

# Schlussbericht

der Forschungsstellen

1, Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V (IUTA)

2, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM), KIT Karlsruhe

3, Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-2), Forschungszentrum Jülich

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **275 Z**

## **Feinstpartikelabscheidung für Hochtemperaturprozesse unter Nutzung aktiver und passiver, thermisch induzierter Potenzialfelder**

(Bewilligungszeitraum: 01.02.2008 - 31.05.2011)

der AiF-Forschungsvereinigung  
Umwelttechnik

Duisburg,

Ort, Datum

Dr.-Ing. S. Haep

Name und Unterschrift des Projektleiters an der Forschungs-  
stelle 1

Karlsruhe,

Ort, Datum

Dr.-Ing. J. Meyer

Name und Unterschrift des Projektleiters an der Forschungs-  
stelle 2

Jülich,

Ort, Datum

Priv.-Doz. Dr. M. Müller

Name und Unterschrift des Projektleiters an der Forschungs-  
stelle 3

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

**Projektbearbeiter:**

Dipl.-Ing. Till van der Zwaag (IUTA e.V.)

Dr.-Ing. Kerstin Reuter-Hack (KIT)

Dipl.-Ing. Matthias Herb (KIT)

Dipl.-Phys. David Wenzel (FZ Jülich)

Pradeep Somanahalli

## Inhaltsverzeichnis

1	Forschungsthema .....	4
2	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung .....	4
3	Zusammenfassung .....	4
4	Forschungsziel / Lösungsweg / Ergebnisse .....	7
4.1	Arbeitspaket 1: Aufbau und Inbetriebnahme des neuen Versuchstands .....	7
4.1.1	Voruntersuchungen am bestehenden Hochtemperatur-Versuchsstand..	7
4.1.2	Aufbau des neuen Hochtemperatur-Versuchsstands .....	12
4.2	Arbeitspaket 2: Weiterentwicklung des Electro-Hydrodynamics Model .....	29
4.2.1	Elektrisches Verhalten der keramischen Einbauten .....	29
4.2.2	Thermische Ionisierung des Gases .....	31
4.2.3	Einfluss von Thermophorese und elektrostatischer Dispersion .....	33
4.2.4	Partikelaufladung durch bipolare Ionenbildung .....	34
4.2.5	Parallelisierung des Quellcodes .....	41
4.2.6	Erstellung der Simulationsdomänen .....	41
4.3	Arbeitspaket 3: Elektrochemische Charakterisierung der Keramiken .....	42
4.3.1	Keramiken für die Charakterisierung und für das MVM .....	42
4.3.2	Charakterisierung und Methodenentwicklung .....	44
4.4	Arbeitspaket 4: Einsatz der Keramiken in Versuchsanlage (1. Durchlauf) .	56
4.4.1	Experimentelle Ergebnisse .....	56
4.4.2	Simulationsergebnisse .....	69
4.4.3	Zwischenfazit .....	79
4.5	Arbeitspaket 5: Einsatz der Keramiken in Versuchsanlage (2. Durchlauf) .	80
4.5.1	Experimentelle Ergebnisse .....	80
4.5.2	Simulationsergebnisse .....	97
4.5.3	Experimentelle Bestimmung der Austrittsarbeiten .....	105
4.5.4	Vergleich Austrittsarbeiten Experiment und Simulation .....	114
4.5.5	Zwischenfazit .....	116
4.6	Sensitivitätsstudie .....	117
4.6.1	Einfluss der Partikelanzahl .....	117
4.6.2	Einfluss des Partikeldurchmessers .....	118
4.6.3	Einfluss der Austrittsarbeit der Partikeln .....	120
4.6.4	Einfluss der Gaseigenschaften .....	123
4.6.5	Zwischenfazit .....	126
5	Gegenüberstellung von Projektziel und erreichten Ergebnissen .....	127
6	Erzielter wirtschaftlicher und wissenschaftlich-technischer Nutzen .....	128
7	Darstellung der Verwendung der Zuwendung unter besonderer Berücksichtigung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises .....	129
8	Fortgeschriebener, aktualisierter Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft .	129
9	Literatur .....	131

## **1 Forschungsthema**

Feinstpartikelabscheidung für Hochtemperaturprozesse unter Nutzung aktiver und passiver, thermisch induzierter Potenzialfelder

## **2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung**

Der Stand der Technik bei der Hochtemperatur-Feinstpartikelabscheidung ist durch keramische Filterkerzen definiert. Diese besitzen Einsatzgrenzen von etwa 800 – 900°C. Für Hochtemperaturprozesse ist z. Z. keine Feinstpartikelabscheidung großtechnisch realisiert.

Pionierarbeit bei der Umsetzung einer nahezu isothermen Abgasreinigung im Hochtemperatur-Bereich wurde in den letzten Jahren im Rahmen der Forschung zur Realisierung des Kombi-Kraftwerkskonzeptes mit Druckkohlenstaubfeuerung (DKSF) geleistet.

Die dem empirisch entwickelten Abgasreinigungsverfahren für Feinstpartikeln zugrunde liegenden Wirkmechanismen wurden in umfangreichen experimentellen und theoretischen Arbeiten im Rahmen des IGF-Vorhabens 149 Z untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass für die Nutzung des in der Praxis angewandten Verfahrens nicht zwingend die hohen Temperaturen der DKSF notwendig sind. Vielmehr legen die Ergebnisse nahe, dass die Elektronenemission aus keramischen Systemkomponenten ab Temperaturen von ca. 800°C das Aufladungsverhalten der Partikeln dominiert, so dass eine effektive Aufladung der Partikeln und damit eine Abscheidbarkeit durch elektrostatische Effekte bereits in diesem Temperaturbereich gegeben sind. Damit ist das Verfahren prinzipiell auch für andere Hochtemperaturprozesse interessant.

## **3 Zusammenfassung**

Ziel des Vorhabens war es, basierend auf den im IGF-Vorhaben 149 Z gesammelten Erkenntnissen, einen Feinstpartikelabscheider zu entwickeln, der eine nahezu isotherme Abscheidung von Feinstpartikeln bei Temperaturen oberhalb von 800°C unter Nutzung von aktiven und passiven Potenzialfeldern ermöglicht und dabei die aus der Thermoemission der Partikeln und keramischen Oberflächen resultierende Partikelaufladung zur Abscheidung in einem elektrischen Feld nutzt. An dieser Stelle soll für dieses Verfahren der Begriff „thermoionisches Elektrofilter“ eingeführt werden.

Hierzu wurde ein eigens für das Vorhaben konzipierter Mehrzonenofen in die bestehende Versuchsanlage integriert. Es wurden verschiedene Keramiken hergestellt, die in der Versuchsanlage auf ihre Eignung zur Optimierung der Partikelabscheidung hin getestet wurden, und das ebenfalls bereits vorhandene Simulationsmodell, das Electro-Hydrodynamics Model (EHDM), wurde im Hinblick auf den Einsatz in bipolarer Ionenatmosphäre weiterentwickelt.

Die Ergebnisse des Vorhabens können wie folgt zusammengefasst werden:

- Das entwickelte Verfahren ist in der Lage, Feinstpartikeln mit moderaten elektrischen Potenzialfeldern, bis hin zur Nachweisgrenze der verwendeten Messgeräte, zuverlässig und reproduzierbar in einem Temperaturbereich von 900 bis 1300°C abzuscheiden.
- Je kleiner die Partikelkonzentration desto effektiver arbeitet das thermoionische Elektrofilter. Die Partikelkonzentration sollte dabei Werte von  $10^{12}$  Partikeln/m<sup>3</sup> nicht überschreiten.
- Der Partikeldurchmesser sollte deutlich kleiner 500 nm liegen.
- Das Verfahren weist eine starke Abhängigkeit von der Austrittsarbeit der Partikeln auf. Eine möglichst große Austrittsarbeit der Partikeln begünstigt die negative Aufladung der Partikeln und führt meist zu einer besseren Abscheidbarkeit.
- Es gibt signifikante Unterschiede im Abscheidegrad bei Verwendung unterschiedlicher Keramiken.
- Die Verwendung von SiC als Wandmaterial in der vorderen Elektrodenzone führt zu der besten gemessenen Partikelabscheidung, so dass sich dieses Material für die technische Umsetzung eines thermoionischen Elektrofilters empfiehlt.
- Die negative Aufladung der Partikeln durch die verwendeten Systemkeramiken ist bei der Auslegung vorzuziehen.
- Durch Einstellung der Austrittsarbeiten für die verschiedenen Systemkomponenten im EHDM, lassen sich die experimentellen Ergebnisse gut abbilden. Dabei muss jedoch das Ladungsgleichgewicht für jede Temperatur neu eingestellt werden.
- Das Niveau der durch die Simulation bestimmten Austrittsarbeiten liegt im Bereich der gemessenen Werte. Die Genauigkeit der Messmethode für die Bestimmung der Austrittsarbeiten erlaubt jedoch noch keine direkte Verwendung im Modell, da hier teilweise Anpassungen in der zweiten Nachkommastelle vorgenommen werden müssen, um die experimentell bestimmten Partikelabscheidegrade abzubilden.
- Das Modell ist in der Lage, experimentelle Daten nachzuvollziehen und hat damit im Rahmen des Vorhabens einen Einblick in die Vorgänge im Inneren des Reaktors geliefert und zu einem deutlich besseren Verständnis des Verfahrens geführt. Eine Vorausberechnung von Ergebnissen ist z. Z. nur in qualitativer Hinsicht möglich. Eine Auslegung des Verfahrens hinsichtlich quantitativ zu erwartenden Abscheidegrade ist mit dem derzeitigen Stand der Modellbildung noch nicht möglich.

Das neu entwickelte thermoionische Elektrofilter empfiehlt sich in idealer Weise für eine Feinstpartikelabscheidung mit vor geschalteter Grobabscheidung. Die Grobabscheidung muss dabei die oben genannten Randbedingungen bezüglich Partikelkonzentration und –größe einhalten.

Das Verfahren sollte relativ unempfindlich gegen Veränderungen in der Gasatmosphäre sein, sofern die Gaseigenschaften nur geringfügig schwanken.

Generell ist ein problematisches Abscheideverhalten nur dann zu erwarten, wenn die Prozessrandbedingungen zu einem um die Neutralität schwankenden Ergebnis für die Partikelladung führen. Dies ist aufgrund der Vielzahl der Parameter nur mit Hilfe numerischer Berechnungen vorhersagbar.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

## **4 Forschungsziel / Lösungsweg / Ergebnisse**

Im Rahmen des Projektes sollten die für die DKSF erarbeiteten Grundlagen auf die Anwendungsfälle der Kohle- und Biomassevergasung übertragen und die Basis für ein gegebenenfalls isothermes Feinstpartikelabschneideverfahren für Hochtemperaturprozesse im Temperaturbereich oberhalb von 800°C gelegt werden.

### **4.1 Arbeitspaket 1: Aufbau und Inbetriebnahme des neuen Versuchstands**

Ziel des ersten Projektabschnittes war es zunächst, einen neuen Versuchsstand zur Bestimmung der Abscheideleistung bei der Hochtemperatur-Partikelabscheidung aufzubauen, der den Einsatz eines elektrischen Abscheidefeldes unmittelbar im Bereich der Hochtemperaturzone ermöglicht. Daher wurde unmittelbar zu Projektbeginn ein 4-Zonen-Hochtemperatur-Rohröfen für den neuen Versuchsaufbau bestellt. Bei diesem Ofen handelt es sich um eine Spezialanfertigung, die es ermöglicht, zwischen zwei beheizten Zonen des Ofens in einem sehr gut isolierten Bereich Elektroden mit entsprechender Kontaktierung nach außen einzubringen, um ein entsprechendes Abscheidefeld in der heißen Zone aufzubauen.

Da die Lieferzeit dieses Ofens zunächst mit 6 Monaten (letztlich wurden daraus 11 Monate) angegeben war, wurden in der Zwischenzeit einerseits vorbereitende Arbeiten für den Gesamtaufbau des Versuchsstandes in Angriff genommen, soweit diese vor Anlieferung des Ofens machbar waren. Andererseits wurde der aus dem vorangegangenen IGF-Vorhaben 149 Z vorhandene Aufbau modifiziert und weiter verwendet, um erste Ergebnisse zum Einfluss verschiedener Versuchsparameter zu erhalten und um verschiedene Meßmethoden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit im neuen Versuchsstand zu beurteilen. Hier sind insbesondere Untersuchungen zum Einfluss der Gasatmosphäre und zum Partikelmaterial zu nennen, da aufgrund der beschränkten Versuchszeit mit dem neuen HT-Ofen abzusehen war, dass für die späteren Abscheideversuche eine Beschränkung auf im wesentlichen eine Gaszusammensetzung und ein Partikelmaterial notwendig werden würde. Stattdessen sollte dann die Untersuchung des Einflusses von Keramikmaterialien und -materialpaarungen sowie unterschiedlicher Potentialverhältnisse im Vordergrund stehen.

Im Folgenden sollen daher zunächst die Ergebnisse der Voruntersuchungen mit dem alten Hochtemperaturversuchsstand aufgezeigt werden, bevor auf den Aufbau des neuen Versuchsstandes unter Einbindung des neuen 4-Zonen-Hochtemperaturofens eingegangen wird.

#### **4.1.1 Voruntersuchungen am bestehenden Hochtemperatur-Versuchsstand**

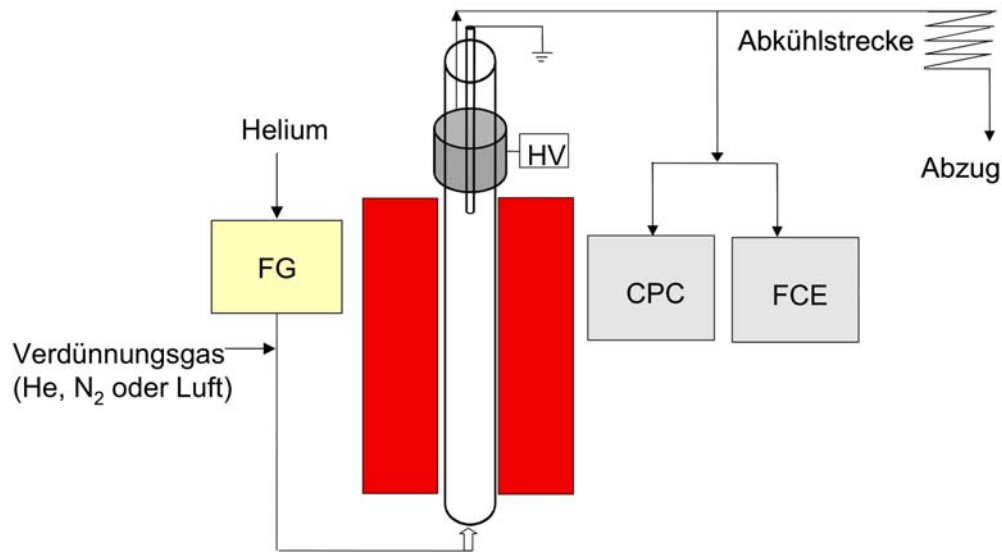
Die im bestehenden Hochtemperatur-Versuchsstand durchgeführten Untersuchun-

gen bezogen sich weitgehend auf die Untersuchung des Einflusses von Gasatmosphäre, Partikelmaterial und Partikelkonzentration auf die erzielte Partikelladung.

Für die Untersuchung des Einflusses der Gasatmosphäre auf die erreichbare mittlere Partikelladung wurde Platin als Partikelmaterial gewählt. Im Unterschied zu  $\text{TiO}_2$  wird Platin nicht mittels einer chemischen Umsetzung einer metallorganischen Verbindung (mit entsprechenden, die Gasatmosphäre verunreinigenden Reaktionsprodukten), sondern durch Verdampfen und Rekondensieren von Elektrodenmaterial im Funkengenerator (FG) – z.B. in Inertgasatmosphäre – hergestellt, so dass es sich besser eignet, den Einfluss unterschiedlicher Gasatmosphären zu untersuchen. Der Partikelladungszustand sollte durch Entfernen der Ionen aus dem umgebenden Gasraum mittels eines elektrischen Feldes am Ende der heißen Zone weitgehend „eingefroren“ werden. Dabei ist die Zugänglichkeit für das Anlegen externer Felder am bestehenden Versuchsaufbau nur außerhalb des Ofens möglich und erfolgt damit in einer Region, in der die Temperatur schon erheblich abgefallen ist. Gearbeitet wurde mit einer Wechselspannung, so dass nur die Gasionen und Elektronen im elektrischen Feld abgeschieden wurden, nicht aber die Partikel. (Frequenz 50 Hz, Effektivwerte: 0 - 3,9 kV, letztere entsprechen einer Feldstärke von 0,83 kV/cm). Im Unterschied zu großen Teilen des vorangegangenen Vorhabens 149 Z wurde zum Anlegen eines elektrischen Feldes eine konzentrische Elektrodenanordnung gewählt, um sicherzustellen, dass das Feld auch im Innern des Aerosol führenden Rohres wirkt (vgl. Abbildung 1).

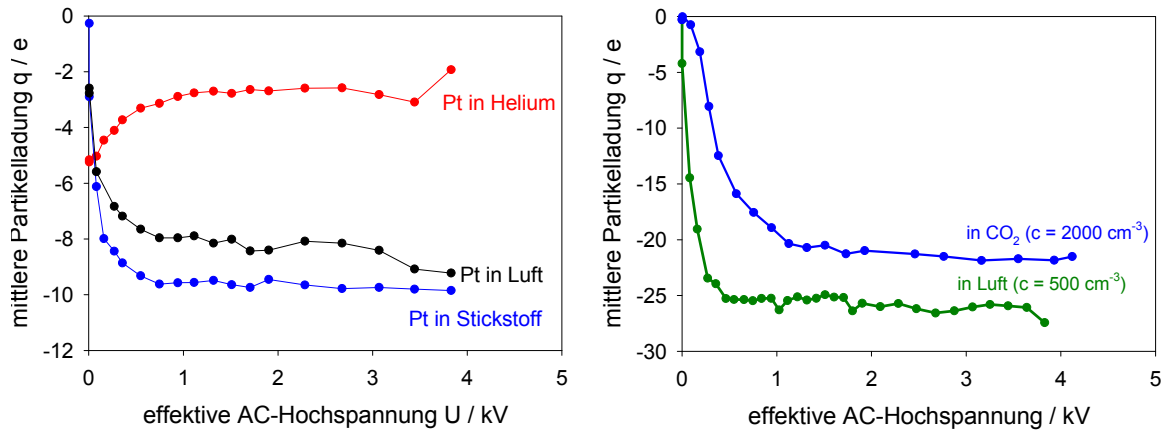
Eine Literaturrecherche sowie die Ergebnisse vorangegangener orientierender Ionenkonzentrationsmessungen legten die Vermutung nahe, dass Helium von allen eingesetzten Trägergasen bei den Versuchstemperaturen von  $1300^\circ\text{C}$  die geringste Ionisierungswahrscheinlichkeit besitzt. Daher wurden die Platinpartikel in allen Fällen in einer Heliumatmosphäre generiert und für die Untersuchungen in Stickstoff-,  $\text{CO}_2$ - und Luftatmosphäre im Anschluss an die Generierung mit einem Überschuss an diesen Gasen verdünnt. Da eine Klassierung des Aerosols in einer Heliumatmosphäre nicht möglich war, wurde das ganze Partikelkollektiv durch den Ofen geleitet, in der Elektrodenzone bei möglichst hoher Temperatur variablen elektrischen Feldern ausgesetzt und nach Abkühlung die mittlere Partikelladung mit einer Kombination aus Kondensationspartikelzähler (CPC) und Aerosolelektrometer (FCE) gemessen.





**Abbildung 1:** Schema des bestehenden Hochtemperatur-Versuchsstands zur Bestimmung der mittleren Partikelladung in unterschiedlichen Gasatmosphären.

Die Ergebnisse dieser Messreihe bei einer Ofentemperatur von 1300°C sind in Abbildung 2 dargestellt. Die mittlere Partikelladung wird sowohl bei Luft und Stickstoff (linker Abbildungsteil, mittl. Partikelgröße 100 nm) als auch bei CO<sub>2</sub> (rechter Abbildungsteil, Untersuchungen an einer Partikelgröße von 150 nm) als Trägergas mit zunehmender Spannung in der Elektrodenzone scheinbar stärker negativ. Diese scheinbare Verschiebung zu negativen Ladungswerten hin resultiert aus einer fehlenden Neutralisation durch die geringe Anzahl positiver Gasionen. Bei hohen Temperaturen könnten die verwendeten Gase außer Helium zu einem kleinen, doch ausreichenden Anteil in freie Elektronen und positive Gasionen ionisieren (Die Elektronen werden, sofern sie nicht verloren gehen, sehr rasch mit Gasmolekülen neg. Ionen bilden). Beide können prinzipiell zu einer Diffusionsaufladung der Aerosolpartikeln führen, wobei die Elektronen aufgrund Ihrer vielfach höheren Beweglichkeit schneller bei den Partikeln ankommen bzw. an der Wand verloren gehen. Nachfolgend stehen dann überwiegend positive Gasionen zur Verfügung, welche die vorherige negative Partikelladung ausgleichen können. Nach Abzug der freien Ladungsträger im elektrischen Wechselfeld kann dieser Neutralisationsschritt nicht mehr stattfinden.



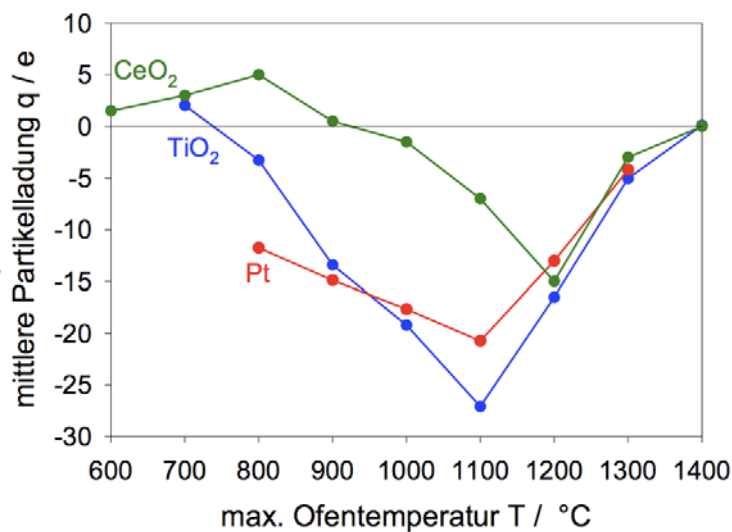
**Abbildung 2:** Partikelladungswerte nach Abkühlung in unterschiedlichen Gasatmosphären. (Ofentemperatur 1300°C, Pt-Partikeln aus Funkengenerator; linke Seite: mittl. Partikelgröße 100 nm; rechte Seite: mittl. Partikelgröße 150 nm)

Im Falle der Heliumatmosphäre ist die Erwartung folgende: Da Helium nicht ionisiert wird, liegen weder freie Elektronen noch positive Gasionen vor. Die negativen Ionen als alleinige freie Ladungsträger resultieren aus der thermischen Elektronen-Emission aus den Partikeln und der Wand. Ein anliegendes E-Feld verringert die Konzentration an negativen Ionen. Die Ladung wird folglich mit zunehmender Feldstärke steigen, also positiver (bzw. weniger negativ) werden. Diese Verschiebung zu positiveren Partikelladungen zeigt das Experiment mit Helium als Trägergas, wodurch die Hypothese bezüglich der wirkenden Mechanismen bestätigt wird.

Auch wenn die gemessenen Partikelladungszustände aufgrund der schon teilweise abgelaufenen Rekombinationsprozesse bei der Abkühlung bis zur Elektrodenzone (Eintrittstemperatur in der Elektrodenzone < 750°C) quantitativ nicht auf die im Ofen herrschenden höheren Temperaturen übertragen werden können, so wird doch aus den Ergebnissen geschlossen, dass sich die Aufladeergebnisse in CO<sub>2</sub> und Luft qualitativ nicht wesentlich unterscheiden. Somit wurde beschlossen, die geplanten Versuche im neuen Hochtemperaturversuchsstand vorwiegend in Luft als Trägergas durchzuführen.

In weiteren Vorversuchen wurde der Einfluss des Partikelmaterials auf den erreichbaren Partikelladungszustand weiter untersucht. Als weiteres Modellmaterial wurde neben Pt und TiO<sub>2</sub> (aus den bisherigen Messungen im Projekt 149Z bekannt) Ceroxid verwendet, das von allen eingesetzten Materialien die kleinste Austrittsarbeit (aus Literatur: 3,5 eV) besitzt. Damit sollten diese Partikeln schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen signifikant Elektronen emittieren, deutlich bevor die Emission der Rohrwand (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Austrittsarbeit laut Literatur 4,7 eV) von Bedeutung ist. Bei einer Betrachtung des erreichten Partikelladungszustands bei unterschiedlichen Temperaturen für die drei Partikelmaterialien (Abb. 3) zeigt sich genau dies.

