschwindigkeit. Die Beschleunigung der Fluidströmung beginnt in der Düse und setzt sich dann als expandierender Freistrahl in der Expansionskammer fort. Im engsten Querschnitt der Düse wird dabei Mach 1 erreicht und im divergenten Teil auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt. Durch diese in das ruhende Fluid der Expansionskammer expandierende Strömung wird, wie im Abschnitt 2.4.2 beschrieben, ein Rückstromgebiet initiiert. Die rote Linie trennt qualitativ das Rückstromgebiet vom expandierenden Freistrahl.

Weiterhin unterteilt sich der eigentliche Freistrahl in zwei Bereiche. Zu Beginn der Expansion kurz nach dem Düsenausgang besteht der Freistrahl aus einem Kern und einer dünnen Grenzschicht. Im weiteren Verlauf der Expansion nimmt der Kern ab bis er verschwindet und der Freistrahl als Zone einer turbulenten Vermischung vorliegt.

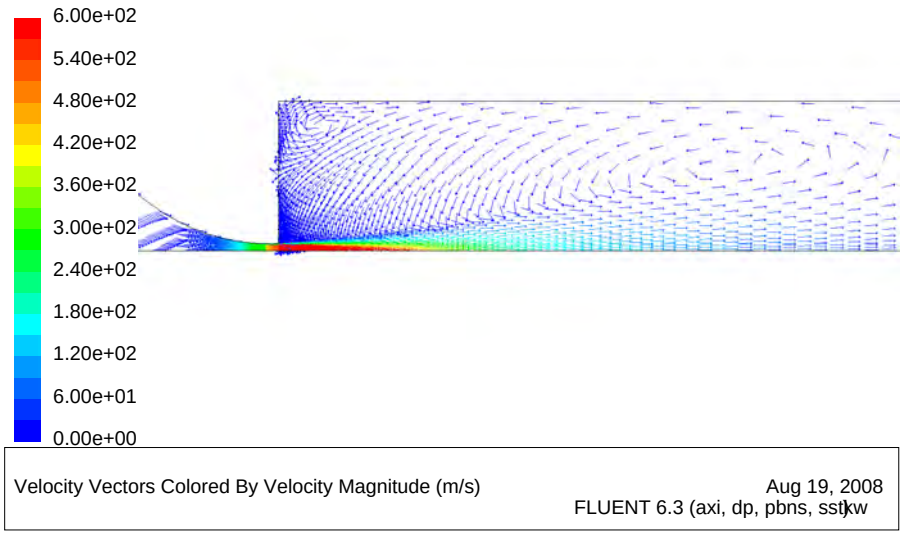
Um an verschiedenen Stellen im Freistrahl Berechnungen zum Sättigungsgrad und der Nukleationskinetik in radialer Richtung durchzuführen, wurden drei Referenzlinien eingeführt. Grundlage dieser Berechnungen ist, dass der Geschwindigkeitsanteil der modellierten Fluidströmung in axialer Richtung, also von der Düse entlang der Symmetrieachse in Richtung Expansionskammer, gerade noch positiv ist. Die erste Referenzlinie liegt im Freistrahl mit einem voll ausgebildeten Kern und kleiner Grenzschicht, während die zweite Linie einen kleinen Freistrahlkern mit einer ausgeprägten Grenzschicht erfasst. Entlang der dritten Linie herrscht eine vollturbulente Vermischung ohne Kern. Entlang dieser Referenzlinien werden mit Hilfe der CFD-Modellierung Temperaturprofile bestimmt. In Kombination mit den relevanten Stoffparametern und der Dampfdruckkurve werden daraus mögliche theoretische Sättigungsgrade und Nukleationsraten berechnet. Weiterhin werden für positive axiale Geschwindigkeiten die Sättigungsgrade für die La-

valdüse und den ganzen Freistrahl abgebildet. Diese theoretischen Überlegungen dienen dazu, den Ort einer eintretenden Partikelbildung besser abzuschätzen.

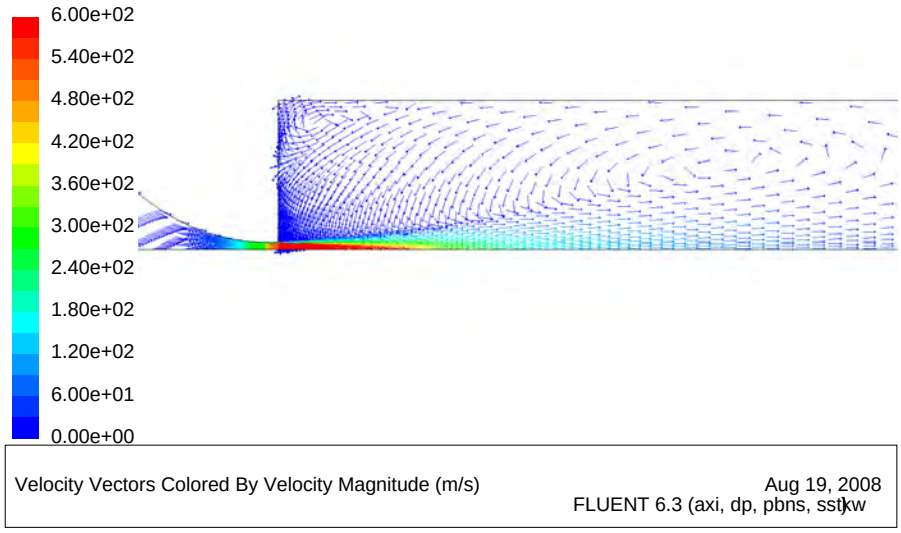
Im realen Fall kann keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, an welcher Stelle der Anlage die eigentliche Partikelbildung einsetzt. Nur durch aufwendige Messung des Druckprofils entlang der Symmetrieachse oder optische Messverfahren, könnte eventuell das Einsetzen der Partikelentstehung erfasst werden (vgl. Abschnitt 2.5). Würde die Partikelentstehung an einem konkreten Punkt der Anlage eintreten, dann müssten sich ab diesem Punkt alle nachfolgenden Profile ändern, da sich die Sättigung sofort abbauen und die Partikelwachstumsvorgänge einsetzen würden. Es wird an dieser Stelle und auch in den nachfolgenden Betrachtungen also immer nur von einem theoretischen Zustand ausgegangen.

Ausgehend von diesen theoretischen Sättigungsgraden lassen sich, aufbauend auf der Beschreibung der Nukleationskinetik aus Abschnitt 2.2.1, die Nukleationsraten entlang der Referenzlinien berechnen.

Die vektorielle Darstellung der Geschwindigkeit aus Abbildung 4.19 zeigt, dass die räumlichen Dimensio[illegible]tes bei ungekühlter und gekühl[illegible]efindet sich für beide Fälle an der [illegible]ben gleich.



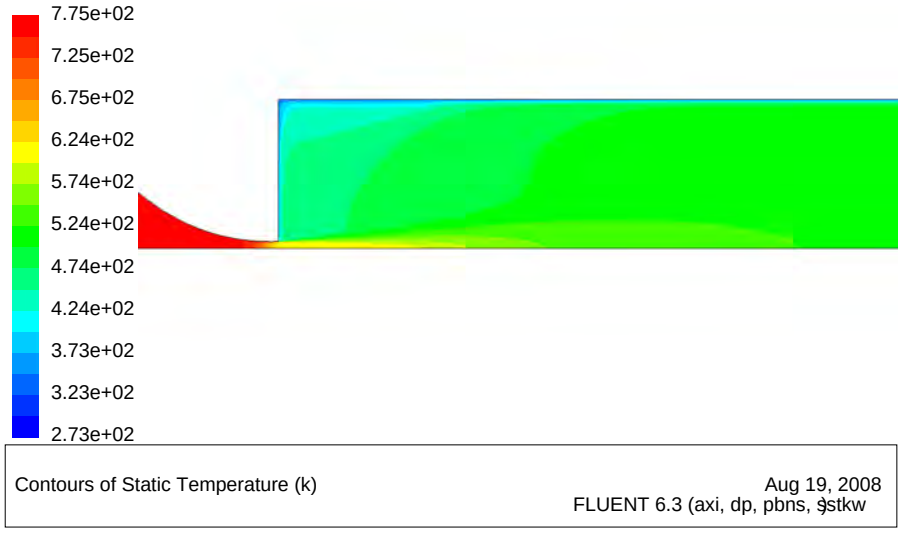
(a) *ohne Kühlung*



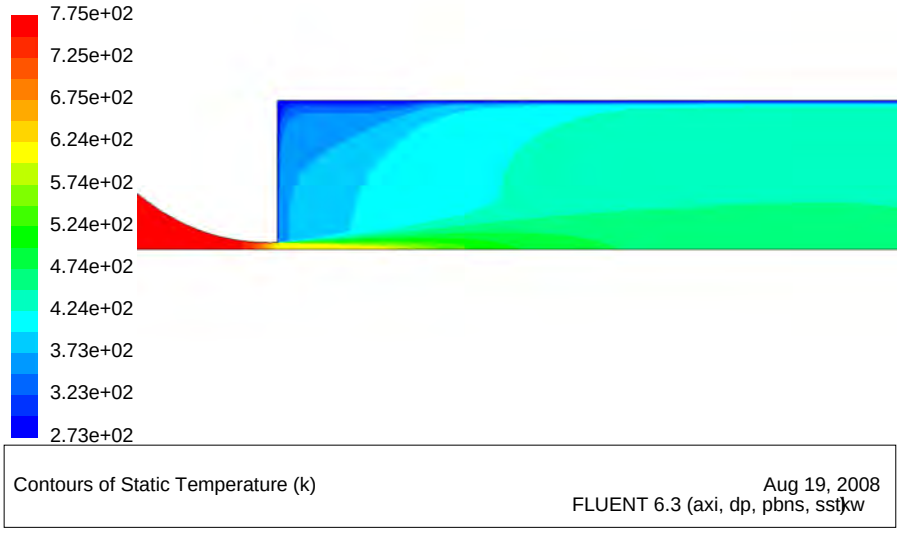
(b) *mit Kühlung*

Abbildung 4.19 – *Vektorielle Darstellung der Geschwindigkeitsverteilung*

Im Gegensatz dazu wirken sich die unterschiedlichen Temperaturen an der Expansionskammerwand merklich auf die Temperaturprofile in der Expansionskammer aus. Abbildung 4.20 zeigt diese Temperaturprofile einmal für das ungekühlte und für das gekühlte System. Grundlage für die Modellierung des gekühlten beziehungsweise ungekühlten Systems sind die aufgeprägten Wandtemperaturen und der damit verbundene Wärmeübergang in Abhängigkeit der Wärmeleitung des Materials der Expansionskammer. Die Wandtemperaturen w e Zustände gemessen und der Mo



(a) *ohne Kühlung*



(b) *mit Kühlung*

Abbildung 4.20 – *Temperaturverteilung in der Expansionskammer*

Die Temperatur senkt sich bei einer Kühlung der Expansionskammer im Rückstromgebiet durchschnittlich um ca. 90 °C ab, was der angelegten Temperaturdifferenz zwischen ungekühltem und gekühltem System entspricht. Im Kern des Freistrahls hingegen bleibt die Temperatur in beiden Modellierungen nahezu konstant. Die gekühlte Luft des Rückstromgebietes gelangt in die Grenzschicht des Freistrahls und führt in diesem Bereich zu einer Temperaturabsenkung, wogegen der Kern unbeeinflusst bleibt. Um den Sättigungsgrad in der Grenzschicht abschätzen zu können, wurde ein Massenstrom an sublimiertem Kupferphthalocyanin von 0.001 kg/h angenommen. Dieser Massenstrom entspricht einer Beladung von $X_{CuPc} = 0,0004$ kg/kg und ist mit den realisierten Beladungen in der Anlage vergleichbar. Mit Hilfe der Dampfdruckkurve von Kupferphthalocyanin und dem Dalton-Gesetz der Partialdrücke:

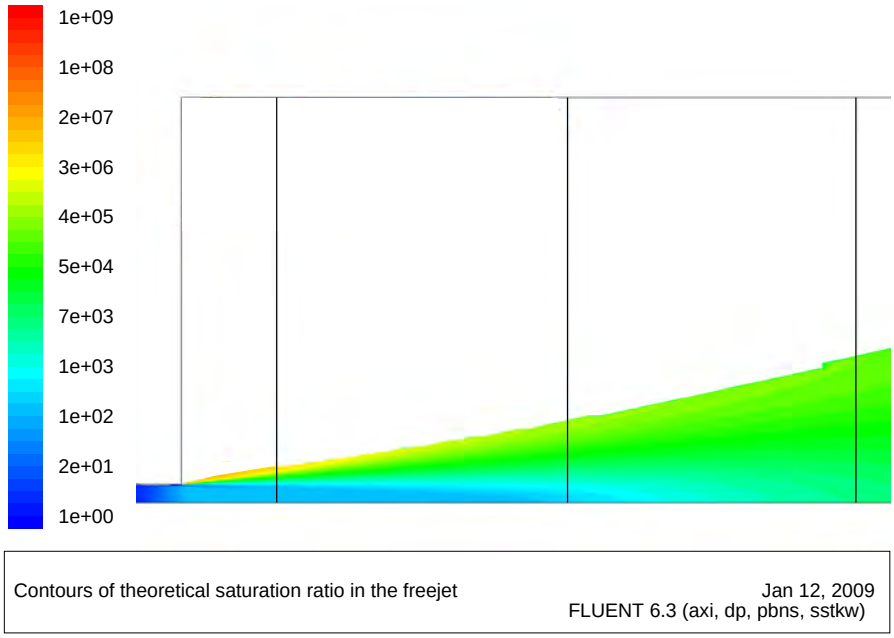
$$p_i = \varphi_i \, p_{ges} \tag{4.1}$$

worin

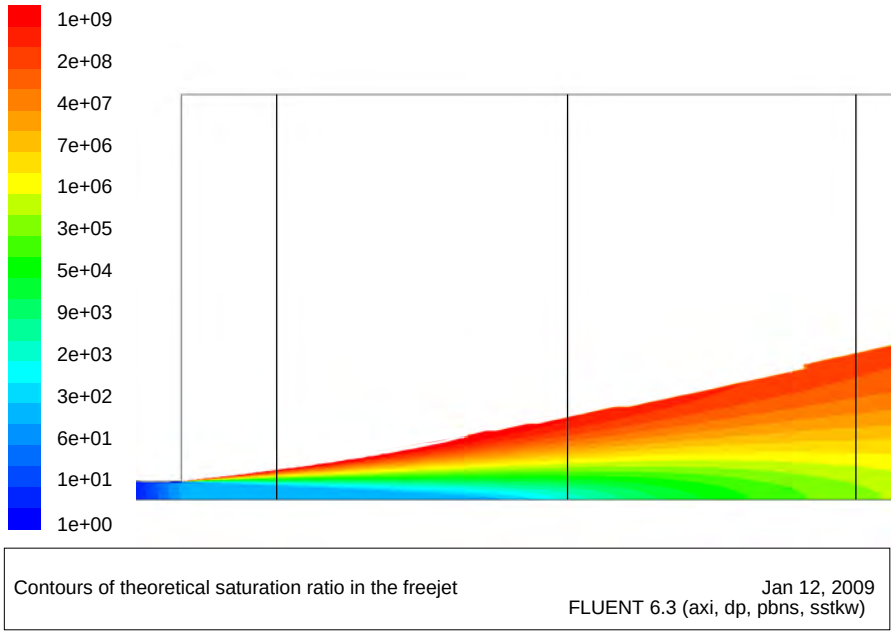
$$\varphi_i = \frac{n_i}{n_{ges}} \tag{4.2}$$

kann mit Gleichung (2.1) der theoretische Sättigungsgrad an jedem Punkt im System berechnet werden. Die theoretischen Sättigungsgrade können dann speziell für den Freistrahl, also für alle Bereiche mit positiver axialer Geschwindigkeit angegeben werden. Diese Vorgehensweise ist nicht ganz korrekt, da durch den Eintrag des mitgerissenen Volumen aus dem Rückstromgebiet, sich eine gewisse Vermischung ergibt. Der Stoffmengenanteil φ_i des Kupferphthalocyanins verringert sich und der Sättigungsgrad wird kleiner. Da nicht genau bekannt ist, wie sich das Verdünnungsverhältnis im axialen Verlauf des

Freistrahls über den Querschnitt verändert, wird hier in erster Näherung davon ausgegangen, dass der Stoffmengenanteil von Kupferphthalocyanin konstant bleibt. Gerade im Freistrahlbereich nach dem Düsenausgang ist der Anteil an eingetragenem Gasvolumen aus dem Rückstromgebiet gering und die Annahme somit.



(a) *ohne Kühlung*



(b) *mit Kühlung*

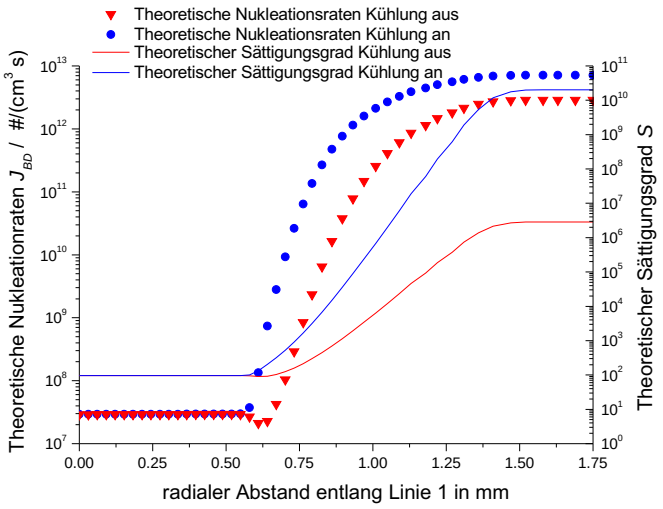
Abbildung 4.21 – *Verteilung der theoretischen Sättigungsgrade in der Expansionskammer*

In Abbildung 4.21 sind die berechneten Profile des theoretischen Sättigungsgrades logarithmisch dargestellt. Dabei wurden nur Sättigungsgrade berücksichtigt, die im expandierenden Freistrahl auftreten. Theoretische Sättigungsgrade, welche aufgrund des Temperaturprofils auch im Rückstromgebiet auftreten, wurden hingegen nicht berücksichtigt. An dieser Stelle wird nur von einer Partikelentstehung im Freistrahl ausgegangen, da aufgrund der Verweilzeit eines Volumenelementes im Freistrahl davon ausgegangen werden kann, dass die Partikelentstehung bis zum Eintritt in das Rückstromgebiet abgeschlossen ist.

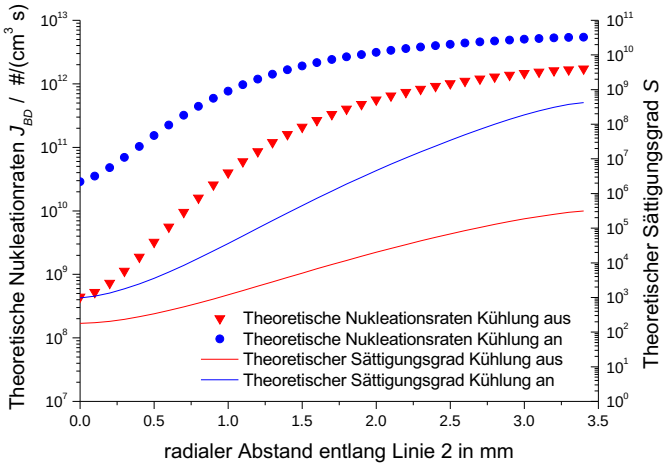
Die relativ hohen Werte sind durch den steilen Verlauf der Dampfdruckkurve (siehe Abbildung 3.14) bedingt. Die logarithmische Darstellungsweise zeigt, dass sich die hohen Sättigungsgrade im Bereich der Grenzschicht einstellen und sehr stark zur Mitte des Freistrahls hin abnehmen. Eine Clusterbildung wird dadurch bevorzugt in der Grenzschicht, also im Bereich der hohen Sättigungsgrade, stattfinden. Ein großer Unterschied in den Sättigungsgraden tritt zwischen dem gekühlten und dem ungekühlten System auf, da sich im gekühlten System eine Temperaturabsenkung im Bereich der Grenzschicht einstellt. Je größer die Entfernung vom Düsenausgang ist, um so größer wird der Einfluss der Kühlung auf die Grenzschicht. Die Temperaturabsenkung in der gekühlten Expansionskammer führt zu wesentlich höheren Sättigungsgraden in diesem Bereich.

4.5.3 Theoretische Nukleationsraten in Abhängigkeit von der radialen Ausdehnung einer expandierenden Düsenströmung

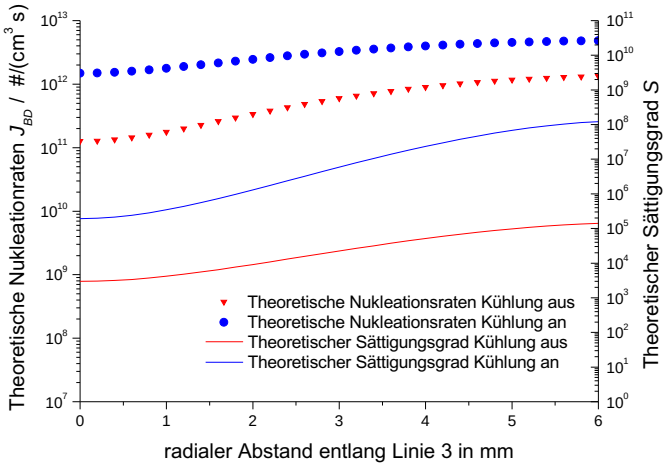
Vergleichend sind in Abbildung 4.22 die theoretischen Nukleationsraten und die dazu korrespondierenden Sättigungsverläufe radial an den drei Referenzlinien (siehe Abbildung 4.18) abgebildet. Dabei entspricht der radiale Abstand von der Symmetrieachse entlang der Linien, der Ausdehnung des Freistrahls, also des gerade noch positiven Anteils der axialen Geschwindigkeitskomponente der Strömung. Demzufolge sind hier die Nukleationsraten sowie die Sättigungsgrade für unterschiedlich große Abstände berechnet, da der Freistrahl sich mit zunehmender Entfernung vom Düsenausgang aufweitet.



(a) *Radialer Abstand an Referenzlinie 1*



(b) *Radialer Abstand an Referenzlinie 1*



(c) *Radialer Abstand an Referenzlinie 3*

Abbildung 4.22 – *Theoretische Nukleationsraten und Sättigungsgrade entlang der Referenzlinien 1-3*

Entlang der Linie 1 ist deutlich der Kern des Freistrahls wiedererkennbar, da sich die Nukleationsrate und der Sättigungsgrad bis zu einem radialen Abstand von $0,6$ mm nicht ändert. Das liegt daran, das sich die Temperaturabsenkung nicht auf das Temperaturprofil im Kern des Freistrahls auswirkt. Gleichzeitig ist die Temperatur im Kern im Vergleich zur Grenzschicht noch sehr hoch, sodass sich daraus niedrige Nukleationsraten von $J_{BD} = 2 \cdot 10^7$ /cm^3 s und Sättigungsgrade von ungefähr 10 ergeben.

Verlässt man das Gebiet des Freistrahlkerns, erhöhen sich schlagartig die Nukleationsrate und der Sättigungsgrad. Dabei steigen für das gekühlte System die Nukleationsraten ($8 \cdot 10^{13}$ /cm^3 s) und Sättigungsgrade ($2 \cdot 10^{10}$) stärker an, als für das ungekühlte System. Dieser Trend ist auch entlang der Linie 2 zu erkennen, obwohl der Anstieg nicht mehr so stark ist, da der Kern hier nur noch schwach ausgeprägt ist. Die Nukleationsraten liegen am Anfang um fast zwei Zehnerpotenzen auseinander (ungekühlt: $J_{BD} = 3 \cdot 10^8$ /cm^3 s und gekühlt $J_{BD} = 2 \cdot 10^{10}$ /cm^3 s). Mit zunehmenden Abstand von der Düse wird der Unterschied kleiner.

Interessanter Weise verhält es sich beim Verlauf der Sättigungsgrade genau anders herum. Bedingt durch die zunehmenden Temperaturunterschiede zwischen gekühltem und ungekühltem System mit größer werdenden radialen Abstand, wird auch der Abstand zwischen den Sättigungsgraden größer. Grund für dieses Verhalten ist die quadratische Abhängigkeit der kritischen Clusterbildungsenergie $\triangle G^*$ (siehe Gleichung (2.39)) von Temperatur und Sättigungsgrad. Das heißt, der Einfluss von Temperatur und Sättigungsgrad auf die Nukleationsrate nimmt mit zunehmenden Werten ab. Die Temperaturabsenkung im Freistrahl durch die Kühlung wirkt sich besonders positiv im Bereich der höheren Temperaturen auf die Differenz zwischen den Nukleationsraten aus.

Die Nukleationsraten entlang der Linie 3 weisen dasselbe Verhalten auf, wie es bereit anhand der Linie 2 beschrieben worden ist. Die Anstiege in den Nukleationsraten und die daraus resultierenden Differenzen zwischen gekühltem und ungekühltem System sind jedoch nicht mehr so stark ausgeprägt. Generell erhält man für die Modellierung des gekühlten Systems wesentlich höhere theoretische Nukleationsraten. Dadurch entstehen mehr Primärpartikeln und die Übersättigung baut sich schneller ab. Durch höhere Nukleationsraten verteilt sich die für das Wachstum aus der Gasphase zur Verfügung stehende Menge an sublimierten Kupferphthalocyanin auf mehr kritische Cluster und die Primärpartikel werden kleiner. Dieser Effekt erklärt die im vorangegangen Abschnitt 4.3 gezeigten experimentellen Ergebnisse.

4.5.4 Theoretische Nukleationsraten in Abhängigkeit von der axialen Ausdehnung einer expandierenden Düsenströmung

In der selben Art und Weise wie die radialen Profile von Nukleationsrate und Sättigungsgrad berechnet wurden sind in Abbildung 4.23 die axialen Profile entlang der Symmetrieachse aufgetragen.

