

Entwicklung eines Systems zur  
Online-Charakterisierung von Nanopartikeln in der  
Gasphase auf Basis der Weitwinkel-Lichtstreuung  
und der Laserinduzierten Inkandeszenz

Der Technischen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität  
Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades Dr.-Ing.

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Franz Johann Thomas Huber

aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt  
von der Technischen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Tag der mündlichen Prüfung: 27.07.2017

Vorsitzender des Promotionsorgans:

Prof. Dr.-Ing. Reinhard Lerch

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Stefan Will

Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber

Berichte zur Thermodynamik und Verfahrenstechnik

Band 4/2017

**Franz Huber**

**Entwicklung eines Systems zur  
Online-Charakterisierung von Nanopartikeln in der  
Gasphase auf Basis der Weitwinkel-Lichtstreuung  
und der Laserinduzierten Inkandeszenz**

D 29 (Diss. Universität Erlangen-Nürnberg)

Shaker Verlag  
Aachen 2017

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2017

Copyright Shaker Verlag 2017

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5530-6

ISSN 2365-3957

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Will für die Möglichkeit, meine Promotion am LTT durchführen zu können. Danke für die harmonische Zusammenarbeit, die hervorragende Betreuung und die vielen konstruktiven Ideen während meiner Promotionszeit.

Ich danke ferner Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Ein besonderer Dank richtet sich an meinen ehemaligen Kollegen Dipl.-Ing. Michael Altenhoff für die tolle Arbeitsatmosphäre und dafür, dass er mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Außerdem danke ich Dipl.-Ing. Thomas Werblinski für die zahlreichen Anregungen und Gespräche sowie das tolle Arbeitsklima. Weiterhin bedanke ich mich bei Dr.-Ing. Lars Zigan für seine Unterstützung und Ratschläge. Ich möchte mich bei allen weiteren Kollegen, speziell bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppen Partikelmesstechnik und Verbrennungstechnik, für die anregenden Diskussionen sowie die kollegiale Atmosphäre bedanken. Ich bedanke mich außerdem bei allen weiteren Kollegen des Lehrstuhls aus Technik und Verwaltung für die tatkräftige Unterstützung. Ich danke ferner allen Studenten, deren Arbeiten ich am Lehrstuhl betreut habe. Mein Dank gilt insbesondere M. Sc. Florian Bauer für seine herausragenden Leistungen zur LII-Modellierung im Rahmen seiner Masterarbeit.

Ferner möchte ich allen Kollegen aus dem Forschungscluster „Mehrparametrische Charakterisierung von partikelbasierten Funktionsmaterialien mittels innovativer online Messsysteme“ (MPaC) für die vielen produktiven Treffen bedanken. Insbesondere möchte ich hierbei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber und Herrn M. Sc. Manuel Gensch für die zur Verfügung gestellte Probenahmesonde danken. Mein Dank gilt ferner Herrn Dr.-Ing. Lars Hillemann für die SMPS-Messungen und die zur Verfügung gestellten

TEM-Aufnahmen der SiO<sub>2</sub>-Partikel. Außerdem danke ich der Firma Palas GmbH für die Leihgabe des Rußgenerators.

Ich danke ferner Herrn Professor Kyle Daun für die tolle Zusammenarbeit bei der inversen Analyse von Streudaten während seines Aufenthaltes in Erlangen.

Mein außergewöhnlicher Dank gilt abschließend meiner Familie und meiner Freundin Stefanie Kalb. Danke für eure Geduld, euer entgegengebrachtes Verständnis und eure Unterstützung während der letzten Jahre.

---

## Kurzdarstellung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung und Qualifizierung eines Messsystems zur umfassenden Online-Charakterisierung gasgetragener Nanopartikel in technischen Prozessen. Hierzu wurden die Laser-Messtechniken der Weitwinkel-Lichtstreuung (WALS) und der Laserinduzierten Inkandescenz (LII) in einen mobilen Aufbau integriert. Besondere Gewichtung kam der multivariaten Analyse der Streulichtdaten zur Bestimmung der Parameter von Partikelgrößenverteilungen zu. Hierzu wurden die Bayessche Statistik und die Hauptkomponentenanalyse herangezogen. Erstere erlaubt dabei neben der Bestimmung von Punktschätzern zusätzlich die Quantifizierung der Unsicherheit der erhaltenen Ergebnisse, womit bereits im Vorfeld Aussagen zur Anwendbarkeit der Multi-Parameter-Analyse getroffen werden können. Die Hauptkomponentenanalyse eignet sich insbesondere bei einer hohen Anzahl zu bestimmender Parameter zur recheneffizienten Auswertung.