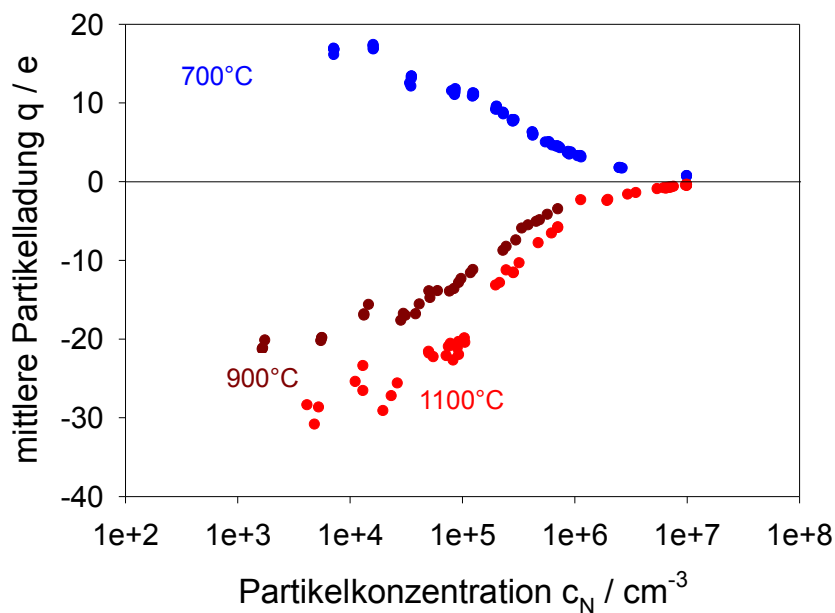
CeO<sub>2</sub>-Partikeln laden sich im Bereich von 600°C bis 800°C durch Thermo-Emission erst positiv auf. Bei weiterer Temperaturerhöhung überwiegt die unipolare Diffusionsaufladung mit neg. Ladungsträgern aus der Thermo-Emission des Wandmaterials. Bei Pt und TiO<sub>2</sub>, beides Materialien mit höherer Austrittsarbeit, fehlt dieser anfängliche Bereich positiver Partikelladungen (nahezu) vollständig. Im Bereich ab 1200°C wird dann ein dritter Mechanismus bedeutsam: Eine zunehmende Ionisierung des Trägergases könnte zur Entstehung einer immer stärker bipolaren Ionenatmosphäre führen. Dadurch nimmt die Partikelladung mit weiter ansteigender Temperatur ab, da nun auch pos. Ionen zur Verfügung stehen.



**Abbildung 3:** Mittlere Partikelladung für CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> und Pt-Partikeln in Luft

Da CeO<sub>2</sub> ein Extremfall der Materialwahl darstellt – der durchaus hilfreich ist, die Vorstellung der wirkenden Mechanismen zu überprüfen –, wird dieses Material nicht weiter für die kommenden Versuche am neuen Hochtemperaturversuchsstand in Betracht gezogen. Pt und TiO<sub>2</sub> unterscheiden sich qualitativ nicht in ihrem Verhalten, daher wird für die neuen Versuche zunächst TiO<sub>2</sub> als Partikelmaterial vorgesehen, da zu diesem Material eine für die Gesamtdauer des Projekts verfügbare Generierungseinrichtung zur Verfügung steht.

Als weiterer wichtiger Aspekt wurde der Konzentrationseinfluss auf die mittlere Partikelladung untersucht (vgl. Abbildung 4). Dazu wurden Pt-Partikeln in N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei unterschiedlichen Ofentemperaturen untersucht, wobei das unklassierte Pt-Aerosol hoher Konzentration sukzessive verdünnt wurde, um den Konzentrationseinfluss zu ermitteln.

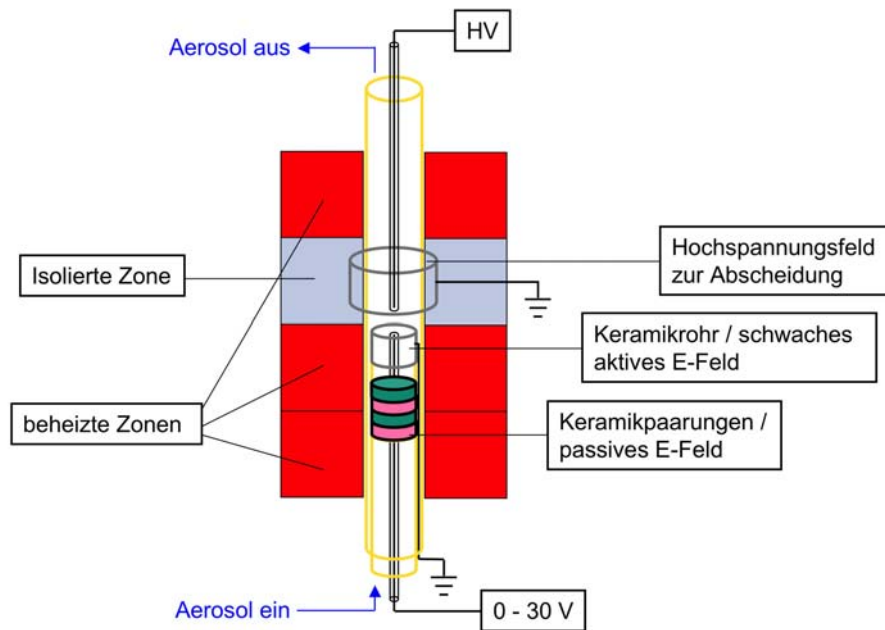


**Abbildung 4:** Konzentrationseinfluss auf die mittl. Partikelladung für Pt-Aerosol bei unterschiedlichen Ofentemperaturen.

Für alle Temperaturen werden dabei für die niedrigen Konzentrationswerte die größten Ladungsbeträge gefunden. Für Temperaturen ab 900°C, bei denen die Emission der Wand den Ladungszustand niedrig konzentrierter Partikeln bestimmt und so stark neg. Partikelladungen erreicht werden können, nähert sich die neg. Partikelladung mit zunehmender Partikelkonzentration immer mehr dem neutralen Zustand, da die Thermo-Emission der Partikeln immer mehr in die Größenordnung der konzentrationsunabhängigen Emission der Rohrwand gelangt. Dadurch spielen die neg. Ionen aus dem Wandmaterial bei der Diffusionsaufladung während des Abkühlvorgangs des Aerosols vor der Messung eine mit zunehmender Partikelkonzentration immer geringer werdende Rolle. Dabei ist jedoch immer zu bedenken, dass der hier gemessene Ladungszustand den Zustand nach vollständiger Abkühlung und Ablauf sämtlicher Rekombinationsvorgänge darstellt; das bedeutet nicht, dass die Partikeln auch bei hoher Temperatur und angelegten elektrischen Feldern neutral sind! Für die zukünftigen Versuche wurde eine experimentell nach einem Klassierschritt gut einstellbare und messtechnisch handhabbare Partikelkonzentration im Bereich knapp unterhalb  $10^4$  Partikeln/cm<sup>3</sup> gewählt.

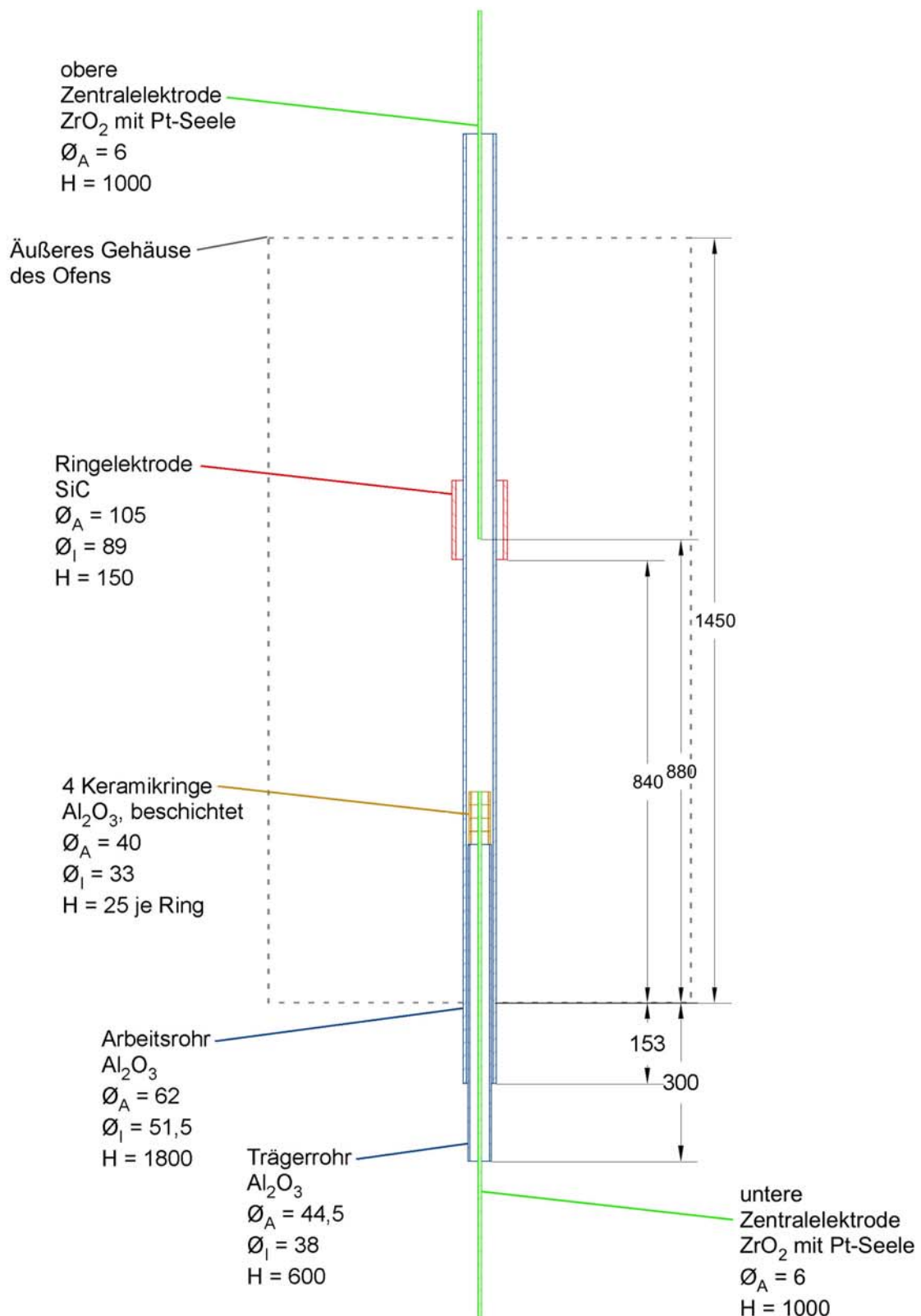
#### 4.1.2 Aufbau des neuen Hochtemperatur-Versuchsstands

Das Konzept des neuen Hochtemperatur-Versuchsstands beinhaltet das Verlegen sämtlicher keramischen Einbauten und Anregungsfelder einerseits sowie der Elektrodenanordnung zur Partikelabscheidung andererseits in die heiße Kernzone des speziell für diese Versuche ausgelegten 4-Zonen-Hochtemperaturofens. Abbildung 5 zeigt die prinzipielle Anordnung der unterschiedlichen Elemente innerhalb des Ofens.

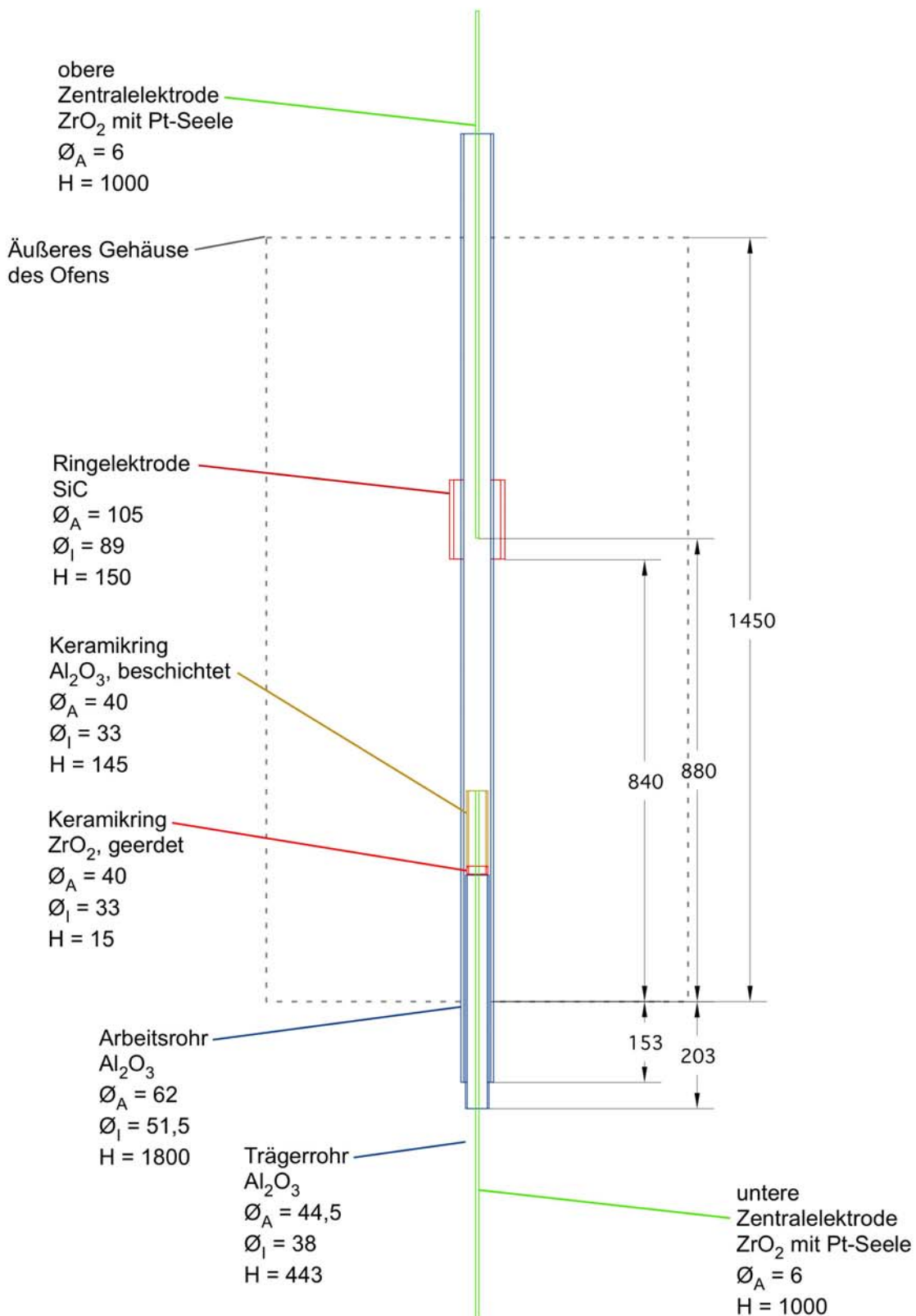


**Abbildung 5:** Schema des neuen 4-Zonen-Hochtemperaturofens mit den möglichen Einbauten.

Im unteren Bereich des Ofens, bestehend aus zwei aufeinander folgenden beheizten Ofenzonen, können dabei verschiedene Keramikpaarungen in Form von vier (beschichteten) keramischen Ringen, die alternierend angeordnet sind, eingebracht werden (Passive Felder / Keramikkombinationen). Alternativ ist es ebenfalls möglich auch längere keramische Rohrstücke, die elektrisch kontaktiert sind, in Kombination mit einer zentralen Anregungselektrode im unteren Bereich des Ofens einzubauen (schwache aktive Potenzialfelder). In Strömungsrichtung folgt dann eine stark isolierte, nicht beheizte Zone des Ofens. In diesem Bereich wird eine das Arbeitsrohr umschließende Ringelektrode in Kombination mit einer oberen Zentralelektrode eingesetzt, um ein starkes radiales elektrisches Feld zur Partikelabscheidung einbringen zu können. Nach oben hin schließt sich nochmals eine beheizte Zone des Ofens an, um den Temperaturabfall in der isolierten Zone zu begrenzen. Die genaue geometrische Lage der einzelnen Komponenten lässt sich Abbildung 6 (für den Einsatz von Keramikkombinationen) bzw. Abbildung 7 (für den Einsatz schwacher aktiver Potenzialfelder) entnehmen.



**Abbildung 6:** Geometrie des Verfahrensraumes im 4-Zonen-Hochtemperaturofens beim Einsatz von Keramikkombinationen.



**Abbildung 7:** Geometrie des Verfahrensraumes im 4-Zonen-Hochtemperaturofens beim Einsatz von schwachen aktiven Potentialfeldern im Bereich der eingebauten Keramikrohre aus unterschiedlichen Materialien.

In einer ersten Phase musste der in Abbildung 5 als Konzept beschriebene Versuchsstand aufgebaut werden. Dazu wurde für den neuen Versuchsaufbau mit dem 4-Zonen-Hochtemperaturofen zunächst ein Arbeitsgestell konzipiert und erstellt, in das der Ofen nach der Lieferung eingesetzt wurde. Dieses Gestell erlaubt zum einen den Einbau verschiedener Keramiken sowie die Installation einer Zentralelektrode von unten als auch den Einbau der oberen Zentralelektrode sowie die Positionierung der Aerosolmessgeräte nahe des Kühlflansches, der den Verfahrensraum (also das Arbeitsrohr im Ofen) am oberen Ende abschließt. Dies ist wichtig, um die unvermeidbaren Partikelverluste auf dem Weg zu den Messgeräten so gering wie möglich zu halten.

Nach Einsetzen des Ofens in das Arbeitsgestell und entsprechender Verkabelung wurde der Ofen zunächst in Zusammenarbeit mit dem Hersteller testweise in Betrieb genommen. Anschließend erfolgte der Einbau der SiC-Ringelektrode in den isolierten Bereich des Ofens. Die Kontaktierung dieser Elektrode erfolgte zunächst direkt durch einen Platindraht, der in eine Ringnut der SiC-Elektrode gewickelt wurde. Dabei wurden beide Drahtenden durch zwei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohre nach außen geführt, so dass durch eine Widerstandsmessung von außen die Funktionsfähigkeit der Kontaktierung der SiC-Elektrode überprüft werden konnte. Diese beiden Pt-Drähte wurden dann anschließend zum Anlegen eines definierten Potentials an der SiC-Elektrode verwendet (Verbindung entweder mit Erdpotential oder mit HV-Netzteil).

In einem weiteren Schritt wurde das zentrale  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Arbeitsrohr (Friatec, Degussit Al23) in den Ofen eingebaut. Dazu wurde das Arbeitsrohr zunächst mit einem Stahlring verklebt, der den Aufsatz eines passenden Kühlflansches erlaubt. Anschließend wurde das Arbeitsrohr in den Ofen eingeschoben und der Kühlflansch auf eine an den Ofen angebaute Tragbrücke aufgesetzt. Das Arbeitsrohr wurde dabei von oben durch den Kühlflansch gehalten; Längenänderungen infolge der Wärmeausdehnung des Arbeitsrohres konnten so durch eine Ausdehnung nach unten kompensiert werden.

Nach Einbau des Arbeitsrohres wurde auch die obere Zentralelektrode aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -teilstabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  (Friatec, FZY) eingesetzt; dabei wurde die Zentralelektrode durch ein Adapterteil im Kühlflansch zentriert. Der Kühlflansch konnte dann anschließend durch drei Klemmschrauben am Flanschring des Arbeitsrohres in einer Position verklemmt werden, in der die Zentralelektrode möglichst coaxial zum Arbeitsrohr angeordnet war (Einstellung erfolgte nach Try-and-error-Verfahren, Kontrolle visuell durch Beobachtung durch das offene untere Ende des Arbeitsrohres). Die genaue Positionierung der Zentralelektrode war dabei umständlich und nur mit mäßiger Genauigkeit zu bewerkstelligen; es muss davon ausgegangen werden, dass Abweichungen von der Mittelachse bis über 5 mm weder genau detektiert noch ausrei-



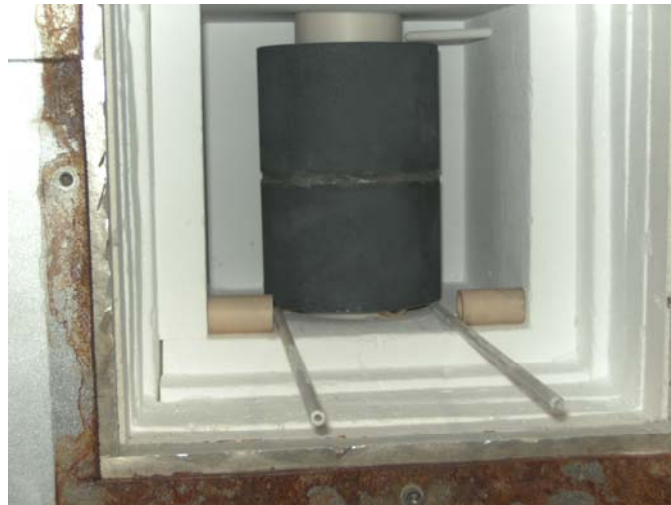
chend nachjustiert werden konnten (aus diesem Grund wurde das Justierverfahren nach den Versuchen im Arbeitspaket 4 stark verbessert, s.o.). Nach der Positionierung der Zentralelektrode wurde diese mit einem HV-Netzteil verbunden. Die Kontaktierung erfolgte dabei durch einen in die hohle Zentralelektrode eingeschobenen Pt-Draht, der somit einen Kontakt im heißen, leitfähigen Bereich der Elektrode herstellt.

Als letztes wurden die Keramikmaterialien bzw. -paarungen, die untersucht werden sollten, von unten über ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stützrohr in das Arbeitsrohr eingeschoben. (Für die Vorversuche wurden 4 Ringe mit je 25 mm Länge aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Keramikmaterial eingebracht; die unterschiedlichen Konfigurationen im Bereich dieser Zone, die in den Arbeitspaketen 4 und 5 jeweils untersucht wurden, werden dort genauer beschrieben.) Schließlich wurde der Spalt zwischen Arbeits- und Stützrohr mit mehreren Windungen Keramikschnur gedichtet. Diese Abdichtung erlaubte ein axiales Verschieben des Arbeitsrohres relativ zum Stützrohr durch die oben erwähnte thermische Ausdehnung des Arbeitsrohres, ohne die Position der keramischen Einbauten, die durch das Stützrohr getragen werden, relativ zur beheizten Zone zu verändern. Abschließend wurde der Anschlussflansch für die Aerosolzuführung auf die Unterseite des Stützrohres aufgesetzt.

Basierend auf den Erfahrungen mit dem Versuchsaufbau aus dem Vorgängerprojekt 149 Z wurde der Ofen und das Arbeitsrohr anschließend für eine längere Zeit (ca. 3 Wochen) bei Temperaturen von  $1000^\circ\text{C}$  bis  $1500^\circ\text{C}$  ausgeheizt, um die anfangs extrem starke Partikelproduktion aus dem Arbeitsrohr weitgehend zu eliminieren. Dazu wurde ein kontinuierlicher Strom trockener partikelfreier Spülluft durch das Arbeitsrohr geleitet und die Partikelkonzentration am Ausgang des Rohres nach Abkühlung gemessen. Nach 3 Wochen lag die Partikelkonzentration bei Temperaturen bis  $1300^\circ\text{C}$  in Bereich von 2-3 Partikeln/ $\text{cm}^3$  oder darunter, was für spätere Versuche bis  $1300^\circ\text{C}$  ausreichend war.

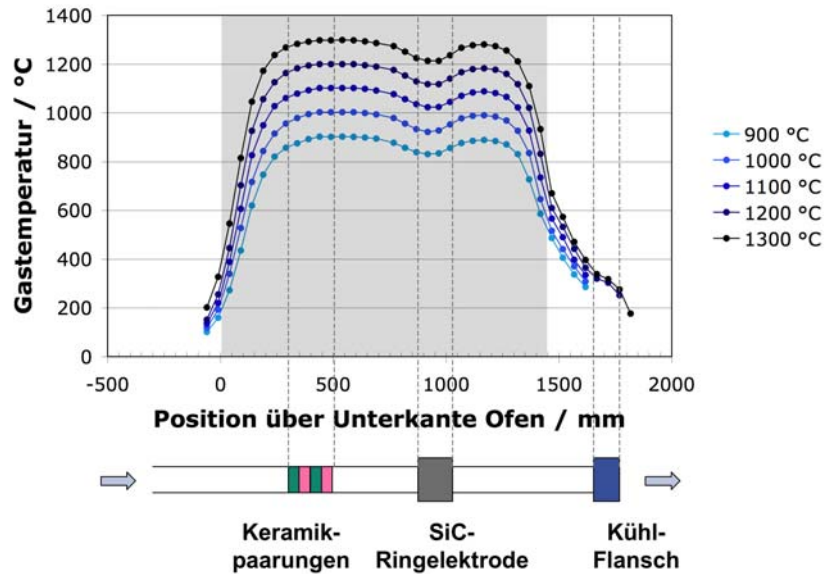
Nach dem Ausheizen des Arbeitsrohres wurde bei einer Widerstandsprüfung des Platindrahtes zur Kontaktierung der im Ofen eingebauten SiC-Ringelektrode festgestellt, dass die Kontaktierung schadhafte war. Nach Ausbau des Pt-Drahtes war festzustellen, dass der Draht offensichtlich mit der SiC-Keramik reagiert hatte, da der Draht an den Kontaktstellen zum SiC stark im Durchmesser verringert und stellenweise gebrochen war. Nach Rücksprache mit Keramikherstellern wurde uns diese Problematik, insbesondere in oxidierender Atmosphäre, bestätigt. Daher wurde letztlich die Kontaktierung der Ringelektrode geändert. Die SiC-Keramik wurde auf zwei im Ofen nachträglich eingebauten  $\text{ZrO}_2$ -Rohre gelagert; diese wiederum wurden im Inneren mit einer Pt-Seele zur Kontaktierung im Hochtemperaturbereich versehen. Die Pt-Drähte wurden dann beide getrennt und isoliert nach außen geführt, so dass wiederum der Kontakt zur SiC-Ringelektrode von außen mittels Widerstandsmes-

sung überprüft werden kann (vgl. Abbildung 8).