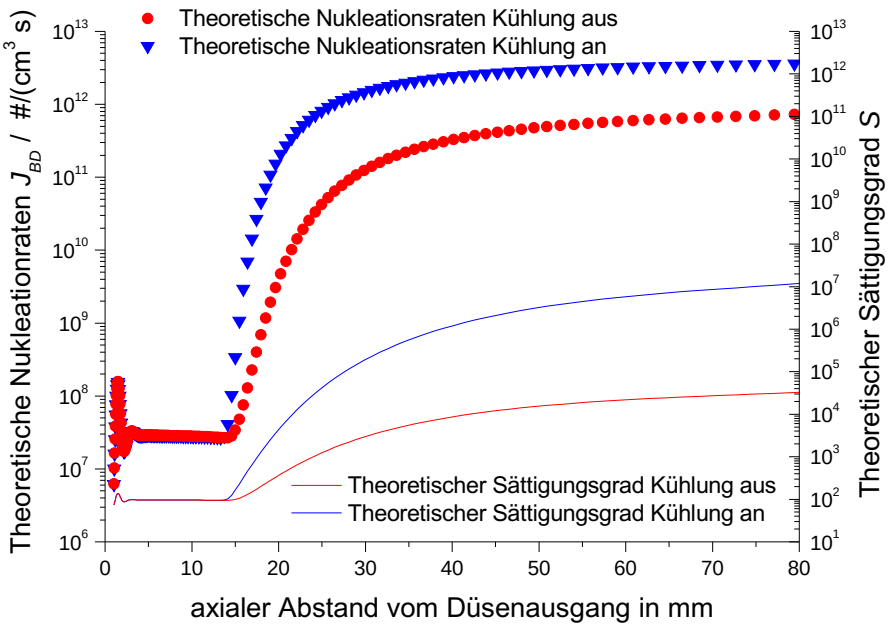


Abbildung 4.23 – *Verteilung des theoretischen Sättigungsgrades in der Expansionkammer mit und ohne Kühlung*

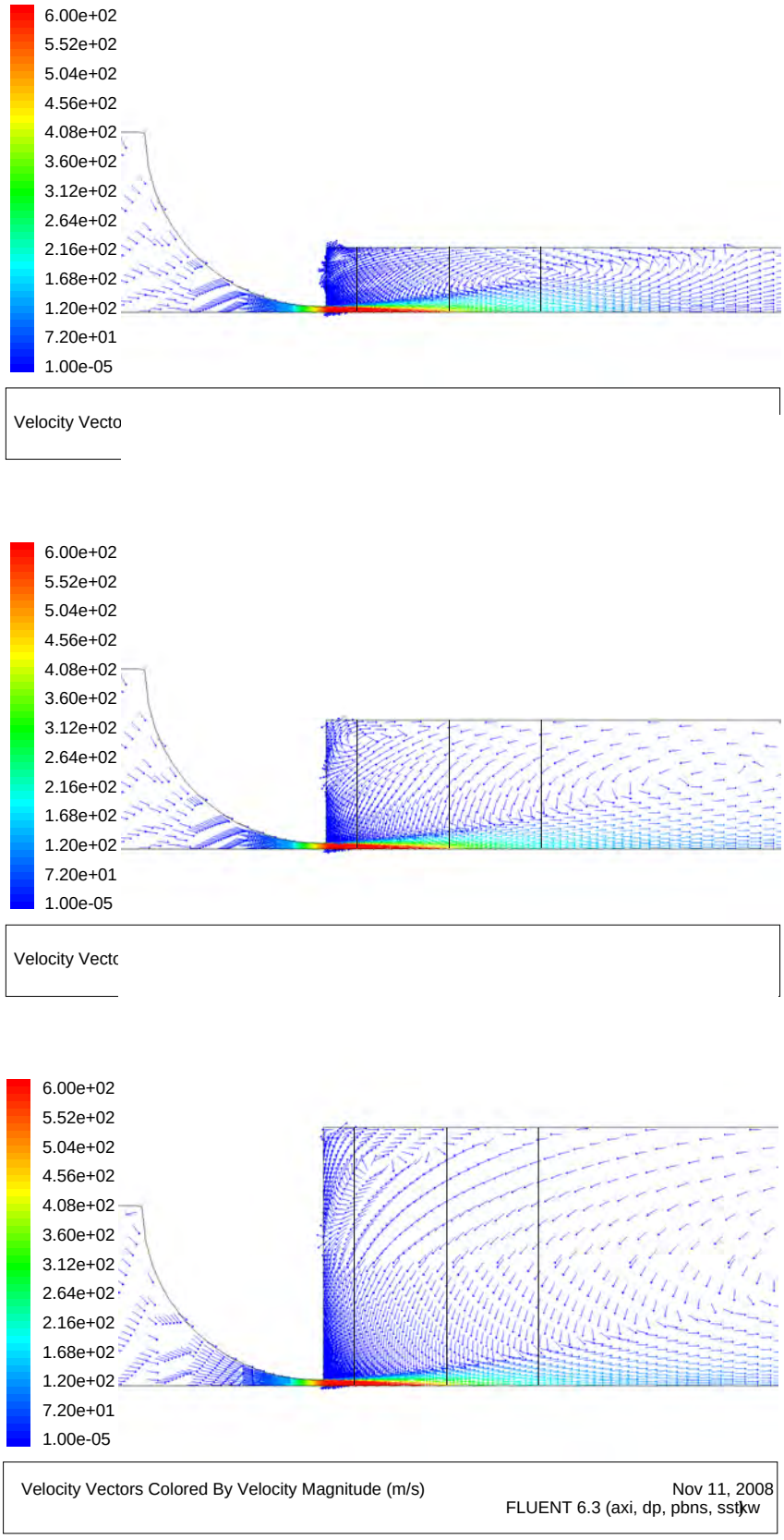
Man erkennt auch hier den Bereich des Freistrahlkerns, innerhalb dessen die Werte von Nukleationsrate und Sättigungsgrad konstant sind. Die schwankenden Werte direkt am Düsenausgang resultieren aus den gaskinetischen Druckstößen und den damit verbundenen Temperaturfluktuationen. Danach steigen sowohl die Nukleationsraten als auch die Sättigungsgrade für das ungekühlte und gekühlte System unterschiedlich stark an. Diese Profile liegen wiederum in den unterschiedlichen Temperaturprofilen begründet, welche sich aus dem Kühleffekt des Rückstromes ergeben. Ab einem axialen Abstand von circa 45 mm vom Düsenausgang stellt sich eine konstante Differenz von $J_{BD} \approx 1 \cdot 10^{12}$ /cm^3 s ein. Der Unterschied zwischen den Sättigungsgraden wird hingegen mit zunehmendem Abstand größer.

4.5.5 Vergleich der Strömungsverhältnisse und Nukleation von Expansionskammern mit unterschiedlichen Dimensionen

Um Aussagen über den möglichen Einfluss der geometrischen Abmessungen der Expansionskammer auf die Partikelbildung treffen zu können, werden im folgenden Teil die Strömungs- und Temperaturprofile sowie die daraus resultierenden Profile der theoretischen Sättigungsgrade und Nukleationsraten für unterschiedlich dimensionierte Expansionskammern berechnet und diskutiert. Ausgehend von dem Durchmesser der in der Versuchsanlage vorhandenen Expansionskammer d_{Org}, sind einmal eine Expansionskammer mit doppeltem Durchmesser $d_{Dopp} = d_{Org} \cdot 2$ und einmal eine Expansionskammer mit halben Durchmesser $d_{Halb} = d_{Org}/2$ modelliert worden. Alle anderen Betriebsparameter wie Druck, Temperatur oder Beladung an sublimierten Material wurden nicht verändert. Verglichen werden die Ergebnisse jeweils mit den Resultaten aus den Berechnungen mit der originalen Expansionskammer. Alle Modellierungen wurden für den Fall des gekühl-

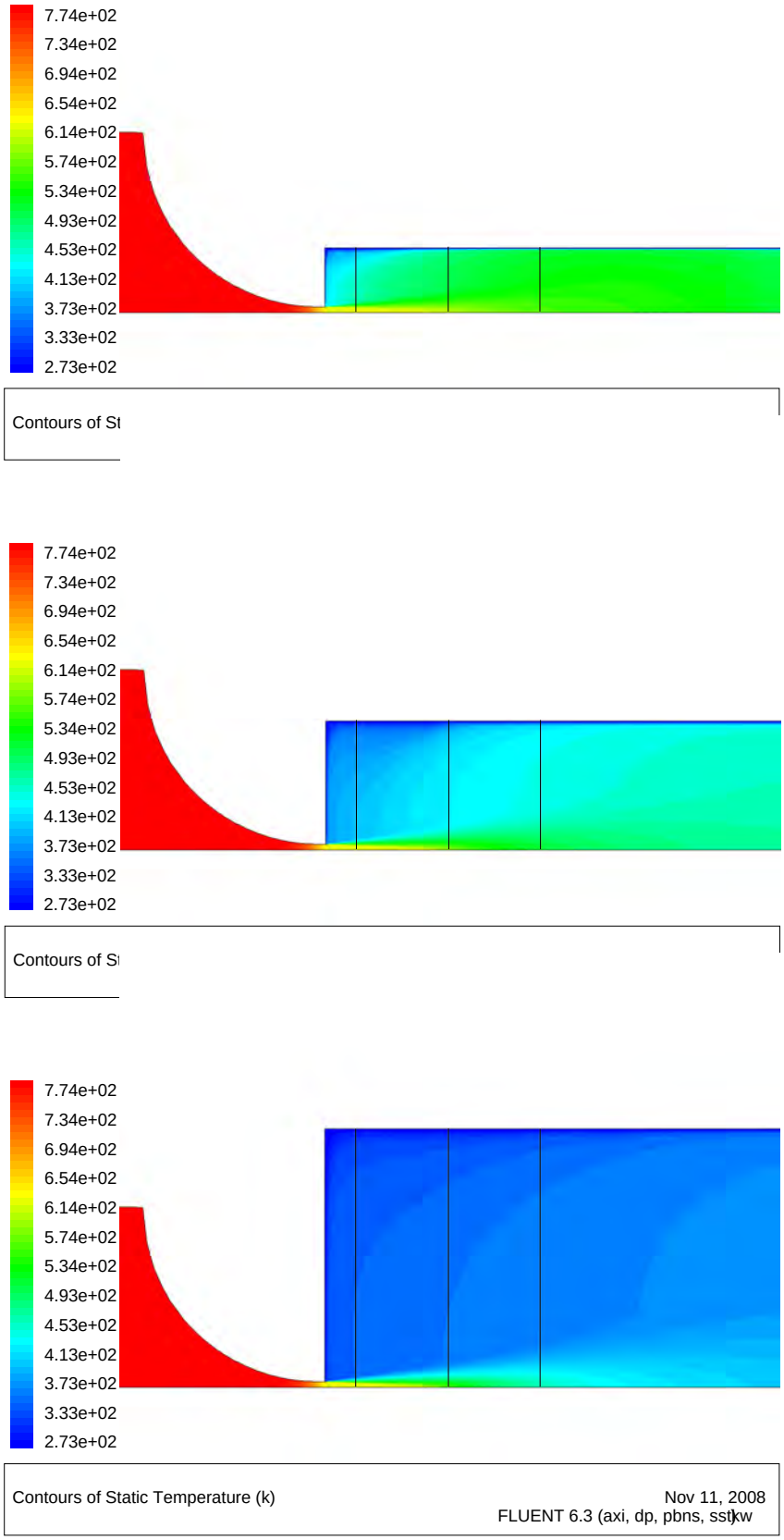
ten Systems ausgeführt. Um die Transparenz der Darstellung zu erhöhen wurde immer der gleiche Bildausschnitt gewählt. In Abbildung 4.24 sind die Strömungsprofile mit der vektoriellen Darstellung der Geschwindigskeitverteilung zu sehen. Die Geschwindigkeiten im Freistrahl sind in allen drei Abbildungen nahezu gleich. Zusätzlich sind Form und Ausdehnung des expandierenden Überschallfreistrahls identisch. Das entstehende Rückstromgebiet ist jedoch aufgrund der räumlichen Dimensionen der Expansionskammer unterschiedlich. Im Vergleich zur originalen Expansionskammer verschiebt sich bei d_{Halb} der Wirbelpunkt in Richtung Düsenausgang und bei d_{Dopp} in Richtung Ausgang der Expansionskammer. Dies führt auch zu stark unterschiedlichen Temperaturverteilungen in den Expansionskammern, wie die Abbildung 4.25 zeigt.

Erwartungsgemäß stellen sich in der größten Expansionskammer die niedrigsten Temperaturen ein, während in der kleinsten Expansionskammer auch die höchsten Temperaturen auftreten. Aber auch hier unterliegt der Kern des Freistrahls keiner wesentlichen Temperaturbeeinflussung durch das Rückstromgebiet. In der Grenzschicht hingegen, welche mit zunehmenden axialen Abstand vom Düsenausgang größer wird, ist der Temperatureinfluss aufgrund der unterschiedlichen Temperaturprofile im Rückstromgebiet deutlich. Das wiederum führt zu sehr unterschiedlichen Sättigungsgraden im Freistrahl. Abbildung 4.26 zeigt, dass in der Grenzschicht auch wieder prinzipiell die höchsten Sättigungen erreicht werden, wobei jedoch die Zahlenwerte der Sättigungsgrade unterschiedlich sind. So können bei d_{Dopp} theoretische Sättigungsgrade von $1 \cdot 10^{12}$ erreicht werden, während in der kleinsten Expansionskammer d_{Halb} an der selben Stelle nur maximale Werte von $1 \cdot 10^{6}$ in der Grenzschicht erreicht werden.



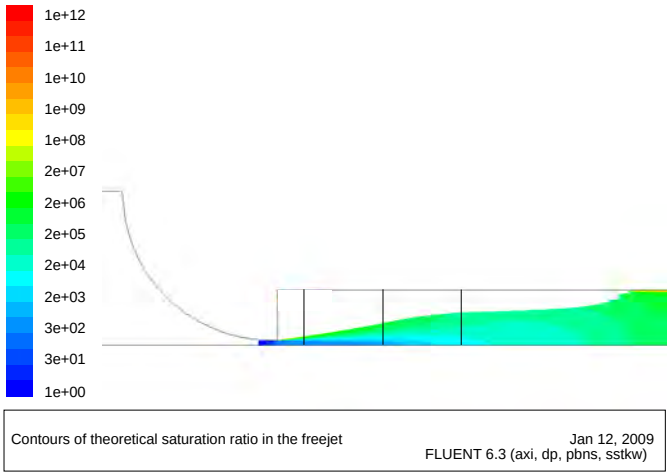
(c) $d_{Dopp} = d_{Org} \cdot 2$

Abbildung 4.24 – *Vektorielle Geschwindigkeitsverteilung in Expansionskammern mit unterschiedlichem Durchmesser*

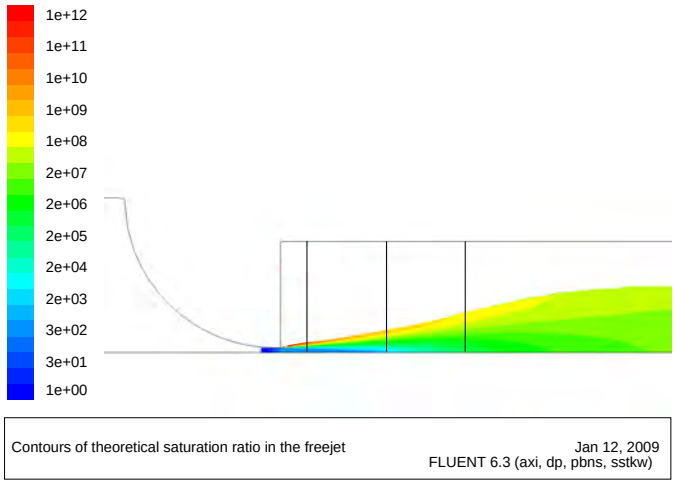


(c) $d_{Dopp} = d_{Org} \cdot 2$

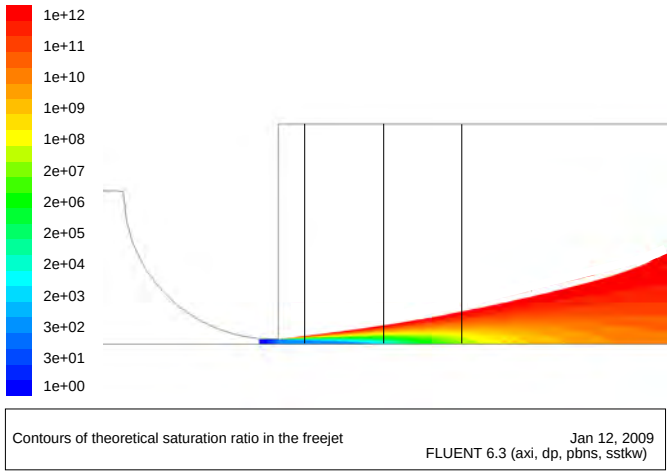
Abbildung 4.25 – *Temperaturverteilung in Expansionskammern mit unterschiedlichem Durchmesser*



(a) $d_{Halb} = d_{Org}/2$



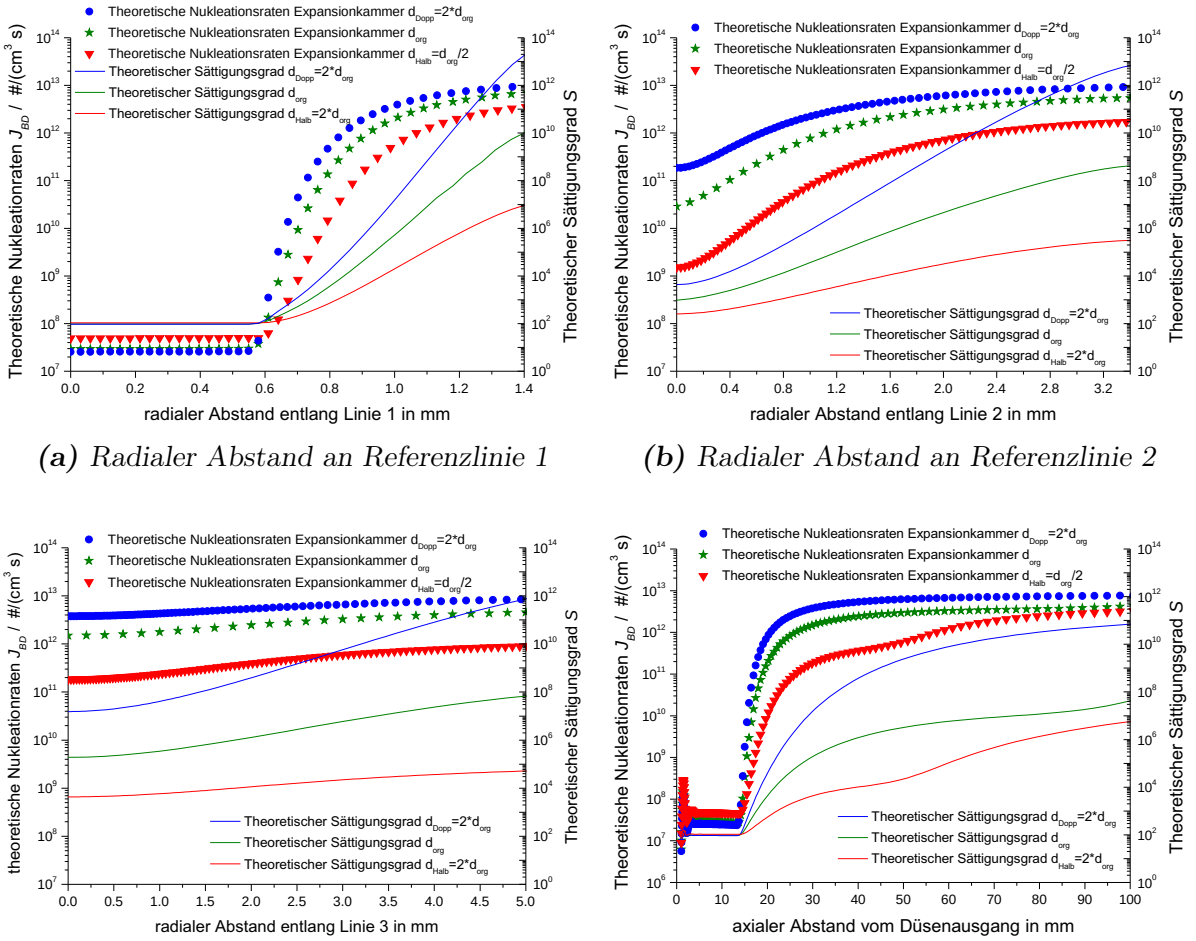
(b) d_{Org}



(c) $d_{Dopp} = d_{Org} \cdot 2$

Abbildung 4.26 – *Verteilung des Sättigungsgrades in Expansionskammern mit unterschiedlichem Durchmesser*

Das wiederum bedeutet, dass sich die Zone der Partikelbildung aufgrund der niedrigen Sättigungsgrade in der kleinen Expansionskammer in Richtung des Ausgangs der Expansionskammer verschieben kann. In Abbildung 4.27 werden die theoretischen Nukleationsraten sowie die korrespondierenden Sättigungsgrade radial entlang den Referenzlinien 1-3 und axial entlang der Symmetrieachse präsentiert.



(a) *Radialer Abstand an Referenzlinie 1*

(b) *Radialer Abstand an Referenzlinie 2*

(c) *Radialer Abstand an Referenzlinie 3*

(d) *Axialer Abstand an Symetrieachse*

Abbildung 4.27 – *Theoretische Nukleationsraten und Sättigungsgrade für unterschiedliche Durchmesser der Expansionkammer*

In allen drei Expansionskammern stellt sich jeweils prinzipiell derselbe Verlauf von Nukleationsrate und Sättigungsgrad an den Referenzlinien ein. Auffallend ist wieder der Bereich des Kerns, wo die Nukleationsraten und Sättigungsgrade unabhängig von der Expansionskammergröße nahezu konstant bleiben. Die Differenz in den eigentlichen Werten der Nukleationsraten ist für die unterschiedlichen Dimensionen der Expansionskammer nicht gleich. So ist für d_{Dopp} und d_{Org} der Unterschied der Nukleationsraten nicht sehr groß, während die Differenz der Sättigungsgrade mit zunehmendem radialen Abstand immer größer wird. Zwischen den Expansionskammern d_{Org} und d_{Halb} ist der Abstand vergleichsweise größer, im Gegensatz zum Sättigungsgrad, der ein fast gleiches logarithmisches Verhalten zeigt. Auch hier sind die Unterschiede zwischen den Profilen in der quadratischen Abhängigkeit der kritischen Clusterbildungsenergie $\triangle G^*$ zu suchen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass für sehr große Expansionskammern nicht wesentlich höhere theoretische Nukleationsraten und damit kleinere Primärpartikeln zu erwarten sind. Hingegen kann sich für zu kleine Expansionskammern, die Zone der Partikelbildung aufgrund niedriger Übersättigungen in entgegengesetzter Richtung vom Düsenausgang verschieben. Dadurch kann bei einsetzender Partikelbildung das Wachstum aus der Gasphase bevorzugt ablaufen und sich so die Wahrscheinlichkeit der Entstehung von größeren Partikeln erhöhen.

4.5.6 Clusterbildungsenergien für die untersuchten Stoffsysteme

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die durchschnittliche Partikelgröße von Paliogen Rot größer als Kupferphthalocyanin ist. Anhand der in Abbildung 4.28 dargestellten Clusterbildungsenergien soll ein möglicher Grund für dieses Verhalten präsentiert werden. Die Bildungsenergien wurden mit den Gleichungen (2.38), (2.33), (2.35), (2.39) in Matlab für verschiedene Sättigungsgrade und bei einer Temperatur von $T = 300\,°\mathrm{C}$ berechnet. Diese Temperatur entspricht der an Messstelle TI 7 (siehe Anlagenschema in Abbildung 3.2) durchschnittlich gemessenen Temperatur des ungekühlten Systems. Die relevanten Stoffdaten für die Modellierung sind im Abschnitt 3.5 zur Charakterisierung der Stoffsysteme zu finden.

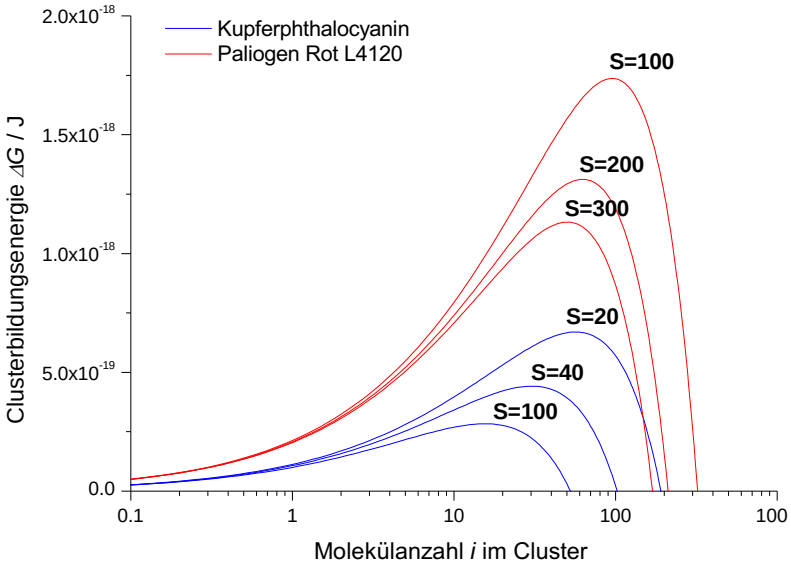


Abbildung 4.28 – *Clusterbildungsenergie für die untersuchten Stoffsysteme in Abhängigkeit des Sättigungsgrades*

Im Diagramm 4.28 sind die Clusterbildungsenergien in Abhängigkeit der Molekülzahl und dem Sättigungsgrad dargestellt. Dabei fällt auf, dass die Bildungsenergien für Paliogenrot bei gleichem Sättigungsgrad wesentlich höher sind als für Kupferphthalocyanin. Das Maximum der Kurven stellt die kritische Clusterbildungsenergie dar, welche benötigt wird um einen stabilen Keim entstehen zu lassen. Für Kupferphthalocyanin ist die Molekülzahl im kritischen Cluster kleiner als bei Paliogen Rot. Bei einem konstanten Sättigungsgrad können also für Kupferphthalocyanin kleinere stabile Cluster und demzufolge kleinere Primärpartikeln entstehen. Gleichzeitig bedarf es für den Phasenübergang dafür

auch weniger Clusterbildungsenergie. Man erkennt, dass man für dieselbe Anzahl an Molekülen in einem kritischen Cluster einen Sättigungsgrad von $S = 300$ bei Paliogen Rot und nur einen Sättigungsgrad von $S = 20$ bei Kupferphthalocyanin aufbringen muss. Daher werden für Paliogen Rot, unter der Voraussetzung des gleichen realisierten Sättigungsgrades, die entstehenden Primärpartikeln größer sein, als für Kupferphthalocyanin. Die experimentellen Ergebnisse spiegeln dieses Verhalten sehr gut wieder.

Um in einem realen System hohe Sättigungsgrade zu realisieren, muss die adiabatische Expansion sehr schnell erfolgen, und das Gasgemisch muss frei von Verunreinigungen sein. Solche Verunreinigungen (Keime) führen zur heterogenen Nukleation und damit zum schnellen Abbau der Übersättigung. Die Folge davon ist, dass die Partikeln zu langen Nadeln aufwachsen können.

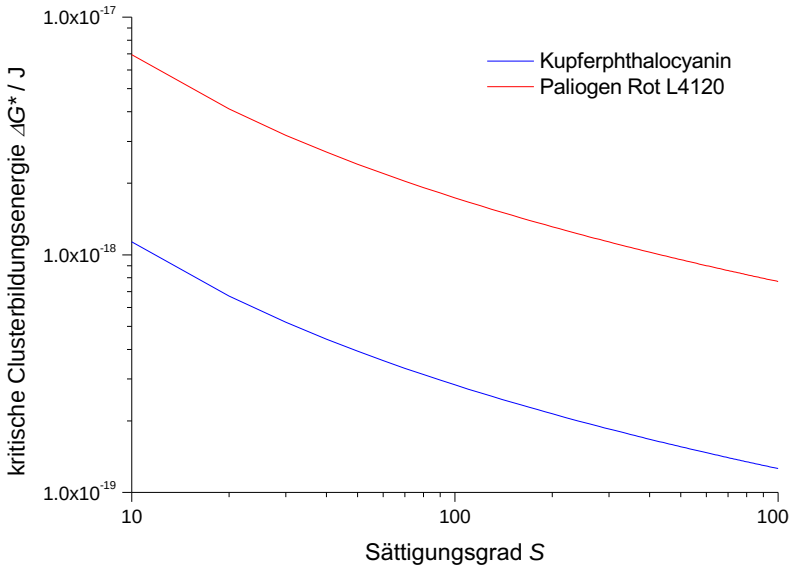


Abbildung 4.29 – *kritische Clusterbildungsenergie für die untersuchten Stoffsysteme in Abhängigkeit des Sättigungsgrades*

Die Abbildung 4.29 zeigt den Verlauf der kritischen Clusterbildungsenergien in Abhängigkeit des Sättigungsgrades. Der Abstand der Bildungsenergien bleibt auch mit höher werdenden Sättigungsgraden konstant, sodass der Phasenübergang bei Kupferphthalocyanin immer energetisch günstiger verläuft als bei Paliogen Rot.

