

Bildung von Nanopartikeln in Flammen und Mikrowellenplasma – Messungen mit einem Partikelmassenspektrometer und numerische Simulation

H.-R. Paur, W. Baumann, H. Mätzing, H. Seifert, ITC

Einleitung

Verbrennungsprozesse sind die wichtigsten Quellen von Nanopartikeln, die einerseits als unerwünschte oder sogar toxische Nebenprodukte bei industriellen Verfahren entstehen. Andererseits werden Nanopartikeln auch als nützliche Produkte durch Verbrennung geeigneter Vorläufersubstanzen erzeugt. In beiden Fällen ist die Kontrolle der Partikelbildung in Flammen wichtig, um Emissionsgrenzwerte oder Qualitätsstandards einzuhalten.

Die Partikelbildung in Flammen ist seit vielen Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Besonders interessant ist hierbei der Übergang von der Gas- in die Partikelphase und die nachfolgenden aerosolphysikalischen Prozesse, die zum Wachstum der Primärpartikeln durch Koagulation und Agglomeration führen [1]. Zur Charakterisierung nanostrukturierter Materialien werden derzeit die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder Kraftfeldmikroskopie (AFM) bevorzugt eingesetzt. Die Probenahme der Nanopartikeln aus Flammen und Plasma ist jedoch schwierig, da unter diesen Bedingungen die Partikelproben durch Koagulation verfälscht werden können.

Da die Eigenschaften der Nanopartikeln häufig von der Breite der Größenverteilung abhängig sind [2], muss eine Mindestanzahl von Größenklassen bestimmt werden. Die Bestimmung der Größenverteilung durch Probenahme und nachfolgende Bildanalyse von TEM-Aufnahmen ist sehr aufwändig. Vor allem der geringe Kontrast der Nanopartikeln, die

Überlagerung und die Aggregation der Partikeln erschweren die Analyse. Eine hohe Anzahl von Partikeln muss ausgewertet werden, um eine statistisch relevante Größenverteilung zu erhalten.

Die Charakterisierung der Nanopartikeln kann effizienter im gasgetragenen Zustand mit Aerosolmessgeräten erfolgen, die es heute für nahezu alle Größenbereiche gibt. Im Nanometerbereich werden hierfür insbesondere Mobilitätsanalysatoren eingesetzt. Die Anwendung dieser Standardmessgeräte gelingt unter industriellen Bedingungen für Konzentrationen bis zu 10^9 cm^{-3} , wenn das Aerosol stark verdünnt wird. In Flammen und Plasmen treten jedoch Partikelanzahlkonzentrationen bis zu 10^{13} cm^{-3} auf. Für deren Analyse müssen noch höhere Verdünnungsverhältnisse und kürzere Probenahmezeiten realisiert werden, um die Verfälschung des Messergebnisses durch aerosolphysikalische Prozesse zu vermeiden.

Im Folgenden wird ein neuartiges Messgerät beschrieben, das über den derzeitigen Stand der Partikelmesstechnik hinausgeht und eine On-line-Bestimmung der Größenverteilung von Nanopartikeln in Flammen und Plasmen ermöglicht. Auf der Basis der so erhaltenen Daten können Rechenmodelle zur Beschreibung der Bildung von Nanopartikeln validiert werden.

Partikelmassenspektrometer

Die Massenspektrometrie wurde in jüngster Zeit von mehreren Gruppen zur Messung von Partikeln in Abgasen und in der Atmosphäre entwickelt [3-5]. Die kommerziell verfügbaren Geräte sind im Bereich ab 40 bis mehrere tausend Nanometer sowie für Anzahlkonzentrationen von bis zu 10^5 cm^{-3} einsatzfähig. Für die Messung von Primärpartikeln unter industriellen Bedingungen sind diese Geräte nicht geeignet.

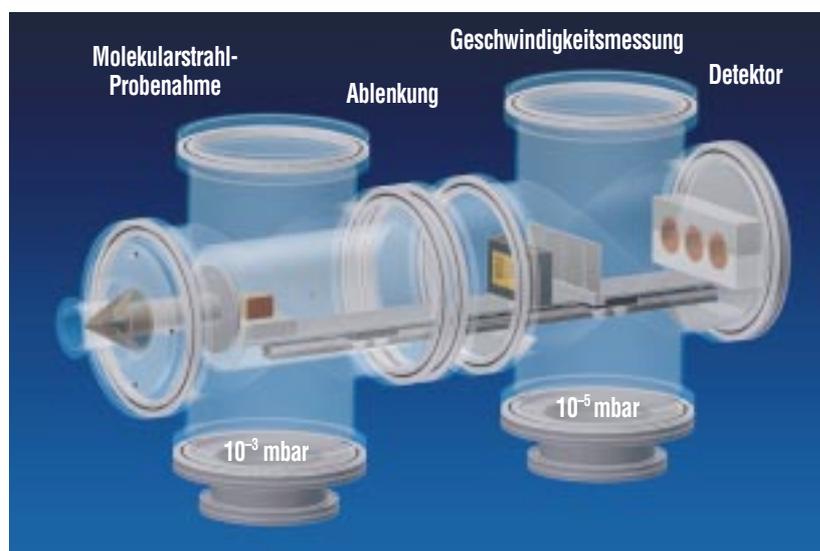


Abb. 1: Dreidimensionales Verfahrensschema des Partikelmassenspektrometers.