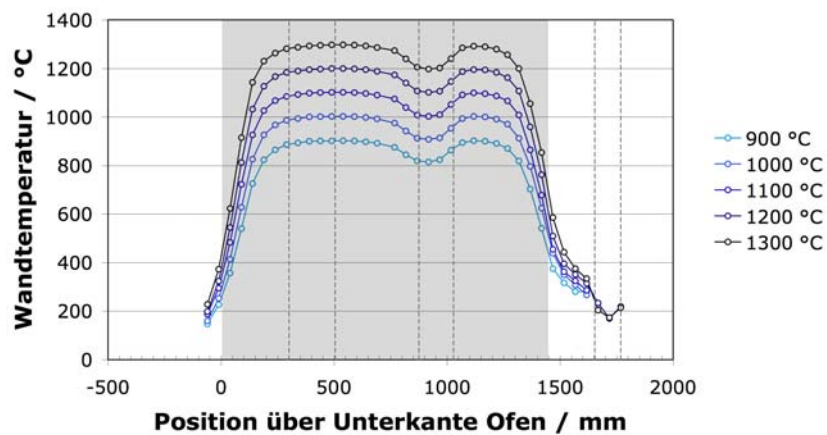


**Abbildung 8:** *Blick in die geöffnete isolierte Zone des Ofens beim Einbau der SiC-Ringelektrode mit verbesserter Kontaktierung über zwei  $ZrO_2$ -Rohre mit Pt-Seele (Pt-Draht hier noch nicht eingebaut).*

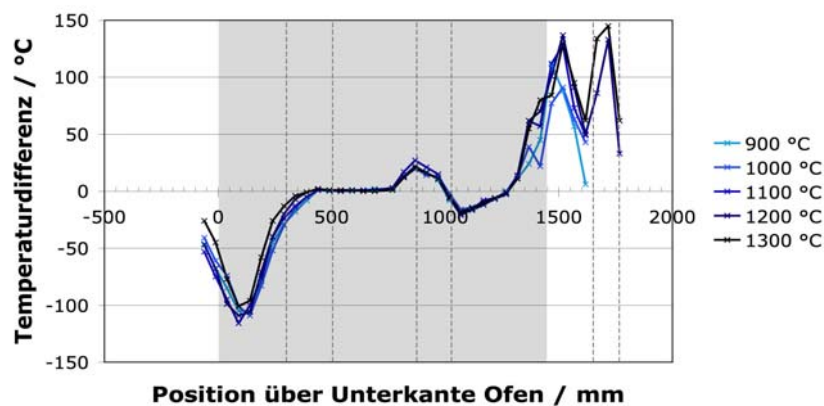
In einem weiteren Schritt wurde das Temperaturprofil des neuen 4-Zonen-Ofens vermessen. Dieses erlaubt die Bestimmung der tatsächlich in der Abscheidezone (insbesondere auch in der ausschließlich isolierten Zwischenzone, in der die SiC-Ringelektrode eingebaut ist) herrschenden Temperaturen und liefert eine Randbedingung für die numerische Simulation der Hochtemperatur-Abscheideversuche. Zur Ermittlung des Temperaturprofils wurde ein PtRh-Pt-Thermoelement eingesetzt, wobei in axialen Schritten von 50 mm die Temperatur auf der Rohrachse und – durch Verkippen des Thermoelements – an der Rohrwand lokal bestimmt wurde. Die gemessenen Temperaturprofile sowie die lokale Differenz zwischen Rohrmitte und Rohrwand sind in den Abbildungen 9 bis 11 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Solltemperatur und die maximal erreichte Temperatur in den beheizten Zonen besser als  $3^\circ\text{C}$  zusammenfallen und dass nach dem Einlauf im Bereich der keramischen Einbauten die Solltemperatur nahezu erreicht ist. Weiterhin sieht man, dass der Abfall der Temperatur im isolierten unbeheizten Bereich der SiC-Ringelektrode moderat ist; er beträgt auch für die höchste Ofentemperatur von  $1400^\circ\text{C}$  nur etwa  $100^\circ\text{C}$ . Die Temperaturunterschiede zwischen Rohrmitte und -wand sind innerhalb des Ofens ebenfalls klein und betragen beim Übergang zur isolierten Zone weniger als  $30^\circ\text{C}$ . Lediglich im Einlauf- und im Auslaufbereich treten hohe Gradienten in radialer Richtung auf. Besonders im Auslaufbereich unmittelbar nach Verlassen des Ofens treten hohe Temperaturdifferenzen zwischen Rohrmitte und Wand von nahezu  $150^\circ\text{C}$  auf, die zu verstärkten thermophoretischen Verlusten führen könnten (vermutlich sind die Temperaturunterschiede hier sogar noch etwas größer, da aus konstruktiven Gründen im oberen Auslaufbereich nicht immer sichergestellt werden konnte, dass das Thermoelement tatsächlich die Wand berührt und so ggf. eine etwas zu hohe Wandtemperatur bestimmt wurde).



**Abbildung 9:** Axiales Profil der Gastemperatur im Arbeitsrohr des neuen 4-Zonen-Hochtemperaturofens. Der Bereich des Profils innerhalb des Ofens ist grau hinterlegt. Zur Verdeutlichung ist unterhalb des Diagramms eine Skizze des Arbeitsrohres mit der Lage der keramischen Einbauten, der SiC-Ringelektrode sowie des Kühlflansches beigefügt.

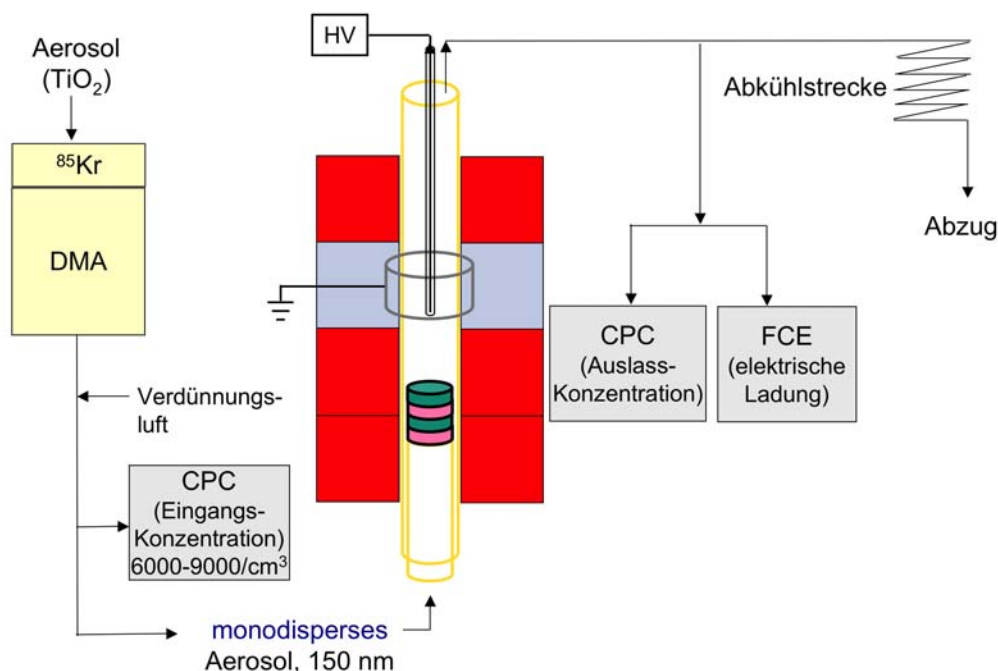


**Abbildung 10:** Axiales Profil der Wandtemperatur im Arbeitsrohr des neuen 4-Zonen-Hochtemperaturofens. Der Bereich des Profils innerhalb des Ofens ist grau hinterlegt.



**Abbildung 11:** Axiales Profil der Differenz zwischen Gas- und Wandtemperatur im Arbeitsrohr des neuen 4-Zonen-Hochtemperaturofens. Der Bereich des Profils innerhalb des Ofens ist grau hinterlegt.

Nach Ermittlung des Temperaturprofils konnte die benötigte Messtechnik sowie die Partikelgenerierung für das  $\text{TiO}_2$ -Aerosol in den neuen Versuchsstand integriert werden (siehe Abbildung 12). Das  $\text{TiO}_2$ -Aerosol wurde (wie schon im IGF-Vorhaben 149 Z sowie in den geschilderten Voruntersuchungen am alten Hochtemperaturversuchsstand im Verlauf dieses Projekts) mittels eines Heißwandreaktors aus dem Precursor Titan-Tetraisopropoxid (TTIP) erzeugt. Dazu wurde ein kleiner Stickstoffstrom (ca. 300 ml/min) in einem mit TTIP gefüllten Sättiger bei ca. 40-50°C mit Precursordampf gesättigt. Dieser Gasstrom wurde anschließend mit einem Druckluftstrom vermischt, so dass sich ein Gesamtvolumenstrom von 1 l/min ergab. Dieses Gemisch wurde dann durch einen Heißwandreaktor (Wandtemperatur 500°C) geleitet, wo der Precursor zu  $\text{TiO}_2$ -Partikeln bzw. zu entsprechenden Agglomeraten umgesetzt wurde. Der den Heißwandreaktor verlassenden Volumenstrom wurde zunächst in einem bipolaren Auflader ( $^{85}\text{Kr}$ -Strahler) in ein Boltzmann-Ladungsgleichgewicht gebracht; anschließend konnte in einem elektrostatischen Klassierer (DMA, Differenzieller Mobilitätsanalysator) die gewünschte Partikelgröße von 150 nm selektiert werden. Das nun nahezu monodisperse Aerosol wurde mit weiterer partikelfreier Druckluft verdünnt, so dass sich am Einlass in den Hochtemperaturofen ein Volumenstrom von 6 l/min bei Umgebungsbedingungen ergab.

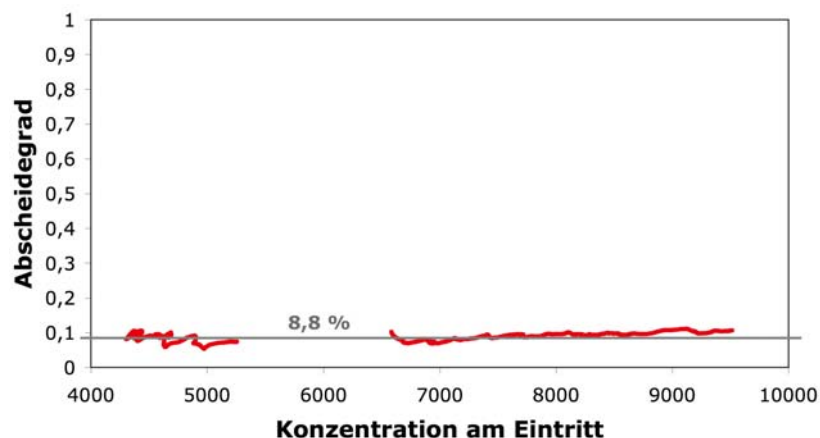


**Abbildung 12:** Versuchsaufbau mit Partikelgenerierung, -klassierung und -messtechnik.

Zur Bestimmung der Partikelkonzentration vor Eintritt in den Ofen wurde ein Teilstrom des Aerosols in einem Kondensations-Partikelzähler (CPC, TSI 3022A) vermessen. Die Eingangskonzentration wurde dabei (durch Anpassung des Sättiger-Volumenstroms und der Sättiger-Temperatur) auf einen Wert von 6000 bis 9000 Partikeln/cm<sup>3</sup> eingestellt. Am Ausgang des Ofens wurde nach dem Kühlflansch ein Teil-

strom des Aerosols entnommen und einem weiteren CPC (Grimm, Serie 5.400) zur Bestimmung der restlichen vorhandenen Partikeln sowie einem Aerosolelektrometer (FCE, Faraday Cup Elektrometer) zur Bestimmung der mit dem Aerosolstrom transportierten Ladungsmenge zugeführt. Der restliche Volumenstrom aus dem Ofen wurde nach weiterer Abkühlung in einen Abzug geleitet. Da die beiden CPC bei gleichem Ausgangsaerosol nicht exakt gleiche Konzentrationen ermitteln, wurde in einem Vorversuch eine Kalibrierkurve zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Zähl-effizienzen der beiden Geräte bestimmt. Dies ist insbesondere von Bedeutung, wenn die Gesamt-Abscheideleistung in der Versuchsanordnung bestimmt werden soll, da dann Absolutwerte der Konzentrationen von beiden Geräten miteinander verrechnet werden müssen.

Um später ermittelte Abscheidegrade bei hoher Temperatur und angelegtem Abscheidfeld beurteilen zu können, wurden im Vorfeld auch die Partikelverluste bei der Passage durch den Ofen und die Zu- und Ableitungen des Aerosols im kalten Zustand bestimmt (wohl wissend, dass dies nur ein grober Anhaltswert sein kann, da z.B. Partikelverluste durch Diffusion bei höheren Temperaturen deutlich anders ausfallen können). Das Ergebnis ist für einen weiten Konzentrationsbereich in Abbildung 13 zu finden. Im Mittel ergibt sich kleiner, doch nicht zu vernachlässigender Verlust von 8,8%.



**Abbildung 13:** Partikelverlust in Ofen, Zu- und Ableitungen bei Raumtemperatur

Mit dem bis hierhin beschriebenen Aufbau wurden die Versuche im Arbeitspaket 4 durchgeführt. Im Verlauf der zugehörigen Messungen wurden jedoch einige Schwachpunkte des Aufbaus gefunden, die vor der Durchführung des Arbeitspaketes 5 – zusammen mit ohnehin notwendigen Umbaumaßnahmen – durch konstruktive Änderungen behoben wurden. Diese Veränderungen im Aufbau zwischen Arbeitspaket 4 und 5 werden im Folgenden näher beschrieben.

Eine wesentliche Veränderung gegenüber den Versuchen in Arbeitspaket 4 stellte die in Arbeitspaket 5 benötigte zusätzliche untere Zentralelektrode dar. Diese muss-

te, ebenso wie die obere Zentralelektrode, konzentrisch zur Achse des Arbeitsrohres eingebaut werden. Wie oben beschrieben, war der exakte Einbau der oberen Zentralelektrode schon nicht vollständig gelungen; die Abweichungen von der gewünschten Lage auf der Rohrachse waren merklich. Daher sollte, zusammen mit der Entwicklung einer zuverlässigen Prozedur zum korrekten Einbau der unteren Zentralelektrode, das Verfahren zur Positionierung der oberen Elektrode deutlich verbessert werden.

Ziel der gesamten Vorgehensweise ist die Ausrichtung der beiden im 4Z-HT-Ofen eingebauten Zentralelektroden konzentrisch zum Arbeitsrohr; zudem muss die Prozedur so wenig aufwendig sein, dass sie mit vertretbarem Zeitaufwand nach jedem Wechsel der keramischen Einbauten eingesetzt werden kann. Als besondere Schwierigkeit kommt hinzu, dass das Innere des Arbeitsrohres spätestens nach Montage beider Zentralelektroden einer genauen optischen Inspektion nicht mehr zugänglich ist. Die Anforderungen an die Positioniergenauigkeit werden dabei deutlich, wenn man die maximal zusätzliche Winkelabweichung für die Zentralelektrode abschätzt: Mit den Randbedingungen einer Elektrodenlänge von 1000 mm und einer gewünschten maximale Abweichung der Elektroden spitze von der Mittelachse von 1 mm ergibt sich eine einzuhaltende maximale Winkelabweichung von nur  $0,06^\circ$ . Damit wird deutlich, dass eine Justage, die ausschließlich auf einem goniometrischen Verfahren beruht, nicht machbar oder zumindest unverträglich aufwendig ist. Daher wurde ein zweistufiges Positionierverfahren, zusammen mit Verbesserungen der mechanischen Einstellbarkeit der Elektrodenposition, entwickelt:

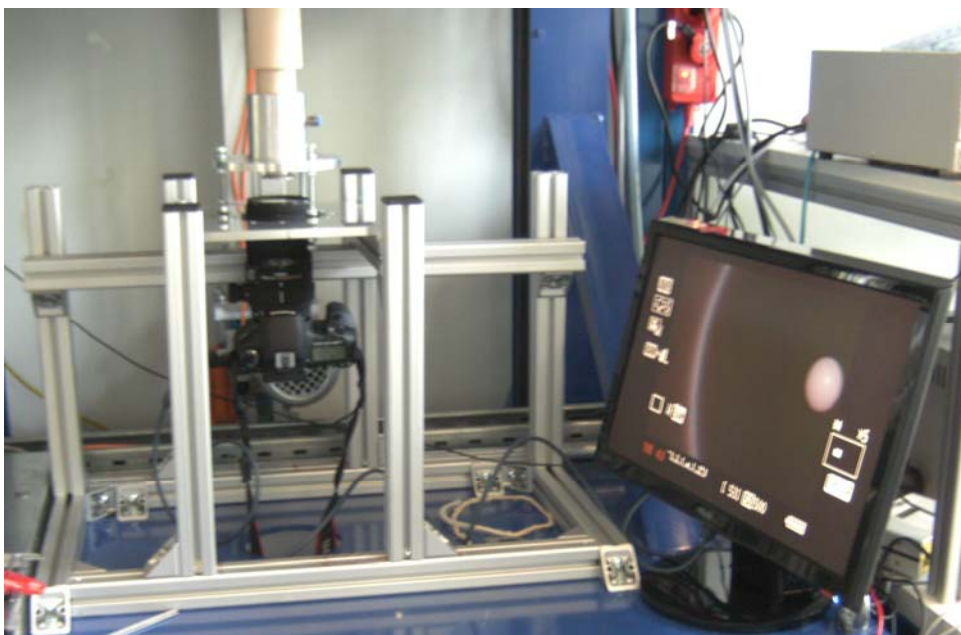
Zunächst wurde die obere Einspannung der Zentralelektrode verbessert. Dazu wurde ein verbesserter Flanschteller gefertigt, welcher durch drei Einstellschrauben und einem Tellerfedernpaket sowie einer Kugel-Pfannen-Kombination, zu allen Seiten hin geneigt und fein justiert werden kann. Der verwendete und eingebaute Flansch ist in Abbildung 14 dargestellt.





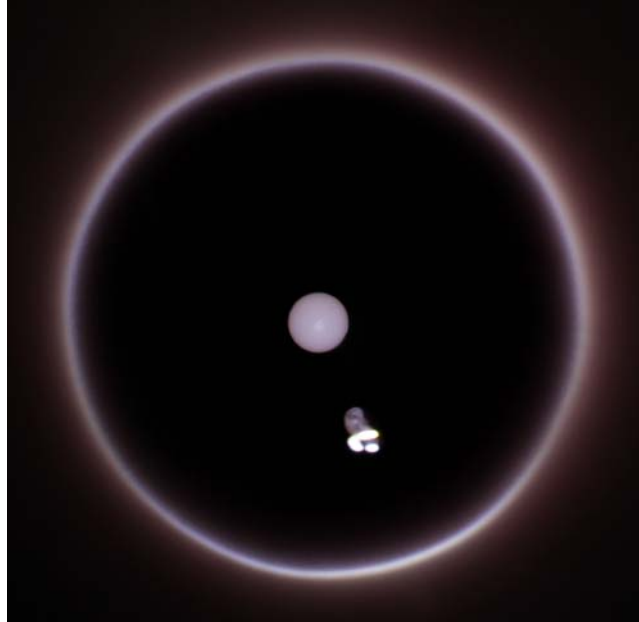
**Abbildung 14:** Befestigung des oberen Kühlflansches mit 3 Einstellschrauben. Zusätzlich ist rechts ein Kompensator zu erkennen, mit dem der Flansch von den weiteren Aerosol führenden Bauteilen mechanisch weitgehend entkoppelt wird.

Die Ausrichtung der oberen Zentralelektrode im Inneren des Arbeitsrohres wird mit einer digitalen Spiegelreflexkamera (Canon EOS 7D) mit einem Makroobjektiv der Brennweite 150 mm und der Blende 2.8 kontrolliert. Dazu wird die Kamera an einem Gestell unterhalb des Arbeitsrohres fixiert und über Live-View die Ausrichtung überprüft, vergleiche Abbildung 15.



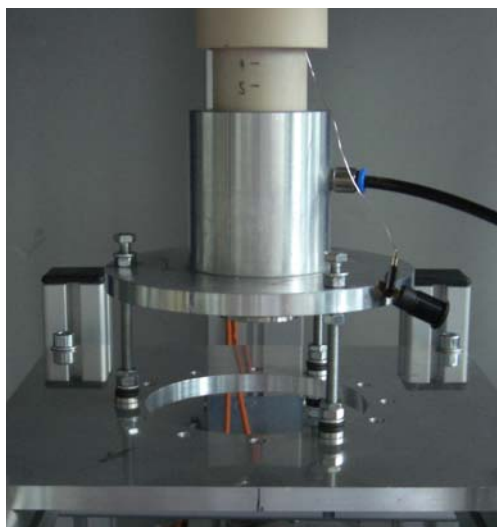
**Abbildung 15:** Kontrolle der oberen Zentralelektrode: Die Kamera wird nach Ausbau der unteren Zentralelektrode im Haltegestell direkt unter dem Anschlussflansch des Trägerrohres positioniert; daneben ist der Monitor mit dem Livebild der Kamera aus dem Inneren des Arbeitsrohres zu erkennen.

Die exakte Vermessung der Position der oberen Zentralelektrode geschieht anschließend am Rechner durch digitale Bildverarbeitung. Abbildung 16 zeigt ein solches Digitalbild. Gut zu erkennen ist dabei das Arbeitsrohr mit der mittig positionierten Zentralelektrode.



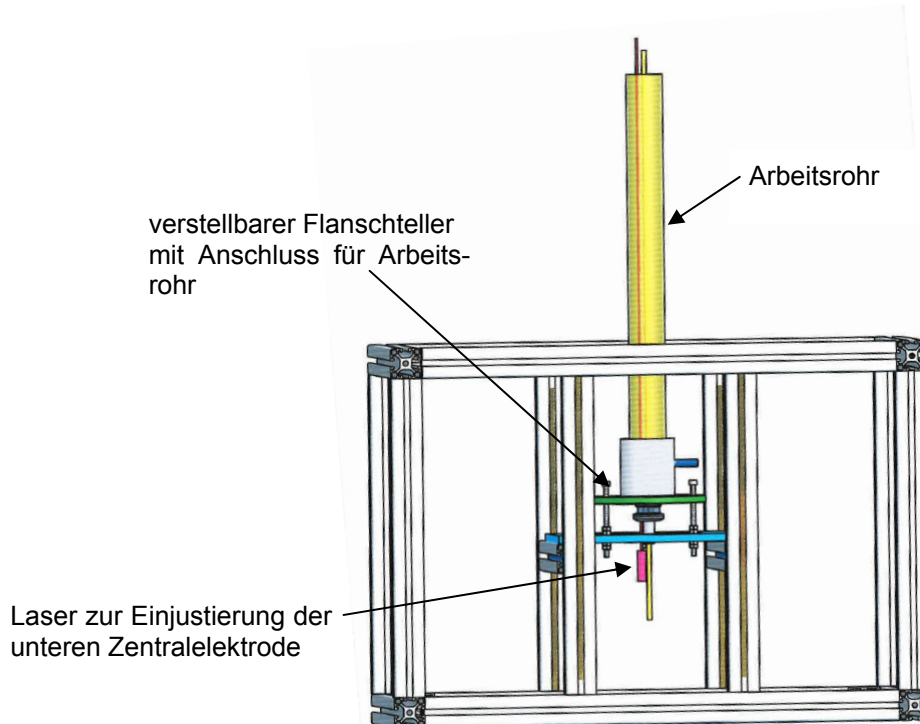
**Abbildung 16:** *Digitalaufnahme des Arbeitsrohres mit zentrierter oberer Zentralelektrode. Das helle Objekt rechts unterhalb der Zentralelektrode ist eine zur Ausleuchtung des Arbeitsrohres zusätzlich eingebrachte LED.*

Für die Positionierung der unteren Zentralelektrode wird ein Flanschsteller mit vergleichbaren Einstellmöglichkeiten wie für die obere Zentralelektrode verwendet. Er wird zur Stabilisierung auf einem neu in den Versuchsstand integriertes Gestell montiert (vgl. Abbildung 17 und Abbildung 18).