4.6 Ionenunterstützte Partikelgenerierung

4.6.1 Allgemeine Bemerkungen

Im ersten Teil dieses Abschnittes werden die experimentellen Ergebnisse aus den Untersuchungen zur ionenunterstützten Partikelgenerierung aufgezeigt. Wie bereits gezeigt werden konnte, wirkt sich die indirekte Kühlung des Freistrahls positiv auf die Partikelbildung aus. Um nun die Überlagerung von ioneninduzierter und homogener Nukleation zu verringern, und somit einen Vergleich zwischen beiden Vorgängen ziehen zu können, wurden die Experimente mit dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Versuchsaufbau ohne Kühlung der Expansionskammer durchgeführt.

Als Erstes werden die Ergebnisse unter Verwendung der laminaren Flowbox diskutiert. Durch diese Betriebsweise kann ohne Einfluss von Ionen, die Partikelentstehung als homogenes Kristallwachstum aus der Gasphase betrachtet werden und es treten keine hohen Sättigungsgrade wie bei einer adiabatische Entspannung auf. Aufbauend auf diesen Ergebnissen werden im Anschluss die Ergebnisse mit der Lavaldüse vorgestellt. Zusätzlich werden charakteristische Kenngrößen aus den Verteilungen beider Anlagenkonfigurationen verglichen und diskutiert. Die Experimente wurden bei verschiedenen Temperaturen in der jeweiligen Partikelentstehungszone durchgeführt. Auch im ungekühlten System tritt ab einer bestimmten Temperatur eine merkliche homogene Nukleation ein. Durch die schrittweise Erhöhung der Temperatur können aber die zwei Nukleationsvorgänge voneinander abgegrenzt werden, da bei niedrigen Temperaturen die ioneninduzierte Nukleation der bevorzugte Mechanismus der Partikelbildung ist.

Im zweiten Teil werden die Modellierungen zur ioneninduzierten Nukleation vorgestellt. Dazu sind die typischen Clusterbildungsenergien in Abhängigkeit verschiedener Parameter von Kupferphthalocyanin präsentiert. Die Clusterbildungsenergien werden sowohl für den Fall der homogenen als auch ioneninduzierten Nukleation diskutiert.

In Voruntersuchungen [Voigt, 2008] wurden Experimente zur ionenunterstützten Partikelgenerierung mit positiver Sprühelektrode durchgeführt. Es zeigte sich im Verlauf der Untersuchung, dass diese Betriebsweise nicht stabil war und es sehr oft zu Spannungsdurchbrüchen und damit zum Erliegen der Korona kam. Weiterhin war der Koronastrom, wie in den theoretischen Ausführungen in Abschnitt 2.6.2 bereits erwähnt, gering im Vergleich zur negativen Korona und demzufolge auch die Anzahl der freien Ladungsträger. Durch den Vergleich mit den experimentellen Daten der negativen Korona (Partikelgrößenverteilung, elektronenmikroskopische Analyse) konnte in den Voruntersuchungen auch kein entscheidender Einfluss auf die Partikelbildung festgestellt werden. Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse wurden ausschließlich mit einer negativen Sprühelektrode erzielt und alle in dem Zusammenhang erwähnten Begriffe beziehen sich auf diese Betriebsweise.

Es besteht die Möglichkeit, dass durch die elektronegativen Eigenschaften von Chlor eine Anlagerung von Elektronen an Kupferphthalocyaninmoleküle stattfindet. Somit würde die ionenunterstützte Partikelentstehung durch negativ geladene Moleküle der eigenen Spezies erfolgen. Durch die Messung von positiven Ladungsträgerströmen, wie im weiteren Verlauf gezeigt wird, und durch die relativ geringen Stoffmengen von Kupferphthalocyanin im Vergleich zum Trägergas, geht man aber von einer ioneninduzierten Nukleation durch ionisierte Stickstoffmoleküle aus.

4.6.2 Experimentelle Ergebnisse mit laminarer Strömung

Die Darstellung der mit dem CPC gemessenen Gesamtanzahlkonzentration erfolgt immer mit dem am FEM zeitgleich gemessen Ladungsträgerstroms. Anhand dieser Stromstärken, kombiniert mit der dazugehörigen Anzahlkonzentration, lassen sich Aussagen über den Einfluss von Ionen auf die Partikelentstehung treffen. Die linke y-Achse gibt in logarithmischer Darstellung die Gesamtanzahlkonzentration an, während die rechte y-Achse den zeitgleich gemessenen Ladungsträgerstrom in fA angibt. Die Dauer einer Messung betrug 180 s und ist auf der x-Achse im Diagramm aufgetragen.

Frei bewegliche Ionen können sowohl mit dem CPC als auch mit dem SMPS-System aufgrund ihrer geringen Größe nicht detektiert werden. Lediglich durch die Abgabe ihrer Ladung im Diffusionsfilter des FEM können Ionen detektiert werden.

Zusätzlich werden noch die gemessenen Anzahlkonzentrationsverteilungen mit dem SMPS bei ein- und ausgeschaltetem Ionisator präsentiert. Man kann dadurch erkennen, inwiefern eine Verschiebung der Verteilungen durch ioneninduzierte Nukleation stattfindet.

In den Voruntersuchungen [Voigt, 2008] wurde bereits gezeigt, dass mit dem FEM Ladungsträgerströme von frei beweglichen Ionen gemessen werden können. Aspekte hinsichtlich der Partikelfreiheit der Anlage ohne Aufgabe von Bulkmaterial in Abhängigkeit der Temperatur, sowie der Einfluss von Ionen auf die Emission von Material aus der Sprühelektrode, wurden untersucht. Es wurden auch gezielt Versuche mit frei beweglichen Ionen ohne Partikel durchgeführt, um mögliche Einflüsse der Ionen auf eine eventuelle ioneninduzierte Kondensation in der übersättigten Buthanolatmosphäre des CPCs abschätzen zu können. Die Voruntersuchungen haben gezeigt, dass keine störenden Einflüsse durch die genannten Effekte vorliegen und man davon ausgehen kann, dass es sich bei den detektierten Partikeln um Kupferphthalocyanin handelt.

Temperatur in der laminaren Flowbox von 150 °C

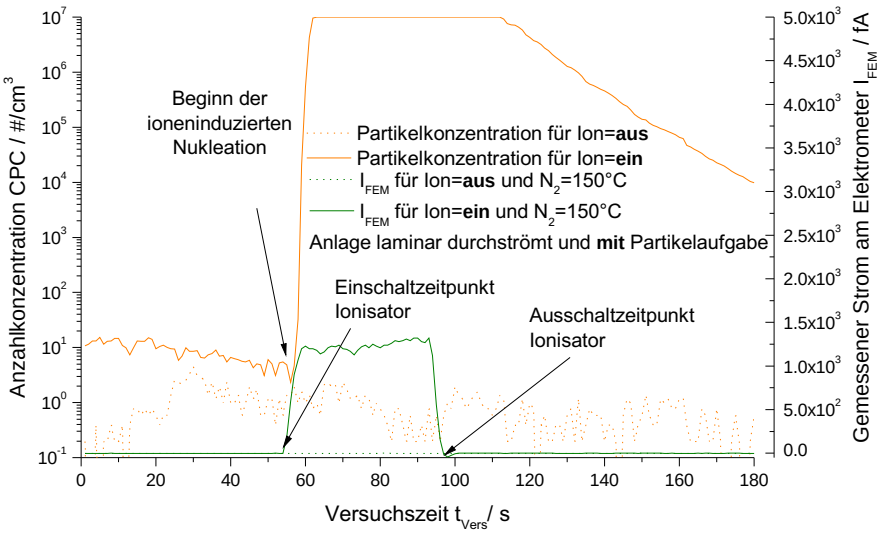


Abbildung 4.30 – *Anzahlverteilung und Ladungsträgerstrom bei aus- und eingeschaltetem Ionisator und einer Temperatur von 150 °C bei laminarer Durchströmung*

Beispielhaft wird hier eine Messung gezeigt, bei welcher sowohl der Einschaltzeitpunkt als auch Ausschaltzeitpunkt des Ionisators im Versuchszeitraum liegt. Die Partikelanzahlkonzentrationen beim ausgeschalteten Ionisator sind sehr gering, da bei einer Temperatur von 150 °C noch wenig Ausgangsmaterial aus der Sublimationseinheit in die Gasphase sublimiert und dementsprechend durch die Abkühlung als Partikeln desublimiert ist. Die durchschnittlichen Konzentrationen liegen bei $\approx 1\ 1/\mathrm{cm}^3$, wohingegen bei eingeschaltetem Ionisator eine deutlich höhere Anzahlkonzentrationen gemessen wurden. Hier erniedrigen die Ionen die Bildungsenergie von stabilen Clustern aus der Gasphase, und das Einsetzen der ioneninduzierten Nukleation ist deutlich am Anstieg des Ladungsträgerstromes und der Konzentration am CPC sichtbar. Dabei erreicht die Konzentration die Messgrenze des CPCs von $1 \cdot 10^7\ 1/\mathrm{cm}^3$. Gleichzeitig fällt nach dem Ausschalten des Ionisators die Konzentration an Partikeln in der Anlage wieder deutlich ab.

Durch die niedrigen Temperaturen im Vergleich zur normalen Betriebsweise mit der Lavaldüse und den damit verbundenen höheren Einsatzspannungen entsteht auch eine höhere Ionendichte. Dadurch wird die ioneninduzierte Nukleation begünstigt und führte in diesem Fall zu den hohen gemessenen Anzahlkonzentrationen.

Temperatur in der laminaren Flowbox von 200 °C

Ein ähnliches Verhalten trat auch bei einer Temperatur von 200 °C bei laminarer Durchströmung auf. Hier ist der Einschaltzeitpunkt des Ionisators nicht zu sehen, da die Messung bei eingeschaltetem Ionisator durchgeführt worden ist. Diese Messung spiegelt hingegen die zeitliche Konstanz der Anzahlkonzentration bei ionenunterstützter Partikelentstehung gut wieder.

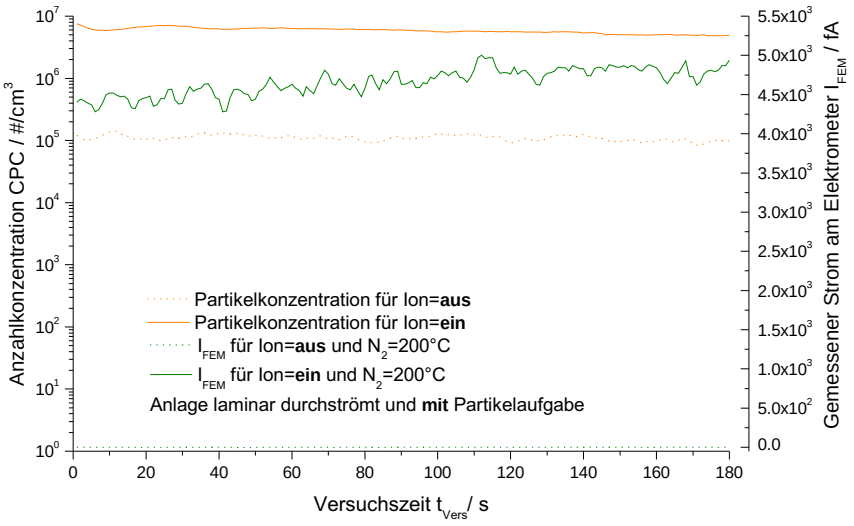


Abbildung 4.31 – *Anzahlverteilung und Ladungsträgerstrom bei aus- und eingeschaltetem Ionisator und einer Temperatur von* 200 °C *bei laminarer Durchströmung*

Ein Unterschied besteht aber in der Konzentration an Partikeln ohne Einsatz des Ionisators. Durch die erhöhte Temperatur in der Anlage setzte bereits ein Kristallwachstum ohne Ionen aus der Gasphase ein. Dabei liegt die mittlere Anzahlkonzentration der durch

homogene Nukleation entstandenen Partikeln bei $1 \cdot 10^5$ 1/cm^3. Das Vorhandensein von Ionen durch das Einschalten des Ionisators begünstigt aber dennoch die Partikelbildung und so ist, wie in Abbildung 4.31 zu sehen, die Anzahlkonzentration bei gleichzeitigem hohen Ladungsträgerstrom stark erhöht. Es ist davon auszugehen, dass die eigentliche Anzahlkonzentration wesentlich höher aber durch das Erreichen der maximalen Konzentration am CPC nicht messbar war.

Temperatur in der laminaren Flowbox von 300 °C

Das selbe Verhalten setzte sich auch bei einer Temperaturerhöhung auf 300 °C weiter fort. Die Anzahlkonzentration durch homogene Nukleation erhöht sich weiter und liegt im Durchschnitt bei $1 \cdot 10^6$ 1/cm^3.

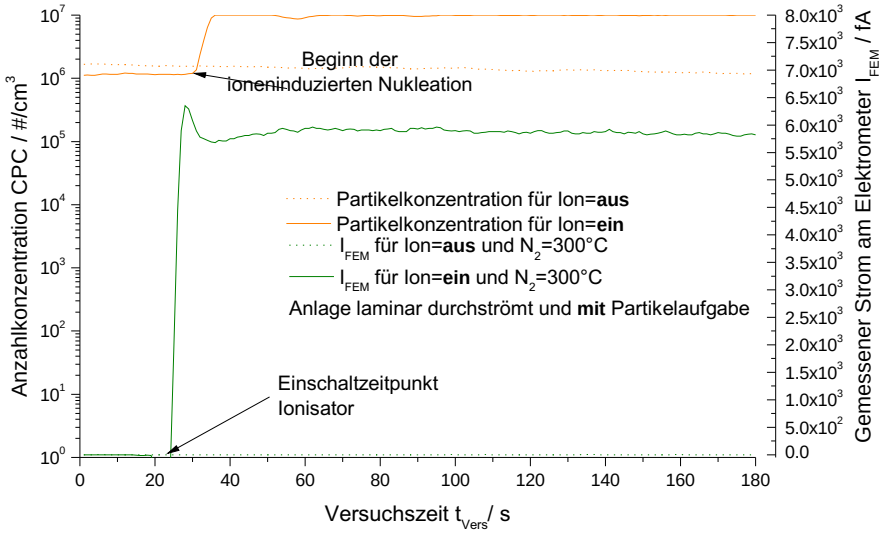


Abbildung 4.32 – *Anzahlverteilung und Ladungsträgerstrom bei aus- und eingeschaltetem Ionisator und einer Temperatur von* 300 °C *bei laminarer Durchströmung*

Auch hier befindet der Einschaltzeitpunkt des Ionisators innerhalb des Messintervalls und ist in Abbildung 4.32 gut zu sehen. Zum einen steigt der Ladungsträgerstrom am FEM auf $6 \cdot 10^3$ fA sprunghaft an und zum anderen erhöht sich die Anzahlkonzentration am CPC auf die maximal erfassbare Konzentration. Die reale Konzentration war auch hier wesentlich höher und kann nur durch geeignete Verdünnungsstufen vor dem CPC erfasst werden.

Bei allen drei Temperaturen ist der Einfluss der frei beweglichen Ionen auf den Nukleationsprozess und somit auf die Partikelentstehung deutlich sichtbar. Die Anzahlkonzentration an Partikeln bei eingeschaltetem Ionisator überschreitet in allen Fällen die maximale Konzentration des CPCs. Auffallend ist auch, dass bei ausgeschaltetem Ionisator und einer niedrigen Temperatur von 150 °C die Partikelkonzentrationen gering sind, bei höheren Temperaturen von 200 °C sowie 300 °C eine merkliche Anzahlkonzentration gemessen wurde. Das liegt daran, dass bei höheren Temperaturen trotz geringer Dampfdrücke (vgl. Abbildung 3.14) mehr Material in die Gasphase sublimiert. Im Gegensatz zur niedrigen Temperatur von 150 °C werden durch die Abkühlung ausreichend hohe Sättigungsgrade für die homogene Nukleation erzeugt.

Eine weitere Erhöhung der Temperatur in der laminaren Flowbox wurde nicht realisiert, da die zulässigen Temperaturen am Eingang der Messgeräte überschritten würden. Durch die weitere Temperaturerhöhung würde weiterhin nur die homogene Nukleation begünstigt, da der Anteil an sublimiertem Material in der Gasphase und somit der Sättigungsgrad steigt. Gleichzeitig würde durch den Temperaturanstieg die Einsatzspannung am Ionisator und damit die Ionendichte erniedrigt.

Ergebnisse der SMPS-Verteilungsmessungen

In weiteren Experimenten wurde auch die Anzahlkonzentrationsverteilung bei 200 °C und 300 °C mit dem SMPS-System bestimmt. Zur besseren Anschaulichkeit werden die Werte doppeltlogarithmisch aufgetragen.

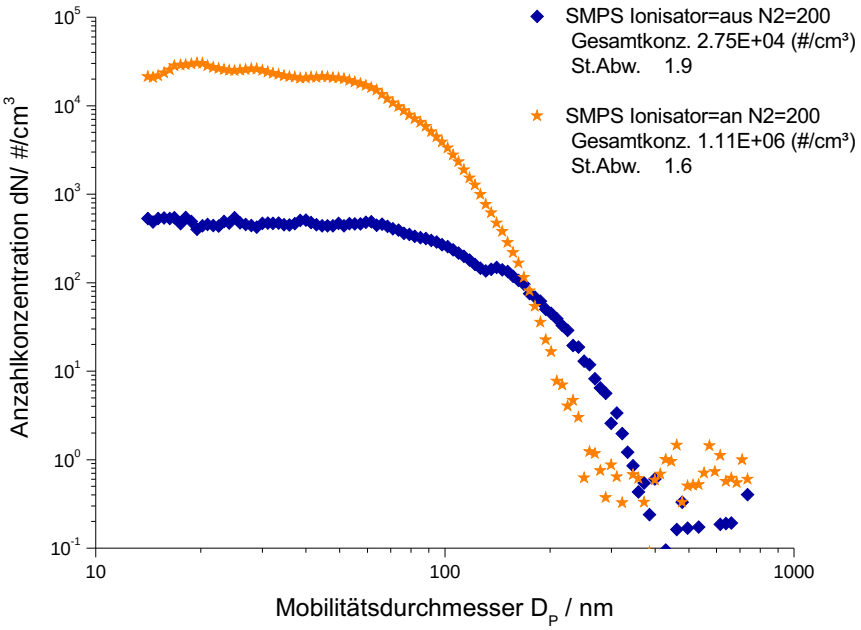


Abbildung 4.33 – *Anzahlkonzentrationsverteilung bei ein- und ausgeschaltetem Ionisator und einer Temperaturen von 200 °C für die laminare Flowbox*

In den Abbildungen 4.33 und 4.34 ist der Einfluss der Ionen auf das entstehende Partikelspektrum gut zu erkennen. Ohne das Vorhandensein von Ionen liegt ein recht breit verteiltes Partikelspektrum vor. Die Gesamtanzahlkonzentrationen beim eingeschaltetem Ionisator ist wesentlich größer als beim ausgeschalteten Ionisator. Gleichzeitig wird die Standardabweichung kleiner, was auf eine engere Verteilung hindeutet. Insbesondere bei einer Temperatur von 300 °C und eingeschaltetem Ionisator, ist eine deutliche Verschiebung zu kleineren Partikelgrößen sichtbar. Während der Modalwert für das homogene Partikelwachtum bei 233 nm liegt, befindet er sich für die ionenunterstützte Partikelgenerierung bei 60 nm. Die Tendenz ist zwar bei 200 °C auch vorhanden (ohne Ionen $x_{mod} = 56$ nm und mit Ionen $x_{mod} = 46$ nm), jedoch nicht so stark ausgeprägt, da insgesamt weniger Material in die Gasphase übertreten kann und somit das Partikelwachstum bei homogener Nukleation nicht so stark ist.

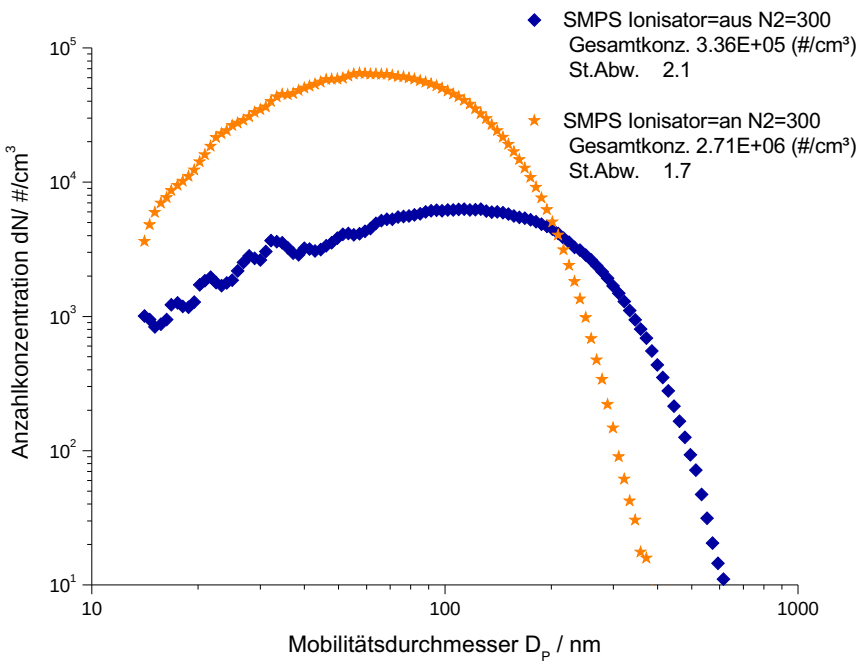


Abbildung 4.34 – *Anzahlkonzentrationsverteilung bei ein- und ausgeschaltetem Ionisator und einer Temperatur von* 300 °C *für die laminare Flowbox*

Es ist aber zu beachten, dass die Modalwerte für die homogene Nukleation aufgrund der Ausrichtung im DMA nicht unbedingt repräsentativ sind und man davon ausgehen kann, dass sie größer als die angegebenen Werte sind. Durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen im Abschnitt 4.6.5 wird dieser Sachverhalt noch einmal verdeutlicht.

Im Gegensatz zu den gemessenen Anzahlkonzentrationen mit dem CPC sind die Gesamtanzahlkonzentrationen der SMPS-Messungen geringer. Das liegt hauptsächlich an den unterschiedlich großen Messbereichen. Der Messbereich des SMPS-Systems liegt zwischen 14 nm und 750 nm, während das CPC Partikeln in einem Messbereich von 2 nm bis 1000 nm detektiert und somit ein größeres Partikelspektrum erfasst und gezählt wird.

4.6.3 Experimentelle Ergebnisse in Überschallströmung

Temperatur vor der Lavaldüse von 200 °C

Deutlich sichtbar ist in dieser Messung der Einschaltzeitpunkt am Ionisator durch den sprunghaften Anstieg des Ladungsträgerstromes. Jedoch führte bei dieser Temperatur das Vorhandensein von freien Ionen zu keinem wesentlichen Anstieg in der Anzahlkonzentration und somit zu keiner merklichen ioneninduzierten Nukleation. Die gemessenen Anzahlkonzentrationen sowohl mit Ionen als auch ohne Ionen sind vergleichsweise geringer als bei gleicher Temperatur für die laminare Durchströmung (vgl. Abbildung 4.31). Grund dafür ist der druckabhängige Diffusionskoeffizient des zu sublimierenden Materials. Da bei größerem Druck (hier 2.5 bar im Vergleich zu 1 bar bei laminarer Flowbox) der Diffusionskoeffizient kleiner ist, kann weniger Pigment in die Gasphase sublimieren. Dementsprechend können keine ausreichend hohen Sättigungsgrade zum Einsetzten der Nukleation erreicht werden. Im Abschnitt 4.6.4 wird dieser Sachverhalt noch etwas genauer diskutiert.

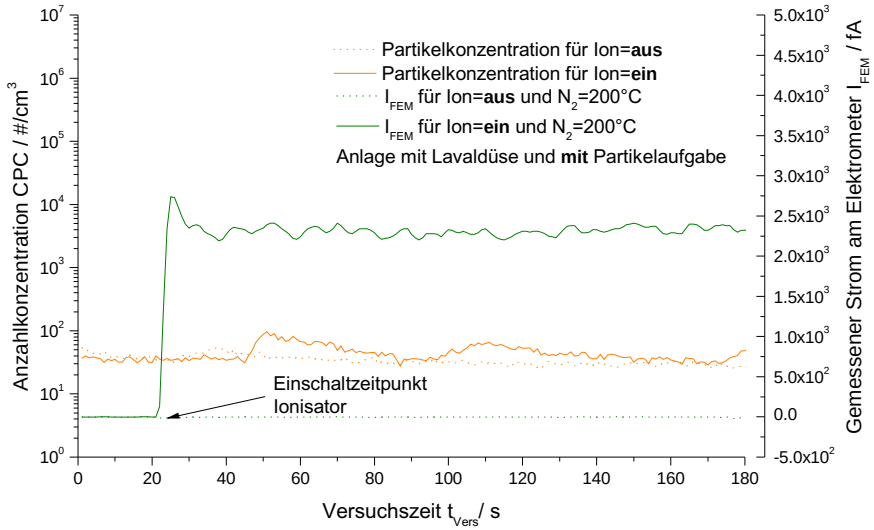


Abbildung 4.35 – *Anzahlverteilung und Ladungsträgerstrom bei aus- und eingeschaltetem Ionisator und einer Temperatur von 200 °C mit Lavaldüse*

Temperatur vor der Lavaldüse von 300 °C

Der Einfluss von frei beweglichen Ionen auf die Anzahlkonzentration und somit auf die Partikelbildung ist für diese Temperatur deutlich erkennbar. Die Anzahlkonzentration bei ioneninduzierte Nukleation ist um zwei Zehnerpotenzen höher als bei homogener Nukleation. Beispielhaft ist in dieser Messung der Ausschaltzeitpunkt des Ionisators durch den schnell abfallenden Strom am FEM gut zu erkennen. Zusätzlich ist in der Abbildung 4.36 die zeitliche Verzögerung der Abnahme von der Partikelkonzentration zu sehen. Diese verzögerte Abnahme ist durch das CPC messtechnisch bedingt, führt aber im weiteren Verlauf annähernd zu den Anzahlkonzentrationen wie sie ohne Ionisator, also durch homogene Nukleation auftreten.

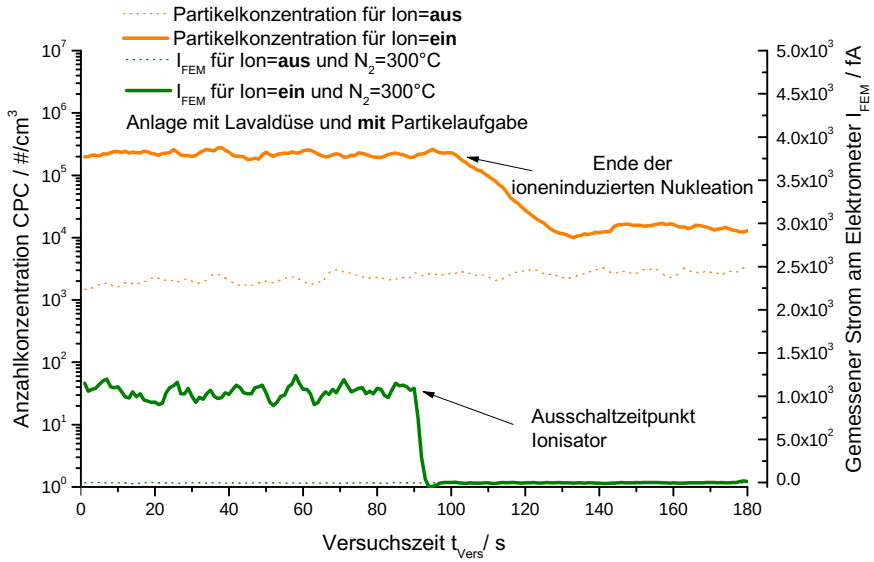


Abbildung 4.36 – *Anzahlverteilung und Ladungsträgerstrom bei aus- und eingeschaltetem Ionisator und einer Temperatur von 300 °C mit Lavaldüse*

Temperatur vor der Lavaldüse von 500 °C

Eine ähnliche Abhängigkeit der Konzentrationen von generierten Partikeln im Beisein von Ladungsträgern ist auch bei 500 °C zu beobachten. Durch die hohen Temperaturen, welche im Bereich des Sublimationspunktes von Kupferphthalocyanin liegen, ist ohne Ionen bereits eine merkliche Partikelentstehung durch die homogene Nukleation zu verzeichnen. Bei eingeschaltetem Ionisator findet konkurrierend dazu aber noch die Partikelbildung durch die ioneninduzierte Nukleation statt.