Das Messsystem wurde zur Charakterisierung eines Rußaerosols aus einem Rußgenerator eingesetzt. Dabei konnte der weite messbare Größen- und Konzentrationsbereich bei beiden Messtechniken demonstriert werden. Der Einsatz von Ergebnissen der Bayesschen Analyse von Streulichtdaten erlaubt ferner eine genauere Auswertung von LII-Daten durch die bessere Berücksichtigung thermischer Abschirmeffekte.

Eine an der Technischen Universität Clausthal entwickelte Sonde zur repräsentativen Probenahme aus Hochtemperaturprozessen wurde an das Messsystem adaptiert. Messungen an Rußpartikelproben aus einem vorgemischtem laminaren Flachbrenner demonstrieren das zeitliche Verhalten der Sonde während der Probenahme. Der Vergleich der Ergebnisse der optischen Messtechniken mit denen elektronenmikroskopischer Aufnahmen zeigt dabei den Einfluss der Probenahme auf den Verbrennungsprozess auf.

Die Multi-Parameter-Bestimmung von Aerosol-Charakteristika mit der Hauptkomponentenanalyse wird an WALS-Daten von Messungen an SiO<sub>2</sub>-Partikeln bei unterschiedlichen Versinterungsgraden erläutert. Die Eignung der Hauptkomponentenanalyse zur Echtzeit-Bestimmung der Parameter überlagerter Partikelfractionen unterschiedlicher Morphologie wird durch Messungen bei instationärem Betrieb des Partikelgenerators aufgezeigt.

**Abstract**

This work describes the development and qualification of a measurement system for the comprehensive characterization of gas borne nanoparticles in engineering processes. To this end the laser-optical measurement techniques of Wide-Angle Light Scattering (WALS) and Laser-induced Incandescence (LII) are combined in a mobile set-up. Particular emphasis is put on a multivariate analysis of light scattering data for the determination of parameters of particle size distributions. For this purpose Bayesian inference and principal component analysis were employed. Besides the determination of point estimates the former additionally allows for the quantification of the uncertainty associated with the obtained results. Thereby the applicability of multiparameter analysis of scattering data can be assessed beforehand. Principal component analysis is of particular interest for the determination of a large number of unknown parameters with low computational effort.

The measurement system was employed for the characterization of a soot aerosol produced by a soot generator to demonstrate the wide accessible range of particle sizes and concentrations with both measurement techniques. The application of results from Bayesian analysis of light scattering data further allows for a more precise evaluation of LII-data for primary particle sizing as thermal shielding effects can be considered more accurately.

A sampling probe for representative particle sampling from high temperature processes, which was developed at the Technische Universität Clausthal, was adapted to the measurement system. Measurements on soot particles sampled from a laminar premixed flat flame show the probe's temporal behavior during the sampling process. A comparison of results from the optical techniques with those from electron microscopy indicates the influence of sampling on the combustion process.

The multiparameter analysis of aerosol characteristics by principal component analysis is depicted on WALS-data from measurements on SiO<sub>2</sub>-particles with varying degrees of particle sintering. The suitability of principal component analysis for the real-time determination of parameters of mixed particle fractions with different morphology is demonstrated by measurements during the transient operation of the particle generator.



# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Symbole und Abkürzungen</b>                                       | <b>ix</b> |
| <b>1 Nanopartikel – Einsatz und messtechnische Herausforderungen</b> | <b>1</b>  |
| <b>2 Grundlagen der Partikelbildung und Partikelmesstechnik</b>      | <b>5</b>  |
| 2.1 Partikelentstehung in der Gasphase . . . . .                     | 5         |
| 2.1.1 Synthese durch Verbrennungsprozesse . . . . .                  | 16        |
| 2.1.2 Chemische Gasphasensynthese . . . . .                          | 19        |
| 2.2 Partikelmesstechnik . . . . .                                    | 22        |
| 2.2.1 Klassierende Aerosolmesstechniken . . . . .                    | 22        |
| 2.2.1.1 Scannender Mobilitätsgrößenanalysator . . . . .              | 22        |
| 2.2.1.2 Aerosolpartikel-Massenspektrometer . . . . .                 | 26        |
| 2.2.1.3 Elektrischer Niederdruckimpaktor . . . . .                   | 27        |
| 2.2.2 Elektronenmikroskopie . . . . .                                | 29        |
| 2.2.3 Optische Messtechniken . . . . .                               | 30        |
| 2.2.3.1 Dynamische Lichtstreuung . . . . .                           | 30        |
| 2.2.3.2 Elastische Lichtstreuung . . . . .                           | 31        |
| 2.2.3.3 Laserinduzierte Inkandescenz . . . . .                       | 32        |
| <b>3 Eingesetzte Mess- und Auswertemethoden</b>                      | <b>35</b> |
| 3.1 Elastische Lichtstreuung . . . . .                               | 35        |
| 3.1.1 Streuung an Dipolen und sphärischen Partikeln . . . . .        | 37        |
| 3.1.2 Rayleigh-Debye-Gans Theorie für fraktale Aggregate . . . . .   | 41        |
| 3.1.3 Polydisperse Partikelensembles . . . . .                       | 49        |
| 3.1.4 Verfahren zur Detektion . . . . .                              | 53        |
| 3.1.5 Multivariate Datenanalyse . . . . .                            | 56        |
| 3.1.5.1 Bayessche Statistik und Least-Square-Verfahren . . . . .     | 57        |
| 3.1.5.2 Hauptkomponentenanalyse . . . . .                            | 61        |
| 3.2 Laserinduzierte Inkandescenz . . . . .                           | 64        |
| 3.2.1 Modellierung für Ruß . . . . .                                 | 64        |
| 3.2.2 LII-Signal und ableitbare Messgrößen . . . . .                 | 70        |
| 3.2.3 Detektion von LII-Signalen . . . . .                           | 71        |
| 3.3 Laser-Extinktion . . . . .                                       | 73        |
| <b>4 Messsystem und Partikelsysteme</b>                              | <b>75</b> |
| 4.1 Mobiler Demonstrator . . . . .                                   | 75        |

---

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.1.1    | Weitwinkel-Lichtstreuung: Detektion und Datengenerierung . . . . . | 79         |
| 4.1.2    | Aufbau und Kalibrierung der Zwei-Farb-LII . . . . .                | 85         |
| 4.1.3    | Online-Algorithmen . . . . .                                       | 88         |
| 4.2      | Probenahmesonde . . . . .  | 90         |
| 4.3      | Untersuchte Partikelsysteme und Messablauf . . . . .               | 91         |
| 4.3.1    | Rußpartikelgenerator DSP 3000 . . . . .                            | 91         |
| 4.3.2    | Ruß aus Vormischflamme mit Probenahmesonde . . . . .               | 96         |
| 4.3.3    | SiO <sub>2</sub> -Partikelgenerator . . . . .                      | 98         |
| <b>5</b> | <b>Ergebnisse</b>  | <b>101</b> |
| 5.1      | Rußpartikelgenerator DSP 3000 . . . . .                            | 101        |
| 5.1.1    | Auswertung der WALSDaten nach effektiven Werten . . . . .          | 101        |
| 5.1.2    | Bayessche Analyse der WALSDaten . . . . .                          | 111        |
| 5.1.3    | Auswertung der LII-Daten . . . . .                                 | 122        |
| 5.2      | Ruß aus Vormischflamme . . . . .                                   | 134        |
| 5.3      | Silica-Generator . . . . .   | 142        |
| 5.3.1    | Auswertung der Silica-Messungen nach Effektivwerten . . . . .      | 142        |
| 5.3.2    | Hauptkomponentenanalyse bei Silica-Partikeln . . . . .             | 149        |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>                                | <b>165</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>169</b> |
| <b>A</b> | <b>Anhang</b>  | <b>191</b> |
| A.1      | Parameter LII-Modell . . . . .                                     | 191        |
| A.2      | Verteilung Primärpartikelgröße DSP 3000 . . . . .                  | 192        |
| A.3      | TEM-Aufnahmen SiO <sub>2</sub> . . . . .                           | 192        |