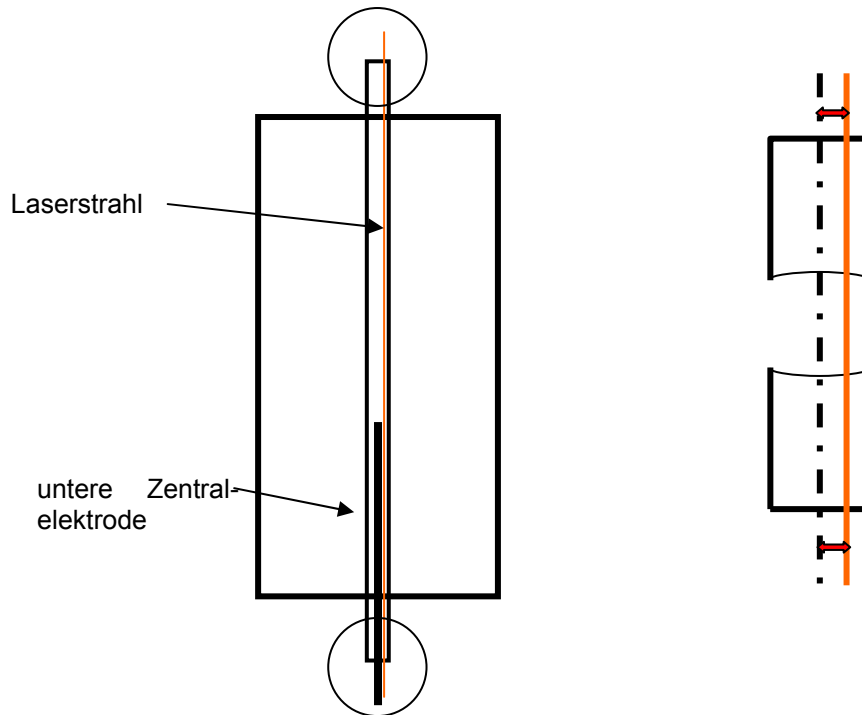
**Abbildung 17:** *Flanschsteller der unteren Zentralelektrodenhalterung mit Einstellschrauben.*





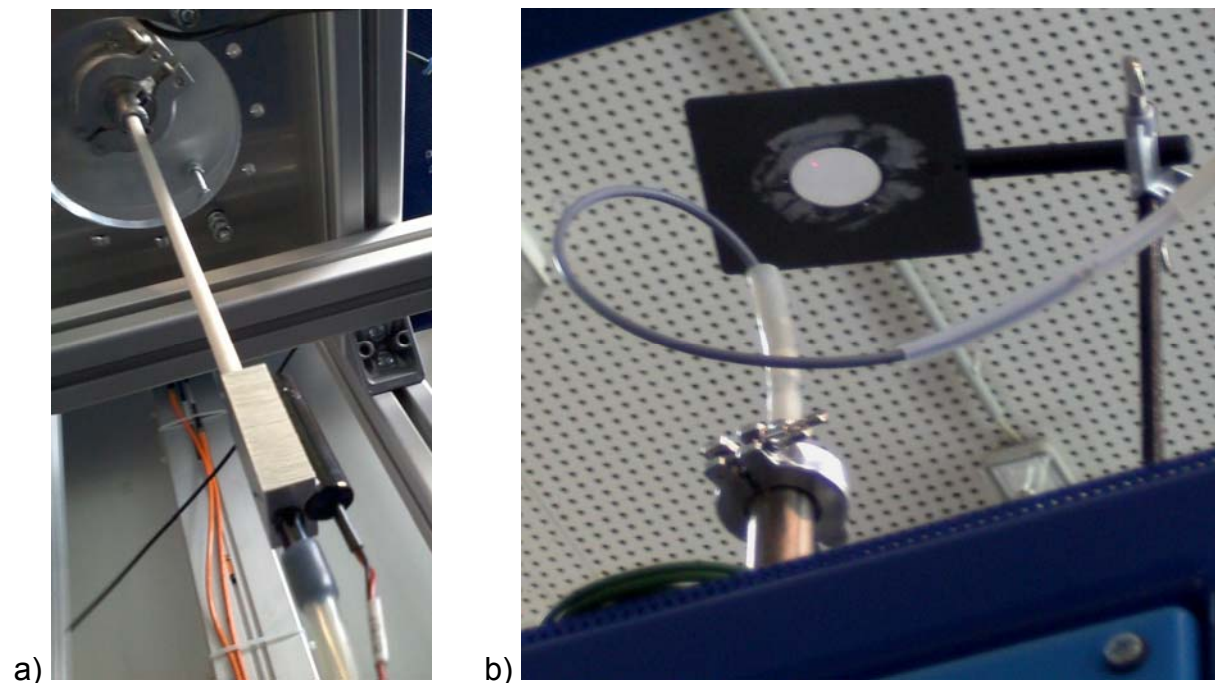
**Abbildung 18:** CAD-Zeichnung der Halterung der unteren Zentralelektrode mit Flanschteller einschließlich des Untergestells sowie der Lasereinrichtung zur Justierung der oberen Zentralelektrode (wird im Anschluss beschrieben).

Die Justage der unteren Zentralelektrode kann nicht analog der Vorgehensweise für die obere Zentralelektrode erfolgen, da der zur Beobachtung der Elektrodenposition nötige Einblick in das Arbeitsrohr von oben durch die schon justierte obere Elektrode blockiert wird. Daher wird als Peilhilfe eine mit Hilfe eines Lasers parallelverschobene Mittelachse benutzt (vgl. Abbildung 19). Dabei wird ein Laser mit einem definierten Abstand so an der unteren Zentralelektrode angebracht, dass der Laserstrahl parallel zur Zentralelektrode verläuft. Die Befestigungsflansche der oberen und unteren Zentralelektroden weisen Blendenöffnungen in demselben definierten Abstand von der zentralen Achse auf. Die Flansche sind außerdem so eingebaut, dass die Winkelposition dieser exzentrischen Blenden gleich ist. Wird nun die untere Zentralelektrode derart eingebaut, dass der Laserstrahl gerade durch die Blendenöffnung des unteren Flansches fällt, so ist die untere Elektrode genau dann richtig justiert, wenn der Laserstrahl durch die Blendenöffnung des oberen Befestigungsflansches austritt und auf einem darüber angebrachten Schirm sichtbar wird. Abbildung 19 zeigt dazu die schematische Zeichnung mit einer Ausschnittszeichnung.



**Abbildung 19:** Schemazeichnung der Laserjustierung der unteren Zentralelektrode.

In Abbildung 20 a) ist der an der unteren Zentralelektrode angebrachte Laser sowie in Abbildung 20 b) der über der Austrittsblende angebrachte Schirm mit dem Laserpunkt – nach erfolgreicher Justage – zu sehen.

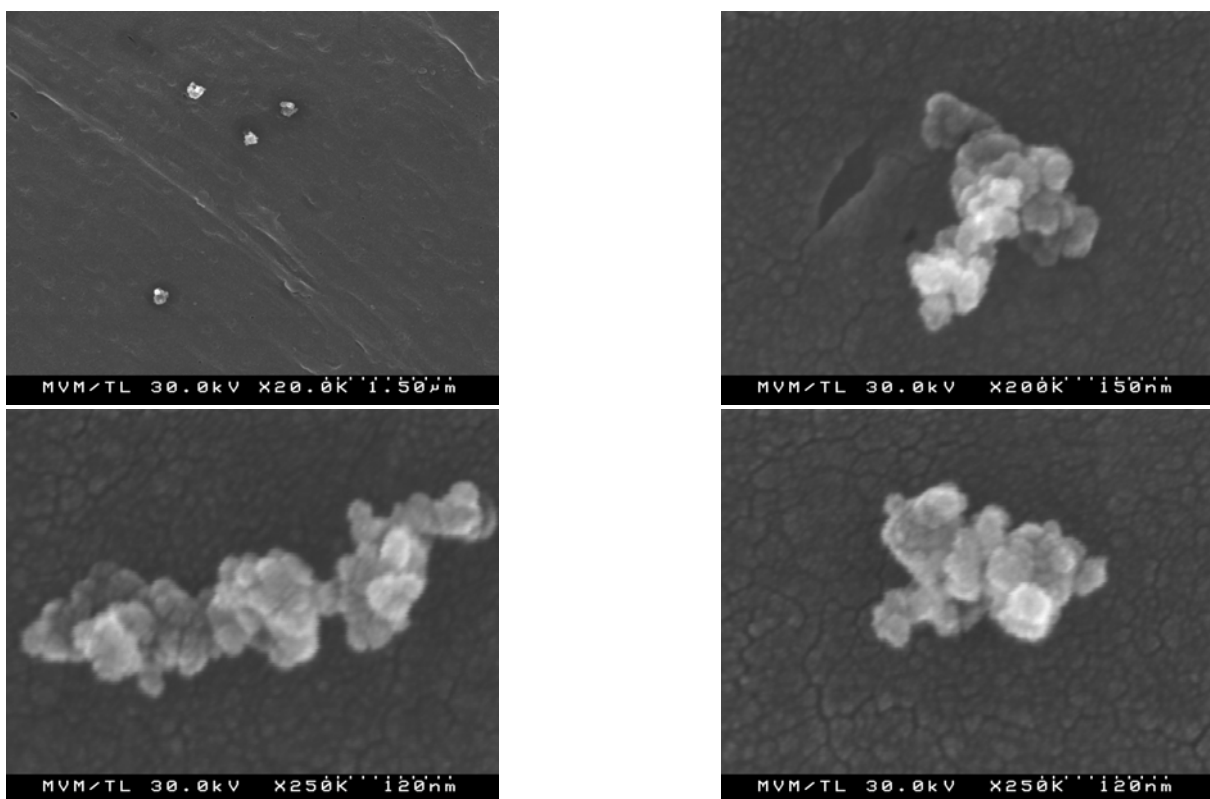


**Abbildung 20:** a) Justierlaser an eingebauter unterer Zentralelektrode. b) Schirm über oberer Blendenöffnung mit rotem Laserfleck nach erfolgreicher Justage.

Weitere Veränderungen am Versuchsaufbau waren notwendig, da der bis zum Arbeitspaket 4 eingesetzte Heißwandreaktor zur Partikelgenerierung durch einen nicht mit vertretbarem Aufwand zu reparierenden Defekt ausfiel. Daher musste ein neuer

Heißwandreaktor in die Gesamtanlage integriert werden. Verwendet wurde dazu der Carbolite Röhrenofen aus dem Vorgängerprojekt 149Z, der mit einem geeigneten Arbeitsrohr mit passenden Anschlüssen versehen wurde. Der Ofen sowie die vor- und nachgelagerte Peripherie der Partikelgenerierung und -klassierung wurden in das Gestell des neuen Versuchsaufbaus integriert, um die Aerosol führenden Leitungswege möglichst kurz zu gestalten.

Die mit dem neuen Aufbau erzeugten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln wurden mit einem Transmissions-elektronenmikroskop (TEM) untersucht. Abbildung 21 zeigt einige Probenaufnahmen. Dabei wurde die Größenklassierung der einzelnen Partikel im Bereich von 150 nm bestätigt.



**Abbildung 21:** TEM-Aufnahmen der generierten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln nach der Größenklassierung.

Als weiteres Problem auf der Seite der Partikelgenerierung stellte sich bei den Messungen zum Arbeitspaket 4 heraus, dass die Partikelkonzentration während einer Messung (Dauer ca. 60–90 Minuten) erheblich schwankte, wodurch das Einstellen einer einheitlichen mittleren Partikelkonzentration für alle Versuche erheblich erschwert war. Auch nach Einsatz des neuen Aufbaus zur Partikelerzeugung konnte zunächst keine konstante Partikelkonzentration gewährleistet werden. Deshalb wurde nun ein durchmischter Pufferspeicher in den Aerosolweg nach der Größenklassierung integriert, welcher die Konzentrationsschwankungen weitgehend vergleichmäßigte. Das Gesamtkonzept der für die Versuche des Arbeitspakets 5 modifizierten Versuchsanlage ist in einem vereinfachten P&ID-Schema des Aufbaus noch einmal

zusammengefasst (vgl. Abbildung 22); der Versuchsaufbau in seiner letzten Ausbaustufe für Arbeitspaket 5 ist in Abbildung 23 zu sehen.

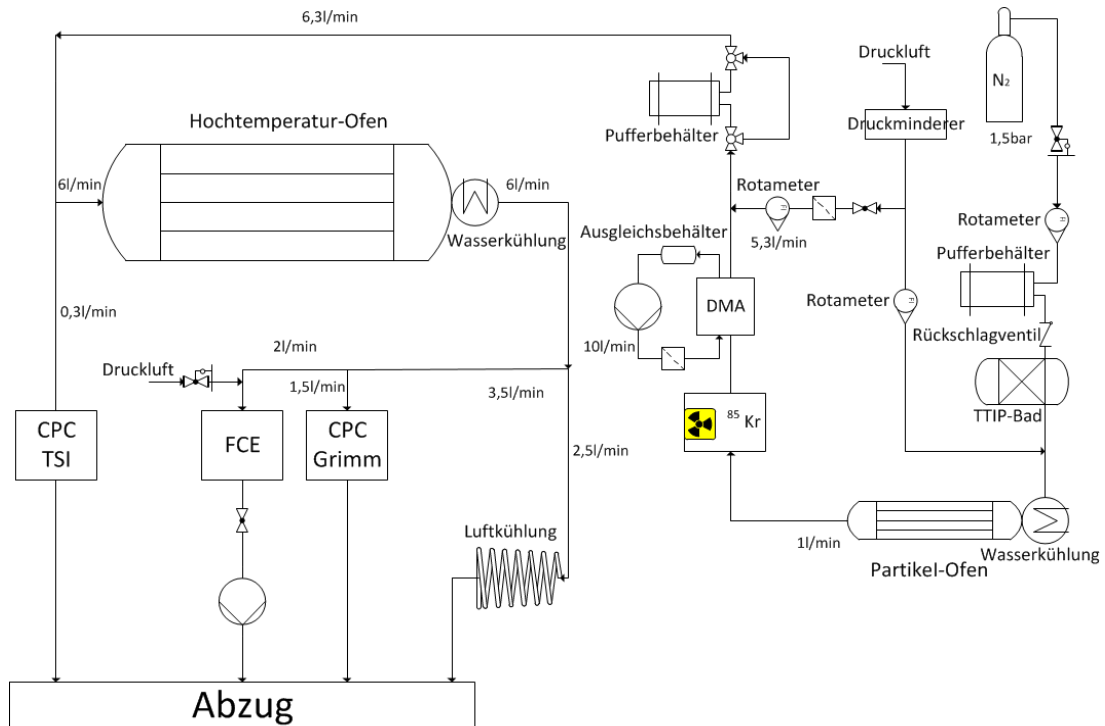


Abbildung 22: Schema des modifizierten Aufbaus für Arbeitspaket 5.



Abbildung 23: Foto des neuen Hochtemperatur-Versuchsstandes, wie er für Arbeitspaket 5 zum Einsatz kam (Setup im Bereich des 4-Zonen-Hochtemperaturofens entspricht weitgehend Arbeitspaket 4).

## 4.2 Arbeitspaket 2: Weiterentwicklung des Electro-Hydrodynamics Model (EHDM)

### 4.2.1 Elektrisches Verhalten der keramischen Einbauten

#### Kontaktspannungen zwischen Leitern bzw. Halbleitern:

Die erste Zone der weiterentwickelten Versuchsanordnung sieht einen Bereich vor, in dem verschiedene Keramiken miteinander in Kontakt gebracht werden. Aufgrund der hohen Temperaturen im Ofen besitzen diese Keramiken eine definierte elektrische Leitfähigkeit.

An Kontaktflächen von Leitern bzw. Halbleitern entsteht ein Energiegefälle aufgrund der unterschiedlichen chemischen Potenziale. Durch die Diffusion von Ladungsträgern vom Material mit dem größeren chemischen Potenzial in das benachbarte entsteht ein elektrisches Feld, das das Energiegefälle ausgleicht und den Strom zum erliegen bringt. Im Gleichgewicht lässt sich das elektrische Feld wie folgt beschreiben.

$$E = -\frac{1}{e} \cdot \frac{d\mu}{dz} \quad (1)$$

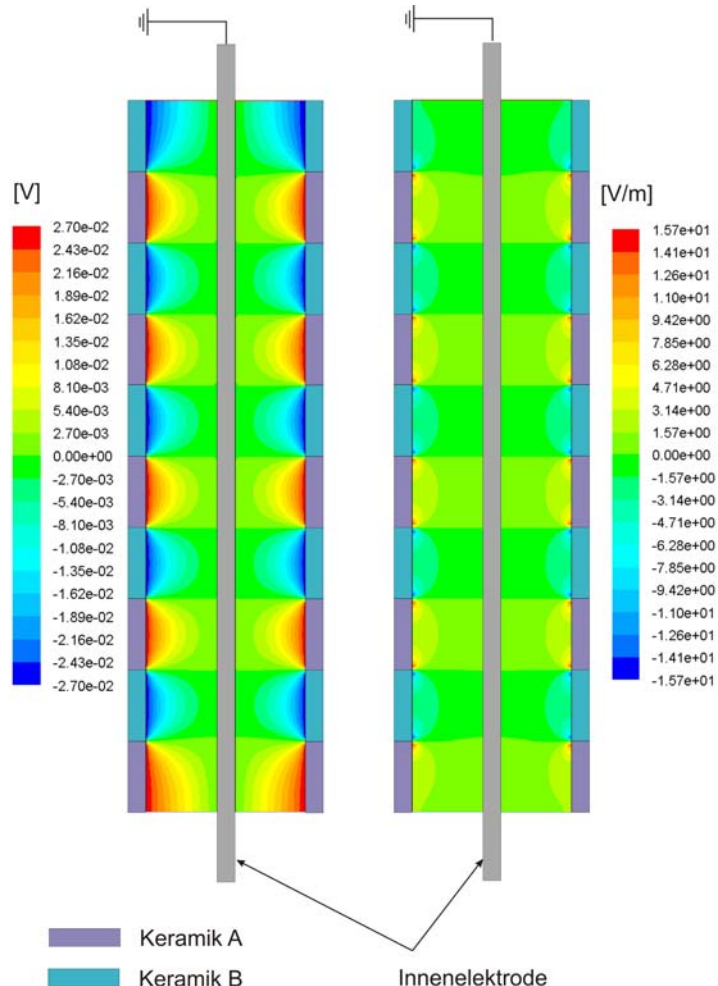
mit  $\mu$  als chemisches Potenzial.

Für die Kontaktspannung oder auch Galvanispannung gilt folgender physikalischer Zusammenhang [1].

$$U_K^{A/B} = -\frac{1}{e} \int_A^B d\mu = -\frac{1}{e} \cdot (\mu_B - \mu_A) \quad (2)$$

Abbildung 24 zeigt berechnete Potenzial- und Feldverläufe bei der Kombination von MgO- und SnO<sub>2</sub>-Ringen bei einem gemessenen Potenzialunterschied von bis zu 54 mV bei einer Prozesstemperatur von 1400 °C.

Experimentell konnte ein positiver Effekt auf die Partikelabscheidung durch Nutzung der Galvanispannung in dieser Ringanordnung aufgrund der geringen elektrischen



**Abbildung 24:** CFD-Simulation der Kontaktpotenziale und der resultierenden elektrischen Feldstärke in der ersten Zone des 4-Zonenofens bei Paarung verschiedener Keramikringe (nicht maßstabgetreu)



Feldstärke nicht nachgewiesen werden.

Glühemission aus keramischen Systemkomponenten:

Ein wichtiger Aspekt für die Modellierung der an der Versuchsanlage des MVM beobachteten Effekte ist das elektrische Verhalten der verwendeten keramischen Werkstoffe.

Das Emissionsverhalten der keramischen Komponenten wurde anhand der thermischen Emission nach Richardson [2] beschrieben:

$$j = AT^2 e^{-\frac{W_A}{k_B T}} \quad (3)$$

mit:  $j$  = Stromdichte

$A$  = Richardsonkonstante

$T$  = Wandtemperatur

$W_A$  = Austrittsarbeit

$k_B$  = Boltzmannkonstante

Die an der Oberfläche der keramischen Abscheiderkomponenten freigesetzten Ladungsträger werden im Modell wie Gasionen behandelt. Das bedeutet, dass die Kinetik der Ionenbildung aus freien Elektronen im Modell vernachlässigt wird.

Die aus der Emission von Ladungsträgern resultierende Raumladung ist direkt proportional mit der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche und lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$\rho = \frac{j}{v_{ion}} \quad (4)$$

Mit der Ionengeschwindigkeit  $v_{ion}$ :

$$v_{ion} = b_{ion} \cdot E \quad (5)$$

mit:  $b_{ion}$  = Ionenmobilität

Feldemission aus keramischen Systemkomponenten:

Da die Weiterentwicklung des Versuchsaufbaus die Anordnung der Hochspannungsstrecke innerhalb des Ofens vorsieht, wurde zusätzlich die Beschreibung des Emissionsverhaltens der keramischen Systemkomponenten durch Feldemission in das Modell implementiert.

Die Feldemission kann mathematisch anhand der Fowler-Nordheim-Gleichung beschrieben werden:

$$j_F = K_1 E^2 e^{-\frac{K_2}{E}} \quad (6)$$

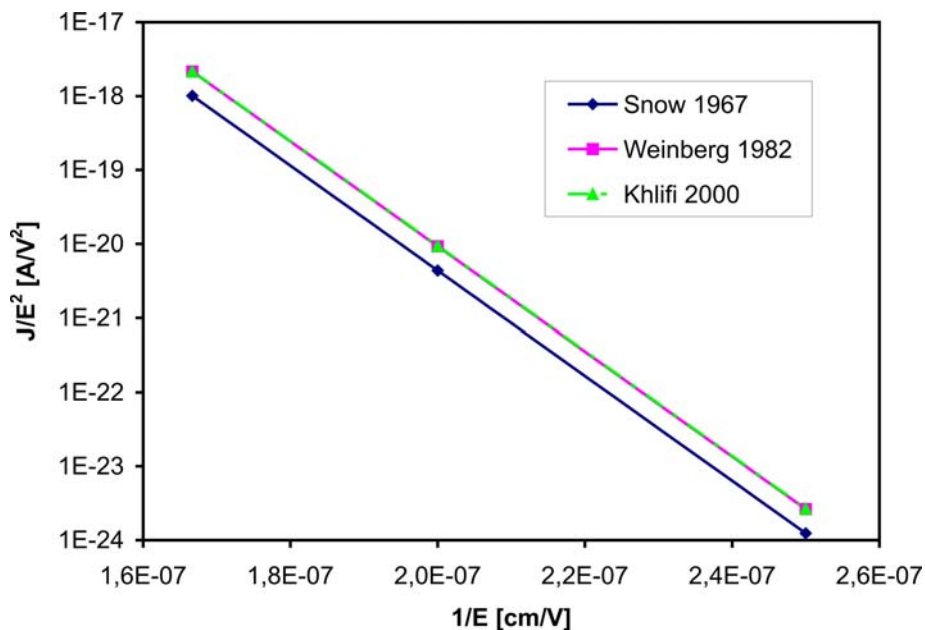
mit:  $j_F$  - Stromdichte durch Feldemission,  $K_1$  - temperatur- und feldstärkenabhängige Materialkonstante,  $K_2$  - temperatur- und feldstärkenabhängige Materialkonstante,  $E$  - elektrische Feldstärke

Die Implementierung in das Modell erfolgte analog zur Glühemission.

Es wurden drei aus der Literatur bekannte Ansätze zur Beschreibung der Materialkonstanten herangezogen. Diese stammen aus dem Bereich der Halbleiteranwendung. Es bleibt zu prüfen, inwiefern diese Formulierungen auf den hier verwendeten Versuchsaufbau anwendbar sind.

Abbildung 25 zeigt den Fowler-Nordheim Plot für die drei Literatur-Ansätze [3, 4, 5]. Demzufolge wäre eine signifikante Feldemission erst bei sehr hohen Feldstärken zu erwarten. Aufgrund der geometrischen Randbedingungen an der Versuchsanlage und der hohen Prozesstemperatur sind diese Feldstärken an der Versuchsanlage nicht erreichbar.

Es kann daher vermutet werden, dass Feldemissionseffekte an der Versuchsanlage keine Rolle spielen werden. Die mathematische Beschreibung der Glühemission wurde jedoch in das Modell integriert und ist prinzipiell einsetzbar.



**Abbildung 25:** Vergleich der Fowler-Nordheim Plots bei einer Elektronenmasse in der Oxidschicht  $m_{ox} = 0,47m_0$  und einer Potenzialbarriere von 2,3 eV

#### 4.2.2 Thermische Ionisierung des Gases

Untersuchungen an der im Vorhaben 149Z entwickelten Versuchsanlage legten die Vermutung nahe, dass neben der Elektronenemission der Partikeln auch die Elektronenemission der Gasmoleküle bei sehr hohen Temperaturen an Einfluss gewinnt. Dies war bei Antragstellung nicht bekannt und machte weitere Anpassungen des Modells notwendig.

Die Ionisierung der Gasmoleküle wurde anhand der Saha-Gleichung in das EHDM implementiert. Der Ionisierungsgrad errechnet sich wie folgt [6].

Dabei errechnet sich der Ionisationsgrad im Gleichgewichtszustand nach:

$$\alpha_e = \frac{1}{\sqrt{1 + p \cdot K_p^{(1)}(T)}} \quad (7)$$

Mit der Massenwirkungskonstanten

$$p \cdot K_p^{(1)}(T) = c_{Saha} \cdot \frac{g_0}{g_1} \cdot \frac{p}{T^{5/2}} \cdot \exp\left(\frac{I_0}{T}\right) \quad (8)$$

und  $c_{Saha}$  Saha-Konstante  
 $g_0$  und  $g_1$  statistische Gewichte  
 $I_0$  Ionisierungsenergie.

Daraus folgt die Ionenkonzentration im Gas im Gleichgewicht, die für einfach geladene Ionen direkt proportional zur Ionenraumladung ist.