Die durch homogene Nukleation und dem sich anschließenden Wachstum erzeugten Partikeln liegen im Durchschnitt bei einer Anzahlkonzentration von $2 \cdot 10^5$ 1/cm^3. Die Anzahlkonzentration in Kombination mit ioneninduzierter Nukleation erreichten dabei die Messgrenze des CPC und lagen oberhalb von $> 1 \cdot 10^7$ 1/cm^3.

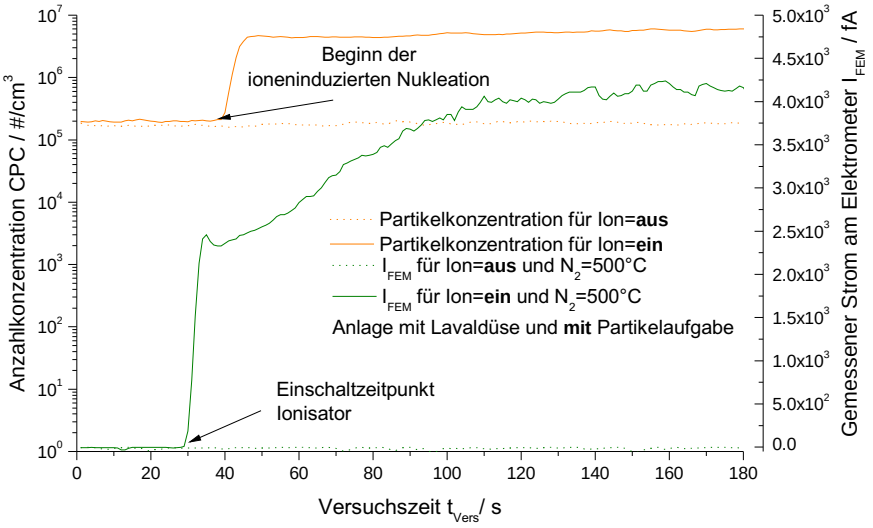


Abbildung 4.37 – *Anzahlverteilung und Ladungsträgerstrom bei aus- und eingeschaltetem Ionisator und einer Temperatur von 500 °C mit Lavaldüse*

Ergebnisse der SMPS Verteilungsmessungen

Die Ergebnisse der SMPS-Messungen bei verschiedenen Temperaturen zeigen einen deutlichen Anstieg der Konzentrationen im Bereich von 40 nm bis 400 nm. Darüber hinaus findet eine Verschiebung der Modalwerte bei ionenunterstützter Partikelgenerierung zu wesentlich kleineren Partikeldurchmessern statt. Im Fall der experimentellen Versuche bei 500 °C tritt sogar eine Verschiebung von 437 nm zu 146 nm auf. Es entstehen kleinere Partikeln bei gleizeitigem Anstieg der Anzahlkonzentration. Die Partikelgrößenverteilung während der Experimente bei einer Temperatur von 300 °C weist ein bimodales Verhalten auf. Agglomerationsvorgänge können der Grund für den zweiten großen Peak bei 300 nm sein, während der erste Peak bei 100 nm die eigentlichen Primärpartikeln repräsentiert.

Generell erhöht die ioneninduzierte Nukleation die Anzahlkonzentration der Partikeln in allen Größenklassen deutlich. Die Verteilungen werden unter dem Einfluss von Ionen enger mit gleichzeitiger Erhöhung der Gesamtanzahlkonzentrationen.

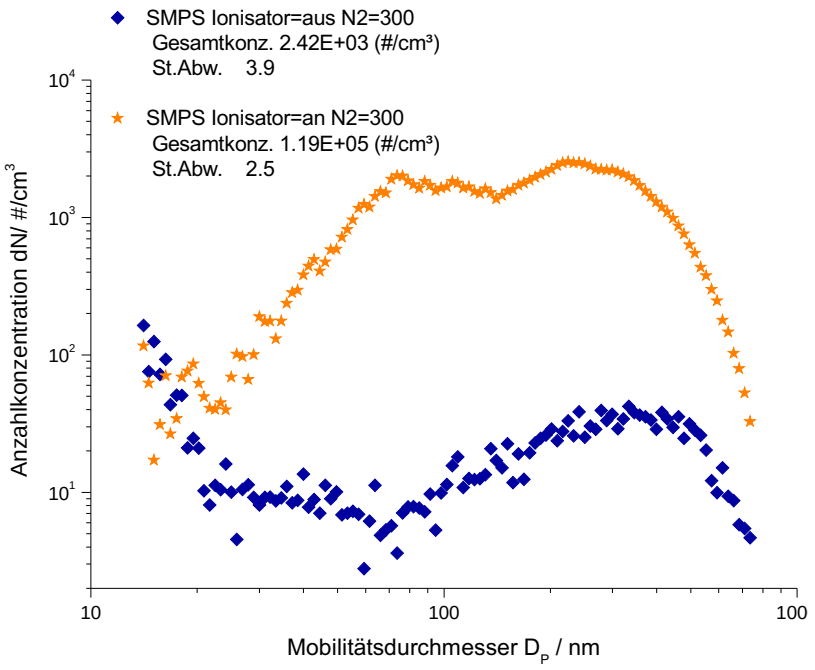


Abbildung 4.38 – *Anzahlkonzentrationsverteilung bei ein- und ausgeschaltetem Ionisator und einer Temperaturen von 300 °C mit Lavaldüse*

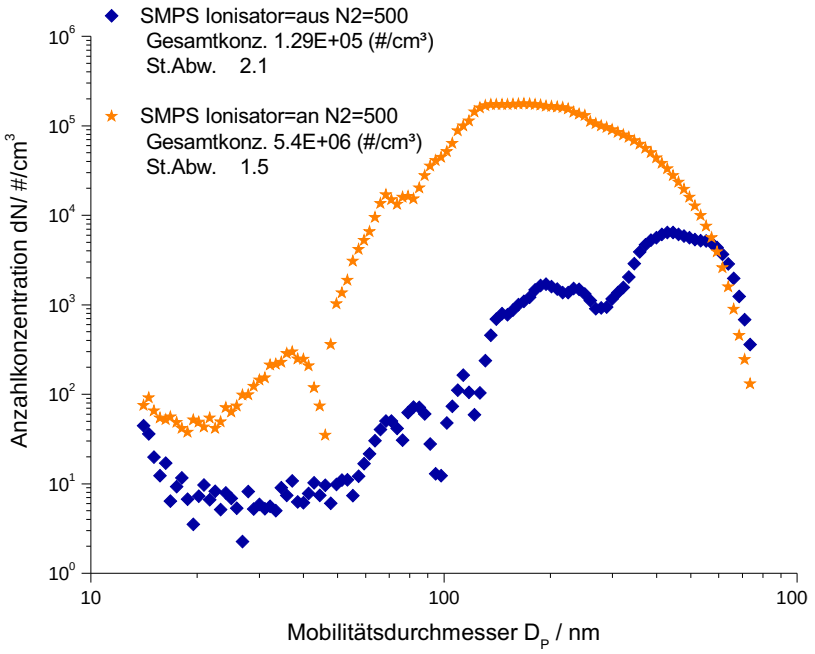


Abbildung 4.39 – *Anzahlkonzentrationsverteilung bei ein- und ausgeschaltetem Ionisator und einer Temperaturen von 500 °C mit Lavaldüse*

4.6.4 Vergleich der beiden Anlagenkonfigurationen mittels charakteristischen Kenngrößen

In den folgenden Abbildungen sind die charakteristischen Kennwerte aus den Konzentrations- und Verteilungsmessungen der in den vorangegangen Abschnitten präsentierten experimentellen Ergebnisse aufgetragen. Dabei sind in der Abbildung 4.40 die mittleren Anzahlkonzentrationen für die Ergebnisse aus den CPC-Messungen über den entsprechenden Temperaturen dargestellt. Zusätzlich ist beispielhaft für beide Anlagenkonfigurationen der gemessene temperaturabhängige Verlauf der Partikelanzahlkonzentration für die homogene Partikelbildung aufgetragen.

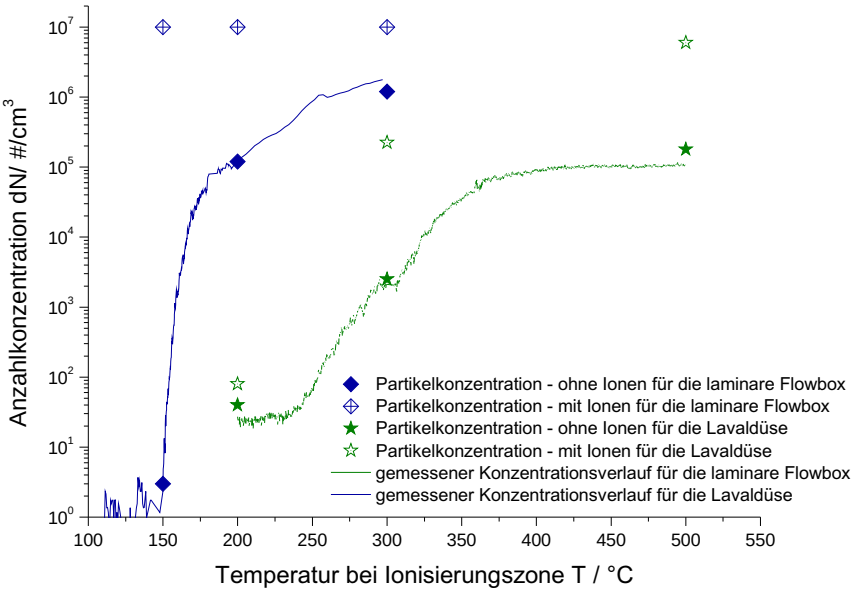


Abbildung 4.40 – *Mittlere Anzahlkonzentrationen aus allen Experimenten mit ein- und ausgeschaltetem Ionisator in Abhängigkeit der Temperatur in der Ionisierungszone*

Betrachtet man nun den Verlauf der Anzahlkonzentration in Abhängigkeit der Temperatur für die homogene Nukleation, so stellt man für die beiden Anlagenkonfigurationen das gleiche Verhalten fest. Ab einer bestimmten Temperatur steigt die Konzentration sprunghaft an. Man kann also das Einsetzen einer merklichen Partikelentstehung in Abhängigkeit der Temperatur sehr gut beobachten. Dabei unterscheiden sich die beiden Anlagenkonfigurationen deutlich in Temperatur, Anzahlkonzentration und Anstieg des Konzentrationsverlaufs. Während für die laminare Flowbox der Beginn der Partikelbildung durch homogene Nukleation bei niedrigeren Temperaturen und mit einem steileren Anstieg der Partikelkonzentration einsetzt, ist die Partikelbildung im System Lavaldüse geringer und setzt erst bei höheren Temperaturen ein. Generell kann man hier also von einem Einsetzpunkt der Nukleation sprechen, welcher sowohl von der Temperatur als auch von der gewählten Anlagenkonfiguration abhängig ist.

Dasselbe Verhalten tritt auch bei der ionenunterstützten Partikelgenerierung auf, aber aufgrund des fehlenden Anzahlkonzentrationsverlaufes in Abhängigkeit der Temperatur, lässt sich keine eindeutige Aussage treffen. Durch die starke Temperaturabhängigkeit von Einsatz- und Durchschlagsspannung bei einer Koronaentladung, müsste eine Regelung

des Hochspannungsnetzteils am Ionisator entworfen werden, um einen ähnlichen Verlauf der Anzahlkonzentration im Beisein von Ionen und unter dem Einfluss der Temperatur aufnehmen zu können.

Unterschiedlich sind auch die Werte der Anzahlkonzentrationen, wobei für die ionenunterstützte Partikelgenerierung der Wert um ein Vielfaches höher liegt als für den Fall der homogenen Nukleation. Das liegt daran, dass die frei beweglichen Ionen die Energie für die Bildung stabiler Cluster deutlich senken. Die notwendige Übersättigung zur Bildung der neuen Phase nimmt ab und es entstehen, bei ansonsten gleichen Bedingungen, wesentlich mehr Partikeln. Für die ionenunterstützten Partikelgenerierung im Fall der laminaren Flowbox wird ein ähnliches Verhalten angenommen, kann hier aber nicht überprüft werden, da immer die obere Grenze der Messwerterfassung des CPCs überschritten wurde.

Ein weiterer interessanter und bereits angesprochener Aspekt ist die höhere Anzahlkonzentration an Partikeln speziell bei der homogene Nukleation für die laminare Flowbox im Gegensatz zu den Versuchen mit Lavaldüse. Ein Hauptgrund hierfür liegt in der Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, der bei der kinetischen Betrachtung des Sublimationsvorganges eine wesentliche Rolle spielt. Der Diffusionskoeffizient D_{AB} eines Systems, in der Moleküle eines Stoffes A in einen Stoff B übergehen, wird zum Beispiel bei Taylor und Krishna [Taylor und Krishna, 1993] wie folgt formuliert:

$$D_{AB} = C\,T^{1,75}\,\frac{\sqrt{\dfrac{M_A + M_B}{M_A\,M_B}}}{p_{tot}\left[\sqrt[3]{V_A} + \sqrt[3]{V_B}\right]^2} \quad . \tag{4.3}$$

Hierin steht $C = 1,013 \cdot 10^{-2}$ für die dimensionslose Konstante, T für die Temperatur, p_{tot} für den Gesamtdruck im System, M_A und M_B für die Molaren Massen der beiden Stoffe und v_A sowie v_B für die Diffusionsvolumina der beiden Stoffe. Die Gleichung (4.3) macht deutlich, dass die Diffusion bei gleicher Temperatur aber erhöhtem Druck, wie im Fall der Lavaldüse, wesentlich langsamer verläuft als beim Umgebungsdruck, wie er in der laminaren Flowbox vorherrscht. In erster Näherung gilt, dass eine Verdopplung des Druckes zur Halbierung des Diffusionskoeffizienten führt und somit weniger Material in die Gasphase sublimieren kann. Als Konsequenz daraus beobachtet man die höheren Anzahlkonzentrationen an Partikeln bei Umgebungsdruck in der laminaren Flowbox, im Vergleich zu den Konzentrationen für die Experimente mit Lavaldüse bei gleicher Temperatur und einem Druck von $2,5$ bar.

Ein weiterer wichtiger Einflussparameter ist die relative Gasdichte (siehe Gleichung (3.6)). Bei einer Erhöhung des Gesamtdruckes und gleichbleibender Temperatur steigen sowohl die Einsatz- als auch die Durchschlagsspannung. Bei konstantem Druck und gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur sinken hingegen die Einsatz- und Durchschlagsspannungen. Für die Versuchsanordnung mit Lavaldüse müssen also im Vergleich zur laminaren Flowbox größere Spannungen realisiert werden, um die gleiche Ionenkonzentration für die ioneninduzierte Nukleation zur Verfügung zu stellen. Höhere Temperaturen und Drücke bedeuten auch eine größere Ionenbeweglichkeit und eine kleinere mittlere freie Weglänge. Die Neutralisationsvorgänge zwischen den Ladungsträgern werden so be-

günstigt. Die Abbildung 4.41 zeigt die Modalwerte und die Standardabweichung aus den SMPS-Messungen aufgetragen über den dazu korrespondierenden Temperaturen.

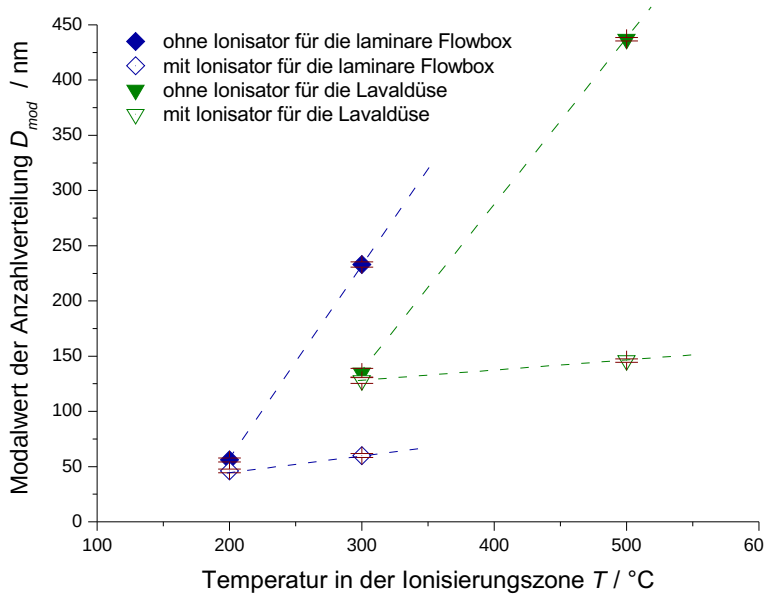


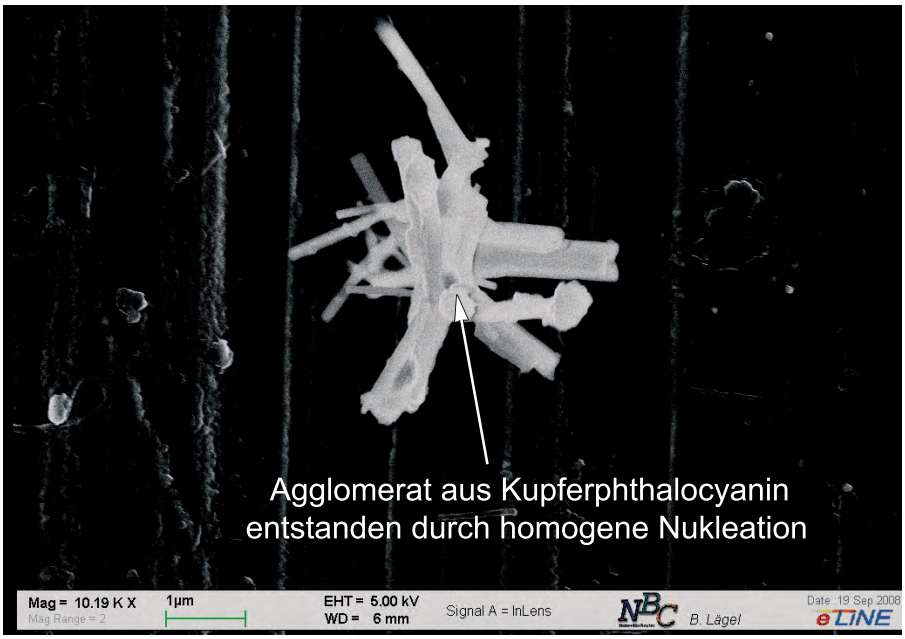
Abbildung 4.41 – *Modalwerte aus allen Experimenten mit ein- und ausgeschaltetem Ionisator in Abhängigkeit der Temperatur in der Ionisierungszone*

Für die Modalwerte der gemessenen Verteilung gilt ein analoges Verhalten, wie für die mittleren Anzahlkonzentrationen. Mit zunehmender Temperatur werden die Unterschiede zwischen den Partikeldurchmessern größer. So sind zum Beispiel bei den niedrigen Temperaturen von 150 °C für die laminare Flowbox und 300 °C für die Lavaldüse die Unterschiede in den Modalwerten recht klein. Bei hohen Temperaturen, also 300 °C für die laminare Flowbox und 500 °C für die Lavaldüse, sind die Unterschiede hingegen groß. Zu einer weiteren Aussage gelangt man, wenn die Anstiege der linearen Trendkurven für die Modalwerte verglichen werden. Der Anstieg der Trendkurve für die Partikelentstehung durch homogene Nukleation ist groß im Vergleich zur ionenunterstützten Partikelgenerierung. Mit anderen Worten, die durchschnittliche Partikelgröße ändert sich in Abhängigkeit der Temperatur bei homogener Nukleation mit anschließendem Wachstum sehr stark, während sie im Beisein von Ionen relativ unabhängig von der Temperatur ist. Gleichzeitig geht aus der vergleichenden Darstellung der CPC-Messungen hervor (siehe Abbildung 4.40), dass sich aber die Anzahlkonzentrationen erhöhen. Die ionengestütze Partikelgenerierung hängt also im Wesentlichen von den eingestellten Betriebsparametern Druck und Temperatur ab. Dabei wirkt sich ein hoher Druck limitierend auf die Sublimation in die Gasphase aus, während hohe Temperaturen auch die Einsatzspannung des Ionisators herabsetzen und die Ionenbeweglichkeit zunimmt.

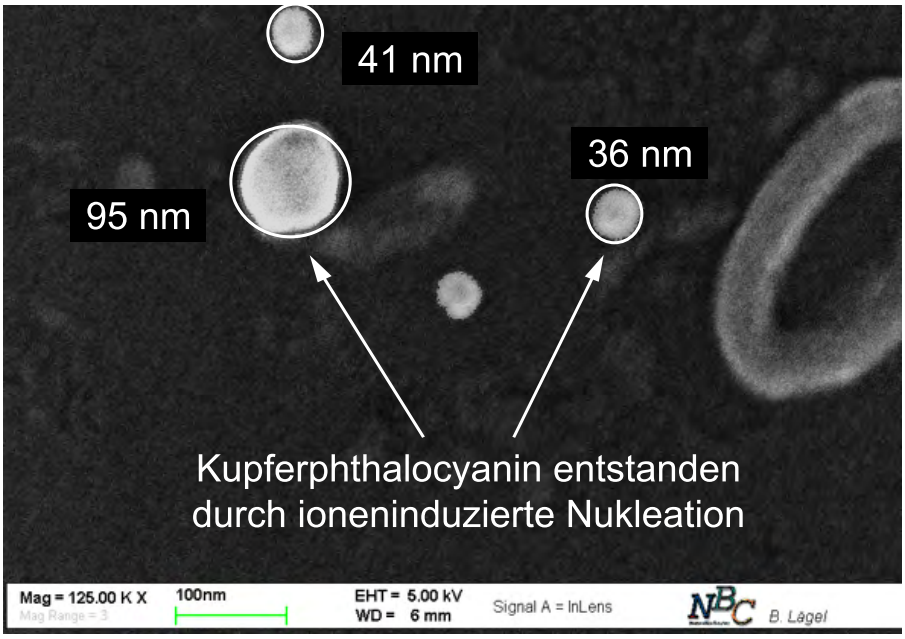
4.6.5 Elektronenmikroskopische Analyse zur ionenunterstützten Partikelgenerierung

Die folgenden Bilder sollen die Ergebnisse der CPC, FEM und SMPS-Messungen unterstützend dokumentieren. In der Abbildung 4.42 sind Kupferphthalocyaninpartikeln

dargestellt, die einmal unter dem Einfluss von Ionen und einmal durch homogene Nukleation und Partikelwachstum in der Versuchsanordnung mit Lavaldüse entstanden sind. Es sind nicht nur deutlich Unterschiede in den Partikelgrößen zu erkennen, sondern auch die bei der ionenunterstützte Partikelgenerierung auftretende Kugelform der Partikeln. Die kugelförmigen Partikeln traten unabhängig von der Anlagenkonfiguration nur bei der ionenunterstützen Partikelgenerierung auf.

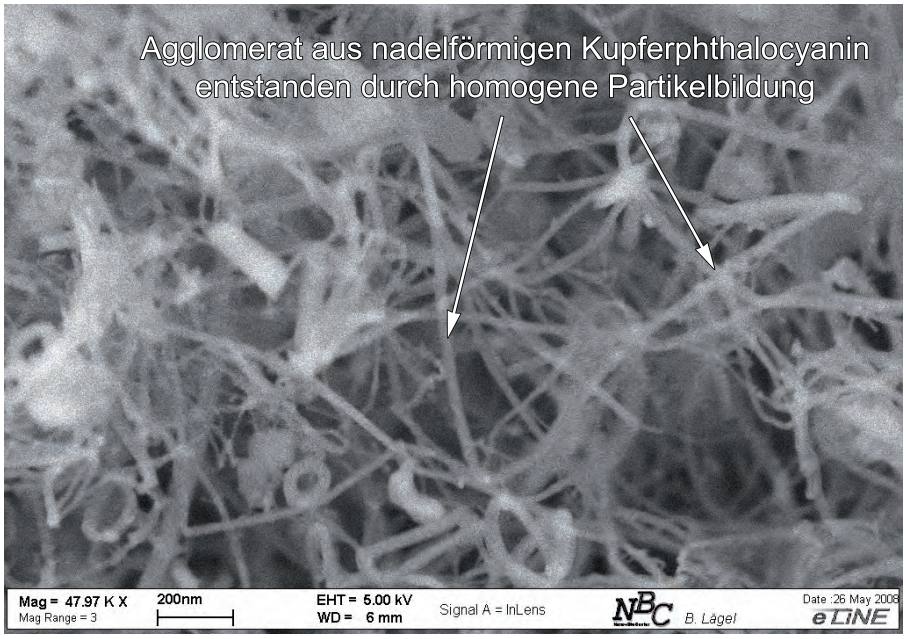


(a) *homogene Nukleation*

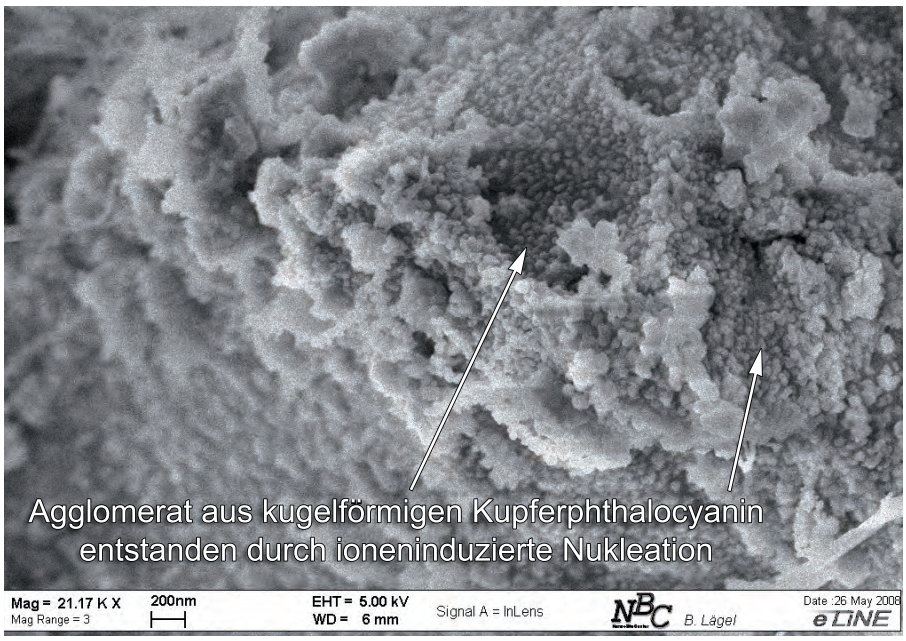


(b) *ioneninduzierte Nukleation*

Abbildung 4.42 – *Vergleich der Partikelmorphologie der durch homogene und ioneninduzierte Nukleation generierten Partikeln in der Versuchsanordnung mit Lavaldüse*



(a) *homogene Nukleation*



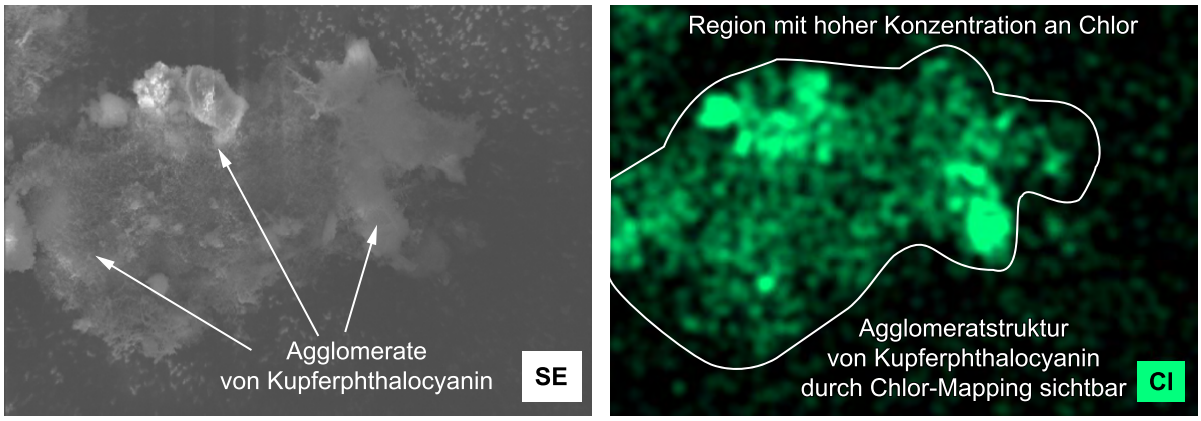
(b) *ioneninduzierte Nukleation*

Abbildung 4.43 – *Vergleich der Partikelmorphologie der durch homogene und ioneninduzierte Nukleation generierten Partikeln in der Versuchsanordnung mit laminarer Flowbox*

Während in der Lavaldüse nadelförmige Partikeln durch Kristallwachstum entstanden sind (Abbildung 4.42a), sind durch die langsame Abkühlung bei laminarer Durchströmung lange, fadenförmige Partikeln erzeugt worden (Abbildung 4.43a). Die laterale Ausdehnung der Partikeln liegt im nanoskaligen Bereich und durch die Ausrichtung der Partikeln im Strömungsfeld des DMA, führen sie so zu einer verzerrten Partikelgrößenverteilung.