Das Partikelmassenspektrometer (PMS) basiert auf dem ursprünglich von Hospital und Roth [6] beschriebenen und im Labor erprobten Prinzip. Um dieses Messverfahren auch unter industriellen Bedingungen einsetzen zu können, wurde hier ein neuartiges Messkonzept entwickelt mit dem Ströme bis in den Femtoampere-Bereich ($1 \text{ fA} = 10^{-15} \text{ A}$) gemessen werden können. Ein dreidimensionales Schema des Gerätes ist in Abb. 1 gezeigt.

Das Gerät ist mit einer zweistufigen Molekularstrahl-Probenahme ausgestattet, um chemische und physikalische Wechselwir-

kungen – insbesondere die Gas-Partikelwechselwirkung im Messsystem – weitgehend zu unterbinden. Der Molekularstrahl passiert in der Messkammer ein elektrisches Feld, in dem die geladenen Partikel in Abhängigkeit vom Verhältnis der Masse zu Ladung (m/z) und Geschwindigkeit abgelenkt werden. Da die Partikel im Größenbereich von 1-50 nm meist nur eine Ladung ($z = 1$) tragen, ist die Interpretation der Spektren vergleichsweise einfach. Die abgelenkten Partikel werden auf einer Metallplatte niedergeschlagen und geben ihre Ladung ab. Die Signalintensität ist proportional der Anzahl

geladener Partikel und deren Ladung. Für einfach geladene Partikel kann die Anzahlkonzentration in der Flamme aus der Signalintensität unter Berücksichtigung des Druckverhältnisses der Brennkammer zur PMS-Messkammer berechnet werden. Das Gerät ist geeignet um Nanopartikel ab einer Anzahlkonzentration von 10^9 cm^{-3} ohne zusätzliche Verdünnung der Probe zu bestimmen. Der Messbereich des PMS liegt für einfach geladene Partikel zwischen 0,3 bis 50 nm. Für kugelförmige Partikel ergibt sich der Durchmesser aus der gemessenen Masse und der Dichte der Partikel (Ruß: $\rho \approx 2 \text{ g/cm}^3$, Eisenoxid:

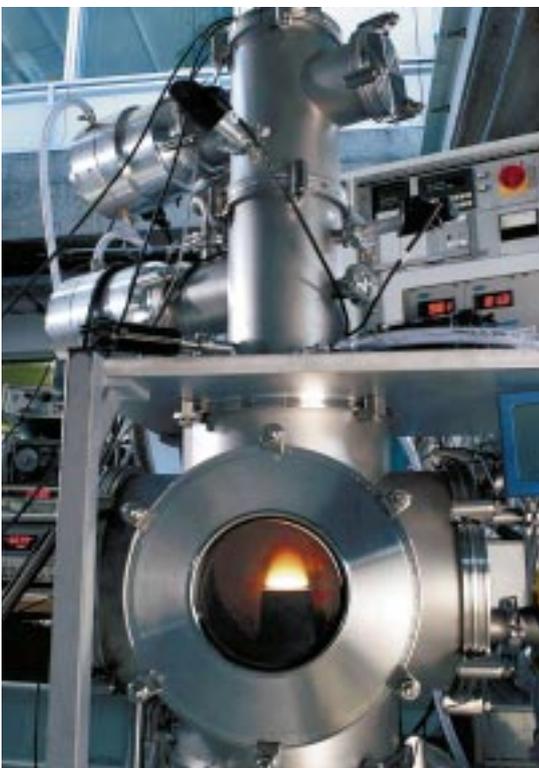


Abb. 2: Zur Messung der Partikelgrößenverteilung von Ruß und Metalloxiden in der Flamme wurde das Partikelmassenspektrometer auf einer Niederdruckbrennkammer installiert.