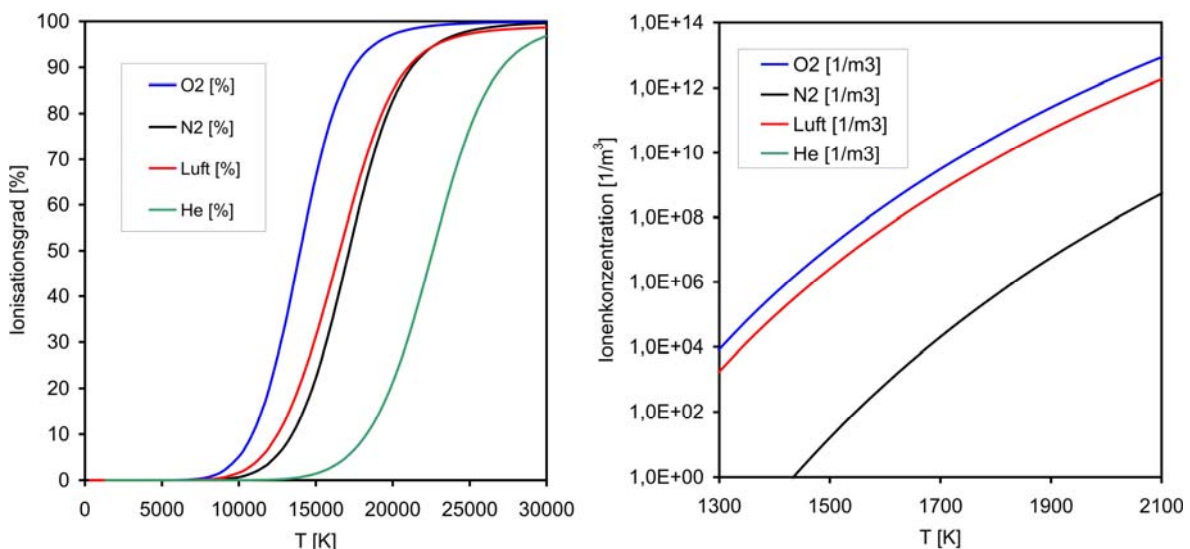
$$N_{ion} = \alpha_e \cdot N_{neutral} \quad (9)$$

Die mittlere Lebensdauer der Ionen errechnet sich mit  $\beta$  als Rekombinationskoeffizient zu:

$$\tau = \frac{1}{\beta \cdot N_{ion}} \quad (10)$$

Hieraus lässt sich der Quellterm für die Ionenraumladungsdichte berechnen, der direkt in die Erhaltungsgleichungen der Ionenphase eingekoppelt wird.

Abbildung 26 zeigt den Ionisierungsgrad und die korrespondierende Ionenkonzentration im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur.



**Abbildung 26:** Ionisierungsgrad und resultierende Ionenkonzentration in Abhängigkeit von der Gas-temperatur für verschiedene Gase



Hier lässt sich erkennen, dass ein signifikanter Einfluss durch die Ionisierung des Gases frühestens ab einer Prozesstemperatur oberhalb von ca. 1500°C, was für Luft einer Ionenkonzentration von  $10^9$  bis  $10^{10}$   $1/m^3$  entspricht, zu erwarten ist.

Experimentell konnte ein Einfluss an der neuen Versuchsanlage bis 1300°C nicht nachgewiesen werden. So dass die Gasionisierung für die im Rahmen dieses Vorhabens durchgeführten Untersuchungen keine Rolle spielt.

#### 4.2.3 Einfluss von Thermophorese und elektrostatischer Dispersion

Experimentelle Untersuchungen an der Versuchsanlage in Karlsruhe zeigten, dass auch ohne extern angelegtes elektrisches Feld eine deutliche Partikelabscheidung erfolgt. Diese beläuft sich experimentell auf etwa 40 %.

Da der Reaktor am Ofenaustritt einen sehr hohen Temperaturgradienten aufweist, lag die Vermutung nahe, dass zumindest ein Teil der Partikelverluste in der Abkühlzone des Reaktors aufgrund von Thermophorese erfolgt.

Daher wurde der Partikeltransport aufgrund von Thermophorese nach dem Ansatz von Batchelor und Shen [7] in das EHDM implementiert und zum Vergleich Berechnungen mit dem kommerziell verfügbaren Add-On zu FLUENT, dem Fine Particle Model (FPM) durchgeführt. Im FPM wird der Ansatz nach Talbot [8] verwendet. Die Ergebnisse des Vergleichs sind in Abbildung 27 dargestellt.

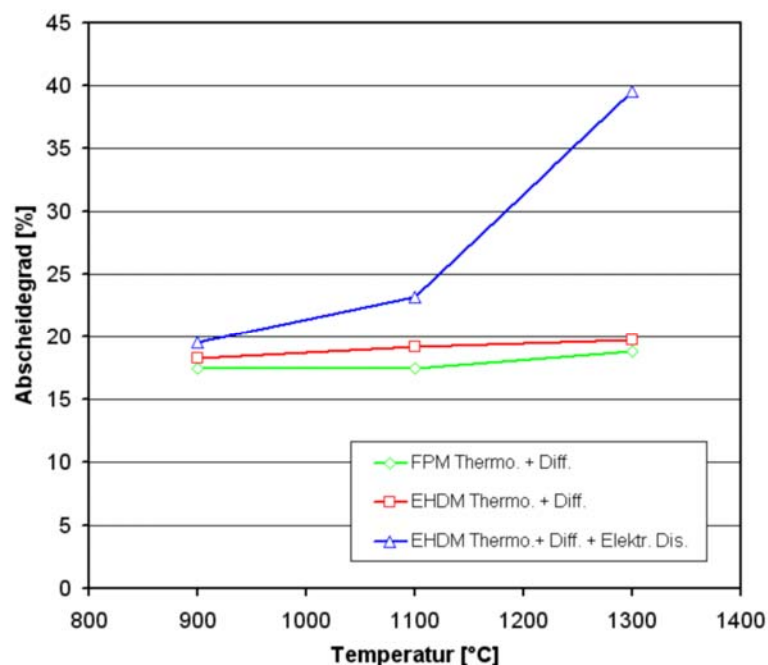


Abbildung 27: Berechnung thermophoretischer Partikelverluste im Versuchsreaktor

Deutlich ist die gute Übereinstimmung von EHDM und FPM zu erkennen. Das EHDM verfügt zusätzlich zur Thermophorese jedoch über die Möglichkeit elektrostatische Dispersionsverluste zusätzlich zu berücksichtigen.

Wird nur thermophoretische Abscheidung berechnet, so liegen die Partikelverluste bis zum Probenahmeflansch (die Rechendomäne endet dort) bei maximal 20 % bei leicht steigender Tendenz mit zunehmender Temperatur. Unter zusätzlicher Berücksichtigung von elektrostatischen Dispersionsverlusten steigen die Verluste bis in den Größenbereich von 40 % bei deutlich erhöhter Temperaturabhängigkeit.

Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die an der Versuchsanlage beobachteten Partikelverluste im Wesentlichen in der mit dem CFD-Modell betrachteten Domäne erfolgen. Es lässt sich nicht abschließend klären wie groß der Anteil der Partikelverluste innerhalb der Probenahme ist. Die Simulationen könnten darüber hinaus deutlichen Abweichungen im Temperaturprofil unterliegen, da die verwendeten Temperaturmesswerte in der Abkühlzone den tatsächlichen Temperaturgradient aufgrund messtechnischer Beschränkungen gegebenenfalls deutlich zu niedrig angeben.

Zur besseren Vergleichbarkeit von Experiment und Simulation wurden daher die im Bericht dargestellten Abscheidegrade, wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, normiert, so dass ohne angelegtes E-Feld eine Partikelabscheidung von 0% dargestellt wird.

#### **4.2.4 Partikelaufladung durch bipolare Ionenbildung**

##### Bipolares Modell nach Lawless:

Untersuchungen am im Vorgängervorhaben IGF 149Z verwendeten Versuchsstand haben gezeigt, dass die Polarität der Partikeln von der Ofentemperatur abhängig ist (vgl. Abbildung 3). Dies schien durch konkurrierende Ionisierungsprozesse der keramischen Komponenten und der Ionisierung des Gases hervorgerufen zu werden.

Nach Aufbau der neuen Versuchsanordnung konnten diese Phänomene im Temperaturbereich von 800 bis 1300°C nicht mehr beobachtet werden. Die hier beschriebene Weiterentwicklung des Modells war zu diesem Zeitpunkt jedoch bereits abgeschlossen.

Um bei der Modellierung eine bipolare Ionenatmosphäre berücksichtigen zu können, wurde das verwendete Aufladungsmodell (Field Modified Diffusion (FMD)-Modell nach Lawless [9]) auf eine bipolare Betrachtungsweise erweitert. Für eine detaillierte Beschreibung des im Vorgängervorhaben entwickelten Modells sei hier auf [10] verwiesen.

Dabei ist es möglich, ohne Erhöhung des numerischen Aufwands die resultierende Partikelladung unter bipolaren Bedingungen zu berechnen, wenn das Leitfähigkeitsverhältnis der positiven und negativen Ionen bekannt ist oder vorgegeben wird.

Das Leitfähigkeitsverhältnis zwischen positiver und negativer Ionenphase berechnet sich wie folgt:

$$\gamma = \frac{b_{Ion}^- N_{Ion}^-}{b_{Ion}^+ N_{Ion}^+} \quad (11)$$

mit:  $\gamma$  - Leitfähigkeitsverhältnis,  $b_{Ion}$  - Ionenmobilität und  $N_{Ion}$  - Ionenkonzentration

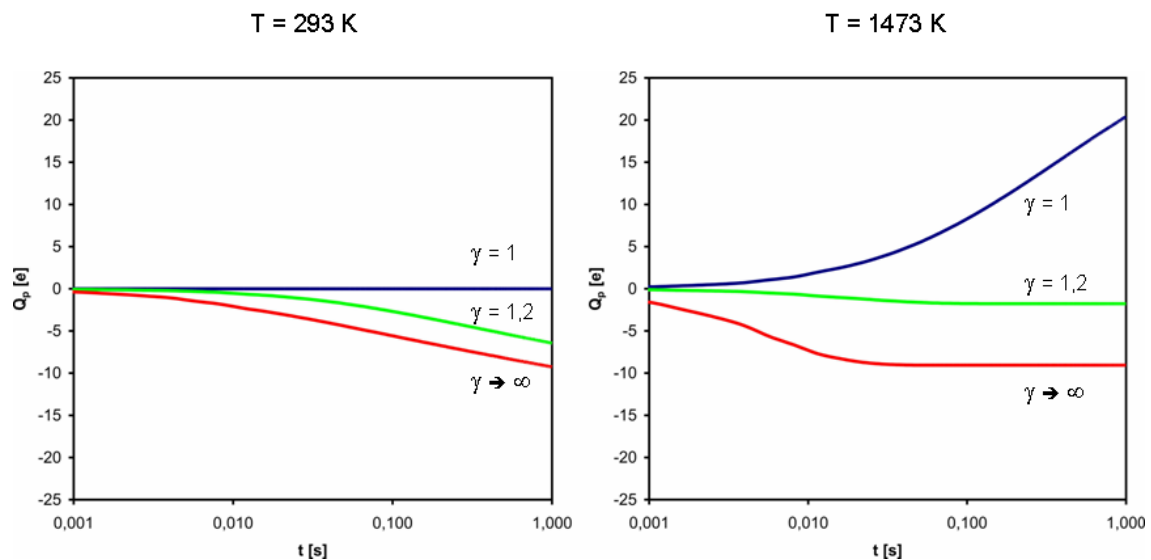
Der modifizierte Rekombinationskoeffizient ergibt sich damit zu:

$$\rho_{Ion}^{+/-} \beta_{bipolar}^{q \rightarrow q-1} = \rho_{Ion}^- \beta^{q \rightarrow q-1} - \frac{1}{\gamma} \rho_{Ion}^- \beta^{q \rightarrow q-1} \quad (12)$$

Ist das Leitfähigkeitsverhältnis nicht bekannt, muss numerisch aufwändiger die Erhaltungsgleichung für die Ionenraumladung für jede Ionenpolarität getrennt bilanziert werden, so dass sowohl Zugriff auf die Konzentration von negativen wie auch positiven Ionen besteht.

In der Modellbildung wurden im Rahmen des Vorhabens beide Varianten umgesetzt, so dass entsprechend der Randbedingungen entweder das Leitfähigkeitsverhältnis vorgegeben werden kann oder die Bilanzierung der Ionenraumladungen unter Berücksichtigung der Elektronenaustrittsarbeiten der Partikel- und Wandmaterialien getrennt erfolgen kann.

Abbildung 28 zeigt die Entwicklung der Partikelladung entlang des Reaktors für unterschiedliche Temperaturen und Leitfähigkeitsverhältnisse.



**Abbildung 28:** Zeitliche Entwicklung der Partikelladung bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit vom Leitfähigkeitsverhältnis im Gas

Es wird deutlich, dass bei hoher Prozesstemperatur aufgrund der Thermoionisation der Partikel abhängig von Leitfähigkeitsverhältnis der Ionenphasen sowohl positive als auch negative Partikelladungen erzeugt werden können.

Dieses numerisch sehr effiziente Simulationsverfahren ist jedoch beschränkt auf Leit-

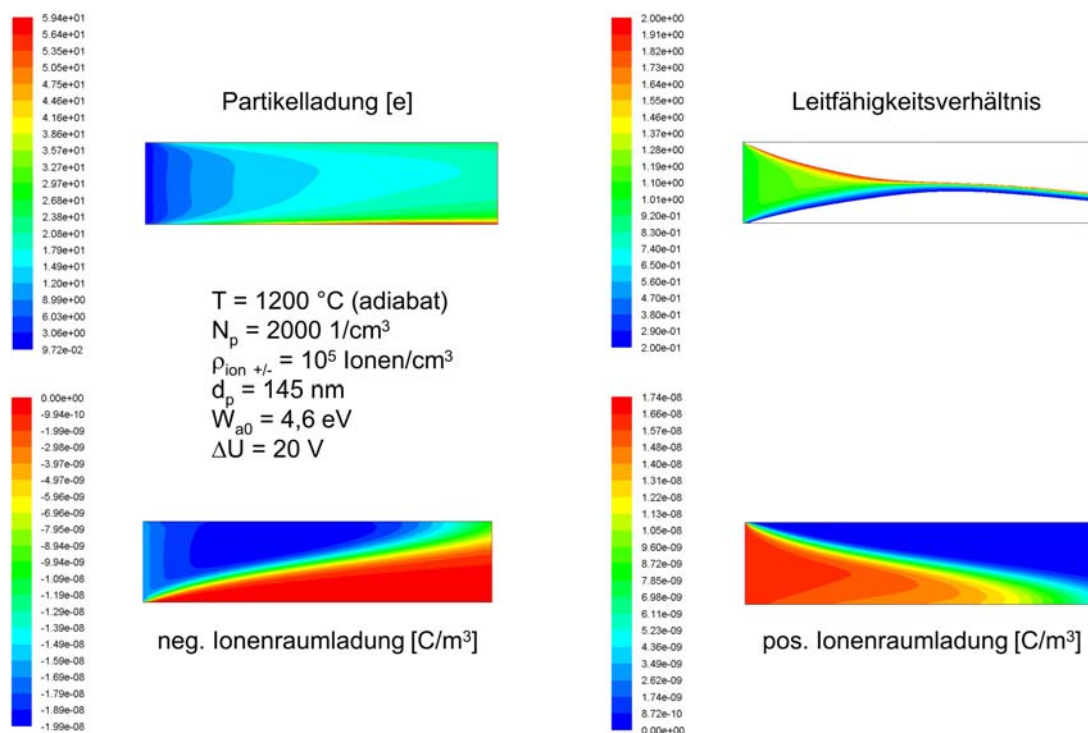
fähigkeitsverhältnisse von mindestens 1. D. h. bei gleicher Mobilität müssen immer mehr negative Ionen als positive Ionen vorliegen, ansonsten sind die Modellannahmen ungültig.

Um diese Einschränkung aufzuheben wurde ein invertiert bipolares Aufladungsmodell entwickelt.

Invertiert bipolares Modell:

Erste Validierungsrechnungen mit dem auf eine bipolare Betrachtungsweise erweiterten EHDM zeigten, dass der Ansatz unter Verwendung von Symmetrierandbedingungen nach Lawless zuverlässige Ergebnisse liefert, solange die Ladungen nicht in einem elektrischen Feld räumlich separiert werden. Durch die räumliche Trennung bei der Abscheidung der Partikeln ist der Ansatz der Symmetrierandbedingungen nicht mehr gültig. Es ergeben sich Zonen im Reaktor, in denen Leitfähigkeitsverhältnisse  $\gamma < 1$  entstehen. Dies führt zu einer Unsymmetrie in der Aufladungskinetik.

Abbildung 29 zeigt das unsymmetrische Verhalten bei der Ladungstrennung.



**Abbildung 29:** Effekt der Ladungstrennung im E-Feld auf das Leitfähigkeitsverhältnis

Um dies zu vermeiden, wurde das EHDM weiter für den Einsatz im Rahmen des Projektes angepasst. Hierzu wurde die komplette Aufladungskinetik alternativ invertiert programmiert und entsprechend des Leitfähigkeitsverhältnisses im Gas eine Auswahl der zu verwendenden Symmetrierandbedingungen implementiert. Dies ermöglicht zuverlässige Modellrechnungen im Rahmen des Projektes auch bei räumlicher Trennung.

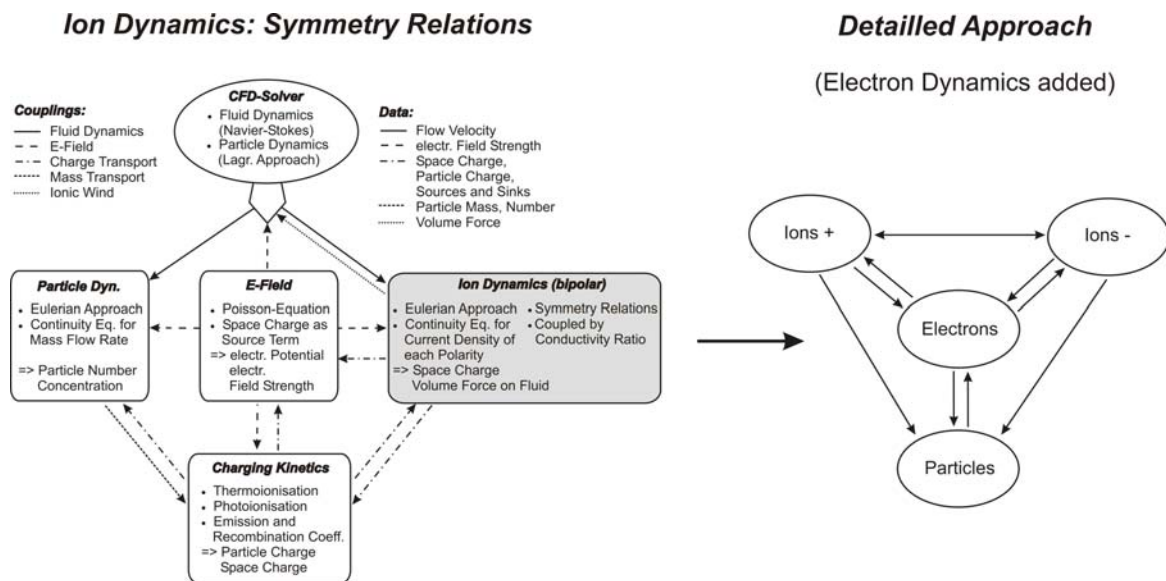
nung der Ladungsträger im elektrischen Feld.

Dabei hat das invertiert bipolare Aufladungsmodell einen nur geringen numerischen Mehraufwand zur Folge, bietet jedoch die uneingeschränkt anwendbare bipolare Aufladungskinetik nach Lawless.

Detailliert bipolares Modell:

Durch die große Zahl an Elektronenquellen im zu untersuchenden System, schien es darüber hinaus sinnvoll, die Aufladungskinetik der Partikeln zusätzlich detaillierter zu betrachten. Hierzu wurde neben der Berechnung der Ionenkonzentrationen auch die Bilanzierung der Elektronenphase in die Modellierung implementiert. Somit können sämtliche Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Phasen im Modell berücksichtigt und über einzelne Rekombinationskoeffizienten quantifiziert werden.

Abbildung 30 zeigt die Weiterentwicklung des EHDM und den schematischen Aufbau.



**Abbildung 30:** Weiterentwicklung des EHDM

Diese Weiterentwicklung hatte tief greifende Änderungen im Modell zur Folge.

Neben der Umstellung des Rekombinationsmodells auf Basis von Sorokin et. al. [11], wurde zusätzlich eine Erhaltungsgleichung für die Elektronenphase in das EHDM integriert.

Das von Sorokin et. al. verwendete Rekombinationsmodell geht zurück auf den Ansatz von Natanson, 1960 [12], bzw. Hoppel und Frick, 1986 [13, 14]. Im Gegensatz zum klassischen Ansatz nach Fuchs [15] und dem FMD-Modell nach Lawless ist der Ansatz des „Three Body Trapping“ auch für Partikelgrößen kleiner der mittleren freien

Weglänge im Gas anwendbar.

In das Modell gehen verschiedene Rekombinationskoeffizienten ein, die über Quell- und Senkenterme in das Gleichungssystem eingebunden sind.

### 1. Ion – Partikel [11, 16]

neutrale Partikeln

$$k_{is,0} = \pi r_p^2 \bar{c}_i \left( 1 + \sqrt{\pi e^2 / 2kTr_p} \right) \quad (13)$$

ungleich geladene Partikeln

$$k_{is,p} = \pi r_p^2 \bar{c}_i \left[ 1 + \frac{|p|e^2}{kTr_p} + \frac{16 |p|e^2}{81 kT\lambda_i} \left( \frac{|p|e^2}{kTr_p} \right)^2 \right] \quad (14)$$

gleich geladene Partikeln

$$k_{is,p} = \pi r_p^2 \bar{c}_i g^2 \exp \left[ - \frac{|p|e^2}{gkTr_p} \left( 1 - \frac{1}{2g(g^2 - 1)|p|} \right) \right] \quad (15)$$

Mit  $r_p$  Partikelradius

$\bar{c}_i$  mittlere thermische Geschwindigkeit der Ionen

$|p|$  Betrag der Partikelladung

$\lambda_i$  mittlere freie Weglänge der Ionen

$g = a_0 / r_p$

$a_0$  Distanz zwischen Partikelmittelpunkt und dem Punkt, an dem sich die Coulombkräfte ausgleichen [12]

### 2. Elektron – Partikel

neutrale Partikeln

$$k_{es,0} = 0 \quad (16)$$

ungleich geladene Partikeln

$$k_{es,p} = 0 \quad (17)$$

gleich geladene Partikeln

$$k_{es,p} = 0 \quad (18)$$

Rekombination zwischen Elektronen und Partikeln wird hier vernachlässigt und daher zu null gesetzt. Das bedeutet, freie Elektronen rekombinieren entweder mit positiven

Ionen oder neutralen Molekülen.

3. Elektron – neutrales Molekül → negatives Ion [17]

$$k_{ea} \approx 1,4 \times 10^{-29} (300/T) \exp(-600/T) \quad (19)$$

4. Elektron – positives Ion → neutrales Molekül [18]

$$k_{ei} = (0,0132 \pm 0,0004) \times T^{-1,37 \pm 0,05} \quad (20)$$

5. Positives Ion – negatives Ion → neutrale Moleküle [19, 20]

$$k_{ii} = a \left( \frac{300}{T} \right)^{0,5} + b[M] \frac{P}{P_0} \left( \frac{300}{T} \right)^n \quad (21)$$

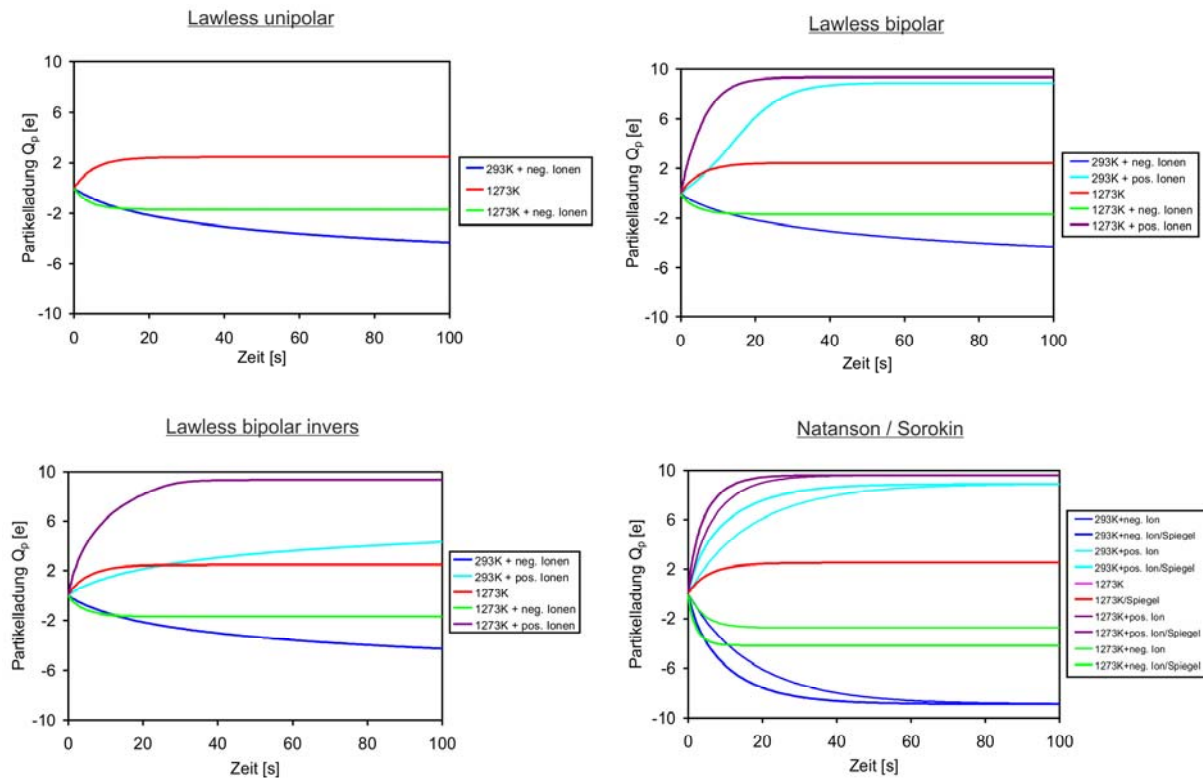
Mit  $n = 3,5$ ,  $a = 4,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $b = 3,0 \times 10^{-25} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ ,  $M = 2,41 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$  und  $P_0$  als Standarddruck.