Die durch ioneninduzierte Nukleation entstandenen und beobachteten Partikeldurchmesser liegen meist im Bereich unter 100 nm und entsprechen den Mobilitätsdurchmessern der Partikelgrößenverteilungen aus den korrespondierenden SMPS-Messungen. Man erkennt auch, dass bei beiden Entstehungsvorgängen, die generierten Partikeln zur Agglomeratbildung neigen und keine sichtbare Desagglomeration durch unipolar geladene Partikeln vorhanden ist.

Zum Nachweis, dass die durch ioneninduzierten Nukleation generierten Partikeln nicht zersetzt oder in ihrer chemischen Zusammensetzung verändert worden sind, wurde hier auf die EDX-Analyse zurückgegriffen. Chlor ist das leichtflüchtigste Element im Kupferphthalocyaninkristall und würde dementsprechend als erstes bei Zersetzungsvorgängen nicht mehr im Molekül nachweisbar sein. In der Abbildung 4.44 ist links die REM-Aufnahme der untersuchten Probe abgebildet und im rechten Teil der Abbildung das dazu korrespondierende EDX-Mapping von Chlor.



(a) *REM-Aufnahme des mit EDX untersuchten Partikelagglomerats* ***(b)*** *EDX-Mapping von Chlor des Partikelagglomerats*

Abbildung 4.44 – *EDX Analyse eines durch ionenunterstützte Partikelgenerierung entstandenen Kupferphthalocyaninagglomerats*

Man erkennt gut, dass Chlor als Element in den Agglomeratstrukturen vorkommt. Diese durch die ioneninduzierte Nukleation erzeugten Partikeln unterliegen also keiner Zersetzung und bestehen vollständig aus Kupferphthalocyanin.

4.7 Clusterbildungsenergie für die homogene und ioneninduzierte Nukleation

Die in Abbildung 4.45 dargestellten Verläufe für die Clusterbildungsenergie wurden in Matlab mittels der Gleichungen (2.38), (2.33), (2.35), (2.57) berechnet. Unter Annahme eines freien Stickstoffions mit dem Radius $r_{Ion} = 0,14$ nm können so die Clusterbildungsenergien für die homogene und ioneninduzierte Nukleation bei einer konstanten Temperatur von $T = 300$ °C modelliert und miteinander verglichen werden.

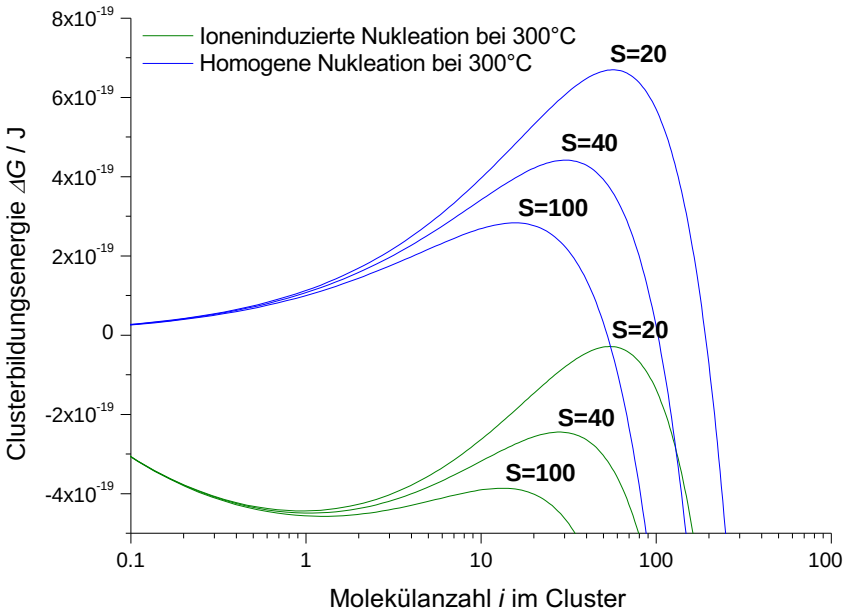


Abbildung 4.45 – *Clusterbildungsenergie für die ioneninduzierte und homogene Nukleation von Kupferphthalocyanin*

Gut zu sehen ist, dass die ioneninduzierte Nukleation, wie bereits in den theoretischen Grundlagen (Abschnitt 2.2.2) erläutert, niedrigere Bildungsenergiekurven aufweist als die homogene Nukleation. Der Anteil der elektrostatischen potentiellen Energie, die durch das Ion im Inneren des Clusters bereitgestellt wird, senkt also die kritische Bildungsenergie deutlich im Vergleich zur homogenen Nukleation. Dieser Effekt lässt sich anhand der experimentellen Befunde gut nachvollziehen, da schon bei sehr niedrigen Temperaturen von $T = 150\ °C$ für die Laminare Flowbox unter Einsatz des Ionisators eine Partikelbildung aufgetreten ist, während bei ausgeschaltetem Ionisator noch keine Partikeln detektiert wurden. Mit höher werdendem Sättigungsgrad sinkt die kritische Clusterbildungsenergie deutlich. Es kommt zu einer Überlagerung der beiden Nukleationsvorgänge bei eingeschaltetem Ionisator, wie zum Beispiel sehr gut in den Abbildungen 4.32 und 4.37 zu sehen ist.

Die ionenunterstützte Partikelgenerierung im Fall von Kupferphthalocyanin ist nur für einen bestimmten Temperaturbereich und somit einen bestimmten Sättigungsgradbereich sinnvoll, da sonst durch das Einsetzen der homogenen Nukleation der Effekt abgeschwächt wird. Auch sollte die ionenunterstützte Partikelgenerierung sinnvoller Weise bevorzugt dort eingesetzt werden, wo keine plötzliche Übersättigung auftreten kann, was die homogene Nukleation begünstigen würde, wie im Fall der adiabatischen Expansion. Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass für das Stoffsystem Kupferphthalocyanin die laminare Flowbox im Hinblick auf die Anzahlkonzentration durch ioneninduzierte Nukleation zu bevorzugen ist, da schon bei niedrigen Temperaturen eine merkliche Partikelbildung einsetzt.

4.8 Core-Shell-Strukturen mit organischem Beschichtungsmaterial

4.8.1 Allgemeine Bemerkungen

In diesem Abschnitt werden die ersten Ergebnisse der Erzeugung von Core-Shell-Strukturen mit Kupferphthalocyanin als organisches Beschichtungsmaterial vorgestellt. Ausgehend von den Erkenntnissen und Überlegungen aus Abschnitt 4.5, dass die Partikelbildung aufgrund der sehr hohen Sättigungsgrade bevorzugt in der Grenzschicht des Freistrahls stattfindet, wurden die Trägerpartikeln gezielt in das Rückstromgebiet eingebracht um dann in die Grenzschicht transportiert zu werden. Der genaue experimentelle Aufbau ist bereits in Abschnitt 3.4 beschrieben.

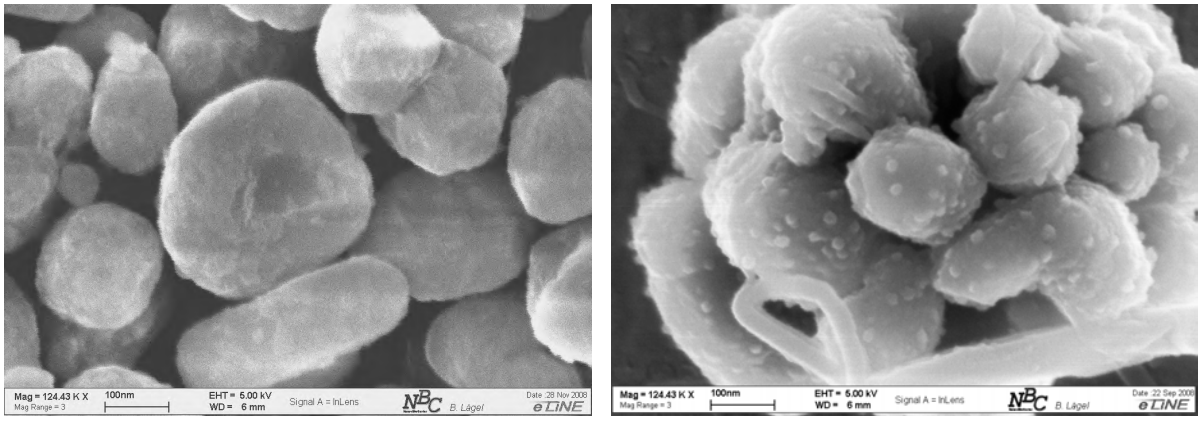
Die vorgestellten Ergebnisse sind als erster Schritt zur Herstellung von funktionalisierten Hybridmaterialien zu verstehen. Es wird deshalb in dem folgenden Abschnitt der Beschichtungserfolg anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bewertet und zusätzlich durch Röntgenspektroskopie (EDX) sowie Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) hinsichtlich der Elementenzusammensetzung untersucht. Dabei dienen diese Untersuchungsmethoden, speziell die EDX-Spektroskopie, als qualitative Darstellung der örtlichen Elementekonzentration. Eine quantitative Aussage über die Beschichtung ist mit den verwendeten Messmethoden nicht eindeutig möglich.

Da bei solchen Core-Shell-Strukturen für die die Shell-Struktur nur eine geringe Dicke erwartet werden kann, sind bei diesen experimentellen Untersuchungen die Verteilungsmessungen mit dem SMPS-System zum Nachweis für den Beschichtungserfolg nur wenig aussagekräftig. Zudem tritt, wie noch gezeigt wird, zusätzlich Byprodukt durch homogene Nukleation auf, sodass diese Partikeln dem Partikelspektrum der beschichteten Titandioxidpartikel überlagert sind.

4.8.2 Beschichtungsstrukturen von Kupferphthalocyanin auf Titandioxid

In den Experimenten wurde eine Beladung an Kupferphthalocyanin im Trägergas von $X_{CuPc} = 0,0011$ kg/kg realisiert. Die Experimente zur homogenen Nukleation aus den Abschnitten 4.2 und 4.5 haben gezeigt, dass für das Stoffsystem Kupferphthalocyanin ausreichend hohe theoretische Sättigungsgrade für eine homogene Nukleation zur Verfügung stehen. Geht man weiterhin von den theoretischen Überlegungen zur heterogenen Nukleation aus Abschnitt 2.2.4 aus, so sind in diesen experimentellen Untersuchungen die notwendigen Sättigungsgrade für eine Beschichtung gegeben.

Die Abbildung 4.46 zeigt einen Vergleich zwischen unbeschichteten (Abbildung 4.46a) und beschichteten TiO_2-Trägerpartikel (Abbildung 4.46a). Die feinen Monolayerstrukturen auf den unbeschichteten Partikeln stammen von der Behandlung mit Aluminiumdioxid. Man erkennt aber im Vergleich dazu, die durch Desublimation aufgebrachten Kupferphthalocyaninschichten. Durch die Beschichtung mit Kupferphthalocyanin sind auch die Oberflächenstrukturen von Aluminiumoxid überdeckt und es prägen sich verschiedene Beschichtungsstrukturen aus. Die Beschichtungsstrukturen unterscheiden sich erkennbar von der typischen Stäbchenform, wie sie aus dem Kristallwachstum resultiert(vgl. z.B. Abbildung 4.2).



(a) *TiO_2 unbeschichtet* ***(b)*** *TiO_2 beschichtet*

Abbildung 4.46 *– Titandioxid mit und ohne Beschichtung durch Kupferphthalocyanin*

Das Pigment bildet auch noch durch homogene Nukleation selbst Primärpartikel (sogenanntes Byprodukt). Im unteren Teil der Abbildung 4.46 (b), finden sich solche, teilweise zu Ringen verformte Primärpartikeln.

In der Abbildung 4.47 ist eine detailliertere Ansicht eines beschichteten Titandioxidagglomerates dargestellt. Die auftretenden Beschichtungsstrukturen sind kompakt und lassen sich anhand ihrer unregelmäßigen Oberflächen gut erkennen. Ob hier eine geschlossene Umhüllung der TiO_2-Partikel vorliegt, ist nicht eindeutig zu erkennen. Bedingt durch das Kristallwachstum des Kupferphthalocyanin kann auch nicht mit einer gleichmäßigen Umhüllung gerechnet werden, wie es zum Beispiel bei einem Nebeltropfen der Fall ist. Auffallend sind neben den amorphen Flächenstrukturen die noppenförmigen Strukturen auf den Partikeloberflächen.

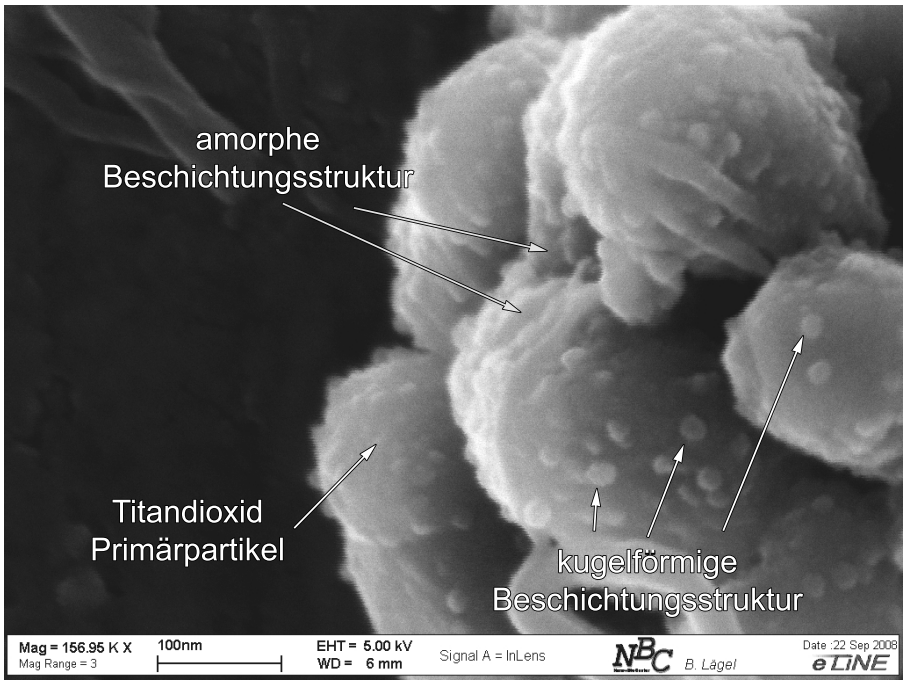
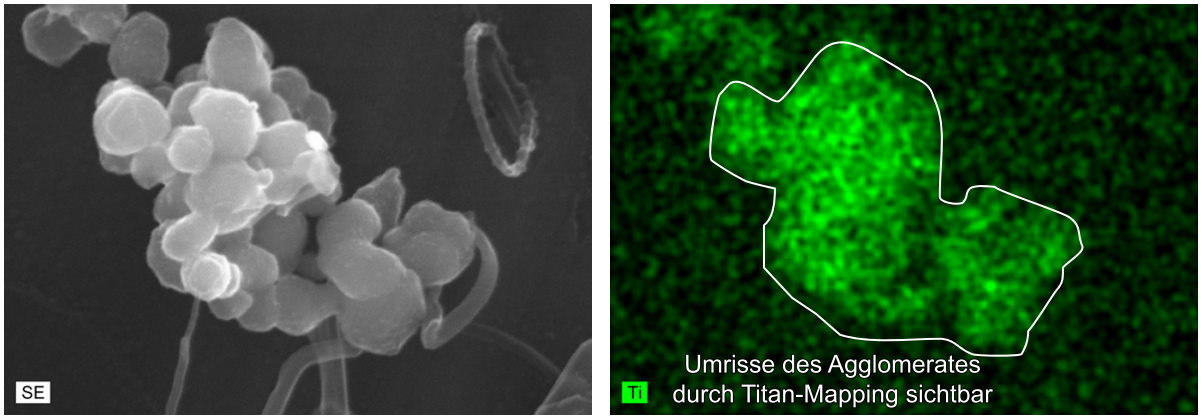


Abbildung 4.47 *– Titandioxid mit unterschiedlichen Beschichtungsstrukturen*

Die hier ersichtlichen Oberflächenstrukturen stammen von einer Beschichtung durch Kupferphthalocyanin, da im Vergleich mit der dünn strukturierten Oberfläche aus der TEM-Aufnahme in Abbildung 3.18b, eine ausgeprägtere Strukturierung erkennbar ist.

4.8.3 Elektronenspektrometrische Analyse der Beschichtungsstrukturen

Zusätzlich für diesen experimentellen Befund wurden, wie bereits erwähnt, spektroskopische Analysen zur Elementenzusammensetzung durchgeführt. Die Ergebnisse der EDX-Analyse werden im Folgenden als Erstes vorgestellt. Dazu ist im linken Bild der Abbildung 4.48 das Partikelagglomerat aus TiO_2 mit den sich darauf befindlichen Kupferphthalocyaninstrukturen zu sehen. Es wurde ein so genanntes EDX-Mapping erstellt, um den Beschichtungserfolg anhand der lokalen Elementeverteilung zu ermitteln. Die selektiven Stoffe für das Mapping waren zum einen Titan, welches das Trägermaterial Titandioxid repräsentiert und zum anderen Kohlenstoff, welches das am häufigsten vorkommende Element im Kupferphthalocyaninmolekül ist.

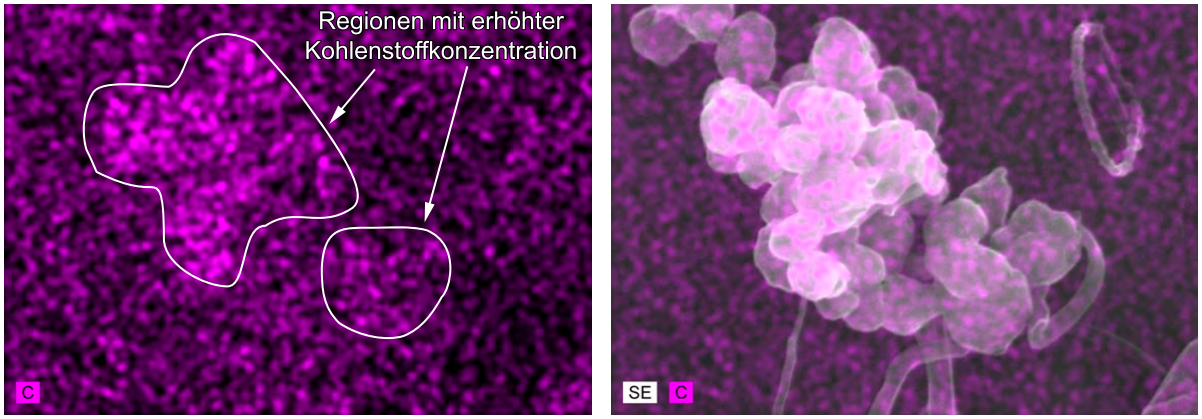


(a) *REM-Aufnahme* ***(b)*** *EDX-Mapping von Titan*

Abbildung 4.48 *– EDX-Analyse von Titan eines beschichteten TiO_2-Agglomerats*

Die eigentliche Agglomeratstruktur, welche aus den Titandioxidpartikeln besteht, ist im rechten Bild der Abbildung 4.48, dem selektiven EDX-Mapping von Titan, gut wiederzuerkennen. Die hellgrünen Bereiche kennzeichnen dabei die erhöhte Konzentration an Titan und deuten somit das Partikelagglomerat an.

Betrachtet man nun das EDX-Bild in Abbildung 4.49, so ist die Auflösung aufgrund der geringeren Mengen an Kohlenstoff nicht mehr so gut wie für Titan. Das Kohlenstoff-Mapping aus Abbildung (a) zeigt aber auch eine erhöhte Konzentration im Bereich der agglomerierten TiO_2-Partikel. Gut zu erkennen ist dies auch im rechten Teil der Abbildung 4.49 mit hinterlegter REM-Aufnahme. Die Konzentration an Kohlenstoff ist gerade im Bereich der stark agglomerierten Partikeln erhöht und deshalb sehr gut zu erkennen. Man kann also davon ausgehen, das sich auf den Partikeln ein gewisser Anteil an Kohlenstoff befindet.



(a) *EDX-Mapping von Kohlenstoff* **(b)** *Zusammengesetztes Bild aus REM-Aufnahme und EDX*

Abbildung 4.49 – *EDX-Analyse von Kohlenstoff eines beschichteten TiO_2-Agglomerats*

Es ist bekannt, dass der in der umgebenden Atmosphäre enthaltende Kohlenstoff auch durch Adsorptionsvorgänge auf die Oberflächen der Proben gelangen kann. Man kann also nicht zweifelsfrei ausschließen, dass der detektierte Kohlenstoff nicht ausschließlich durch den in der Luft enthaltenen Kohlenstoffanteil hervorgerufen wird. Die Messung und genaue Detektierung der anderen im Kupferphthalocyanin enthaltenen Elemente, war aufgrund der starken Überlagerung durch das Titandioxid mit der EDX-Spektroskopie nicht möglich. Um also nachzuweisen, dass der detektierte Kohlenstoff nicht nur durch Adsorption aus der Umgebungsluft stammt, ist zusätzlich die Oberfläche mit der Auger-Elektronen-Spektroskopie untersucht worden. Hier konnte die Informationstiefe über die Elementenzusammensetzung auf 10 nm ausgehend von der Oberfläche begrenzt werden.

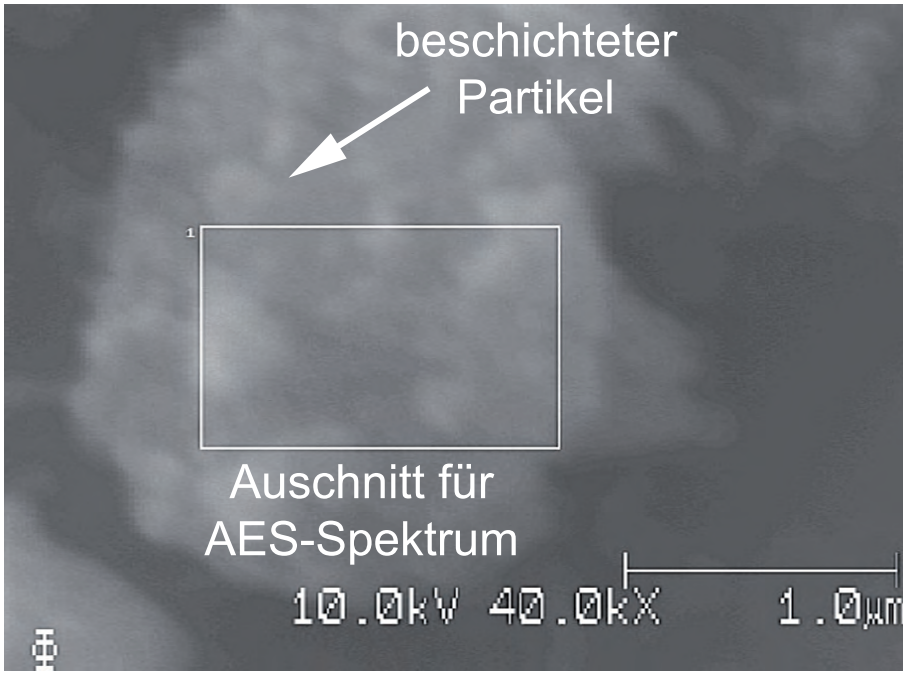


Abbildung 4.50 – *REM Aufnahme des durch die Auger-Elektronen Spektroskopie analysierten Partikel*

Abbildung 4.50 zeigt die REM-Aufnahme des für die AES verwendeten beschichteten Partikel. In dem markierten Rahmen wurde dabei die Elementenzusammensetzung ausgewertet. In der nachfolgenden Abbildung (Abb. 4.51) ist die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit der dabei vorkommenden Konzentration in Atomprozent dargestellt. Es wird davon ausgegangen das der untersuchte Bereich zum großen Teil aus den amorphen oder noppenförmigen Beschichtungsstrukturen von Kupferphthalocyanin besteht, wie sie zum Beispiel in der Abbildung 4.47 zu sehen sind.

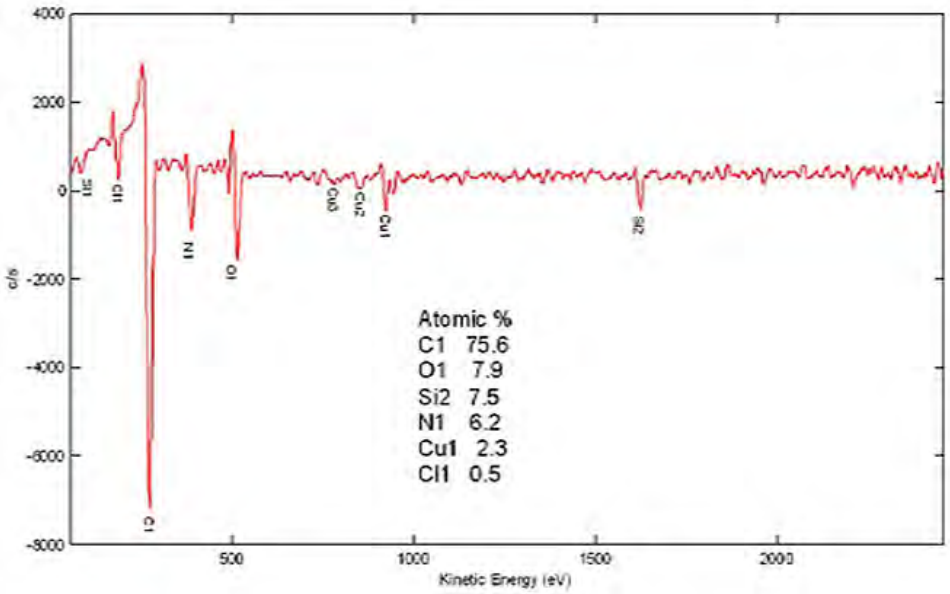


Abbildung 4.51 *– Elementenspektrum der Oberfläche des analysierten Partikel*

Es finden sich alle relevanten Elemente des chlorierten Kupferphthaloyanins wieder, wobei atomarer Kohlenstoff den höchsten Anteil hat. Das liegt hauptsächlich daran, dass Kohlenstoff das am häufigsten vorkommende Element im Kupferphthalocyanin ist. Sowohl Kupfer und Stickstoff als weitere Elemente des Pigments sind auch entsprechend ihrer Häufigkeit im Spektrum vorhanden. Das Vorhandensein von Silizium ist auf Sekundäreffekte zurückzuführen, da durch die Bestrahlung herausgelöste Auger-Elektronen genug Energie besitzen, um weitere Elektronen, wie hier die Siliziumelektronen des Wafers, auf dem die Probe liegt, anzuregen.