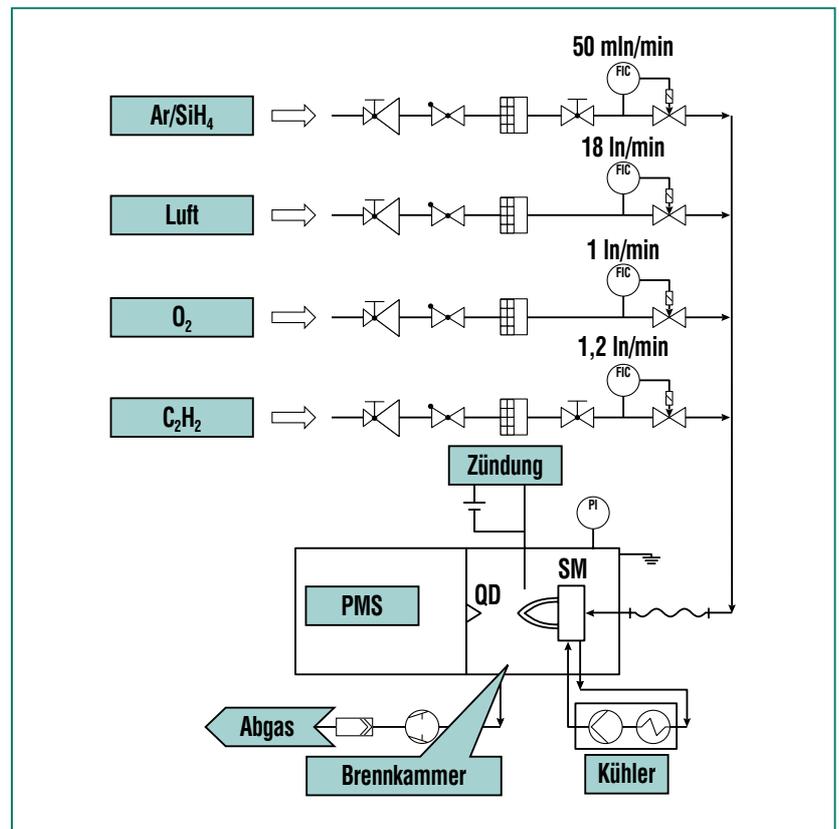


Abb. 3: Fließbild der Niederdruckbrennkammer (10-100 mbar), SM = Sintermetallfritte; PMS = Partikelmassenspektrometer mit Quarzdüse (QD).

$\rho \approx 3,9 \text{ g/cm}^3$, Siliziumdioxid:
 $\rho \approx 2,6 \text{ g/cm}^3$). Die Abb. 2 zeigt
das auf einer Niederdruckbrenn-
kammer installierte PMS.

Die Niederdruckbrennkammer
(Abb. 3) dient zur Untersuchung
der Bildungskinetik von Partikeln
in Flammen. Das Brenngas – bei-
spielsweise Acetylen/Sauerstoff
und/oder eine metallorganische
Verbindung – wird vor Eintritt in
die Brennkammer gemischt, um
die gewünschte Zusammen-
setzung zu erhalten. Das Gas
passiert dann eine gekühlte
Sintermetallfritte (Durchmesser
60 mm). Um eine laminare Strö-
mung einzuhalten, beträgt die
Gasgeschwindigkeit 38 cm/sec.
Da die Flammzusammenset-
zung unter diesen Bedingungen
nur von der Höhe über dem
Brenner (HüB) abhängt, kann der
Messaufwand reduziert werden.
Durch Variation des Abstandes
zwischen der Sintermetallfritte
und der Quarzdüse des Spektro-
meters kann die Partikelbil-
dungszeit eingestellt werden.
Der Brenner ist in einer Vakuum-
kammer installiert und kann zwi-
schen 10-100 mbar betrieben
werden. Nach Zünden der Flam-
me mit einer Glühkerze bilden
sich typische Flammenbilder
aus, wie sie in der Abb. 4 gezeigt
sind.

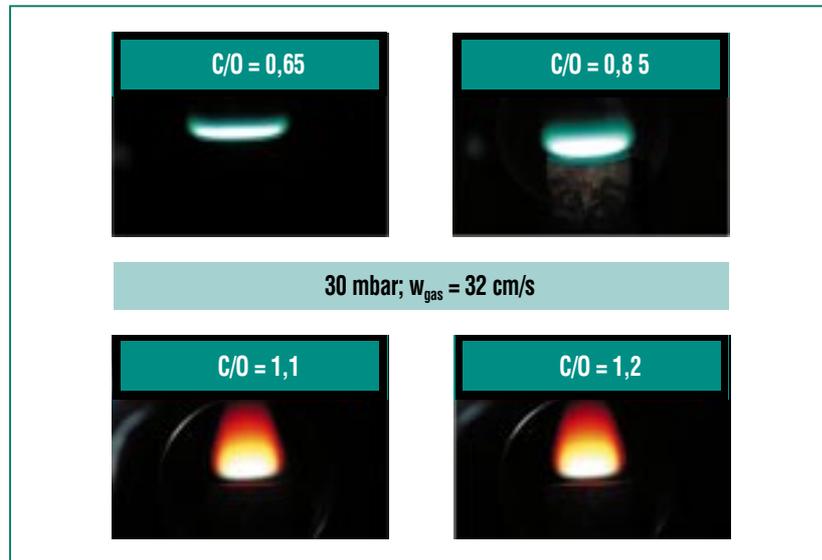


Abb. 4: Flammen in der Niederdruckbrennkammer bei verschiedenen C/O-Verhältnissen. Die Vergrößerung der Leuchtfläche mit zunehmendem Kohlenstoffüberschuss ($C/O > 1$) deutet auf die Bildung von Rußpartikeln hin.