Die Rekombinationskoeffizienten unter 3. bis 5. wurden für die folgenden Berechnungen unverändert aus der Referenzliteratur [11] übernommen, wo sie für die Berechnung der Partikelladung im Verbrennungsabgas hinter Flugzeugturbinen eingesetzt wurden. Hier besteht daher gegebenenfalls Bedarf für Anpassungen an den jeweiligen Prozess.

Vergleich der verwendeten Aufladungsmodelle:

Die im Rahmen des Vorhabens entwickelten Varianten des EHDM (unipolar, bipolar, bipolar invertiert, bipolar detailliert) werden im Folgenden hinsichtlich der resultierenden Aufladungskinetik miteinander verglichen.

Abbildung 31 zeigt die resultierende Aufladungskinetik für zwei Prozesstemperaturen (293 K und 1273 K) für alle vier Varianten des EHDM. Hierbei wurde sowohl reine Thermoionisation der Partikeln berechnet als auch Thermoionisation mit Überschuss an negativen und positiven Ionen. Im Fall der detaillierten Aufladungskinetik nach Sorokin et al. wurden zusätzlich Spiegelladungseffekte aktiviert bzw. deaktiviert.



**Abbildung 31:** Vergleich der verwendeten Aufladungsmodelle bei unterschiedlichen Temperaturen und Ionenkonzentrationen

Vergleicht man die Diagramme, so werden die bereits angesprochenen Probleme bei bipolaren Betrachtungen mit dem Modell nach Lawless schnell deutlich sowie die Tatsache, dass diese durch die invertiert bipolare Berechnung behoben werden konnten.

Bei unipolarer Betrachtungsweise laden sich die Partikeln erwartungsgemäß bei Raumtemperatur nicht durch Thermoionisation auf. Werden negative Ionen ins System eingetragen, so führt dies zu einer negativen Partikelladung, die bei Raumtemperatur höher ausfällt als bei 1273 K. Ohne negativen Ionenüberschuss laden sich die Partikel bei 1273 K positiv auf.

Bei bipolarer Betrachtungsweise über die Symmetrierandbedingungen nach Lawless ergeben sich ohne Ionenüberschuss und bei negativem Ionenüberschuss exakt deckungsgleiche Kurvenverläufe. Bei positivem Ionenüberschuss hingegen müsste bei Raumtemperatur eine inverse Ladungskurve zum negativen Ionenüberschuss entstehen, da hier keine Thermoionisation der Partikeln wirksam ist. Die resultierende Partikelladung wird jedoch deutlich höher berechnet. Bei positivem Überschuss und hoher Prozesstemperatur steigt die resultierende Ladung nur noch geringfügig weiter an.

Bei invers bipolarer Betrachtung hingegen ergibt sich das angestrebte Ergebnis. Bei Raumtemperatur und positivem Ionenüberschuss ergibt sich exakt die inverse Kurve



zum negativen Ionenüberschuss. Ein Beweis dafür, dass die Aufladungskinetik auch bei Trennung der Ladungen in einem elektrischen Feld richtig berechnet wird. Bei positivem Überschuss und hoher Prozesstemperatur ergibt sich nun, wie erwartet eine drastische Erhöhung der resultierenden Partikelladung.

Als letzte Variante wurde die komplett neu entwickelte detaillierte Betrachtung der Aufladungskinetik an FLUENT gekoppelt getestet.

Hier zeigt sich bei Raumtemperatur eine deutliche Abweichung von der Kinetik nach Lawless. Die resultierende Partikelladung wird sowohl bei positivem als auch bei negativem Ionenüberschuss deutlich zu hoch berechnet.

Dies verwundert nicht, da es sich hier um ein für den freimolekularen Bereich entwickeltes Aufladungsmodell handelt, es daher nicht im gültigen Bereich eingesetzt wurde. Bei einer Prozesstemperatur von 1273 K hingegen ergeben die Modelle vergleichbare Partikelladungen, die bei Vernachlässigung von Spiegelladungseffekten im detaillierten Modell sehr ähnlich ausfallen. Unter Berücksichtigung von Spiegelladungseffekten ist trotzdem eine gewisse Vergleichbarkeit noch gegeben, was sehr für das Modell nach Lawless spricht. Dieses Modell ist eigentlich nur im Kontinuumsbereich einsetzbar, scheint aber auch im Übergangsbereich recht gute Ergebnisse zu liefern.

Diese Erfahrung deckt sich mit den Untersuchungen von Marquard [21], der bei hohen Partikelladungen im Übergangsbereich selbst bei Partikeldurchmessern von nur 30 nm bei Lawless nur eine Abweichung von maximal 20 % im Vergleich zu dem von ihm entwickelten Modell für den Übergangsbereich ermittelte.

Für das Lawlessmodell spricht in diesem Zusammenhang vor allem der geringe numerische Aufwand und die offensichtlich bessere Eignung für den Kontinuumsbereich, also bei niedrigeren Prozesstemperaturen. Der prognostizierte maximale Fehler von rund 20 % scheint in Anbetracht der Unsicherheiten, bezüglich der anzusetzenden Stoffdaten und messtechnischer Umsetzung, in tolerierbaren Grenzen zu liegen, so dass schlussendlich bei den Vergleichsrechnungen das Modell nach Lawless verwendet wurde.

#### **4.2.5 Parallelisierung des Quellcodes**

Im Rahmen des Vorhabens wurde das CFD-Modell parallelisiert, so dass die Nutzung eines Rechnerclusters möglich ist. Die benötigte Rechenzeit sinkt damit drastisch, so dass auch dreidimensionale Betrachtungen möglich sind.

#### **4.2.6 Erstellung der Simulationsdomänen**

Es wurden im Rahmen des Vorhabens zwei Rechendomänen erstellt. Diese bilden

die beiden Aufbauten, die für die experimentellen Untersuchungen verwendet wurden als achsensymmetrische Modelle vom Eingang des Rohrofens bis zur Probenahme am Ende des Rohrofens detailliert ab (vgl. Abbildung 6 und Abbildung 7). Es besteht aufgrund des Aufbaus der Domänen die Möglichkeit, sämtlichen Keramikkomponenten sowohl verschiedene elektrische Potenziale als auch unterschiedliche Elektronenausstrittsarbeiten und Temperaturverläufe als Randbedingungen der Simulation vorzugeben.

Abbildung 32 zeigt beispielhaft eine der beiden Rechendomänen mit den entsprechenden Abmessungen und dem berechneten Geschwindigkeitsprofil im Reaktor.

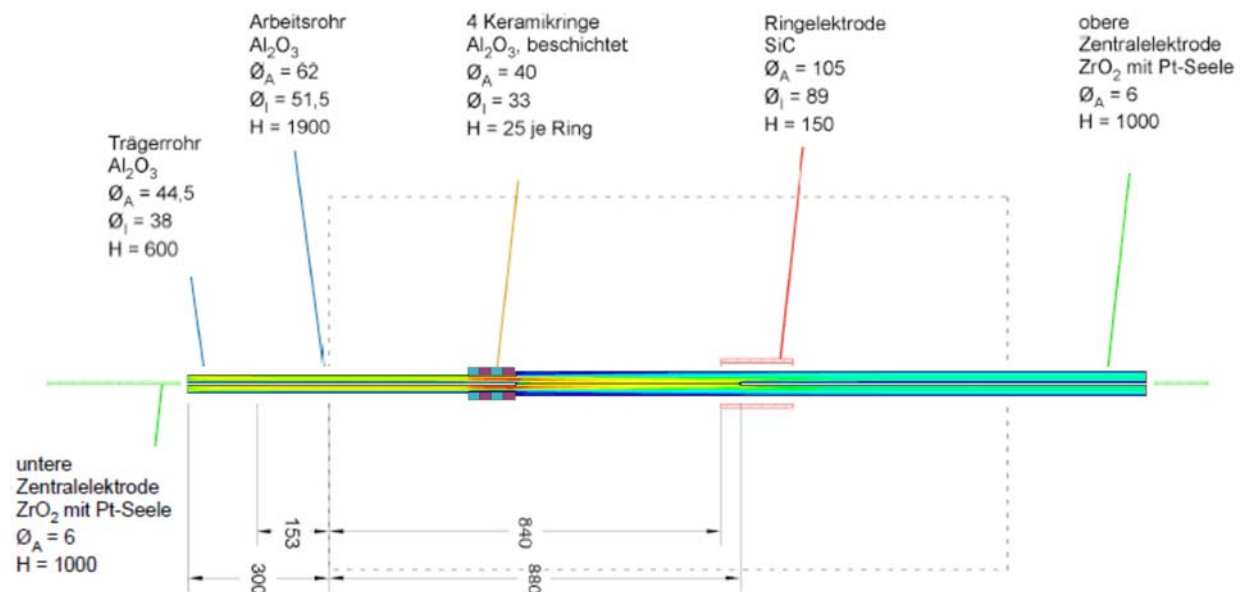


Abbildung 32: Ofenaufbau und realisierte Simulationsdomäne (Geschwindigkeitsprofil)

### 4.3 Arbeitspaket 3: Elektrochemische Charakterisierung der Keramiken

#### 4.3.1 Keramiken für die Charakterisierung und für das MVM

##### Auswahl der Keramiken

Um alle Keramiken und Keramikkombinationen vermessen zu können, ist eine Beschränkung der Zahl der Keramiken notwendig, da die Zahl der Keramikkombinationen aus  $n$  Keramiken  $n(n-1)/2$  beträgt und somit quadratisch anwächst. In gemeinsamer Abstimmung aller Forschungsstellen wurde daher beschlossen, Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ), Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) und Zirkoniumoxid ( $\text{ZrO}_2$ , YSZ mit 8 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) zu untersuchen. Diese Keramiken hatten in vorherigen Versuchen in verschiedenen Bereichen besondere Eigenschaften gezeigt. Chromoxid und Zirkoniumoxid hatten sich in der Versuchsanlage Dorsten als besonders effektive Keramikkombination zur Feinstaubabscheidung erwiesen, und Zirkoniumoxid ist ein bekannter Sauerstoffionenleiter. Aluminiumoxid ist die Grund-

substanz der für das MVM hergestellten Keramiken. Ceroxid als Partikelmaterial hatte in früheren Versuchen am MVM Hinweise auf besonders große thermische Aufladungsfähigkeit, also möglicherweise auf eine niedrige Austrittsarbeit gezeigt. Bei Keramikkombinationen mit Magnesiumoxid hatten sich bei früheren Versuchen am IEK die größten Potentialdifferenzen gezeigt. Eine ausführliche Untersuchung dieser verschiedenen Keramiken kann somit genaueren Aufschluss über die entscheidenden Eigenschaften für eine besonders gute Eignung zur Hochtemperaturfeinstaubabscheidung geben.

Zusätzlich zu den genannten Keramiken wurden am IEK möglichst viele Untersuchungen auch noch mit Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und SEPR durchgeführt. SEPR ist eine Chromoxid-/Zirkoniumoxid-Mischkeramik, welche in Dorsten in Kombination mit der hauptsächlich aus Chromoxid bestehenden Keramik Durital verwendet wurde. Die Partikel in den Messungen am MVM bestehen aus Titandioxid.

#### Präparation der Keramiken für die Charakterisierung

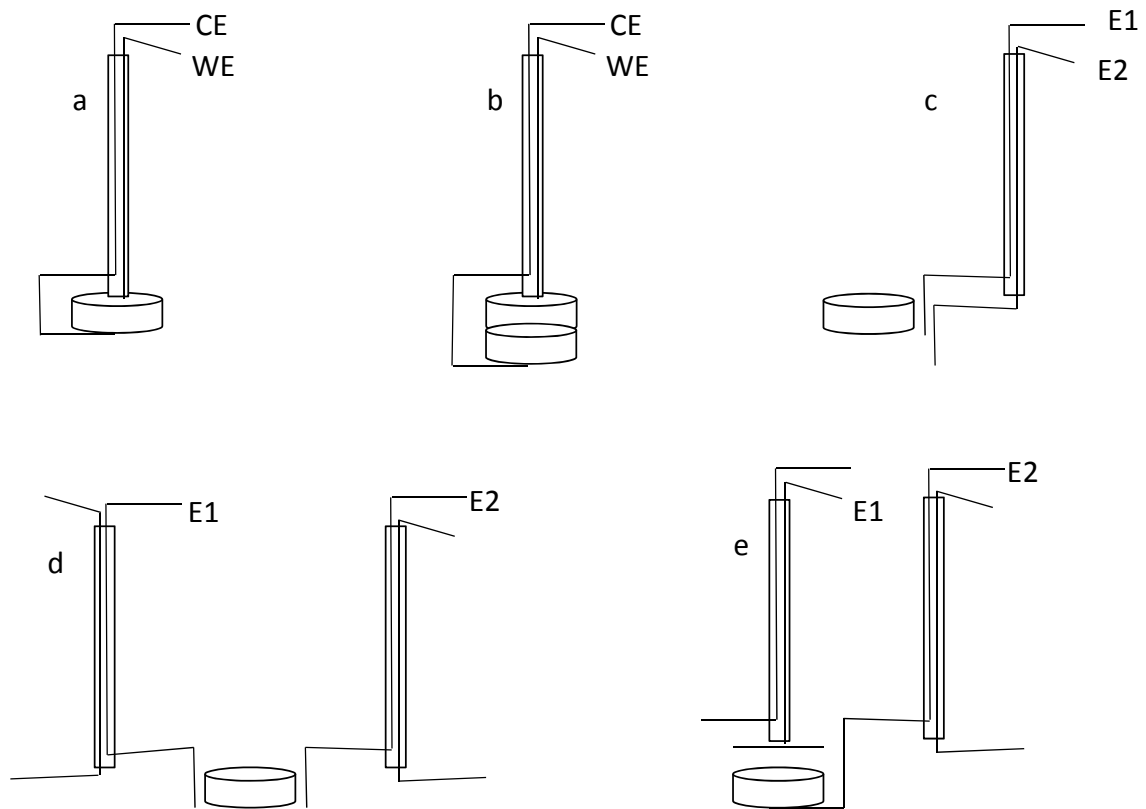
Die Keramiken wurden zur Vergleichbarkeit so gut wie möglich in Zylinderform und auf identische Durchmesser von 13 mm und Dicken von 5 mm zugeschnitten. Im Falle von Aluminiumoxid und Chromoxid wurden die Proben dabei aus gepressten Kugeln herausgearbeitet, im Falle von SEPR aus ungenutztem SEPR-Schotter aus der Versuchsanlage Dorsten, in den anderen Fällen aus gepressten Zylindern. Die Oberflächen wurden geschliffen, um einen möglichst guten Kontakt zwischen den Elektroden (Platinnetze) und der Keramik und insbesondere zwischen den beiden Keramiken im Falle von Keramikkombinationen zu gewährleisten.

#### Herstellung der Keramiken für das MVM

Zur Durchführung der Versuche im MVM wurden ausgewählte Keramiken in Rohrform hergestellt. Hierzu wurden Keramikslicker der ausgewählten Keramiken auf Wasser- und auf Ethanolbasis hergestellt und mit verschiedenen Bindern sowohl das Schlickergussverfahren als auch die Beschichtung von Aluminiumoxidrohren als Herstellungsmethode untersucht. Die Verwendung von Keramikslicker, auf Ethanolbasis und mit Polyvinylbutyral als Bindermaterial zur Beschichtung passend zugeschnittener Keramikrohre aus Aluminiumoxid, erwies sich hierbei als das beste Verfahren und wurde zur Herstellung der Proben des ersten und des zweiten Durchlaufs verwendet. Die so beschichteten Keramikrohre wurden in einem Ofen bei einer Temperatur von  $1550^\circ\text{C}$  gesintert. Da diese Temperatur höher liegt als die Temperaturen bei denen die Messungen durchgeführt werden kann die Stabilität der Proben sichergestellt werden. Bei den Keramikrohren des ersten Durchlaufs wurden hierfür Sinterzeiten von 10 Stunden gewählt. Beim MVM zeigte sich, dass die so gesinterten Proben längere Ausheizzeiten benötigten, um die Partikelemissionen der Keramiken auf ein für die Messungen akzeptables Maß zu reduzieren. Für das Sintern der Roh-

re des zweiten Durchlaufes wurde daher die Sinterzeit auf 20 Stunden verdoppelt und zusätzlich der Ofen mit Stickstoffgas gespült um die Partikel abzutransportieren.

### 4.3.2 Charakterisierung und Methodenentwicklung



**Abbildung 33:** Aufbauten für Impedanz-, Potentialdifferenz- und Austrittsarbeitsmessung

#### Aufbau Impedanzspektroskopie

Bei Temperaturen zwischen 800°C und 1500°C wurden die frequenzabhängigen Widerstände gemessen. Die Ergebnisse werden weiter unten präsentiert. Für die Messungen wurde ein Solartron SI 1286 Potentiostat und ein Solartron SI 1260 Frequenzanalysator verwendet. Der Potentiostat stellte hierbei bei Frequenzen zwischen 1 Hz und 1MHz für alle Messungen eine Spannung von 1 V bereit, während der Frequenzanalysator den resultierenden Strom und seine Phasenverschiebung maß. Bei der Messung der Potentialdifferenzen zwischen Keramikcombinationen wurde ein Multimeter verwendet. Während der Messungen befanden sich die Keramiken in einem Kammerofen, welcher durch verschließbare Löcher in der Decke eine Kontaktierung ermöglichte. Durch diese Löcher wurden Aluminiumoxidstäbe in den Ofen eingeführt in deren Inneren isoliert voneinander bis zu vier Platindrähte durchgeführt werden konnten, und die am unteren Ende seitlich angesägt wurden, um die Platindrähte ohne Kurzschlüsse für Messungen nutzen zu können. Versuchsmessungen

zeigten, dass Kontaktwiderstände vernachlässigbar sind und Zwei- und Vierpunktmessungen gleiche Ergebnisse lieferten, weshalb die Messungen im Zweipunktverfahren durchgeführt werden. Hierbei wurden zwei Platindrähte verwendet, die durch die Aluminiumoxidstäbe zur Probe geleitet wurden und dort in ein grobmaschiges Platinnetz eingeflochten wurden. Dieses wurde auf ein feinmaschiges Platinnetz aufgelegt und dieses schließlich auf die mit Platinpaste dünn bedeckte Keramikoberfläche aufgelegt (siehe Abbildung 33 a für Einzelkeramik und Abbildung 33 b für Keramikkombination). Um den Kontakt zwischen den Platinnetzen und der Keramik und insbesondere im Falle von Messungen an Keramikkombinationen den Kontakt zwischen den Keramiken zu verbessern wurde die gesamte Anordnung von Eigengewicht des Aluminiumoxidrohres samt auf dieser angebrachter Kontaktierungsbox zusammengedrückt. Um keine zusätzliche Grenzschicht zu erzeugen und das Verhalten der Grenzschicht zwischen den Keramiken messen zu können wurde zwischen den Keramiken keine Platinpaste angebracht.

#### Aufbau Einstabmessung

Die ersten Messungen zur Bestimmung der Austrittsarbeit wurden parallel zu den Impedanzspektroskopie- und Potentialdifferenzmessungen vorgenommen. Hierbei wurden an eine bereits kontaktierte Einzelkeramik (Abbildung 33 a) zusätzlich zwei Platindrähte angebracht, ohne die Keramik zu berühren (Abbildung 33 c). Der bei der Temperatur  $T$  aus dem Keramikmaterial austretende Elektronenstrom  $j$  wird durch die Richardsongleichung

$$j(T) = \lambda_r A_0 T^2 e^{-\frac{\Phi(T)}{k_B T}} \quad (22)$$

beschrieben, wobei  $A_0$  die Richardsonkonstante,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $\lambda_r$  ein Materialparameter und  $\Phi$  die gesuchte Austrittsarbeit ist. Der Elektronenstrom sorgt für die Erhöhung der Ladungsträgerdichte  $n$  zwischen den Platindrähten und damit für eine Erhöhung der Leitfähigkeit  $\sigma$  zwischen den Platindrähten. Mit dem Ansatz

$$R^{-1} \sim \sigma \sim n \sim j \quad (23)$$

ergibt sich somit die Möglichkeit, die Austrittsarbeit über den Anstieg des Widerstandes beim Herunterkühlen des Ofens anzufitten. Hierbei ist ein hinreichend kleines Temperaturintervall zu wählen, da die temperaturabhängigen Größen  $\lambda_r$  und  $\Phi$  hierbei als konstant angenommen werden. Für die Einstabmessungen wurden für jede Temperatur  $T$  im Intervall  $[T+15^\circ\text{C}, T-15^\circ\text{C}]$  Messwerte in  $5^\circ\text{C}$ -Schritten aufgenommen. Die zu jedem Schritt gehörige Widerstandswert ist dabei ein Mittelwert des höchsten (also letzten) und niedrigsten (also ersten) für den Schritt angezeigten Widerstandswerts. Das Anfitten wurde dann mit dem Programm gnuplot vorgenommen.

Aufbau Zweistabmessung horizontal

Bei der Durchführung der Einstabmessungen zeigten sich einige Verbesserungsmöglichkeiten, die in einem weiteren Messdurchlauf umgesetzt wurden. Hierbei wurden die beiden zur Messung verwendeten Platindrähte aus zwei verschiedenen Aluminiumoxidstäben herangeführt (Abbildung 33 d), um eine leitende Verbindung innerhalb des Stabes bei hohen Temperaturen zu verhindern. Sie wurden in Platinnetz eingeflochten und an den Seiten der Keramik befestigt, ohne die Keramik oder ihre Auflage zu berühren. Davon abgesehen war die Durchführung der Messungen mit der Einstabmethode identisch.

Aufbau Zweistabmessung vertikal

Die Richardsongleichung ist auch anwendbar, wenn eine Spannung  $U$  zwischen Keramik und einer (positiven) Elektrode angelegt wird. In diesem Falle ist in der Richardsongleichung nur die Ersetzung von  $\Phi$  durch  $\Phi - \Delta\Phi$  vorzunehmen, wobei  $\Delta\Phi$  laut Literatur [22, 23] gegeben ist durch

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{e^3 \cdot |\vec{E}|}{4\pi\epsilon_0}} = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0}} \cdot \sqrt{\frac{U}{d}} \approx 3,79 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \sqrt{\frac{U/[V]}{d/[m]}} \quad (24)$$

Damit ergibt sich ein  $\Delta\Phi$  von  $4,64 \cdot 10^{-4}$  eV durch Einsetzen der Spannung von 3 V und des Abstandes zwischen den Elektroden von 2 cm.

Mit diesem Ansatz wurde eine dritte Messreihe durchgeführt. Die Keramik lag hierbei auf einem Platinnetz auf, während die positive Elektrode ein Platinnetz war, welches direkt am Aluminiumoxidrohr befestigt war (Abbildung 33 e). Als Spannung wurde  $U = 3\text{V}$  gewählt, um einerseits vom erhöhten Austrittsstrom zu profitieren und schon bei niedrigeren Temperaturen die Austrittsarbeit bestimmen zu können. Andererseits ist damit der Term  $e \cdot U$  vergleichbar mit dem Term  $\Phi$ , so dass die Austrittsarbeit gut anpassbar ist. Beispielhaft ist ein solcher Fit in Abbildung 42 zu sehen.

Um die Messgenauigkeit zu erhöhen, wurde das Messintervall auf  $[T+20^\circ\text{C}, T-20^\circ\text{C}]$  vergrößert. Zusätzlich zu den ausgewählten Keramiken wurden noch die Austrittsarbeiten von Titandioxid und SEPR bestimmt.