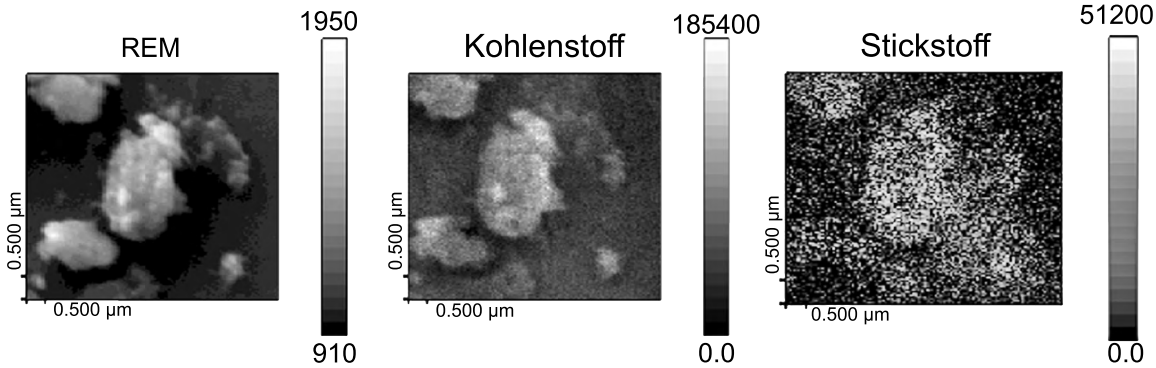


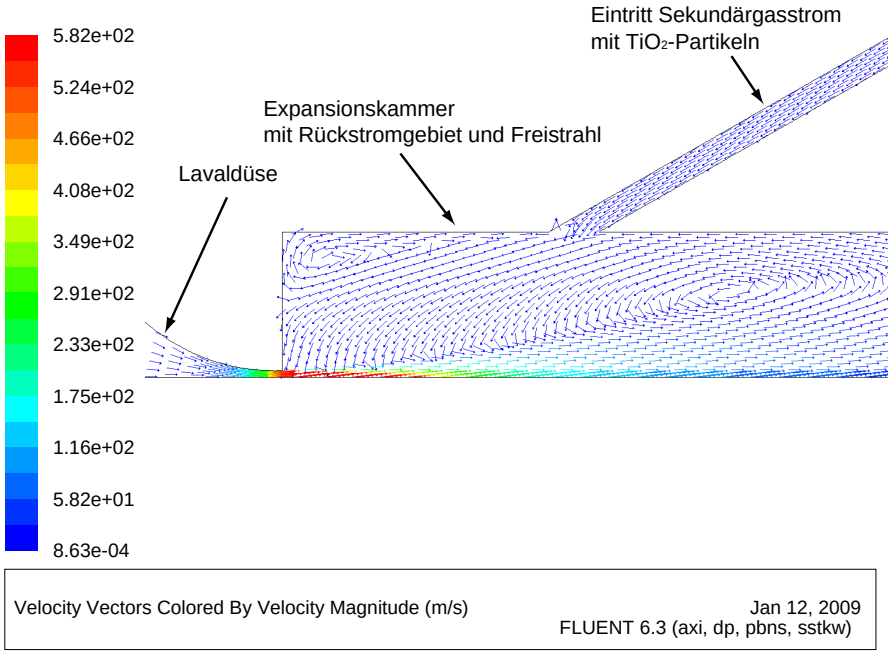
Abbildung 4.52 *– AES-Mapping von Kohlenstoff und Stickstoff*

In der Abbildung 4.52 ist das Elementenmapping von Kohlenstoff und Stickstoff zu sehen. Dieses Mapping zeigt, wie schon bei der EDX-Spektroskopie, die lokale Verteilung der Elemente an. Deutlich zu sehen sind im Kohlenstoff-Mapping die untersuchten Partikeln. Sie grenzen sich sehr gut von dem Silizium-Wafer ab. Ebenso lassen sich auch die Umrisse der Partikel beim Stickstoff-Mapping erkennen. Hier fällt jedoch das Mapping aufgrund der geringeren Konzentrationen nicht besonders scharf aus, aber die Partikelstruktur ist immer noch gut erkennbar.

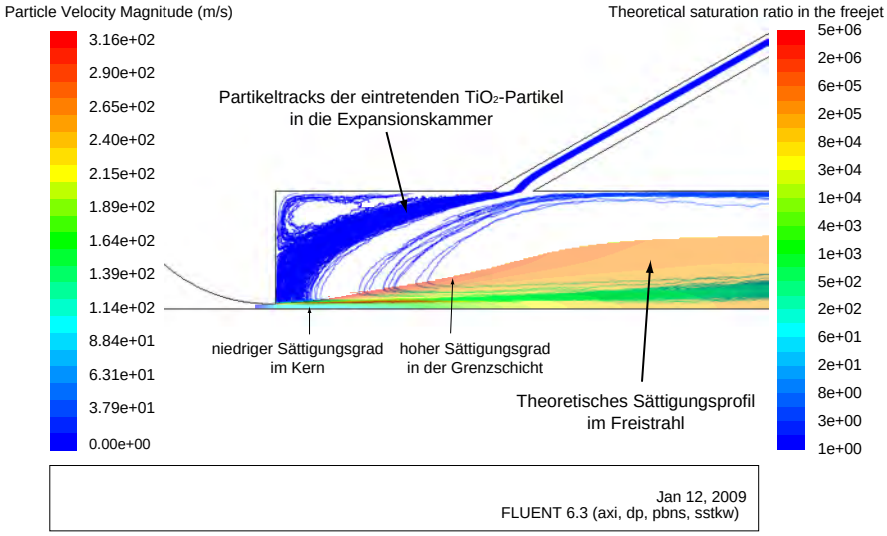
Anhand der unterschiedlichen Analysen lassen sich Beschichtungsstrukturen aus Kupferphthalocyanin auf den Titandioxidpartikel identifizieren. Es ist von einer Beschichtung der Oberfläche auszugehen, die aber keine ebene Oberfläche bildet, sondern unterschiedliche Beschichtungsstrukturen (noppenförmig, schichtenförmig) aufweist. Aussagen über die Dicke der Beschichtung können mit den hier verwendeten Messmethoden nicht eindeutig getroffen werden. In weiteren Untersuchungen mit entsprechenden Verfahren aus der Oberflächen- und Schichtanalytik muss dieser Fragestellung nachgegangen werden. Zusätzlich müssten weitere Parameterstudien hinsichtlich veränderter Massenkonzentration, Partikelgröße und Form durchgeführt werden, um sich weitere Klarheit über den Beschichtungsvorgang zu verschaffen.

4.8.4 Modellierung der Strömungsverhältnisse und Partikelbewegung

Die modellierten Strömungsverhältnisse in Abbildung 4.53 zeigen, dass durch einen Sekundärgasstrom, die darin dispergierten Partikel gezielt in die Zone der hohen Sättigungsgrade im Freistrahl eingebracht werden können. Mit einem Massenstrom von $0,1$ kg/h liegt der Sekundärgasstrom deutlich unter dem Massenstrom der durch die Düse strömt. Die vorhandene Strömung in der Expansionskammer wird wenig beeinflusst und es tritt keine große Verdünnung des Trägergasstromes auf. Die Geometrie sowie die Randbedingungen in dieser Modellierung sind den realen Bedingungen nachempfunden. Lediglich die Einleitung des Sekundärgasstromes erfolgt nicht, wie in der realen Versuchsanordnung durch 4 rotationssymmetrische Rohre an der Expansionskammerwand, sondern ist hier aufgrund der gesamten Geometrie achsensymmetrisch als Ringspalt ausgeführt. Die Partikel im Sekundärgasstrom mit einer Anzahl von 400 haben einen Durchmesser von 200 nm und entsprechen somit dem Modalwert der verwendeten Titandioxidpartikeln.



(a) *Strömungsverhältnisse anhand der Geschwindigkeitsvektoren in der Expansionskammer mit zusätzlichem Sekundärgasstrom*



(b) *Partikelbahnen der im Sekundärgasstrom enthaltenden Trägerpartikel*

Abbildung 4.53 – *Modellierung der Strömungsverhältnisse und Partikelbahnen in der Versuchsanordnung mit Sekundärgasstrom*

Anhand des vektoriellen Strömungsbildes in Abbildung 4.53a ist gut zu erkennen, dass durch den Winkel der Sekundärgaseinleitung und dem dabei auftretenden Massenstrom, die eigentliche Strömung in der Expansionskammer kaum beeinflusst wird. Das Rückstromgebiet bildet sich aus und vermischt sich mit dem Sekundärgas an der Eintrittsöffnung. Die im Sekundärgas enthaltenen Partikel gelangen so ebenfalls in das Rückstromgebiet und im weiteren Verlauf in die Grenzschicht des expandierenden Freistrahls. Im Abschnitt A.1 des Anhangs sind die Ergebnisse der instationären CFD-

Modellierung der Partikelbewegung dargestellt. Es kann gezeigt werden, dass sowohl durch den konstruktiven Aufbau der Sekundärgaseinleitung als auch durch die realisierten Gasvolumenströme die Trägerpartikel in das Rückstromgebiet transportiert und dispergiert werden.

In Abbildung 4.53b ist zusätzlich zu den Partikelbahnen, das Sättigungsprofil in der Expansionskammer hinterlegt. Man sieht sehr gut, dass die Partikeln nicht in den Kern des Freistrahls gelangen, sondern in der Grenzschicht verbleiben, wo die höchsten theoretischen Sättigungsgrade auftreten. Ein Beschichtungserfolg wird gerade hier begünstigt. Durch das Rückstromgebiet gelangt auch ein gewisser Teil der Partikeln wieder zurück und tritt erneut in die Grenzschicht des Freistrahls ein.

Die Modellierung zeigt, dass der eintretende Sekundärgasstrom und die darin enthaltenen Partikeln, die ausgebildete Strömung nach der Düse nicht wesentlich stört und Partikel in die Grenzschicht gelangen. Bei entsprechenden Sättigungsgraden kann durch heterogene Nukleation der Beschichtungsvorgang auf den Partikeln ausgelöst werden.

In Anhang A.2 ist eine alternative Geometrie zum Einspeisen des Sekundärgasstromes in die Expansionskammer modelliert. Hier wurde auch wieder auf das Ringspaltprinzip zurückgegriffen.

5 Ausblick

Diese Arbeit präsentiert ein Verfahren, mit welchem durch adiabatische Entspannung eines Gasstromes, der eine desublimierbare organische Komponente enthält, nanoskalige organische Partikel erzeugt werden können. Durch gezielte Kühlung des Rückstromgebietes sowie das Vorhandensein von freien Ladungsträgern, können die Partikeleigenschaften, wie Größe, Struktur und Morphologie beeinflusst werden. Es wurden grundsätzliche Erkenntnisse über die Entstehung von organischen Partikeln aus einer übersättigten Gasphase gewonnen. Diese Erkenntnisse bilden die Grundlage für weiterführende Studien und Optimierungen hinsichtlich der Prozessführung. So sollte zum Beispiel die Kontur der Expansionskammer verbessert und dem Verlauf des Freistrahles angepasst werden. Dadurch kann eine intensivere Kühlung des Freistrahls erreicht und somit die Partikelbildung positiv beeinflusst werden. Eine andere Möglichkeit bietet die Implementierung gekühlter Leitbleche zum gleichzeitigen Steuern und Kühlen des Rückstromgebietes. Während der Versuche zeigte sich auch, dass neben Koagulationsvorgängen auch Wandbelag an der Expansionskammerwand aufgetreten ist. Durch geeignete Maßnahmen, wie zum Beispiel unipolare Aufladung der Partikel während des Entstehungsprozesses, können die zuvor genannten Prozesse wenn nicht komplett unterdrückt, so doch zu mindestens vermindert werden. Andererseits kann aber eine gezielte Koagulation durch bipolare Aufladung der Partikeln zur besseren Abscheidung oder Überführung in die flüssige Phase führen. Die Durchführung der entsprechenden Maßnahmen hängt im Wesentlichen von den gewünschten Produktformulierungen ab.

Optimierungspotential bietet auch die Bereitstellung der freien Ladungsträger (Ionen) für die ionengestützte Partikelgenerierung. Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass grundsätzlich die ioneninduzierte Nukleation von den verwendeten organischen Substanzen möglich ist. Aufgrund der geringen Massenkonzentration an sublimiertem Material, bei dem eine eindeutige Nukleation durch Ionen nachgewiesen werden konnte und bimodaler Anzahlverteilungen bei den Experimenten mit Lavaldüse, liegt die Vermutung nahe, dass zu wenig Ladungträger zur Verfügung standen. Grundsätzlich können durch die Koronaentladung eine hohe Anzahl an positiven oder negativen Ionen erzeugt werden. Temperatur und Druck wirken aber als limitierende Faktoren und so bietet sich in diesem Prozess an, die Ionen gezielt im expandierenden Freistrahl oder im Rückstromgebiet zu erzeugen, statt wie hier vorgestellt, vor dem Eintritt in die Lavaldüse. Durch geeignete Stoffkombinationen aus sublimierbarem Material und Trägergas, kann, zum Beispiel beim Einsatz von Luft, die Koronaentladung verbessert und somit die Anzahl an freien Ladungsträgern erhöht werden. Auch sind apparatetechnische Verbesserungen des Koronaentladers, zum Beispiel eine ringförmige Anordnung von Sprühelektroden in der Expansionskammer, eine Möglichkeit, die Anzahlkonzentration an Ionen zu erhöhen.

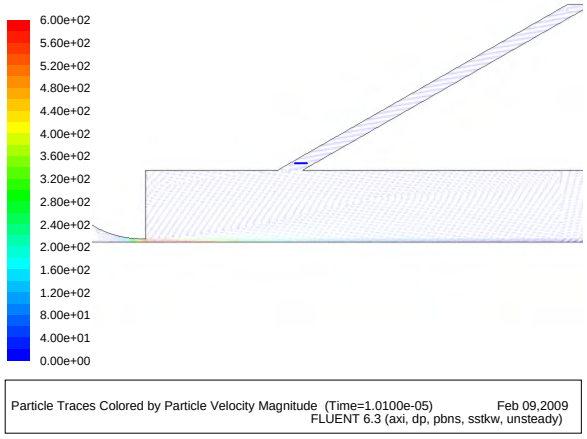
Es wurde weiterhin gezeigt, dass dieses Verfahren grundsätzlich dazu verwendet werden kann, auf ein anorganisches Trägermaterial eine organische Beschichtung aufzubringen. Diese Core-Shell-Strukturen bieten ein hohes Potential an innovativen Anwendungen. Weiterführende experimentelle Untersuchungen mit verschiedenen Materialkombi-

nationen sollten durchgeführt werden, um neue Core-Shell-Strukturen mit unterschiedlichen Anwendungseigenschaften zu entwickeln. Gleichzeitig könnte durch Zugabe an freien Ladungsträgern die Koagulationseigenschaften der Core-Shell-Strukturen gezielt beeinflusst werden. Gerade im Hinblick auf die sich schnell entwickelnde Industrie der Kommunikations- und Informationstechnologie erschließen sich hier neue Anwendungsgebiete.

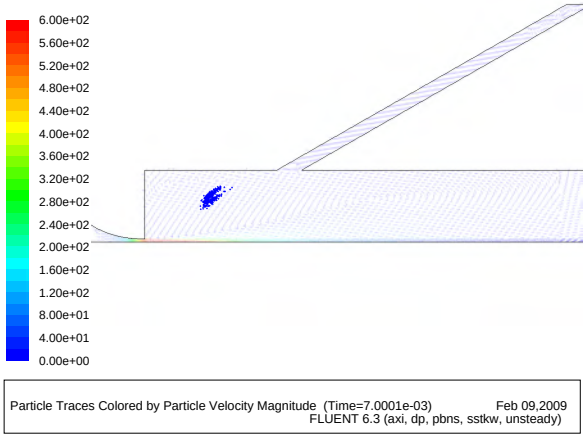
A Anhang

A.1 Instationäre Simulation der Partikelbewegung in der Expansionskammer

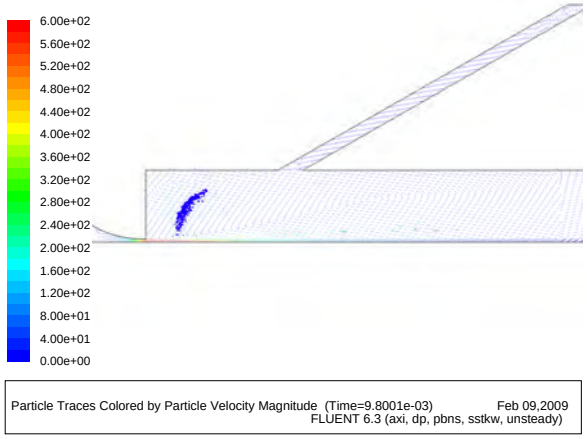
Zur Überprüfung der Partikelbewegung der eingebrachten Trägerpartikel wurde eine instationäre Modellierung durchgeführt. Die verwendeten Modellgleichungen und Randbedingungen sind im Abschnitt 4.5.1 bereit erläutert. In Abbildung A.1 sind die Partikelpositionen in der Expansionskammer zu unterschiedlichen Zeiten abgebildet. Man sieht, dass die Partikel durch den Sekundärgasstrom in das Rückstromgebiet gelangen und in Richtung Freistrahl transportiert werden (Abbildungen A.1a und A.1b). Dabei treten die Partikel bevorzugt am Anfang des expandierenden Freistrahl ein (Abbildung A.1c) , was für eine Beschichtung vorteilhaft ist, aufgrund der längeren Verweilzeit im übersättigten Gebiet. Im Freistrahl werden die Partikel dann beschleunigt und teilweise wieder in das Rückstromgebiet zurück transportiert (Abbildung A.1c).



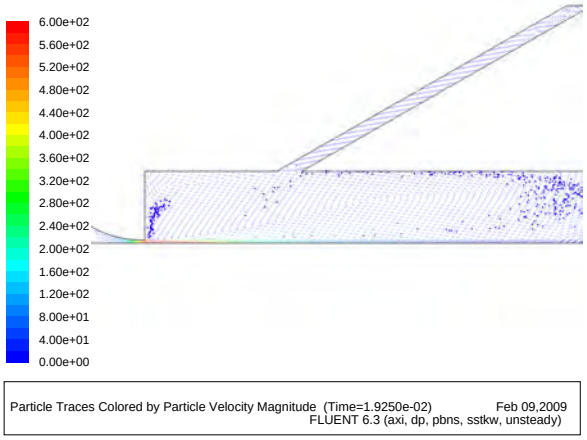
(a) *Partikelpositionen zum Zeitpunkt* $t = 0$ s



(b) *Partikelpositionen zum Zeitpunkt* $t = 7$ ms



(c) *Partikelpositionen zum Zeitpunkt* $t = 9,8$ ms



(d) *Partikelpositionen zum Zeitpunkt* $t = 19,25$ ms

Abbildung A.1 – *Instationäre Modellierung der Strömungsverhältnisse und Partikelbewegung in der Versuchsanordnung mit Sekundärgasstrom*

A.2 Alternativer Aufbau zur Erzeugung von Core-Shell-Strukturen

Um verbesserte Einläufe des Sekundärgasstromes zu finden, wurde eine weitere Geometrie entwickelt. Hier tritt der Sekundärgasstrom durch einen innenliegenden Ringspalt in das Rückstromgebiet der Expansionskammer ein. Die Strömungsrichtung entgegen den expandierenden Freistrahls entspricht damit genau der Richtung des Rückstromgebietes. Auch hier wird das Rückstromgebiet kaum beeinflusst, wie Abbildung A.2 zeigt. Die Randbedingungen sowie die eingebrachten Partikeln entsprechen denen aus der Modellierung in Abschnitt 4.8.4, um eine Vergleichbarkeit der Modellierungsergebnisse zu erhalten.

Die eingebrachten Partikeln gelangen durch das ausgebildete Rückstromgebiet in den expandierenden Freistrahl. Auch hier gelangen die Partikeln nicht direkt in den Kern, sondern folgen der Strömung in der Grenzschicht. Durch das hinterlegte Sättigungsprofil in der Expansionskammer sieht man, dass die Partikelbahnen bevorzugt im Bereich der höchsten theoretischen Sättigungsgrade verlaufen. Auch in dieser Geometrie sind ähnliche Beschichtungserfolge zu erwarten, wie sie bereits im Abschnitt 4.8.2 gezeigt werden konnten. Brock 1962 Startmann 1992 Reime 2004

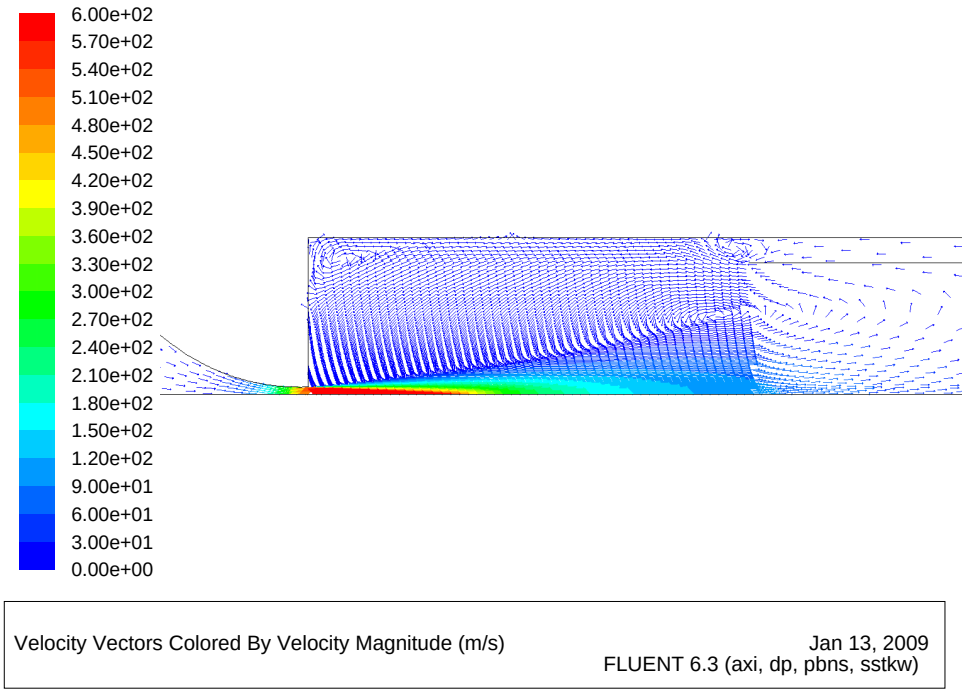


Abbildung A.2 – *Darstellung der Strömungsverhältnisse anhand der Geschwindigkeitsvektoren in einer alternativen Ringspaltanordnung mit Sekundärgasstrom*

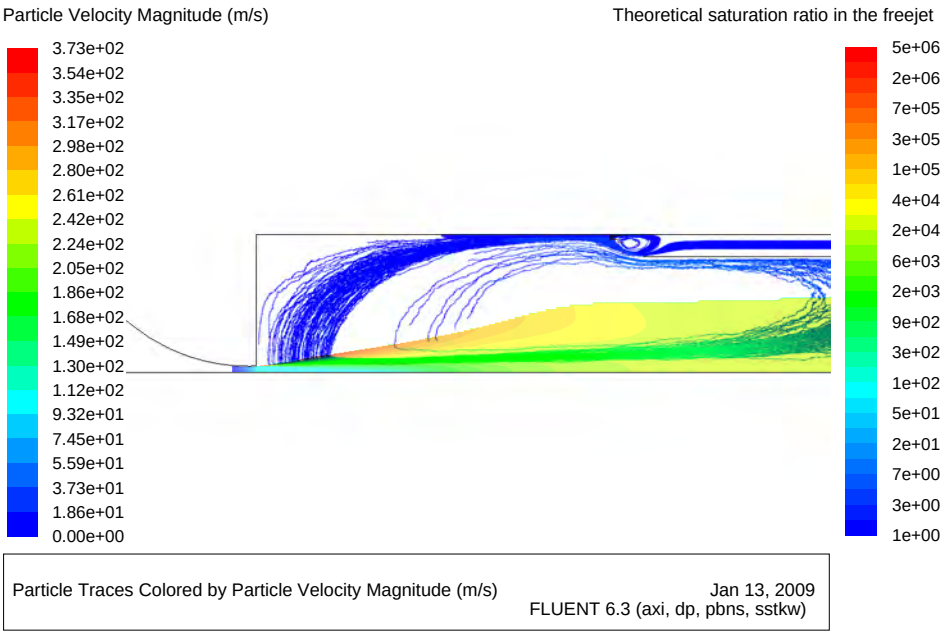


Abbildung A.3 – *Modellierung der Partikelbahnen in einer alternativen Ringspaltanordnung mit Sekundärgasstrom*

A.3 Abschätzung der Partikelhaftung in einer Rohrströmung

Grundlegene Berechnungen zu Partikelverlusten in Rohrströmungen

Im folgenden Abschnitt wird die Partikelabscheidung infolge von Thermophorese und Partikeldiffusion an einer Rohrwand berechnet. Die Berechnung stützt sich dabei auf die geometrischen Abmessungen der Expansionskammer und den Prozessparametern, wie sie auch während der experimentellen Arbeiten auftraten. Dadurch soll der die maximale Abscheidung durch die beiden Mechanismen Thermophorese und Partikeldiffusion abgeschätzt werden. Sedimentation von Partikeln in der Expansionkammer wurde nicht berücksichtigt, da es sich um einen senkrechte Rohrströmung handelt, bei der keine Ablagerung von Partikeln infolge von Sedimentation auftritt.
Es kann gezeigt werden, dass der maximale Abscheidegrad durch die Überlagerung der beiden Mechanismen D_{ges}=0,165 beträgt. Die Abscheidung während der experimentellen Arbeiten durch Thermophorese und Partikeldiffusion ist vorhanden, beeinflusst aber die Partikelgrößenverteilungen nicht wesentlich.