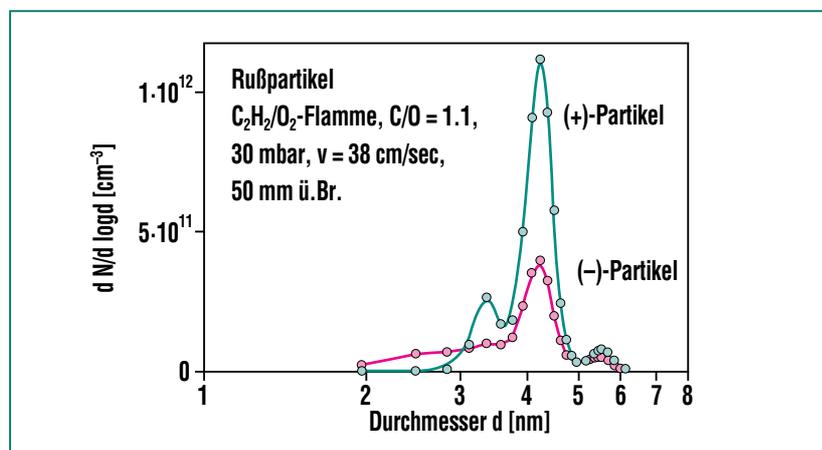


Abb. 5: Gemessene Größenverteilung von Ruß in einer laminaren, vorgemischten Acetylen/Sauerstoffflamme.

Rußbildung und Eisen-oxidpartikeln in Acetylen/Sauerstoff-Flammen

Die Bildung elektrisch geladener Rußpartikeln wurde in einer laminaren, vorgemischten Acetylen/Sauerstoffflamme bei 30 mbar untersucht. Die Größenverteilung

der positiv und der negativ geladenen Partikeln wurde als Funktion der Höhe über dem Brenner sowie des C/O-Verhältnisses gemessen. Die Auswertung der gemessenen Signale unter der Annahme einfach geladener Partikeln zeigt Doppel- und Dreifach-Peaks (Abb. 5). Dieses Merkmal ist typisch für Rußpartikeln [7],

aber der Grund hierfür ist noch unklar und könnte auf das Auftreten mehrfach geladener Rußpartikeln zurückzuführen sein. Aus Abb. 5 ist außerdem ersichtlich, dass die positiven und die negativen Ladungen der Partikelphase nicht gleich sind und dass die Ladungsbilanz mit dem C/O-Verhältnis variiert. Erwartungsgemäß

steigt die Partikelgröße als Funktion der Höhe über dem Brenner an (Abb. 6).

Der Hauptpeak, der in Abb. 5 gezeigten Größenverteilung, hat bei 50 mm HÜB und $C/O = 1,1$ ein Maximum bei 4,3 nm. Eine unabhängige Bestimmung der Partikelgröße mittels TEM ergibt eine Partikelgröße von etwa 4,7 nm.

Wegen des schlechten Kontrasts, der auf die amorphe Struktur der Partikeln zurückgeführt werden kann und des kleinen Durchmessers ist die TEM-Analyse jedoch schwierig genauer zu interpretieren. Die Übereinstimmung der mit PMS und TEM gemessenen Partikeldurchmesser bestätigt die oben getroffene Annahme einfach geladener Partikeln.

Eisenoxid-Nanopartikeln entstehen im Niederdruckbrenner durch Zumischen von Eisenpentacarbonyl (2000 ppm) in das vorge-mischte Gas einer nichtrußenden Acetylen/Sauerstoffflamme ($C/O = 0,42$). Die Partikelbildung setzt hier erst 100 mm über dem Brenner ein. Die Abb. 7 zeigt ein Beispiel der gemessenen Größenverteilung und in Abb. 8 ist die Abhängigkeit der Fe_2O_3 -Partikelgröße von der Höhe über dem Brenner aufgetragen. Negativ geladene Partikeln werden in diesen Flammen offenbar bevorzugt gebildet. Das Vorliegen einer monomodalen Verteilung bestätigt die Annahme einer einheitlichen Partikelladung. Im Vergleich zur Rußbildung läuft die Eisenoxidbildung stark verzögert ab.