Impedanzspektroskopie**Tabelle 1:** Temperaturabhängigkeit der Gleichstromwiderstände

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800°C: n/a 900°C: n/a 1000°C: 99,0 kΩ 1100°C: 46,6 kΩ 1200°C: 9,85 kΩ 1300°C: 3,84 kΩ 1400°C: 2,05 kΩ 1500°C: 641 Ω	800°C: 18,3 MΩ 900°C: 1,99 MΩ 1000°C: 309 kΩ 1100°C: 97,5 kΩ 1200°C: 21,8 kΩ 1300°C: 9,95 kΩ 1400°C: 2,62 kΩ 1500°C: 671 Ω		800°C: 73,3 MΩ 900°C: 6,20 MΩ 1000°C: 1,21 MΩ 1100°C: 290 kΩ 1200°C: 59,7 kΩ 1300°C: 20,9 kΩ 1400°C: 6,92 kΩ 1500°C: 2,24 kΩ	800°C: 1,46 MΩ 900°C: n/a 1000°C: 242 kΩ 1100°C: 58,6 kΩ 1200°C: 20,4 kΩ 1300°C: 9,13 kΩ 1400°C: 2,68 kΩ 1500°C: 602 kΩ
CeO <sub>2</sub>		800°C: 53,4 kΩ 900°C: 9,17 kΩ 1000°C: 1,59 kΩ 1100°C: 316 Ω 1200°C: 56,3 Ω 1300°C: 23,8 Ω 1400°C: 12,5 Ω 1500°C: 8,9 Ω		800°C: n/a 900°C: n/a 1000°C: n/a 1100°C: 147 kΩ 1200°C: 40,6 kΩ 1300°C: 6,58 kΩ 1400°C: 2,93 kΩ 1500°C: 1,20 kΩ	800°C: 262 kΩ 900°C: 36,2 kΩ 1000°C: 6,70 kΩ 1100°C: 1,24 kΩ 1200°C: 172 Ω 1300°C: 68,0 Ω 1400°C: 26,9 Ω 1500°C: 15,6 Ω
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800°C: 1,07 MΩ 900°C: 439 kΩ 1000°C: 183 kΩ 1100°C: 51,6 kΩ 1200°C: 9,27 kΩ 1300°C: 4,28 kΩ 1400°C: 1,49 kΩ 1500°C: 568 Ω	800°C: 2,00 MΩ 900°C: 549 kΩ 1000°C: 118 kΩ 1100°C: 69,2 kΩ 1200°C: 18,2 kΩ 1300°C: 4,22 kΩ 1400°C: 1,65 kΩ 1500°C: 460 Ω	800°C: 30,8 kΩ 900°C: 12,7 kΩ 1000°C: 6,66 kΩ 1100°C: 3,22 kΩ 1200°C: 1,20 kΩ 1300°C: 744 Ω 1400°C: 386 Ω 1500°C: 165 Ω	800°C: 25,8 MΩ 900°C: 3,78 MΩ 1000°C: 675 kΩ 1100°C: 189 kΩ 1200°C: 12,4 kΩ 1300°C: 6,95 kΩ 1400°C: 3,77 kΩ 1500°C: 1,74 kΩ	
MgO				800°C: n/a 900°C: n/a 1000°C: 2,46 MΩ 1100°C: 626 kΩ 1200°C: 141 kΩ 1300°C: 62,9 kΩ 1400°C: 23,9 kΩ 1500°C: 5,69 kΩ	800°C: n/a 900°C: n/a 1000°C: n/a 1100°C: 114 kΩ 1200°C: 24,9 kΩ 1300°C: 5,65 kΩ 1400°C: 2,30 kΩ 1500°C: 1,06 kΩ
ZrO <sub>2</sub>			800°C: n/a 900°C: 72,4 kΩ 1000°C: 18,6 kΩ 1100°C: 7,27 kΩ 1200°C: n/a 1300°C: 1,04 kΩ 1400°C: n/a 1500°C: n/a		800°C: 316 Ω 900°C: 129 Ω 1000°C: 61,6 Ω 1100°C: 46,0 Ω 1200°C: 38,8 Ω 1300°C: 27,1 Ω 1400°C: 19,7 Ω 1500°C: 14,5 Ω

Aus den in Tabelle 1 für die Einzelkeramiken abzulesenden Gleichstromwiderstände lassen sich durch Kenntnis des Durchmessers ( $d=13$  mm) und der Länge ( $l=5$  mm) der Keramikzylinder der spezifische Widerstand  $\rho$  und die Leitfähigkeit  $\sigma$  ausrechnen. Hiermit ergeben sich für die gewählten Temperaturen die in Tabelle 2 angegebenen spezifische Widerstände und Leitfähigkeiten für die Einzelkeramiken. Die Leitfähigkeit steigt dabei für alle Keramiken um etwa eine Größenordnung alle 200°C, bis diese sich schließlich bei sehr hohen Temperaturen asymptotisch einem Minimalwiderstand von einigen Ohm annähern, was besonders bei der Ceroxidprobe ersichtlich wird. Im Kalten hatte der Messaufbau bei Kurzschluss der Platinnetze einen ohmschen Gleichstromwiderstand von ungefähr 2,5 Ω gezeigt, so dass die Werte für spezifischen Widerstand und Leitfähigkeit von Ceroxid bei hohen Temperaturen mit

einem relativ großen Fehler behaftet sind. Die Leitfähigkeit von Ceroxid wird durch die Messungen vermutlich etwas unterschätzt.

**Tabelle 2:** Spezifischer Widerstand und Leitfähigkeit der Keramiken

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>
$\rho/[\Omega \text{ mm}^2 \text{ m}^{-1}]$	800°C: n/a 900°C: n/a 1000°C: $1,05 \cdot 10^{10}$ 1100°C: $4,95 \cdot 10^9$ 1200°C: $1,05 \cdot 10^9$ 1300°C: $4,08 \cdot 10^8$ 1400°C: $2,18 \cdot 10^8$ 1500°C: $6,80 \cdot 10^7$	800°C: $5,67 \cdot 10^9$ 900°C: $9,74 \cdot 10^8$ 1000°C: $1,69 \cdot 10^8$ 1100°C: $3,36 \cdot 10^7$ 1200°C: $5,98 \cdot 10^6$ 1300°C: $2,52 \cdot 10^6$ 1400°C: $1,33 \cdot 10^6$ 1500°C: $9,45 \cdot 10^5$	800°C: $3,27 \cdot 10^9$ 900°C: $1,34 \cdot 10^9$ 1000°C: $7,08 \cdot 10^8$ 1100°C: $3,42 \cdot 10^8$ 1200°C: $1,27 \cdot 10^8$ 1300°C: $7,90 \cdot 10^7$ 1400°C: $4,09 \cdot 10^7$ 1500°C: $1,75 \cdot 10^7$	800°C: n/a 900°C: n/a 1000°C: $2,62 \cdot 10^{11}$ 1100°C: $6,65 \cdot 10^{10}$ 1200°C: $1,50 \cdot 10^{10}$ 1300°C: $6,68 \cdot 10^9$ 1400°C: $2,54 \cdot 10^9$ 1500°C: $6,04 \cdot 10^8$	800°C: $3,55 \cdot 10^7$ 900°C: $1,37 \cdot 10^7$ 1000°C: $6,54 \cdot 10^6$ 1100°C: $4,88 \cdot 10^6$ 1200°C: $4,12 \cdot 10^6$ 1300°C: $2,88 \cdot 10^6$ 1400°C: $2,09 \cdot 10^6$ 1500°C: $1,54 \cdot 10^6$
$\sigma/[\text{S m}^{-1}]$	800°C: n/a 900°C: n/a 1000°C: $9,52 \cdot 10^{-5}$ 1100°C: $2,02 \cdot 10^{-4}$ 1200°C: $9,56 \cdot 10^{-4}$ 1300°C: $2,45 \cdot 10^{-3}$ 1400°C: $4,58 \cdot 10^{-3}$ 1500°C: $1,47 \cdot 10^{-2}$	800°C: $1,76 \cdot 10^{-4}$ 900°C: $1,03 \cdot 10^{-3}$ 1000°C: $5,93 \cdot 10^{-3}$ 1100°C: $2,98 \cdot 10^{-2}$ 1200°C: $1,67 \cdot 10^{-1}$ 1300°C: $3,96 \cdot 10^{-1}$ 1400°C: $7,53 \cdot 10^{-1}$ 1500°C: 1,06	800°C: $3,06 \cdot 10^{-4}$ 900°C: $7,44 \cdot 10^{-4}$ 1000°C: $1,41 \cdot 10^{-3}$ 1100°C: $2,92 \cdot 10^{-3}$ 1200°C: $7,86 \cdot 10^{-3}$ 1300°C: $1,27 \cdot 10^{-2}$ 1400°C: $2,44 \cdot 10^{-2}$ 1500°C: $5,71 \cdot 10^{-2}$	800°C: n/a 900°C: n/a 1000°C: $3,82 \cdot 10^{-6}$ 1100°C: $1,50 \cdot 10^{-5}$ 1200°C: $6,67 \cdot 10^{-5}$ 1300°C: $1,50 \cdot 10^{-4}$ 1400°C: $3,94 \cdot 10^{-4}$ 1500°C: $1,66 \cdot 10^{-3}$	800°C: $2,98 \cdot 10^{-2}$ 900°C: $7,28 \cdot 10^{-2}$ 1000°C: $1,53 \cdot 10^{-1}$ 1100°C: $2,05 \cdot 10^{-1}$ 1200°C: $2,43 \cdot 10^{-1}$ 1300°C: $3,47 \cdot 10^{-1}$ 1400°C: $4,78 \cdot 10^{-1}$ 1500°C: $6,49 \cdot 10^{-1}$

Es zeigt sich, dass Magnesiumoxid die geringste Leitfähigkeit aller untersuchten Keramiken aufweist. Die Leitfähigkeit von Aluminiumoxid als zweitschlechtestem Leiter ist durchgehend um eine Größenordnung höher. Die Leitfähigkeit vom Chromoxid, dem nächstbesten Leiter, ist ungefähr um eine weitere Größenordnung höher. Als bester Leiter stellt sich erwartungsgemäß bei den meisten Temperaturen Zirkoniumoxid heraus, welches wiederum eine um etwa zwei Größenordnungen bessere Leitfähigkeit zeigt. Ceroxid schließlich zeigt ein außergewöhnliches Verhalten. Bei niedrigen Temperaturen ist die Leitfähigkeit schlechter als die Leitfähigkeit von Zirkoniumoxid und Chromoxid, bei mittleren Temperaturen liegt sie dazwischen, und bei hohen Temperaturen zeigt Ceroxid sogar eine höhere Leitfähigkeit als Zirkoniumoxid.

Der ohmsche Gleichstromwiderstand der Keramikkombinationen bei hohen Temperaturen ist erwartungsgemäß näherungsweise durch die Summe der Widerstände der Einzelkeramiken beschreiben. Bei niedrigeren Temperaturen zeigen sich starke Abweichungen, die sich in Form eines Übergangswiderstandes ausdrücken lassen (siehe Abbildung 37). Für alle Keramikkombinationen mit Magnesiumoxid, und ausschließlich für diese, zeigen sich ‚negative Übergangswiderstände‘. Dies ist vermutlich dadurch erklärbar, dass der Übergangswiderstand zwischen Magnesiumoxid und Platin besonders groß ist. Bei Keramikkombinationen fällt einer der Übergänge weg und wird durch einen vergleichsweise kleineren Keramik-Keramik-Übergang ersetzt. Für alle anderen Keramikkombinationen zeigen sich mit steigender Temperatur zurückgehende, positive Übergangswiderstände. Beim Übergang von einer Substanz in die andere müssen die Ladungsträger eine Verbiegung der leitenden Bänder in der Übergangszone überwinden. Im Falle bestimmter Keramiken liegt außerdem ein Wechsel der Ladungsträger selber vor, z. B. von Löchern zu Elektronen oder zu Sau-



erstoffionen. Bei höheren Temperaturen steht hierfür mehr Energie zur Verfügung.

Für alle Keramikkombinationen wurden die bei den verschiedenen Temperaturen entstehenden Potentialdifferenzen zwischen den Keramiken über die herausgeführten Platindrähte gemessen. Alle möglichen Kombinationen wurden vermessen und sind in Tabelle 3 dargestellt, hierbei bedeutet eine positive Polarität, dass die positive Spannung an der oberen Keramik anlag, welche in der Tabelle oben (d.h. in den Spalten) aufgetragen ist. Die Potentialdifferenzen sind auch in Abbildung 36 graphisch dargestellt. Es zeigt sich hierbei, dass die Kombination von Zirkoniumoxid oder Chromoxid mit Aluminiumoxid besonders große Potentialdifferenzen ergibt, wobei im ersten Fall das Zirkoniumoxid, im zweiten Fall das Aluminiumoxid positiv aufgeladen wird. Da die Kombination von Zirkoniumoxid und Chromoxid allerdings nur eine verhältnismäßig geringe Potentialdifferenz aufbaut, kann es sich nicht um eine einfache, beispielsweise mit der Lage des Fermi-niveaus zu erklärende Vorgänge handeln. Mit Ausnahme der keine klare Tendenz zeigenden Kombinationen von Magnesiumoxid und Zirkoniumoxid beziehungsweise Ceroxid und Zirkoniumoxid, sowie der eine mit steigender Temperatur eine stetig zunehmende Potentialdifferenz zeigenden Kombination von Aluminiumoxid und Magnesiumoxid, zeigen alle Keramikkombinationen ein Maximum der Potentialdifferenz im Bereich zwischen 900°C und 1100°C. Ein auf durch Keramikkombinationen aufbauender Feinstaubfilter sollte also gemäß dieser Ergebnisse in diesem Temperaturbereich betrieben und mit Kombinationen von Chrom- und Zirkoniumoxid mit Aluminiumoxid bestückt werden. Da die Potentialdifferenzen nicht additiv zu sein scheinen, bietet sich eine Vermessung weiterer Potentialdifferenzen nach der vorliegenden Methode an, um weitere vielversprechende Keramikkombinationen zu finden.

**Tabelle 3:** Potentialdifferenzen der Keramikkombinationen

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		800°C: 3,4 mV 900°C: 4,4 mV 1000°C: 28,9 mV 1100°C: 23,2 mV 1200°C: 12,8 mV 1300°C: 1,3 mV 1400°C: -14,8 mV 1500°C: -11,0 mV		800°C: -6,5 mV 900°C: -0,9 mV 1000°C: 9,9 mV 1100°C: 12,0 mV 1200°C: -11,2 mV 1300°C: -18,9 mV 1400°C: -23,6 mV 1500°C: -32,2 mV	800°C: 54,5 mV 900°C: 79,6 mV 1000°C: 86,3 mV 1100°C: 53,2 mV 1200°C: 31,4 mV 1300°C: 17,3 mV 1400°C: -2,8 mV 1500°C: -4,0 mV
CeO <sub>2</sub>				800°C: -0,6 mV 900°C: 1,0 mV 1000°C: 13,5 mV 1100°C: 16,2 mV 1200°C: 13,7 mV 1300°C: -0,4 mV 1400°C: 1,1 mV 1500°C: 3,3 mV	800°C: -1,9 mV 900°C: -0,8 mV 1000°C: 0,0 mV 1100°C: -0,4 mV 1200°C: -0,1 mV 1300°C: -0,4 mV 1400°C: -0,2 mV 1500°C: -0,5 mV
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800°C: 39,9 mV 900°C: 72,1 mV 1000°C: 127,5 mV 1100°C: 137,2 mV 1200°C: 41,0 mV 1300°C: 63,6 mV 1400°C: 46,4 mV 1500°C: 40,0 mV	800°C: -0,8 mV 900°C: 6,1 mV 1000°C: 2,6 mV 1100°C: 4,4 mV 1200°C: 5,8 mV 1300°C: 3,6 mV 1400°C: 4,3 mV 1500°C: 2,7 mV		800°C: -2,0 mV 900°C: -4,0 mV 1000°C: 8,1 mV 1100°C: 24,6 mV 1200°C: -8,9 mV 1300°C: 6,9 mV 1400°C: -13,6 mV 1500°C: -9,7 mV	800°C: 1,7 mV 900°C: 25,2 mV 1000°C: 2,9 mV 1100°C: 2,2 mV 1200°C: 2,1 mV 1300°C: 2,7 mV 1400°C: 2,2 mV 1500°C: 1,2 mV
MgO					
ZrO <sub>2</sub>				800°C: -0,5 mV 900°C: -2,7 mV 1000°C: -3,5 mV 1100°C: 10,0 mV 1200°C: 1,4 mV 1300°C: 3,0 mV 1400°C: 10,2 mV 1500°C: 9,7 mV	

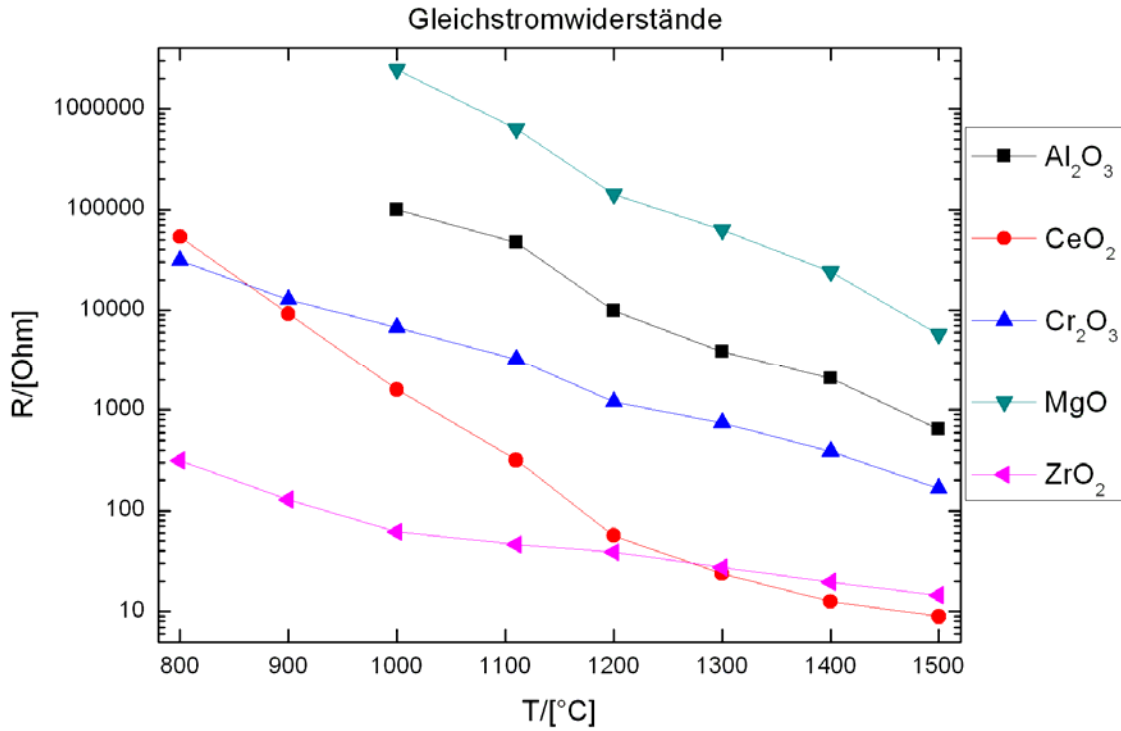


Abbildung 34: Widerstände der Einzelkeramiken

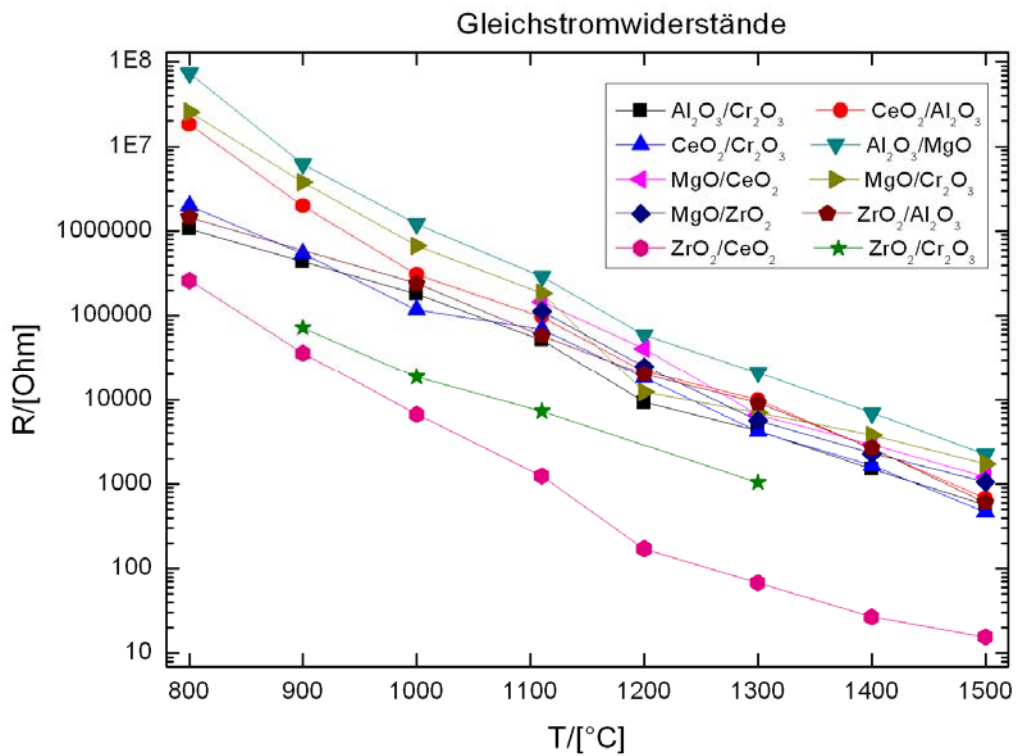


Abbildung 35: Widerstände der Keramikkombinationen

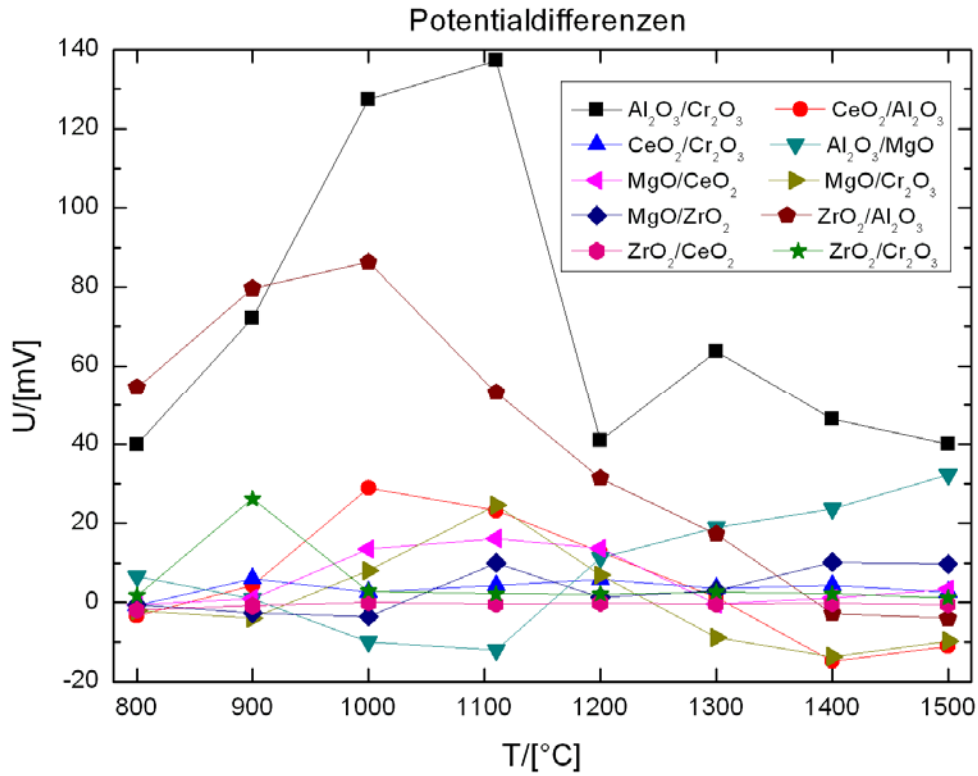


Abbildung 36: Potentialdifferenzen der Keramikkombinationen

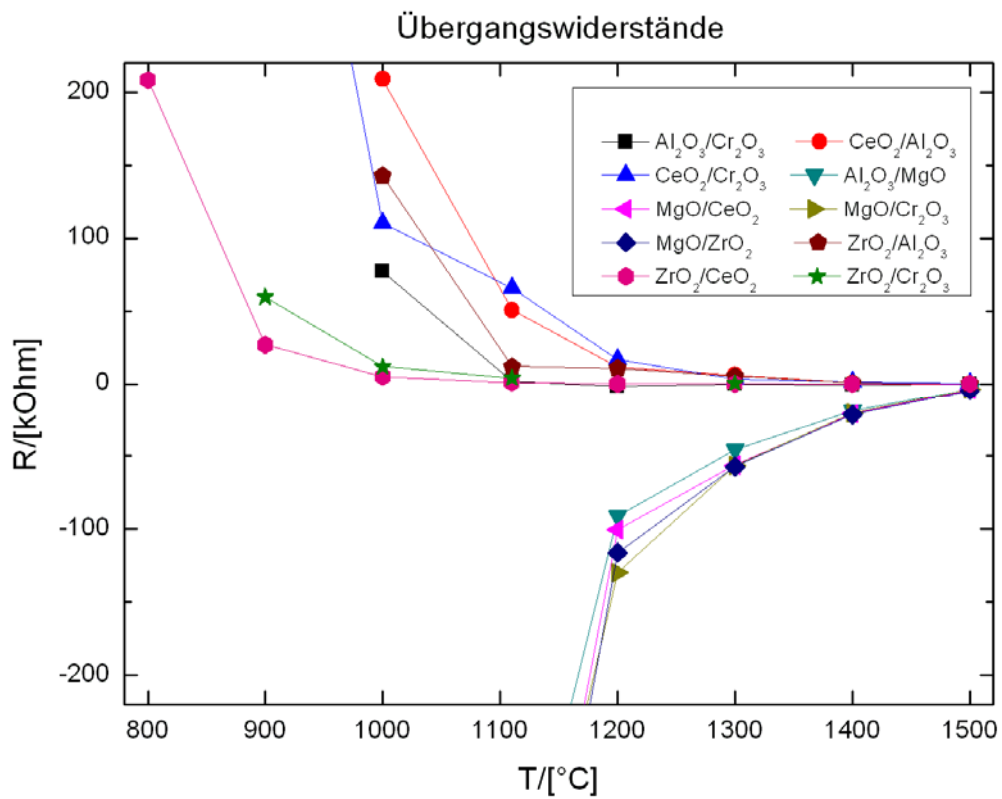


Abbildung 37: Temperaturabhängigkeit der Übergangswiderstände

Impedanzspektroskopische Messungen wurden sowohl an Einzelkeramiken als auch an Keramikkombinationen durchgeführt, um die Träger des elektrischen Stromes in den verschiedenen Keramiken und die dominierenden Prozesse in der Grenzschicht

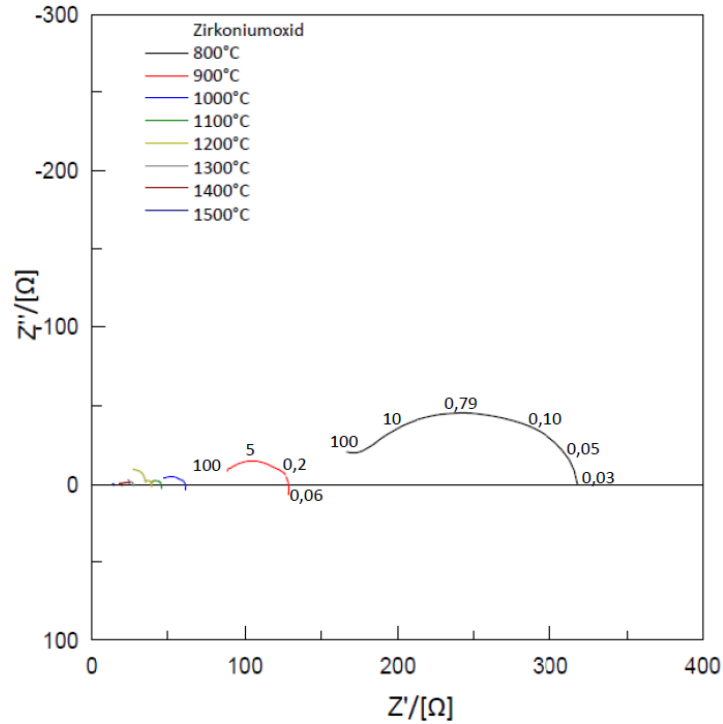
zwischen den Keramiken zu identifizieren. Hierbei sind auf der Ordinate die imaginären und auf der Abszisse die realen Anteile des Wechselstromwiderstandes aufgetragen. Die gezeigten Kurven wurden in allen Fällen von rechts (niedrige Frequenzen) nach links (hohe Frequenzen), d.h. gegen den Uhrzeigersinn, durchlaufen.