Eingabeparameter zur Berechnung:

$D_{Entsp} := 32.8mm$ — Durchmesser der Expansionkammer

$L_{Entsp} := 1m$ — Länge der Expansionskammer

$V_{ges} := \left(2.3\frac{m^3}{h}\right)$ — gesamter Volumenstrom durch die Anlage

$M_{N2} := 28.013\cdot\frac{kg}{10^3 mol}$ — Molare Masse Stickstoff

$R_{univ} := 8.314472\cdot\frac{J}{mol\cdot K}$ — Universelle Gaskonstante

$\rho_{N2} := 1.17\frac{kg}{m^3}$ — Dichte Stickstoff

$cp_{N2} := 1070\cdot\frac{J}{kg\cdot K}$ — Spezifische Wärmekapazität Stickstoff bei 300 °C

$\eta_{N2} := 16.6\cdot 10^{-6} Pa\cdot s$ — Dynamische Viskosität von Stickstoff

$\lambda_{N2} := 0.02\cdot\frac{kg\cdot m^2}{m\cdot K\cdot s^3}$ — Wärmeleikoeffizient von Stickstoff

$\lambda_P := 20\cdot\frac{kg\cdot m^2}{m\cdot K\cdot s^3}$ — Angenommener Wärmeleitkoeffizient für Titandioxid

$d_P := 100\times 10^{-9} m$ — Partikeldurchmesser

Grundlegende Berechnungen:

$\nu_{N2} := \frac{\eta_{N2}}{\rho_{N2}}$ $\quad \nu_{N2} = 1.419\times 10^{-5}\frac{m^2}{s}$ — Kinematische Viskosität

$A_{Entsp} := \frac{D_{Entsp}^2\cdot\pi}{4}$ — Rohrfläche der Expansionskammer

$v_{Entsp} := \frac{V_{ges}}{A_{Entsp}}$ $\quad v_{Entsp} = 0.756\frac{m}{s}$ — Geschwindigkeit der Gasströmung in der Expansionkammer

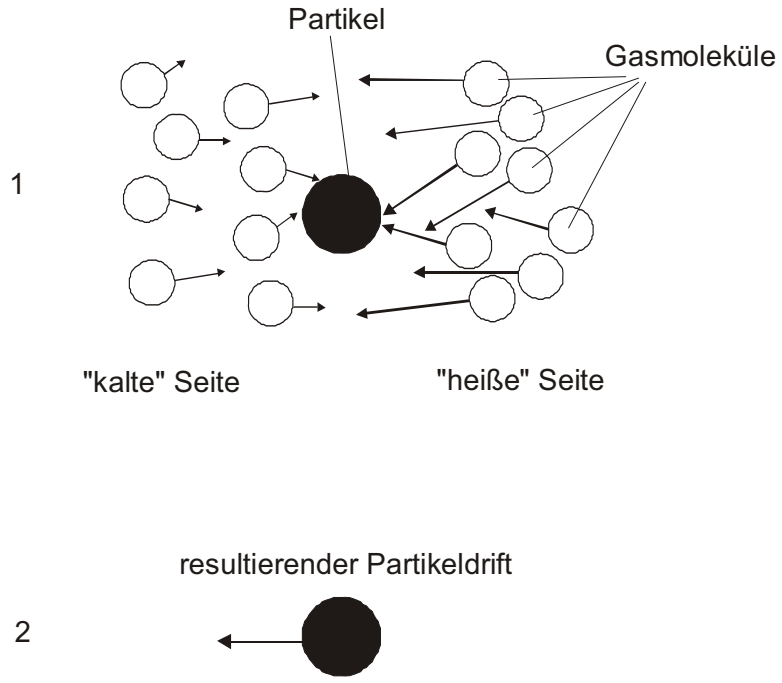
$Re_{Entsp} := \frac{v_{Entsp}\cdot D_{Entsp}}{\nu_{N2}}$ $\quad Re_{Entsp} = 1.748\times 10^3$ — Reynoldszahl der Gasströmung

Thermophoretische Abscheidung

Liegt in einem Aerosol ein Temperaturgradient vor, so wirkt auf die in dem Aerosol enthaltenen Partikel eine Kraft in Richtung der niedrigeren Temperatur. Physikalisch lässt sich dieses Phänomen für submikrone Partikel so erklären, dass die Gasmoleküle auf der "heißen" Seite des Partikels eine höhere kinetische Energie haben und somit eine erhöhte Impulsaustauschrate mit dem Partikel aufweisen (siehe Abbildung). DIe daraus resultierende Kraft bezeichnet man als thermophoretische Kraft.
Die Knudsenzahl wirkt hier als entscheidender Faktor zur Unterteilung der Berechnung der thermophoretischen Kraft in drei Bereiche.

- Freier Molekularbereich (Kn->unendlich)
  Die therophoretische Kraft resultiert aus dem direkten Impulsaustausch zwischen den Gasmolekülen und der Partikel. Die Gasmoleküle auf der heißen Seite besitzen eine höhere Kinetische Energie als auf der kalten Seite und stoßen so die Partikel in Richtung der kalten Rohrwand.

- Kontinuumsbereich (Kn->0)
  Die thermophoretische Kraft wirkt aufgrund mikroskopischer Gasströmungen an der Partikeloberfläche. Man geht von einem Temperaturgradienten an der Oberläche zwischen heißer und kalter Seite aus. Da die Wärmeleitfähigkeit von Gas und Partikel unterschiedlich sind, wird ein Geschwindigkeitsfeld in der Gasphase in der Nähe der Partikeloberfläche erzeugt. Das Gas beschleunigt in Richtung des positiven Temperaturgradienten und im Gegenzug dazu erfährt die Partikel eine Kraft, die dem Temperaturgradienten der Gasphase entgegengesetzt ist. Die Partikel bewegt sich also in Richtung der kalten Rohrwand
- Übergangsbereich (Kn~1)
  In diesem Bereich geht man von einer Überlagerung der beiden Mechanismen aus und es ergeben sich dementsprechend angepasste empirische Gleichungen zur Berechnung der thermophoretischen Kraft.



Berechnung des Abscheidegrads durch Thermophorese:

$T_{Gas} := (270 + 273.15)\cdot K$ Temperatur in der Mitte der Gasströmung

$T_{Wand} := (100 + 273.15)\cdot K$ Temperatur an der Rohrwand

$Pr := \frac{\eta_{N2}\cdot cp_{N2}}{\lambda_{N2}}$ $Pr = 0.888$ Prandtl-Zahl

$\Lambda := \frac{\eta_{N2}}{\rho_{N2}}\cdot\sqrt{\frac{\pi\cdot M_{N2}}{2\cdot R_{univ}\cdot T_{Gas}}}$ $\Lambda = 4.429\times 10^{-8}\,m$ Mittlere freie Weglänge

$Kn := \frac{2\cdot\Lambda}{d_P}$ $Kn = 0.886$ Knusdenzahl liegt im Kontinuumsbereich Kn->0

$C_S := 1 + \frac{2\Lambda}{d_P}\cdot\left(1.2 + 0.41\cdot\exp\left(-0.44\cdot\frac{d_P}{\Lambda}\right)\right)$ Cunnigham-Korrekturfaktor

$$K_{th} := 2.294\cdot C_S\cdot\frac{\left(\frac{\lambda_{N2}}{\lambda_P} + 2.2\cdot Kn\right)}{(1 + 3.438\cdot Kn)\cdot\left(1 + 2\cdot\frac{\lambda_{N2}}{\lambda_P} + 4.4\cdot Kn\right)}$$

Thermophoretischer Koeffizient nach Brock [Brock, 1962]

Der Abscheidegrad infolge der thermophoretischen Kraft wird über die axiale Länge *z* in Richtung der Gasströmung berechnet, solange bis die Gastemperatur gleich der Wandtemperatur ist. Man bezeichnet dann den Abscheidegrad als den maximalen Abscheidegrad. Das heißt, dass für die thermophoretische Abscheidung ist nur die Temperaturdifferenz zwischen dem Gas und der Rohrwand entscheidend.

$D_{thermo.max} = D_{thermo}(z\rightarrow\ )$ Maximaler thermophoretischer Abscheidegrad

$$D_{thermo.max} := 1 - \exp\left[-0.845\cdot\left(\frac{Pr\cdot K_{th} + 0.0025}{\frac{T_{Wand}}{T_{Gas} - T_{Wand}} + 0.28}\right)^{0.932}\right]$$

Maximaler thermophoretischer Abscheidegrad nach Startmann [Startmann, 1992]

$D_{thermo.max} = 0.156$

Abscheidung durch Partikeldiffusion

Der Mechanismus der Diffusion ist die ungerichtete Brownsche Molekularbewegung der Teilchen und somit der Impulsaustausch zwischen Gasmoleküle und Partikeln sowie ein Konzentrationsgradient, der das treibende Gefälle bildet. Die Abscheidung durch Diffusion ist deswegen bei kleinen Partikelgrößen besonders einflussreich.
Die Partikeldiffusion ist ebenso wie die Diffusion von Gasen ein statistischer Prozess und ungerichtet. Bei Vorliegen eines Konzentrationsgradienten findet ein Nettotransportprozess in Richtung der niedrigeren Konzentration statt.

Partikeldurchmesser $\left(\frac{d_p}{\mu m}\right)$	Diffusionskoeffizient $\left(\frac{D_{Diff}}{m^2 s^{-1}}\right)$
0,001	$3,93 \cdot 10^{-6}$
0,01	$4,17 \cdot 10^{-8}$
0,1	$7,12 \cdot 10^{-10}$
0,5	$6,73 \cdot 10^{-11}$
1,0	$2,86 \cdot 10^{-11}$
1,2	$2,31 \cdot 10^{-11}$
10	$2,40 \cdot 10^{-12}$

Übersicht der Diffusionskoeffizienten aus [Reime, 2004]

$$D_{Diff} := 7.12 \cdot 10^{-10} \frac{m^2}{s}$$

Der Penetrationsgrad wird nach Gormley und Kennedy (1949) wie folgt abgeschätzt:

$$\mu_{Diff}(L_{Entsp}) := \frac{\pi \cdot D_{Diff} \cdot L_{Entsp}}{V_{ges}} \qquad \mu_{Diff}(L_{Entsp}) = 3.501 \times 10^{-6}$$

Faktor zur Entscheidung welcher empirischen Gleichung

für $\mu < 0.02$

$$P_{Diff.1}(L_{Entsp}) := 0.819 \cdot \exp(-3.657 \cdot \mu_{Diff}(L_{Entsp})) + 0.097 \cdot \exp(-22.3 \cdot \mu_{Diff}(L_{Entsp})) + 0.032 \cdot \exp(-57.0 \cdot \mu_{Diff}(L_{Entsp}))$$

$$D_{Diff.1}(L_{Entsp}) := 1 - P_{Diff.1}(L_{Entsp}) \qquad D_{Diff.1}(L_{Entsp}) = 0.052$$

Abscheidegrad durch Partikeldiffusion

für μ _> 0.02

$$P_{Diff.2}(L_{Entsp}) := 1.0 - 2.56 \cdot \mu_{Diff}(L_{Entsp})^{\frac{2}{3}} + 1.2 \cdot \mu_{Diff}(L_{Entsp}) + \mu_{Diff}(L_{Entsp})^{\frac{4}{3}}$$

$$D_{Diff.2}(L_{Entsp}) := 1 - P_{Diff.2}(L_{Entsp}) \qquad D_{Diff.2}(L_{Entsp}) = 5.86 \times 10^{-4}$$

Abscheidegrad durch Partikeldiffusion

Gleichzeitiges Wirken mehrerer Abscheidemechanismen

Werden in der Theorie die einzelnen Abscheidemechanismen hauptsächlich isoliert betrachtet, so kann in der Praxis diese getrennte Betrachtungsweise nicht beibehalten werden, sofern nicht einzelne Mechanismen ausgeschlossen oder vernachlässigt werden können. Vielmehr müssen das Zusammenwirken mehrerer Mechanismen und deren mögliche gegenseitige Beeinflussung berücksichtigt werden. Dies kann durch eine rein mathematische Betrachtung geschehen oder durch eine analytische Betrachtung, inwieweit einzelne Abscheidevorgänge sich gegenseitig beeinflussen.

Der einfachere mathematische Weg gestattet es, aus zwei Einzelabscheidegraden D1 und D2 einen Gesamtabscheidegrad D12 zu ermitteln. Dabei wird kein Bezug auf physikalische Modelle genommen. Hier werden die maximalen Depositionsgrade zusammengezogen.

Maximal auftretende Abscheidegrade der einzelnen Mechanismen

$D_{Diff.max} := 0.052$ $\qquad$ $D_{thermo.max} = 0.156$

Ansatz nach Chen und Yu (1993)

$$D_{ges} := \sqrt{D_{Diff.max}^{2} + D_{thermo.max}^{2} - \left(D_{Diff.max} \cdot D_{thermo.max}\right)^{2}}$$

$D_{ges} = 0.165$ $\qquad$ Gesamtabscheidegrad der beiden Mechanismen

Formelzeichen und Indizes

Griechische Buchstaben

α	Sublimationsrate	$1/\mathrm{sm}^2$
α_{Kond}	Kondensationskoeffizient	-
α_{Pol}	Polarisierbarkeit	Cm^2/V
α_{Verd}	Verdampfungskoeffizient	-
β	Desublimationsrate	$1/\mathrm{sm}^2$
δ	relative Gasdichte	-
ϵ	Porosität	-
η	dynamische Viskosität	mPa s
κ	Isentropenexponent	-
λ	mittlere freie Weglänge des Gases	m
μ	chemisches Potenzial	J/mol
μ_{Dipol}	Dipolmoment	Cm
ν	Lichtfrequenz	1/s
σ	Grenzflächenspannung	N/m
τ	Zeit, charakteristische Zeit	s
Θ	Konstanter Faktor	-
θ	Kontaktwinkel	$^\circ$
υ	Diffusionsvolumen	-
φ	Stoffmengenanteil	-
ϱ	Dichte	$\mathrm{kg/m}^3$
ϱ_{Stopf}	Stopfdichte	$\mathrm{kg/m}^3$

Indizes

$*$	kritisch; beim kritischen Zustand; angeregter Zustand
$+$	positiv; positiv geladen
$-$	negativ; negativ geladen
0	Standardbedingung, Anfangszustand oder am Eingang
$1, 2$	Zustandsbezeichnung
∞	unendlich; Gleichgewicht über Fläche oder unendlicher Kugel; in der Gasphase/Bulkphase
A	Stoff A
a	allgemein Phase a oder speziell Gasphase
ac	Grenzfläche zwischen Phase a und c
$Aero$	Aerosol
AG	Aufgabegut
B	Stoff B
b	engl: back (hier Rück-); allgemein Phase b oder fest/flüssig Phase
ba	Grenzfläche zwischen Phase b und a
bc	Grenzfläche zwischen Phase b und c
BD	Bürstendosierer
c	Bezeichnung der Kernphase
$CuPc$	Kupferphthalocyanin
$dipol$	Dipol
e	engl.: Equilibrium ; im Gleichgewicht
el	elektrostatisch
het	heterogen
i	beliebige Stoffspezies oder Komponente
Ion	Ion
ion	ioneninduziert
kin	kinetisch
$Kond$	Kondensation
m	molar oder massenspezifisch

N_2	Stickstoff	
P	Partikel	
p	partial	
$Paliogen$	Paliogen Rot L4120	
TG	Trägergas	
tot	total; gesamt	
$Verd$	Verdampfung	

Lateinische Buchstaben

$\dot{P}$	Enspannungsrate	1/s
$\dot{V}$	Volumenstrom	m^3/h
$\triangle G$	Änderung der Gibbs-Energie; Clusterbildungsenergie	J
A	Atom	-
A	Querschnittsfläche	m^2
A^*	engster Querschnitt	m^2
B	Atom	-
b	Abstand	m
C	Cluster	-
c	Schallgeschwindigkeit	m/s
C_c	Cunningham-Slip-Korrekturfaktor	-
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
D_P	Mobilitätsdurchmesser der Partikel	m
E	Elektrisches Feld	V/m
e	Elektron	-
e	Elementarladung	C
E_{kin}	kinetische Energie	J
G	Gibbs-Energie	J/mol
$G(x)$	Kondensationsrate	kg/m
h	Plancksche Wirkungsquantum	$6,62606896 * 10^{-34}$J s

I	Massenstrom	kg/s
I	Strom	A
i	Molekülanzahl im Cluster	-
J	Nukleationsrate	$1/\mathrm{m}^3$ s
K	Kinetischer Faktor oder Stoßfaktor	$1/\mathrm{m}^3\mathrm{s}$
Kn	Knudsen-Zahl	-
M	Molare Masse	g/mol
m	Masse	kg
m_1	Masse eines Moleküls	kg
Ma	Ma-Zahl	-
N	Anzahlkonzentration Partikeln	$1/\mathrm{cm}^3$
n	Stoffmenge	mol
N_1	Anzahlkonzentration an Molekülen in der Dampfphase	$1/\mathrm{m}^3$
N_A	Avogadro-Konstante	$6,022 \cdot 10^{23}$ /mol
n_e	Anzahl der Elementarladung je Partikel/Ion	-
N_i	Ionenkonzentration	$1/\mathrm{cm}^3$
p	Druck	Pa
R	Radius des Nukleationskerns	m
R	Universelle Gaskonstante	$8,314472$J/mol K
r	Radius	m
S	Sättigungsgrad	-
S'	Entropie	J/K
T	Temperatur	°C;K
t	Zeit	s
U	Innere Energie	J
U	Spannung	V
V	Volumen	m^3
V_1	Volumen eines Moleküls	m^3

V_m	molares Volumen	m^3/mol
w	Geschwindigkeit	m/s
X	Beladung	kg/kg
x	Partialdruckanteil	-
x	axiale Position entlang der Düse	m
XY	Molekül	-
Z	elektrische Mobilität	$m^2/V\ s$
Z_i	Ionenmobilität	$m^2/V\ s$

Literaturverzeichnis

[BG99 1999] Kupferphthalocyanin, chloriert / Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie. 1999. – Toxikologische Bewertungen der BG Chemie

[BASF08 2008] Paliogen® Rot L 4120 / BASF SE. 2008. – Datenblatt EVP 09605 de

[Abraham 1974] Abraham, F.F.: *Homogeneous Nucleation Theory.* Academic Press Inc., 1974

[Advanced Chemistry Development 2007] Advanced Chemistry Development, Inc.: *ACD/ChemSketch.* Software. 2007

[Akishev u. a. 1999] Akishev, Y. S. ; Grushin, M. E. ; Deryugin, A. A. ; Napartovich, A. P. ; Pankin, M. V. ; Trushkin, N. I.: Self-oscillations of a positive corona in nitrogen. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999), S. 2399–2409

[Akishev u. a. 2001] Akishev, Y. S. ; Grushin, M. E. ; Karalnik, V. B. ; Trushkin, N. I.: Pulsed Mode of a Negative Corona in Nitrogen: I. Experiment. In: *Plasma Physics Reports* 27 (2001), Nr. 6, S. 520–531

[Alder und Wainwright 1959] Alder, B. J. ; Wainwright, T. E.: Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. In: *J. Chem. Phys.* 31 (1959), S. 459

[Alfredssona u. a. 2005] Alfredssona, Y. ; Åhlunda, J. ; Nilsona, K. ; Kjeldgaardb, L. ; O'Sheac, J.N. ; Theobaldc, J. ; Baoa, Z. ; Mårtenssona, N. ; Sandella, A. ; Puglia, C. ; Siegbahn, H.: Phase and molecular orientation in metal-free phthalocyanine films on conducting glass: Characterization of two deposition methods. In: *Thin Solid Films* 493 (2005), December, Nr. 1-2, S. 13–19

[Alonso u. a. 1999] Alonso, M. ; Alguacil, F. J. ; Martin, M. I. ; Kousakat, Y. ; Nomurat, T.: Aerosol Particle Size Growth by Simultaneous Coagulation and Condensation with Diffusion Losses in Laminar Flow Tubes. In: *J. Aerosol Sci.* 30 (1999), Nr. 9, S. 1191–1199

[Amelin 1967] Amelin, A. G. ; Deryagin, B. V. (Hrsg.): *Theory of Fog Condensation.* Second. Israel Program for Scientific Translations Ltd., 1967

[Aravindakshan 2005] Aravindakshan, A.: *Copper Phthalocyanines.* Article. January 2005. – URL http://www.pcimag.com/Articles/Feature_Article/e2bd1ee0cd6a7010VgnVCM100000f932a8c0____

[Artelta u. a. 2005] Artelta, C. ; Schmid, H.-J. ; Peukert, W.: On the impact of accessible surface and surface energy on particle formation and growth from the vapour phase. In: *J. Aerosol Sci.* 36 (2005), S. 147–172

[Ashkenas und Sherman 1966] Ashkenas, H. ; Sherman, F. S.: Structure and Utilization of Supersonic Free Jets in Low Density Wind Tunnels. In: *Rarified Gas Dynamics* 2 (1966), S. 84–105

[Assour 1965] Assour, J. M.: On the Polymorphic Modifications of Phthalocyanines. In: *Journal of Physical Chemistry* 69 (1965), Nr. 7, S. 2295–2299

[Auger 1925] Auger, P.: Sur l'effet photoélectrique composé. In: *J. Phys. Radium* 6 (1925), S. 205–208

[Barrett und Clement 1988] Barrett, J. C. ; Clement, C. F.: Growth Rates for Liquid Drops. In: *J. Aerosol Sci.* 19 (1988), Nr. 2, S. 224–242

[BASF-Mitteilung 2006]

[Baumann und Rothardt 1999] Baumann, W. ; Rothardt, T.: *Druckereichemikalien: Daten und Fakten zum Umweltschutz.* Springer-Verlag, 1999

[Bayazitoglu u. a. 1996] Bayazitoglu, Y. ; Brotzen, F. R. ; Zhang, Y.: Metal vapor condensation in a converging nozzle. In: *Nanostructured Materials* 7 (1996), Nr. 7, S. 789–803

[Becker und Döring 1935] Becker, R. ; Döring, W.: Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. In: *Ann. Phys.* 416 (1935), Nr. 8, S. 719–752

[Briant 1988] Briant, C. L. (Hrsg.): *Auger Electron Spectroscopy.* Academic Press Boston, 1988

[Brock 1962] Brock, J. R.: On the THeory of THermal Forces Acting on Aerosol Particles. In: *Journal of Colloid Science* 17 (1962), S. 768–780

[Brunner 2007] Brunner, J.: Partikelmessungen (Grössenverteilung und Anzahl) mit einem SMPS / Gesundheits- und Umweltdepartement Zürich. April 2007. – Forschungsbericht

[Chan und Mohnen 1980] Chan, L. Y. ; Mohnen, V. A.: Ion Nucleation Theory. In: *J. Atmos. Sci.* 37 (1980), S. 2323–2331

[Cooperman 1960] Cooperman, P.: A Theory for Space Charge Limited Currents with Application to Electrical Precipitation. In: *Trans. Am. Inst. Elect. Engrs.* 79 (1960)

[Dilfer 2002] Dilfer, S.: *Negative Corona-Entladung - Untersuchung einer aktiven Maßnahme zur Unterdrückung des entstehenden Farbnebelns an einem Zweiwalzensystem*, Maschinenbau Fachgebiet Druckmaschinen und Druckverfahren; Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2002

[Dillmann und Meier 1991] Dillmann, A. ; Meier, G. E. A.: A refine droplet approach to the problem of homogeneous nucleation from the vapour phase. In: *J. Chem. Phys.* 94 (1991), March, Nr. 5

[Dunning 1960] Dunning, W. J.: Nucleation; homogeneous and heterogeneous. Nucleation processes and aerosol formation. In: *Discuss. Faraday Soc.* 30 (1960), S. 9–19

[Eichkorn 2001] Eichkorn, S.: *Entwicklung eines fugzeuggetragenen Ionen-Massenspektrometers mit großem Massenbereich: Messungen im Labor, im Abgasstrahl von Düsen Zugzeugen und in der oberen Troposphäre*, Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät; Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Dissertation, 2001

[El-Nahass u. a. 2002] El-Nahass, M. M. ; Bahabri, F. S. ; Ghamdi, A. A. A. ; Al-Harbi, S. R.: Structural and Transport Properties of Copper Phthalocyanine (CuPc)

Thin Films. In: *Egypt. J. Sol.* 25 (2002), Nr. 2, S. 307–321

[Eley 1948] Eley, D. D.: Phthalocyanines as Semiconductors. In: *Nature* 162 (1948), November, S. 819–819

[Enghoff und Svensmark 2008] Enghoff, M. B. ; Svensmark, H.: The role of atmospheric ions in aerosol nucleation - a review. In: *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 8 (2008), S. 7477–7508

[Falk 2006] Falk, F.: Kinetik der Phasenübergänge / Institut für Physikalische Hochtechnologie, Universität Jena. 2006. – Scriptum

[Farkas 1927] Farkas, L.: Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen. In: *Z. Phys. Chem.* A125 (1927), S. 236–242

[Fernholz 1989] Fernholz, O.: *Untersuchungen an einer Lavaldüse zur spontanen und heterogenen Kondensation bei der Expansion überhitzten Wasserdampfs ins Zweiphasengebiet und deren Auswirkungen auf die kritische Massenstromdichte*, Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Dissertation, Oktober 1989

[Fisher und Upton 1990] Fisher, M. E. ; Upton, P. J.: Universality and interfaces at critical end points. In: *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990), Nr. 19, S. 2402 – 2405

[Fladerer 2002] Fladerer, A.: *Keimbildung und Tröpfchenwachstum in Übersättigtem Argon-Dampf*, Universität Köln, Dissertation, 2002

[Flagan und Lunden 1995] Flagan, R. C. ; Lunden, M. M.: Particle Structure Control in Nanoparticle Synthesis from the Vapor Phase. In: *Mater. Sci. Eng., A* (1995), S. 113–124

[Fletcher 1962] Fletcher, N. H.: *The Physics of Rainclouds.* Cambridge University Press, 1962

[Fletcher 1958] Fletcher, N.H.: Size Effect in Heterogeneous Nucleation. In: *J. Chem. Phys.* 29 (1958), S. 572–576

[Frenkel 1955] Frenkel, J.: *Kinetic Theory of Liquids.* Bd. 3. Dover Public Inc., 1955

[Friedlander 1998] Friedlander, S. K.: Synthesis of Nanoparticles and Their Agglomerates: Aerosol Reactors. In: *R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices in the United States.* International Technology Research Institute, 1998

[Friedlander 2000] Friedlander, S.K.: *Smoke, Dust and Haze.* Second. Oxford University Press, 2000

[Fuchs 1964] Fuchs, N. A. ; Davies, C. N. (Hrsg.): *The Mechanics of Aerosols.* Pergamon Press Ltd., 1964

[Fuchs und Sutugin 1971] Fuchs, N. A. ; Sutugin, A. G.: *Highly Dispersed Aerosols.* Nationa Technical Information Service, 1971

[Glosios 1937] Glosios, T.: Die Keimbildung an Ionen in übersättigten Dämpfen. In: *Colloid Polym. Sci.* 80 (1937), S. 269–273

[Gould 1996] Gould, R. D.: Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films. In: *Coord. Chem. Rev.* 156 (1996), S. 237–274

[Gravendeel 1987] Gravendeel, B.: *Negative Corona Discharges - A Fundamental Study*, Technical University Eindhoven, Dissertation, 1987

[Gutsch 1995] Gutsch, A.: *Agglomeration feinster gasgetragener Partikel unter dem Einfluß elektrischer Kräfte*, Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe, Dissertation, Juli 1995

[Haep 2000] Haep, S.: *Bildung und Wachstum von Aerosolen unter Bedingungen der nassen Rauchgasreinigung*, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Dissertation, 2000

[Hao und Iqbal 1997] Hao, Zhimin ; Iqbal, Abul: Some aspects of organic pigments. In: *Chem. Soc. Rev.* 26 (1997), S. 203–213

[Hawa und Zachariah 2006] Hawa, T. ; Zachariah, M. R.: Coalescence Kinetics of Unequal Sized Nanoparticles. In: *J. Aerosol Sci.* 37 (2006), S. 1–15

[Heidenreich 1997] Heidenreich, S.: *Tropfenbildung und -wachstum in Gasströmungen durch heterogene Kondensation von Wasserdampf*, Technische Universität Kaiserslautern, Dissertation, 1997