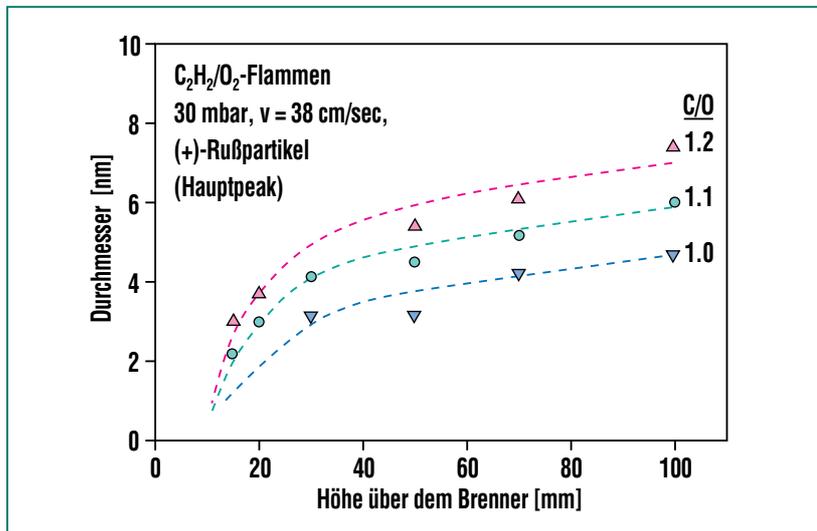


Abb. 6: Gemessene Abhängigkeit der Größe der Rußpartikeln von der Höhe über dem Brenner (Die aufgetragenen Punkte entsprechen dem Maximum des Hauptpeaks in Abb. 5).

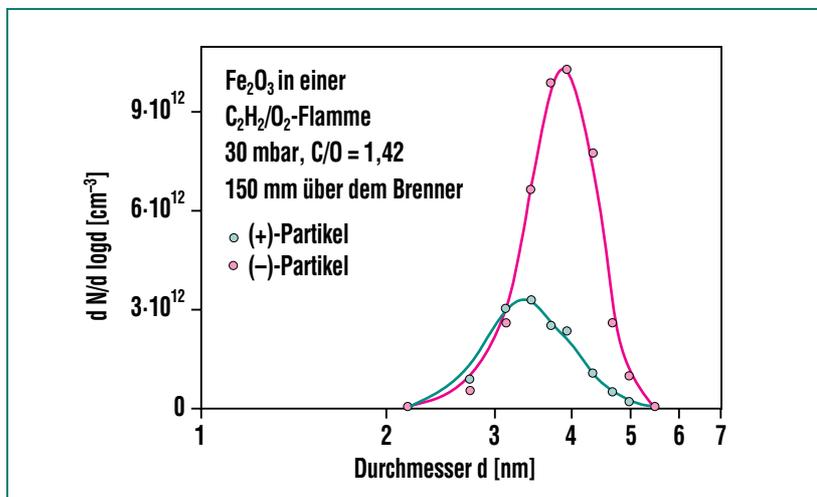


Abb. 7: Gemessene Größenverteilung von Eisenoxid in einer laminaren, vorgemischten Acetylen/Sauerstoffflamme.

Eisenoxid- und Siliziumdioxidpartikeln im Mikrowellenplasma

Neben anderen Methoden werden Mikrowellen-Plasmaverfahren zur Herstellung oxidischer Nanopartikeln eingesetzt [8]. Die Messung der in Argon/Sauerstoff-Plasma aus Silan bzw. aus Eisenpentacarbonyl erzeugten Nanopartikeln liefert die in Abb. 9 a, b gezeigten Größenverteilungen. Die Siliziumdioxidpartikeln zeigen eine relativ breite Größenverteilung, was auf ihre niedrige Kristallinität und ihre hohe Agglomerationsneigung zurückzuführen ist. Die aus der Größenverteilung berechnete Gesamtmasse der Siliziumdioxidpartikeln entspricht einem quantitativen Umsatz des eingebrachten Silans. Die mit PMS gemessene Partikelgröße der Eisenoxidpartikeln ist in exzellen-

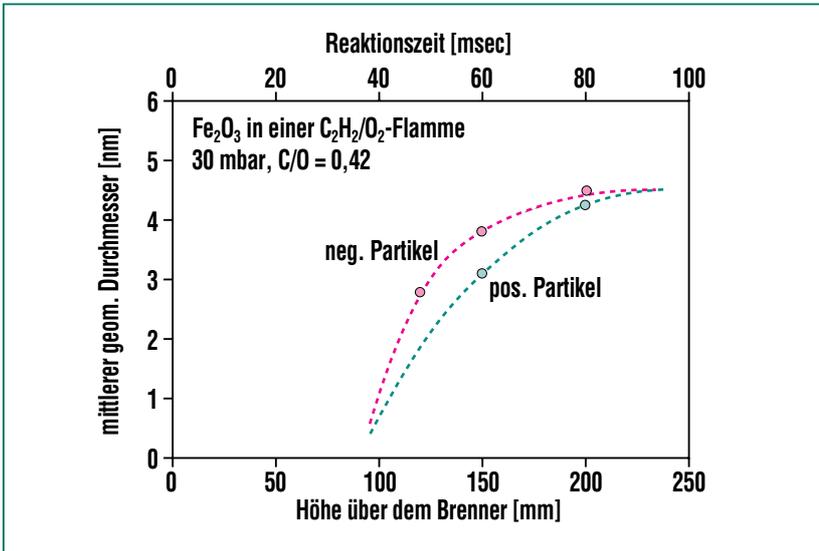


Abb. 8: Gemessene Abhängigkeit der Größe der Eisenoxidpartikeln von der Höhe über dem Brenner (untere x-Achse) beziehungsweise der Reaktionszeit (obere x-Achse). Die aufgetragenen Punkte entsprechen dem Maximum des Hauptpeaks in Abb. 7.

ter Übereinstimmung mit unabhängig durchgeführten TEM-Messungen [9]. Die quantitative Massenbilanz für Siliziumdioxid und sowie die elektronenmikroskopische Messung der Fe_2O_3 -Partikeldurchmesser bestätigt wiederum die für die Auswertung getroffenen Annahmen zur Ladung der Nanopartikeln

Modellrechnungen

Um die Partikelbildung in Flammen besser zu verstehen wurde auf der Basis bereits bekannter Reaktionsmechanismen [10-12] ein Rechenmodell für die Verbrennung von Silan und Eisenpentacarbonyl entwickelt. Zur Abrundung der Reaktionsmecha-

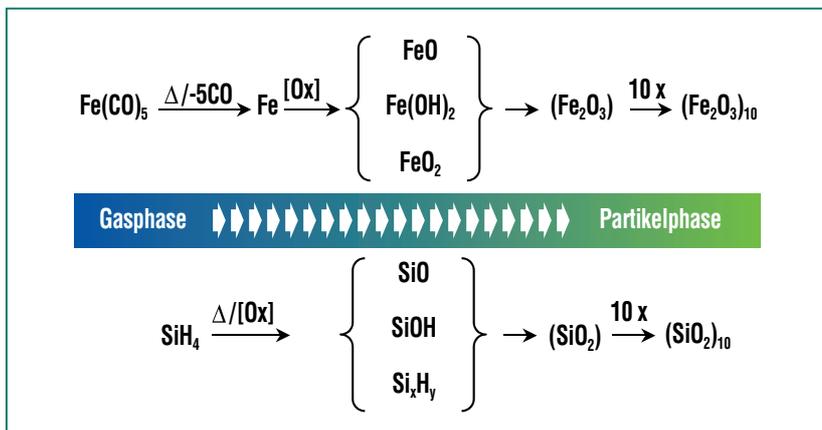


Abb. 10: Vereinfachte Reaktionsmechanismen für die Bildung von Fe_2O_3 und SiO_2 -Nanopartikeln in Flammen.

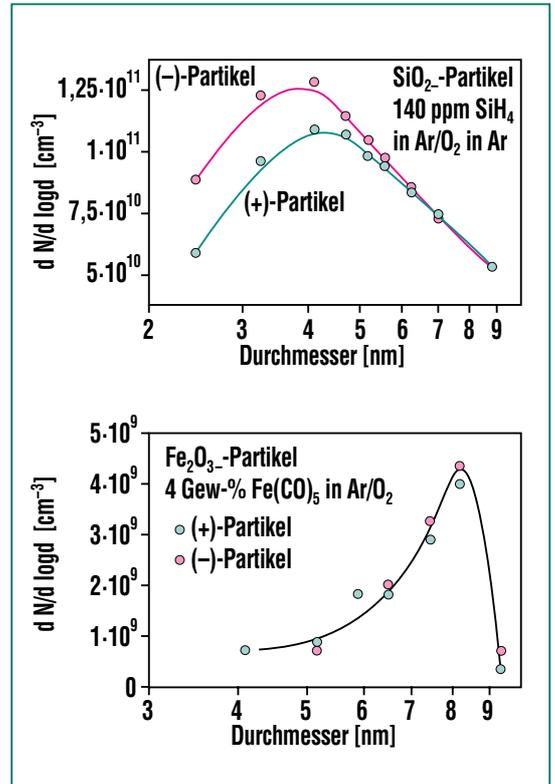


Abb. 9 a, b: Beim Mikrowellenplasmaverfahren gemessene Partikelgrößenverteilungen von Siliziumdioxid und Eisenoxidpartikeln.