[Helfgen 2001] Helfgen, B.: *Simulation der Strömung und der Partikelbildung bei der schnellen Expansion überkritischer Lösungen (RESS) zur Herstellung pharmazeutischer Nanopartikel*, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik; Universität Karlsruhe (TH), Dissertation, Dezember 2001

[Hertel u. a. 2005] Hertel, D. ; Müller, C. D. ; Meerholz, K.: Bilderzeugung Organische Leuchtdioden. In: *Chem. Unserer Zeit* 39 (2005), S. 336–347

[Hienola 2008] Hienola, A. I.: *On the Homogeneous and Heterogeneous Nucleation of some Organic Compounds*, Faculty of Science; University of Helsinki, Dissertation, 2008

[Hill 1966] Hill, P. G.: Condensation of water vapour during supersonic expansion in nozzles. In: *J. Fluid Mech.* 25 (1966), Nr. 3, S. 593–620

[Hinds 1982] Hinds, W.C.: *Aerosol Technology; Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles.* John Wiley & Sons Inc., 1982

[Jennings 1988] Jennings, S. G.: The Mean Free Path in Air. In: *J. Aerosol Sci.* 19 (1988), Nr. 2, S. 159–166

[Jung u. a. 2008] Jung, J. H. ; Kim, S. B. ; Kim, S. S.: Nanoparticle generation using corona discharge ions from a supersonic flow in low pressure. In: *Powder Technol.* 185 (2008), S. 58–66

[Kaischew 1936] Kaischew, R.: Zur Theorie des Kristallwachstums. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 102 (1936), Nr. 9-10, S. 684–690

[Kawai und Lele 2007] Kawai, S. ; Lele, S. K.: Mechanisms of jet mixing in a supersonic cross fow: a study using large-eddy simulation / Center for Turbulence Research; USA. 2007. – Annual Research Briefs

[Kegel 1998] Kegel, W. H.: *Plasmaphysik : eine Einführung.* Springer-Verlag, 1998

[Keller und Gázquez 1983] Keller, J. (Hrsg.) ; Gázquez, J. L. (Hrsg.): *Density Functional Theory.* Springer-Verlag, 1983

[Khalil und Miller 2004] Khalil, I. ; Miller, D. R.: The structure of supercritical fluid free-jet expansions. In: *AIChE J.* 50 (2004), Nr. 11, S. 2697–2704

[Köhler 1938] Köhler, H.: The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. In: *Trans. Faraday Soc.* 32 (1938), S. 121–133

[Knacke 1951] Knacke, O.: Beiträge zur Theorie der Keimbildung. In: *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei* 130 (1951), S. 259–268

[Knutson und Whitby 1975a] Knutson, E. O. ; Whitby, K.T.: Accurate Measurement of Aerosol Electric Mobility Moments. In: *Journal of Aerosol Science* (1975), Nr. 6, S. 453–460

[Knutson und Whitby 1975b] Knutson, E. O. ; Whitby, K.T.: Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus, Theory, and Applications. In: *Journal of Aerosol Science* (1975), Nr. 6, S. 443–451

[Koch und Friedlander 1990] Koch, W. ; Friedlander, S.K.: The Effect of Particle Coalescence on the Surface Area of a Coagulating Aerosol. In: *J. Colloid and Interface Science* 140 (1990), Nr. 2, S. 419–427

[Kodde 1996] Kodde, M.: *Partikelbildung durch Desublimation infolge direkter Kühlung*, Institut für Verfahrenstechnik; Universität Hannover, Dissertation, 1996

[Krause 2003] Krause, E.: *Strömungslehre, Gasdynamik und Aerodynamisches Laboratorium.* B. G. Teubner Verlag, 2003

[Kruis u. a. 1993] Kruis, F. E. ; Kusters, K. A. ; Pratsinis, S. E.: A Simple Model for the Evolution of the Characteristics of Aggregate Particles Undergoing Coagulation and Sintering. In: *Aerosol Sci. Technol.* 19 (1993), S. 514–526

[Kulmala und Vesala 1991] Kulmala, M. ; Vesala, T.: Condensation in the Continuum Regime. In: *J. Aerosol Sci.* 22 (1991), Nr. 3, S. 337–346

[Kumar u. a. 1991] Kumar, F. J. ; Jayaraman, D. ; Subramanian, C. ; Ramasamy, P.: Curvature dependence of surface free energy and nucleation kinetics of CCl4 and C2H2Cl4 vapours. In: *Journal of Materials Science Letters* 10 (1991), January, S. 608–610

[Kusaka u. a. 1995a] Kusaka, I. ; Wang, Z.-G. ; Seinfeld, J. H.: Ion-induced nucleation: A density functional approach. In: *J. Chem. Phys.* 102 (1995), S. 913–924

[Kusaka u. a. 1995b] Kusaka, I. ; Wang, Z.-G. ; Seinfeld, J. H.: Ion-induced nucleation. II. Polarizable multipolar molecules. In: *J. Chem. Phys.* 103 (1995), S. 8993–9009

[Laakso u. a. 2002] Laakso, L. ; Mäkelä, J. M. ; Pirjola, L. ; Kulmala, M.: Model studies on ion-induced nucleation in the atmosphere. In: *J. Geophys. Res.* 107 (2002)

[Laasonen u. a. 2000] Laasonen, K. ; Wonczak, S. ; Strey, R. ; Laaksonen, A.: Molecular dynamics simulations of gas-liquid nucleation of Lennard-Jones Fluid. In: *J. Chem. Phys.* 113 (2000), Nr. 21, S. 9741–9747

[Lall und Friedlander 2006] Lall, A. A. ; Friedlander, S. K.: On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions by electrical mobility analysis: I. Theoretical analysis. In: *J. Aerosol Sci.* 37 (2006), March, Nr. 3, S. 260–271

[Lall u. a. 2008] Lall, A. A. ; Ronga, W. ; Mädler, L. ; Friedlander, S. K.: Nanoparticle aggregate volume determination by electrical mobility analysis: Test of idealized aggregate theory using aerosol particle mass analyzer measurements. In: *Journal of Aerosol Science* 39 (2008), May, Nr. 5, S. 403–417

[Lall u. a. 2006] Lall, A. A. ; Seipenbusch, M. ; Rong, W. ; Friedlander, S. K.: On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions by electrical mobility analysis: II. Comparison of measurements and theory. In: *J. Aerosol*

Sci. 37 (2006), March, Nr. 3, S. 272–282

[Lethinen und Zachariah 2002] Lethinen, K. E. J. ; Zachariah, M. R.: Energy Accumulation in Nanoparticle Collision and Coalescence Processes. In: *J. Aerosol Sci.* 33 (2002), S. 357–368

[Löffler 1988] Löffler, F.: *Staubabscheiden.* Georg Thieme Verlag, 1988

[Liu u. a. 1995] Liu, P. ; Ziemann, P.J. ; Kittelson, D. B. ; McMurry, P. H.: Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence:II. Experimental Evaluation of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzles Expansions. In: *Aerosol Sci. Technol.* 22 (1995), S. 314–324

[Llewellyn-Jones 1966] Llewellyn-Jones, F.: *Ionization and Breakdown in Gases.* Chapman /& Hall Ltd, 1966

[Llewellyn-Jones 1967] Llewellyn-Jones, F.: *Ionization Avalances and Breakdown.* Chapman /& Hall Ltd, 1967

[Loeb 1955] Loeb, L. B.: *Basic Processes in Gaseous Electronics.* University of California Press, 1955

[Loeb 1958] Loeb, L. B.: *Static electrification.* Springer-Verlag, 1958

[Loeb 1965] Loeb, L. B.: *Electrical Coronas.* University California Press, 1965

[Loeb 1973] Loeb, L. B.: *Recent Advances in Basic Processes of Gaseous Electronics.* Berkeley, 1973

[Longwitz 2004] Longwitz, R. G.: *Study of Gasdynamics Ionization in a Glow Discharge and Development of a Mirco Gas Ionizer for Gas Detection and Analysis*, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Dissertation, 2004

[Lothe und Pound 1962] Lothe, J. ; Pound, G. M.: Reconsiderations of Nucleation Theory. In: *J. Chem. Phys.* 36 (1962), Nr. 8, S. 2080–2085

[Mason 1971] Mason, B.J.: *The Physics of Clouds.* Second. Oxford University Press, 1971

[Mather 1999] Mather, R. R.: The Effect of Crystal Properties on the Manufactur and Application Performance of Copper Phthalocyanine Pigments. In: *J. Porphyrins Phthalocyanines* 3 (1999), S. 643–646

[Mayer 2005] Mayer, M.: *Ein Verfahren zur kontrollierten Beschichtung von Nanopartikeln in expandierenden Düsenströmungen*, Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik und Strömungsmechanik der Technischen Universität Kaiserslautern, Dissertation, Februar 2005

[Mayer u. a. 2004] Mayer, M. ; Büttner, H. ; Ebert, F.: Einfluss einer Laval-Düse auf die Partikelbildung im Flammenprozess. In: *Chemie Ingenieur Technik* 76 (2004), Nr. 3, S. 253–258

[McBride u. a. 1971] McBride, D. D. ; Sherman, P. M. ; Pierce, T. H.: Condensation of Zinc Vapor in a Supersonic Carier Gasdynamics. In: *Appl. Sci. Res.* 25 (1971), S. 83–96

[Michaelis 2003] Michaelis, W.: *Einfluß der Wachstumsbedingungen auf Morphologie, Struktur und elektrische Eigenschaften von organischen Halbleiterfilmen*, Fachbereich Biologie/Chemie; Universität Bremen, Dissertation, 2003

[Mohammed und Collins 1986] Mohammed, K. A. ; Collins, R. A.: Phase behaviour of copper and zinc phthalocyanines. In: *Thermochim. Acta* 104 (1986), S. 377–381

[Moseley 1913] Moseley, H. G. J.: The High Frequency Spectra of the Elements Part II. In: *Phil. Mag.* (1913), S. 704–713

[Mundinger 1994] Mundinger, G.: *Numerische Simulation instationärer Lavaldüsenströmung mit Energiezufuhr durch homogene Kondensation*, Fakultät für Maschinenbau der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH), Dissertation, Juli 1994

[Nadykto 2003] Nadykto, A.: Comparison of the experimental mobility equivalent diameter for small cluster ions with theoretical particle diameter corrected by effect of vapour polarity. In: *Chemical Physics Letters* 382 (2003), Nov, S. 6–11

[Nadykto und Yu 2004a] Nadykto, A. B. ; Yu, F.: Dipole Moment of Condensing Monomers: A New Parameter Controlling the Ion-Induced Nucleation. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), Nr. 1

[Nadykto und Yu 2004b] Nadykto, A. B. ; Yu, F.: Formation of binary ion clusters from polar vapours: effect of the dipole-charge interaction. In: *Atmos. Chem. Phys.* 4 (2004), S. 385–389

[Nasser 1971] Nasser, E.: *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics.* Wiley-Intersience, 1971

[Ober 2003] Ober, F.: *Ein Verfahren zur kontrollierten Beschichtung submikroner Partikel in der Gasphase sowie Abscheidung derselben im Unterdruckzyklon*, Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik und Strömungsmechanik der Technischen Universität Kaiserslautern, Dissertation, Februar 2003

[Oswatitsch 1942] Oswatitsch, Kl.: Kondensationserscheinungen in Überschalldüsen. In: *Z. angew. Math.Mech.* 22 (1942), Nr. 1, S. 1–14

[Oxtoby 1992] Oxtoby, D. W.: Homogeneous nucleation: theory and experiment. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 4 (1992), S. 7627–7650

[Oxtoby 1993] Oxtoby, D. W.: Nonclassical nucleation theory: An exactly soluble model. In: *Phys. Scr.* (1993), S. 65–69

[Oxtoby und Evans 1988] Oxtoby, D. W. ; Evans, R.: Nonclassical nucleation theory for the gas-liquid transition. In: *J. Chem. Phys.* 89 (1988), S. 7521

[Peek 1915] Peek, F. W.: *Dielectric Phenomena In High Voltage Engineering.* First. McGraw-Hill Book Company Inc., 1915

[Pirjola u. a. 2002] Pirjola, L. ; Korhonen, H. ; Kulmala, M.: Condensation/Evaporation of Insoluble Organic Vapor as functions of Source Rate and Saturation Vapor Pressure. In: *J. Geophys. Res.* 107 (2002), Nr. D11, S. 1–10

[Prabakaran u. a. 2002] Prabakaran, R. ; Kesavamoorthy, R. ; Reddy, G. L. N. ; Xavier, F. P.: Structural Investigation of Copper Phthalocyanine Thin Films Using X-Ray Diffraction, Raman Scattering and Optical Absorption Measurements. In: *physica status solidi b* 229 (2002), Nr. 3, S. 1175–1186

[Prandtl 2002] Prandtl, L. ; Oertel, H. (Hrsg.): *Prandtl - Führer durch die Strömungslehre.* 11. Vieweg Verlag, 2002

[Pratsinis und Vemury 1996] Pratsinis, S. E. ; Vemury, S.: Particle Formation in Gases: A Review. In: *Powder Technol.* 88 (1996), S. 267–273

[Probstein 1951] Probstein, R. F.: Time Lag in the Self-Nucleation of a Supersaturated Vapor. In: *J. Chem. Phys.* 19 (1951), Nr. 5

[Raizer 1991] Raizer, J. P. ; Allen, J. E. (Hrsg.): *Gas discharge physics.* Springer-Verlag, 1991

[Rapaport 1996] Rapaport, D. C.: *Art of Molecular Dynamics Simulation.* Cambridge University Press, 1996

[Rasmussen 1982] Rasmussen, D. H.: Energetics of Homogeneous Nucleation - Approach to a physical Spinodal. In: *J. Cryst. Growth* 56 (1982), S. 45–55

[Reime 2004] Reime, L.: *Partikelbewegung unter dem Einfluss elektrischer und thermophoretischer Kräfte in einer Rohrströmung*, Fachbereich Maschinenbau; Universität Hannover, Dissertation, 2004

[Reischl u. a. 1991] Reischl, G. P. ; Winklmayr, W. ; Lindner, A.O.: A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm. In: *Journal of Aerosol Science* (1991), Nr. 22, S. 289–296

[Reiss 1977] Reiss, H.: *Nucleation Phenomena.* Kap. The replacement free energy in nucleation theory, S. 1–66, Elsevier Scientific Publishing Company, 1977

[Reiss u. a. 1968] Reiss, H. ; Katz, J. L. ; Cohen, E. R.: Translation-Rotation Paradox in the Theory of Nucleation. In: *J. Chem. Phys.* 48 (1968), Nr. 12, S. 5553–5560

[Rieger u. a. 1993] Rieger, F. ; Jonas, O. ; Dooley, R. B. ; McCloskey, T. H.: State of Knowledge for Nucleating Flow in Nozzles and Steam Turbine Stages / ASME-PWR. 1993 (21). – Forschungsbericht

[Rinaldi 2003] Rinaldi, P.: *Über das Verhalten turbulenter Freistrahlen in begrenzten Räumen*, Lehrstuhl für Hydraulik und Gewässerkunde; Technische Universität München, Dissertation, 2003

[Roberts 1999] Roberts, et a.: *Forming pigment color filter arrays.* U.S Patent Document: 5874188. February 1999

[Ruden 1933] Ruden, P.: Turbulente Ausbreitungsvorgänge im Freistrahl. In: *Naturwissenschaften* 21 (1933), S. 21–23

[Sachweh 2008] Sachweh, B.: Aerosol processes for high performance nanomaterials - limitations and opportunities. In: *European Aerosol Conference*, 2008

[Saito u. a. 1983] Saito, Y. ; Mihama, K. ; Noda, T.: Formation of Lead Clusters in Supersonic Nozzle Expansion: Effect of Nozzle Geometry. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 22 (1983), November, Nr. 11, S. 715–717

[Sane u. a. 2003] Sane, A. ; Taylor, S. ; Sun, Y.-P. ; Thies, M. C.: RESS for the Preparation of Fluorinated Porphyrin Nanoparticles. In: *Chem. Commun. (Camb.)* 7 (2003), S. 2720–2721

[Schaber 2005] Schaber, K.: Thermodynamik disperser Systeme / Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Universität Karlsruhe (TH). 2005. – Skriptum

[Schlichting 1965] Schlichting, H.: *Grenzschicht-Theorie.* G. Braun Verlag Karlsruhe, 1965

[Schnerr 1986] Schnerr, G.: *Homogene Kondensation in stationären transsonischen Strömungen durch Lavaldüsen und um Profile*, Universität Karlruhe, Habilitationsschrift, 1986

[Schulz 1968] SCHULZ, P.: *Elektronische Vorgänge in Gasen und Festkörpern.* Verlag G. Braun Karlsruhe, 1968

[Settaouti und Settaouti 2007] SETTAOUTI, A. ; SETTAOUTI, L.: Numerical simulation of corona discharge in N2. In: *Journal of Electrostatics* 65 (2007), S. 625–630

[Sharp und Abkowitz 1973] SHARP, J. H. ; ABKOWITZ, M.: Dimeric structure of a copper phthalocyanine polymorph. In: *Journal of Physical Chemistry* 77 (1973), Nr. 4, S. 477–481

[Sielemann 1999] SIELEMANN, S.: *Detektion flüchtiger organischer Verbindungen mittels Ionenmobilitätsspektrometrie und deren Kopplung mit Multi-Kapillar-Gas-Chromatographie*, Fachbereich Chemie; Universität Dortmund, Dissertation, 1999

[Society 2004] SOCIETY, The R.: Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties / The Royal Society & The Royal Academy of Engineering. 2004. – Forschungsbericht

[Startmann 1992] STARTMANN, F.: *Partikeltransport in einer gekühlten laminaren Rohrströmung durch gleichzeitige Konvektion, Diffusion und Thermophorese*, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Dissertation, 1992

[Stranski 1939] STRANSKI, I. N.: Über Wachstumserscheinungen an Cd-Einkrystallen und deren Bedeutung fur die Ermittlung der zwischen den Gitteratomen wirksamen Krafte, 1939

[Streletzky u. a. 2002] STRELETZKY, K. A. ; ZVINEVICH, Y. ; WYSLOUZIL, B. E. ; STREY, R.: Controlling nucleation and growth of nanodroplets in supersonic nozzles. In: *J. Chem. Phys.* 116 (2002), March, Nr. 10, S. 4058–4070

[Tanaka 2002] TANAKA, M. ; SMITH, H. M. (Hrsg.): *High Performance Pigments, Chapter 17: Phthalocyanines - High Performance Pigments with New Applications.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002

[Taylor und Krishna 1993] TAYLOR, R. ; KRISHNA, R.: *Multicomponent Mass Transfer.* Kap. Estimation of Diffusion Coefficients, S. 68, John Wiley & Sons Inc., 1993

[Theis 1985] THEIS, G.: *Spontankondensation in übersättigten Dampfströmungen von Kohlendioxid und Difluordichlormethan*, Universität Karlsruhe (TH), Dissertation, 1985

[Thomson 1888] THOMSON, J.J.: *Applications of Dynamics to Physics and Chemistry.* First. Cambridge University Press, 1888

[Tohmfor und Volmer 1938] TOHMFOR, G. ; VOLMER, M.: Die Keimbildung unter dem Einfluß elektrischer Ladungen. In: *Ann. Phys.* 425 (1938), S. 109–131

[Tolman 1949] TOLMAN, R. C.: The Effect of Droplet Size on Surface Tension. In: *J. Chem. Phys.* 17 (1949), S. 333–337

[Trichel 1938] TRICHEL, G. W.: The Mechanism of the Negative Point to Plane Corona Near Onset. In: *Phys. Rev.* 54 (1938), Nr. 12, S. 1078–1084

[Türk 2001] TÜRK, M.: *Erzeugung von organischen Nanopartikeln mit überkritischen Fluiden*, Universität Karlsruhe (TH), Habilitationsschrift, 2001

[Tsantilis und Pratsinis 2000] TSANTILIS, S. ; PRATSINIS, S. E.: Evolution of Primary and Aggregate Particle-Size Distributions by Coagulation and Sintering. In: *AIChE J.* 46 (2000), Nr. 2, S. 407–415

[TSI-Inc. 2004] TSI-Inc.: *Model 3091 Fast Mobility Particle SizerTM Spectrometer*. Preliminary Information. TSI-Inc. (Veranst.), 2004

[TSI-Inc. 2006] TSI-Inc.: *Model 3068B Aerosol Electrometer*. A. TSI Incorporated (Veranst.), May 2006

[Ulrich 1971] Ulrich, G. D.: Theory of Particle Formation and Growth in Oxide Synthesis Flames. In: *Combust. Sci. Technol.* 4 (1971), Nr. 1, S. 47–57

[Ulrich und Subramanian 1977] Ulrich, G. D. ; Subramanian, N. S.: Particle Growth in Flames III. Coalescence as a Rate-Controlling Process. In: *Combust. Sci. Technol.* 17 (1977), S. 119–126

[Vidovic 2007] Vidovic, Branislav: *Partikelgenerierung durch adiabate Expansion und der Einfluss von Ionen auf den Entstehungsprozess*, Mechanische Verfahrenstechnik, Technische Universität Kaiserslautern, Diplomarbeit, April 2007

[Voigt 2007] Voigt, T.: Experimentelle Untersuchungen zur Messung von Partikelgrößenverteilungen mit dem FMPS-System / Mechanische Verfahrenstechnik, Technische Universität Kaiserslautern. September 2007. – Experimentelle Studie

[Voigt 2008] Voigt, T.: Herstellung von nanoskaligen organischen Pigmenten durch adiabate Expansion in Überschallströmungen / Mechanische Verfahrenstechnik; Technische Universität Kaiserslautern. 2008. – Abschlussbericht

[Volmer und Weber 1926] Volmer, M. ; Weber, A.: Keimbildung in übersättigten Gebilden. In: *Z. Phys. Chem.* 119 (1926), S. 277–301

[Wagner 1999] Wagner, A.: *Partikelbildung durch Desublimation in einer adiabaten expandierenden Gasströmung*, Institut für Verfahrenstechnik; Universität Hannover, Dissertation, 1999

[Wakeshima 1955] Wakeshima, H.: Time Lag in the Self-Nucleation. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 10 (1955), Nr. 10, S. 374–380

[Wegener 1954] Wegener, P. P.: Water Vapor Condensation Process in Supersonic Nozzles. In: *J. Appl. Phys.* 25 (1954), December, Nr. 12, S. 1458–1491

[Wegener und Mack 1958] Wegener, P. P. ; Mack, L. M.: *Advances in Applied Mechanics*. Bd. 5. Kap. Condensation in supersonic and hypersonic wind tunnels, S. 307–447, New York: Academic Press, 1958

[Wegener und Parlange 1970] Wegener, P. P. ; Parlange, J.-Y.: Condensation by Homogeneous Nucleation in the Vapor Phase. In: *Naturwissenschaften* 57 (1970), Nr. 11, S. 525–533

[Wegener und Pouring 1964] Wegener, Peter P. ; Pouring, Andrew A.: Experiments on Condensation of Water Vapor by Homogeneous Nucleation in Nozzles. In: *The Physics of Fluids* 7 (1964), March, Nr. 3, S. 352–361

[White 1969] White, H. J. ; Richter, U. (Hrsg.): *Entstaubung industrieller Gase mit Elektrofiltern*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1969

[Wiedensohler 1988] Wiedensohler, A.: An Approximation of the Bipolar Charge Distribution for Particles in the Submicron Size Range. In: *J. Aerosol Sci.* 19 (1988), Nr. 3, S. 387–389

[Wilhelm 2003] Wilhelm, S.: *Untersuchungen zur ioneninduzierten Aerosolbildung in der freien Atmosphäre: Flugzeug- und Labormessungen*, Naturwissenschaftlich-

Mathematischen Gesamtfakultät; Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Dissertation, 2003

[Wilson 1897] Wilson, C.T.R.: Condensation of Water Vapour in the Presence of Dust-Free Air and other Gases. In: *Proceedings of the Royal Society of London (1854-1905)* 61 (1897), S. 240–242

[Wilson 1899] Wilson, C.T.R.: On the Condensation Nuclei Produced in Gases by the Action of Rontgen Rays, Uranium Rays, Ultra-Violet Light, and Other Agents. In: *Philos. Trans. Roy. Soc. London. Series A, Containing Papers of a Math. or Phys. Character (1896-1934)* 193 (1899), S. 289–308

[Wilson 1900] Wilson, C.T.R.: On the Comparative Efficiency as Condensation Nuclei of Positively and Negatively Charged Ions. In: *Philos. Trans. Roy. Soc. London. Series A, Containing Papers of a Math. or Phys. Character (1896-1934)* 193 (1900), S. 289–308

[Wilson 1901/1902] Wilson, C.T.R.: On the Spontaneous Ionisation of Gases. In: *Proceedings of the Royal Society of London (1854-1905)* 69 (1901/1902), S. 277–282

[Wilson 1912] Wilson, C.T.R.: On an Expansion Apparatus for Making Visible the Tracks of Ionising Particles in Gases and Some Results Obtained by Its Use. In: *Philos. Trans. Roy. Soc. London. Series A, Containing Papers of a Math. or Phys. Character (1896-1934)* 87 (1912), September, Nr. 595, S. 277–292

[Wu u. a. 1993] Wu, M. K. ; Windeler, R. S. ; Steiner, C. K. R. ; Börs, T. ; Friedlander, S. K.: Controlled Synthesis of Nanosized Particles by Aerosol Processes. In: *Aerosol Sci. Technol.* 19 (1993), S. 527–548

[Yu 2005] Yu, F.: Modified Kelvin-Thomson equation considering ion-dipole interaction: Comparison with observed ion-clustering enthalpies and entropies. In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005), February, Nr. 8

[Yu 2006] Yu, F.: From molecular clusters to nanoparticles: second-generation ion-mediated nucleation model. In: *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006), S. 5193–5211

[Yue und Chan 1979] Yue, G. K. ; Chan, L. Y.: Theory of the Formation of Aerosols of Volatile Binary Solutions through the Ion-Induced Nucleation Process. In: *J. Colloid Interface Sci* 68 (1979), March, Nr. 3, S. 501–507

[Zeldovich 1942] Zeldovich, J. B.: In: *J. Exptl. Theor. Phys. (USSR)* 12 (1942), 525 S

[Zhang u. a. 1995] Zhang, S.H. ; Akutsu, Y. ; Ryssel, L.M. ; Flagan, R.C. ; Seinfeld, J.H.: Radial differential mobility analyzer. In: *Aerosol Science and Technology* (1995), Nr. 23, S. 357–372

[Zukeran u. a. 2000] Zukeran, A. ; Ikeda, Y. ; Ehara, Y. ; Ito, T. ; Takahashi, T. ; Kawakami, H. ; Takamatsu, T.: Agglomeration of Particles by ac Corona Discharge. In: *Electrical Engineering in Japan* 130 (2000), S. 367–372

Lebenslauf

Zur Person

Tino Voigt
Jakobistraße 8
30163 Hannover

geboren am 18. Februar 1976 in Suhl
Ledig, deutsch

Schulbildung

1990–1995	Technisches Gymnasium, Zella-Mehlis
1982–1990	Martin-Luther-Schule, Zella-Mehlis

Studium

10/1997–10/2004	Technische Universität Dresden, Studium der Verfahrenstechnik
10/1999–09/2000	Escuela Superior de Ingenieros Industriales, San Sebastián, Spanien

Praktika

04/2003–06/2003	BECO Institute for Sustainable Business, Cape Town, South Africa
10/2001–03/2002	Viña San Pedro, Molina, Chile

Beruflicher Werdegang

seit 03/2009	Mitarbeiter der ExxonMobil Production Deutschland GmbH, Hannover
11/2004–02/2009	Technische Universität Kaiserslautern, Wissenschaftlicher Mitarbeiter