nismen wurde das Modell so erweitert, dass Eisenoxid bzw. Siliziumdioxid als Produkte entstehen. Die Abb. 10 zeigt vereinfachte Mechanismen für die Partikelbildung von Eisenoxid und Siliziumdioxid in Flammen. Um den zeitlichen Verlauf der Partikelkonzentration und der Partikelgröße zu berechnen, wurde der Reaktionsmechanismus um ein einfaches monodisperses Partikelkoagulationsmodell erweitert. Die Anzahl der kleinsten Partikelkerne lässt sich dann direkt aus der Konzentration der monomeren Eisenoxid- bzw. Siliziumdioxid-spezies berechnen. Ein Primärpartikel entspricht hierbei einem Cluster von jeweils 10 Monome-

ren und hat einen Durchmesser von etwa 1 nm. Die Koagulation dieser Cluster wird durch ein „bimolekulares“ Geschwindigkeitsgesetz simuliert.

Die Bildung der Eisenoxidpartikeln aus Eisenpentacarbonyl sowie Siliziumdioxid aus Silan in halbstöchiometrischen Wasserstoff/Sauerstoffflammen, die bei 1800 K brennen, wurde zunächst mit dieser Modellrechnung untersucht und interpretiert. Die Abb. 11 zeigt die berechneten Partikelanzahlkonzentrationen und Durchmesser als Funktion der Reaktionszeit und der Höhe über dem Brenner.

Offensichtlich läuft die Bildung der Siliziumdioxid-Partikeln deutlich schneller ab als die Bildung von Eisenoxid. Das ist auf die Zersetzung des Eisenpentacarbonyls in atomares Eisen zurückzuführen, das dann relativ langsam oxidiert

wird. Im Gegensatz dazu verläuft die Oxidation des Silans direkt über Si_xH_y -Radikale, die außerordentlich schnell reagieren. Im Vergleich zu Eisenoxid bildet Siliziumdioxid relativ große Partikeln, was auf den Unterschied in der Materialdichte zurückzuführen ist. Ein Vergleich dieser berechneten Daten mit Messwerten anderer Autoren [11, 13] gibt eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie.

Zusammenfassung und Ausblick

Das Partikelmassenspektrometer (PMS) ist ein neuartiges online-Messsystem für hohe Konzentrationen geladener Nanopartikeln in Flammen, Mikrowellenplasmen und anderen Aerosolsystemen. Es erlaubt Messungen von Größenverteilungen, Massenkonzentrationen und Partikeloberflächen

bei hohen Anzahlkonzentrationen, was über den derzeitigen Stand der Technik hinausgeht. Aufgrund des kompakten Designs ist das PMS ein robustes und mobiles Instrument, das schnell an unterschiedlichste Partikelquellen in Forschung und Industrie adaptiert werden kann. Hauptanwendungsgebiete sind die Herstellung von Nanopartikeln und die Optimierung von Verbrennungsprozessen in Bezug auf die Ruß- und Schadstoffvermeidung.

Die Bildung von Rußpartikeln und von Eisenoxidpartikeln in Acetylen-Sauerstoffflammen wurde mit dem PMS untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass in diesen Flammen Primärpartikeln im Größenbereich zwischen 2 bis 10 nm gebildet werden, die kontinuierlich mit zunehmender Höhe über dem Brenner anwachsen. Mit Hilfe einer Modellrechnung kann die Gasphasenchemie von Silan und von Eisenpentacarbonyl einschließlich der Partikelbildung in diesem System nachgerechnet werden. So kann die verminderte Bildungsrate des Eisenoxids in Flammen auf die langsame Oxidation der Eisenatome in den untersuchten Flammen zurückgeführt werden.

Mit der Entwicklung des Partikelmassenspektrometers und eines Modells der Gas-Partikel-Umwandlung in Flammen steht somit ein Instrumentarium zur Verfügung, das mittelfristig die Aufklärung von komplexen Partikelbildungsmechanismen in industriellen Flammen und Plasmen ermöglicht. Dieses grundlegende Verständnis wird dazu beitragen

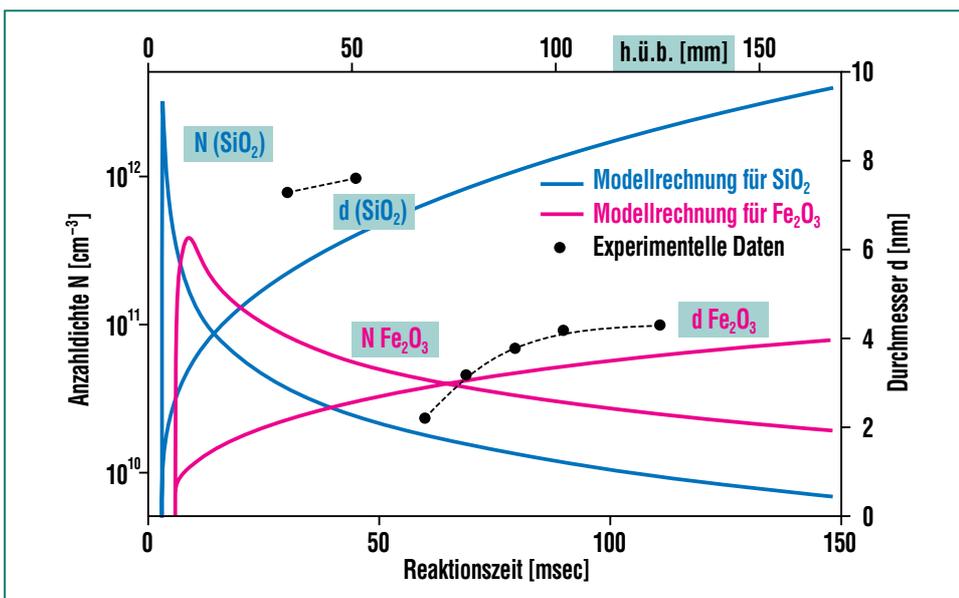


Abb. 11: Berechnete Anzahlkonzentrationen und Partikelgrößen für Siliziumdioxid und Eisenoxid in laminaren vorgemischten Wasserstoff/Sauerstoffflammen (durchgezogene Linien). Die Punkte entsprechen den experimentellen Daten [11, 13].

die Bildung von Partikeln in Flammen besser zu kontrollieren.

Danksagung

Die Autoren danken Frau Manuela Hauser, Frau Dipl.-Ing. (BA) Sonja Mülhopt, und Herrn Dipl.-

Ing. (BA) Karsten Penkuhn für ihre engagierte Mitarbeit. Wir danken Prof. P. Roth (Universität Duisburg-Essen) und seinen Mitarbeitern sowie Herrn Prof. A. v. Raaij (Georg-Simon-Ohm-Fachhochschule Nürnberg) und Herrn Dipl.-Ing Th. Wäscher (Heidel-

berg) für die gute Zusammenarbeit bei der Auslegung und beim Aufbau des PMS. Prof. Vollath, Frau Dr. Szabo und ihren Mitarbeitern sind wir für die Unterstützung bei Messungen an der Mikrowellenplasma-Anlage des IMF3 dankbar.

Literatur

- [1] H.-R. Paur, W. Baumann, B. Becker, H. Mätzing, H. Seifert, *NACHRICHTEN – Forschungszentrum Karlsruhe* 32, 148-157, 2000
- [2] A. Rössler, G. Skillas, S.E. Pratsinis, *Chemie in unserer Zeit* 35 (1), 32-41, 2001
- [3] E. Gard, J.E. Maxer, B.D. Morrical, T. Dienes, D.P. Fergenson, K.A. Prather, *Analytical Chemistry*, Vol 69, 4083-4091, 1997
- [4] J.T. Jayne, D.C. Leard, X. Zhang, P. Davidovits, K.A. Smith, Ch.E. Kolb, *Aerosol Science and Technology* 33, 49-70, 2000
- [5] P.J. Ziemann, P. Liu, D.B. Kittelson, P.H. McMurry, *J. Phys. Chem.* 99, 5126-5138, 1995
- [6] A. Hospital, P. Roth, "In-situ mass growth measurements of charged soot particles from low pressure flames", *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute*, pp.1573-1579, 1990
- [7] P. Roth, A. Hospital, "Mass growth and coagulation of soot particles in low pressure flames", *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion*, pp. 981-989, *The Combustion Institute, Pittsburgh*, 1992
- [8] D. Vollath, D.V. Szabó, "Synthesis of nanopowders by the microwave plasma process – basic considerations and perspectives for scaling up" in: *Innovative Processing of Films and Nanocrystalline Powders*, K.-L. Choy (ed), *Imperial College Press, London*, 2002
- [9] C. Janzen, *Untersuchungen zur Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln in der Gasphase, Dissertation, Universität Duisburg*, 2002
- [10] M.D. Rumminger, D. Reinelt, V. Babushok, G.T. Linteris, *Combustion and Flame* 116, 207-219, 1999
- [11] D. Lindackers, M.G.D. Strecker, P. Roth, C. Janzen, S.E. Pratsinis, *Combust. Sci. Technol.* 123, 287-315, 1997
- [12] D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, P. Frank, G. Hayman, Th. Just, J.A. Kerr, T. Murrels, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23, 847, 1994, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 24, 1609, 1995
- [13] C. Janzen, P. Roth, *Combustion and Flame* 125, 1150-1161, 2001