Abbildung 38 zeigt einen typischen Fall von diffusionsgesteuerter Leitung am Beispiel von Zirkoniumoxid. Charakteristisch ist die halbkreisähnliche Form, welche aber in vertikaler Richtung, und insbesondere auf der hochfrequenten Seite, eingedrückt zu sein scheint. Die Kurven lassen sich gut als Warburgimpedanzen im geschlossenen Stromkreis anpassen. Zur Impedanzspektroskopie im Allgemeinen und der mathematischen Behandlung diffusionsgetragener elektrischer Leitung im Besonderen wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [24, 25]. Dieses Verhalten zeigen Zirkoniumoxid (hier liegt Sauerstoffionendiffusionsleitung vor), Chromoxid (vermutlich p-Leitung, also Löcherdiffusion im Valenzband), sowie SEPR, und die Keramikkombinationen SEPR/Chromoxid und Zirkoniumoxid/Chromoxid.

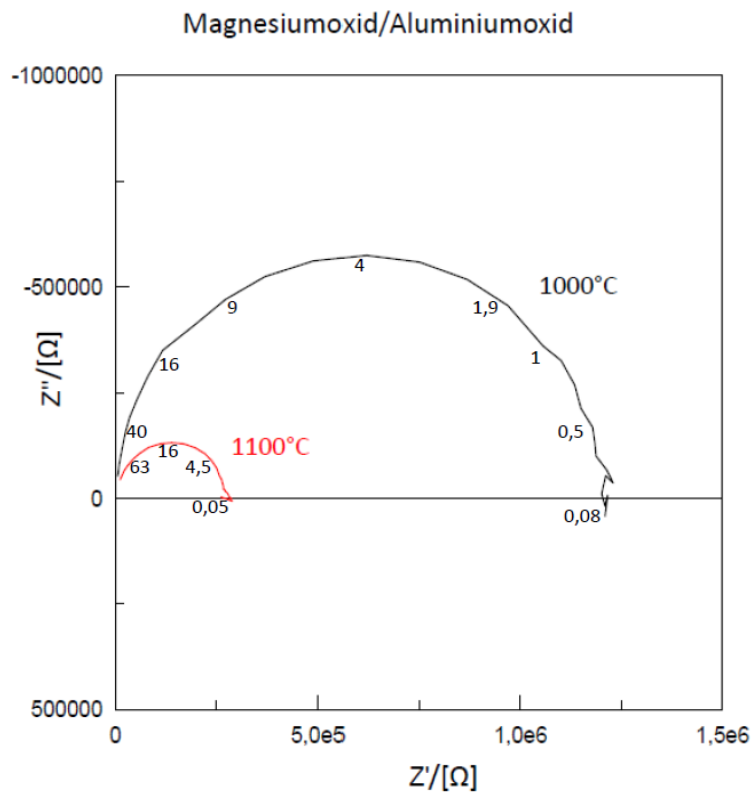
Auf den ersten Blick ähnlich sieht das kapazitätsdominierte Spektrum aus, welches in Abbildung 39 dargestellt ist. In diesem Falle handelt es sich aber um perfekte Halbkreise, welche mit sehr großen Widerständen im niederfrequenten Bereich beginnen und gegen bei allen Temperaturen ähnlichen Widerständen im hochfrequenten Bereich konvergieren. Dieses Verhalten zeigt unter den Einzelkeramiken ausschließlich Magnesiumoxid. Unter den Keramikkombinationen zeigen alle Kombinationen mit Magnesiumoxid dieses Verhalten. Dies ist auf den sehr großen ohmschen Widerstand zurückzuführen, denn die aus den Messwerten anfitbare Kapazität von ca.  $3 - 6 \cdot 10^{-11}$  F passt zu dem durch die Platinnetze geformten Plattenkondensator mit Dielektrikum. Bei allen Keramiken und Keramikkombinationen handelt es sich damit um eine Parallelschaltung des Leitungspfades durch die Keramiken mit einem Kondensator. Doch nur bei schlechter Leitung durch die Keramiken tritt der Kondensator im gemessenen Frequenzbereich zutage.

Das Impedanzspektrum für mäßig gute elektronische Leitfähigkeit zeigt bei niedrigen Temperaturen im hochfrequenten Bereich noch den Ansatz zum Kondensator-Halbkreis (siehe Abbildung 40). Dieses Verhalten ist bei Aluminiumoxid sowie den verbleibenden Keramikkombinationen Ceroxid/Chromoxid, Aluminiumoxid/Chromoxid, Zirkoniumoxid/Ceroxid, Zirkoniumoxid/Aluminiumoxid, und Magnesiumoxid/Ceroxid zu beobachten.

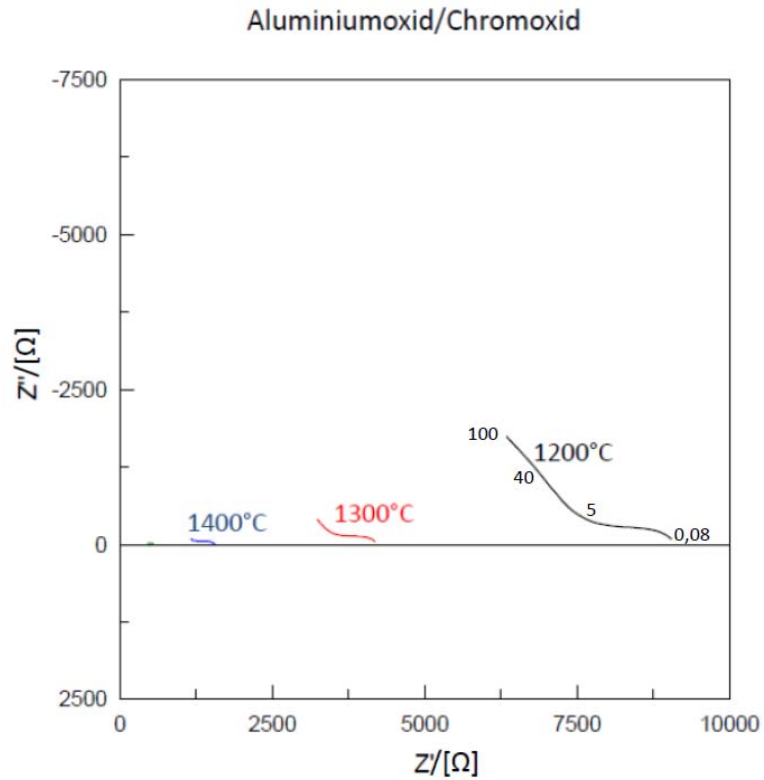
Fast identisch, allerdings ohne weiteren Anstieg des imaginären Widerstandsanteil bei steigenden Frequenzen im gemessenen Frequenzbereich, ist das Impedanzspektrum für gute elektronische Leitung (siehe Abbildung 41). Dieses Verhalten zeigen Ceroxid und Titandioxid.



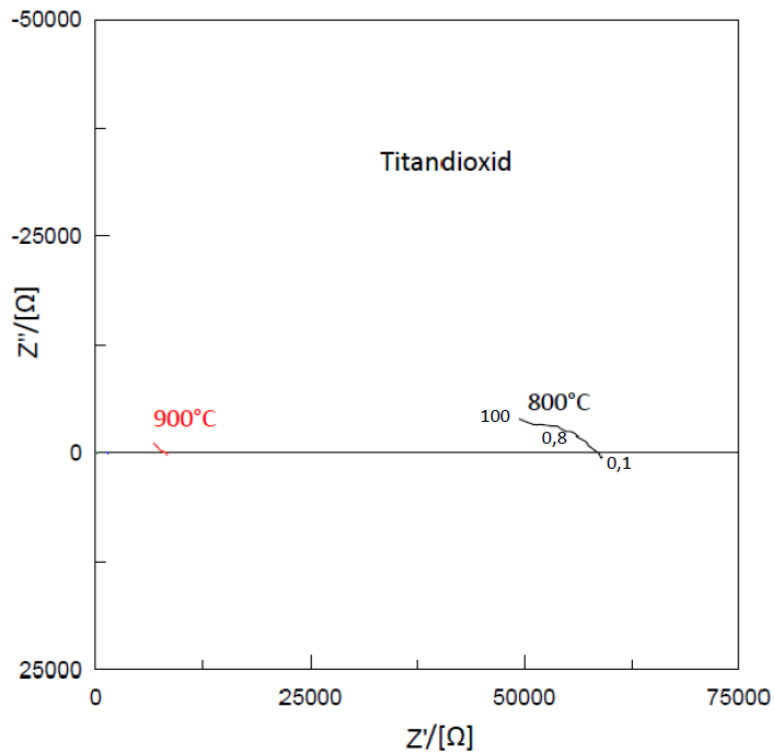
**Abbildung 38:** Typisches Impedanzspektrum (Realteil der Impedanz auf der Abszisse, Imaginärteil auf der Ordinate) für Diffusionsleitung am Beispiel von Zirkoniumoxid (Sauerstoffionenleitung). Ansteigenden Frequenzen werden im Gegenuhrzeigersinn durchlaufen. Bei hohen Temperaturen sind Diffusionsprozesse von herkömmlicher Elektronenleitung nicht mehr zu unterscheiden. Für die Messungen bei 800°C und 900°C sind einige zugehörige Frequenzen in kHz angegeben.



**Abbildung 39:** Kapazitätsdominiertes Impedanzspektrum als Indikator für niedrige Leitfähigkeit am Beispiel der Keramik Kombination Magnesiumoxid/Aluminiumoxid. Einige zugehörige Frequenzen in kHz sind an den Graphen angegeben.



**Abbildung 40:** Impedanzspektrum der Keramikkombination Aluminiumoxid/Chromoxid als Beispiel für ein Material mit mittlerer Elektronenleitfähigkeit. Für die Messung bei 1200°C sind beispielhaft einige Frequenzen in kHz eingetragen.



**Abbildung 41:** Impedanzspektrum von Titandioxid als typisches Beispiel für ein Material mit hoher Elektronenleitfähigkeit. Für die Messung bei 800°C sind einige Frequenzen in kHz aufgetragen.

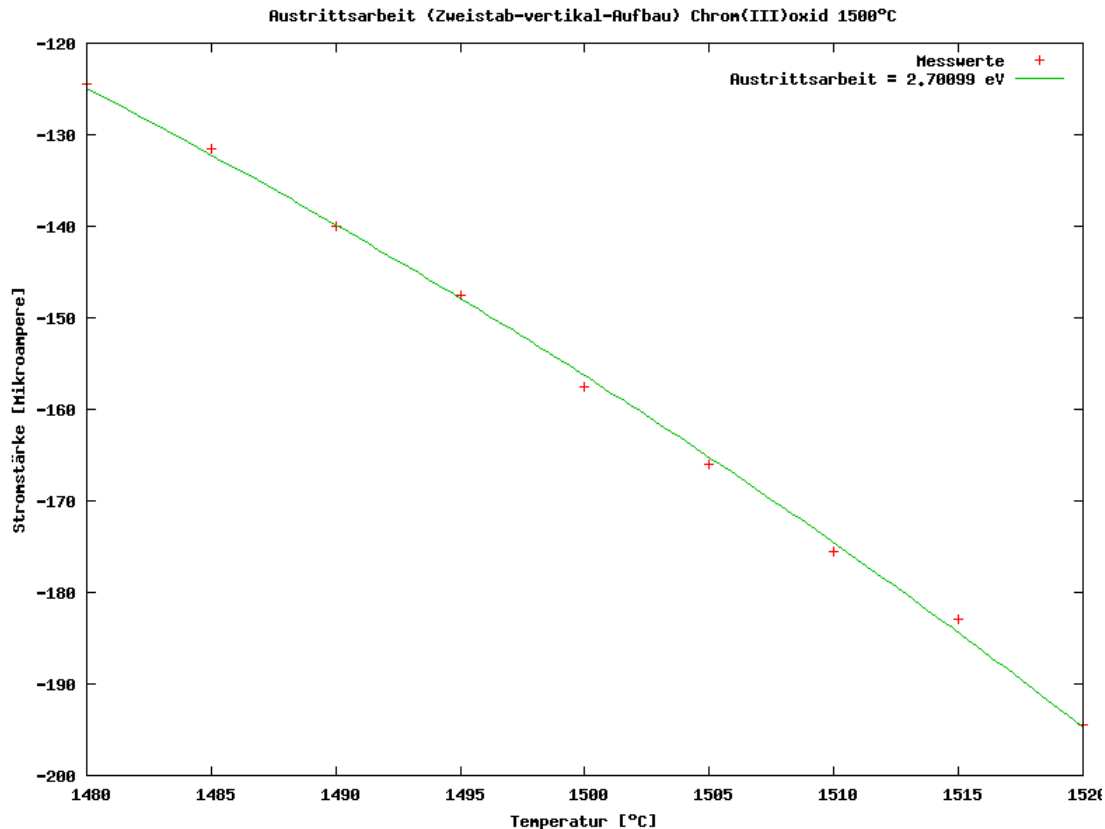


Abbildung 42: Anfitten des gemessenen Austrittsströms mit gnuplot

#### 4.4 Arbeitspaket 4: Einsatz der Keramiken in Versuchsanlage des MVM (1. Durchlauf)

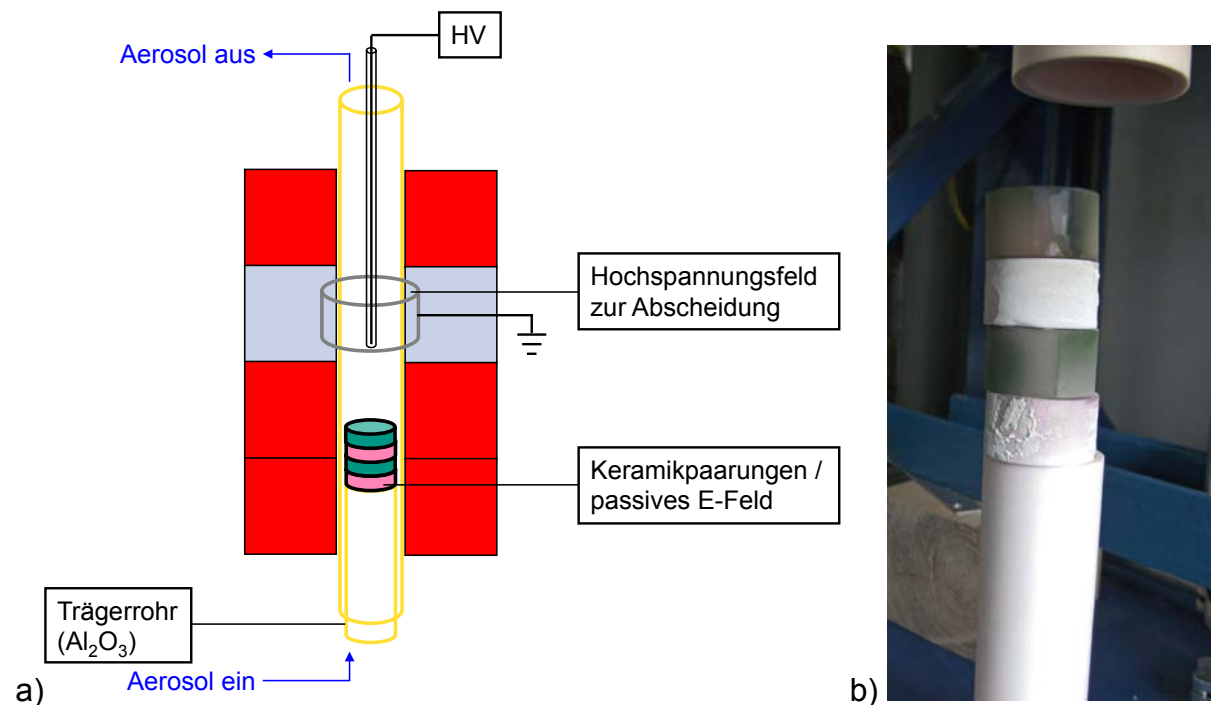
##### 4.4.1 Experimentelle Ergebnisse

In den Versuchen am MVM zum Arbeitspaket 4 sollte untersucht werden, wie sich der Einsatz von Keramikpaarungen auf eine nachgelagerte Abscheidung in einem elektrischen Abscheidefeld bei unterschiedlichen Temperaturen auswirkt.

Hierzu wurde im unteren Bereich des 4-Zonen-Hochtemperturofens die Einbaumöglichkeit für einen Stapel von Keramikringen geschaffen (vgl. Abbildung 43a). In das Arbeitsrohr wurde ein Trägerrohr aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingebaut, auf dem ein Stapel von 4 Keramikringen von je 25 mm Höhe ruhte. Als Keramikringe wurden beschichtete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ringe verwendet, die vom IEK-2 präpariert wurden. In der Regel wurden in einem Stapel zwei verschiedene Materialien verwendet, d.h. je zwei Ringe aus Material A und zwei Ringe aus Material B, in der Stapelfolge A-B-A-B (siehe Abbildung 43b). Als Materialkombinationen für die Beschichtung der Ringe kamen dabei folgende Paarungen zum Einsatz:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ - $\text{MgO}$  und  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Als Referenz wurde zudem ein Stapel aus vier unbeschichteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ringen (Kombination  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) eingesetzt. Die Untersuchung erfolgte in einem weiten Temperaturbereich, in der Regel zwischen  $900^\circ\text{C}$  und  $1300^\circ\text{C}$  (teilweise  $1275^\circ\text{C}$ , da drüber dauerhaft Partikelemission aus den Einbauten einsetzte) in Schritten von  $100^\circ\text{C}$ . Als Partikelmaterial



wurde  $\text{TiO}_2$  verwendet, das in Form von Agglomeraten mit einem mobilitätsäquivalenten Durchmesser von 150 nm in einem Trägergasstrom aus partikelfreier Luft vorlag (siehe auch Abbildung 59).

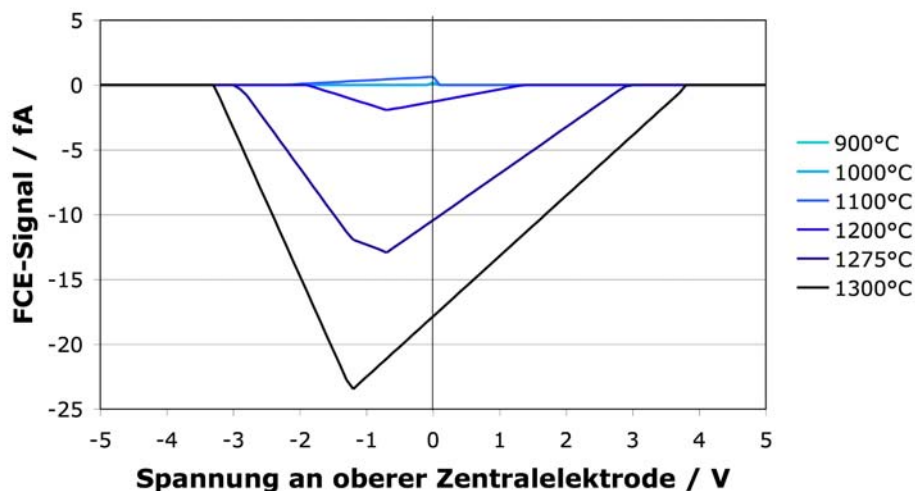


**Abbildung 43:** a) Schema des experimentellen Aufbaus innerhalb des 4-Zonen-Hochtemperaturofens für Arbeitspaket 4. Im unteren Bereich sind 4 beschichtete Keramikringe aus zwei unterschiedlichen Materialien eingebaut, die durch ihr Kontaktpotential und ihr unterschiedliches Emissionsverhalten ein passives elektrisches Feld in Wandnähe aufbauen können. b) Stapel aus 4 Ringen der Keramikpaarung  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägerrohr vor dem Einbau in das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Arbeitsrohr.

Die Versuche wurden in zwei längeren Messkampagnen durchgeführt. Da am MVM mit Weggang von Frau Reuter-Hack im Frühjahr 2009 eine Lücke in der Bearbeitung des Projektes entstand, erklärte sich Herr Wenzel vom IEK-2 bereit, bei der Durchführung der ersten Messkampagne Ende 2009 in Karlsruhe über einen Zeitraum von 2 Monaten mitzuarbeiten. Die zweite Messkampagne wurde dann vom Projektleiter des MVM, Herrn Meyer, mit der Unterstützung weiterer Mitarbeiter im ersten Halbjahr 2010 durchgeführt. (Herr Wenzel unterstützte den neuen Projektbearbeiter des MVM, Herrn Herb, nochmals für zwei Wochen zu Beginn des Jahres 2011 bei den ersten Messungen zum Arbeitspaket 5.)

Für die durchgeführten Experimente wird zunächst der Ionenhintergrund, der im partikelfreien Fall an den Messgeräten des Versuchsaufbaus ankommt, für verschiedene Temperaturen betrachtet, hier speziell für die Keramikpaarung  $\text{CeO}_2\text{-MgO}$  (andere Einbauten zeigen kein davon stark abweichendes Verhalten und werden daher in der Folge nicht näher beschrieben). Abbildung 44 zeigt den gemessenen Strom am FCE in Abhängigkeit der Spannung an der oberen Zentralelektrode. Zunächst ist festzustellen, dass schon kleine Spannungen ausreichen, um auf dem Weg aus der

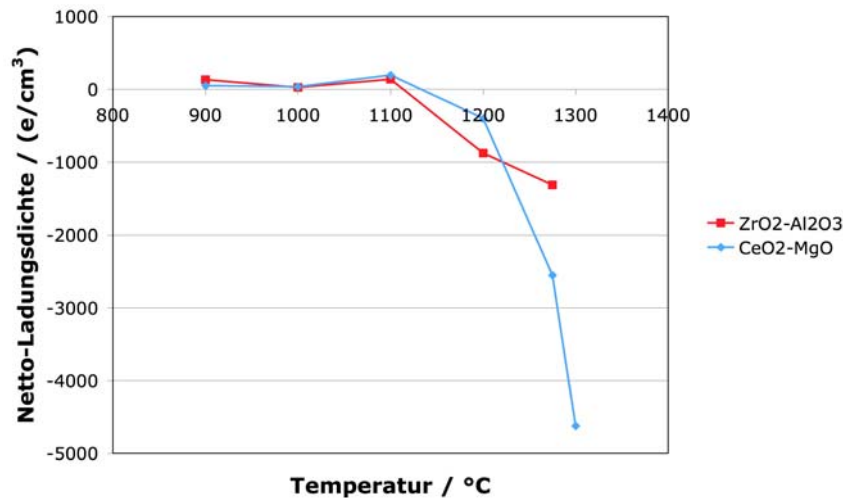
heißen Zone des Ofens alle im Gasstrom vorhandenen Ionen abzuscheiden; ab Spannungsbeträgen von 5 V sind außerhalb des Ofens keine Ionen nachzuweisen. Weiterhin ist zu sehen, dass auch im spannungsfreien Fall erst ab Temperaturen von 1200°C ein signifikanter Ionenaustrag aus dem Ofen erfolgt. Dabei ist zu beachten, dass mit dem FCE nur Nettoladungen, also die Differenz der Ladungen unterschiedlichen Vorzeichens gemessen wird. Weiterhin sind die Stromwerte, die außerhalb des Ofens gemessen werden, nur als qualitativer Hinweis auf die Ladungsverhältnisse zu verstehen. Da auf dem Weg aus der heißen Zone des Ofens bis zum FCE zum einen erfahrungsgemäß der allergrößte Teil der Ionen verloren geht – sei es durch Diffusionsverluste an die Wand, durch Rekombination, durch elektrostatische Verluste an geladene Oberflächen oder durch elektrostatische Dispersion, also Raumladungseffekte – ist eine Rückrechnung zur quantitativen Beurteilung der im Ofen herrschenden Verhältnisse nicht möglich.



**Abbildung 44:** Im partikelfreien Zustand durch Ionenaustrag gemessener Ladungsstrom im FCE. (gemessen für trockene Luft mit einer eingebauten Keramik Kombination von  $\text{CeO}_2$  und  $\text{MgO}$ )

Um den Einfluss dieses Ionenaustrags auf spätere Messungen des Partikelladungszustands abzuschätzen, wird der ermittelte Stromfluss in eine Netto-Ladungsdichte umgerechnet, wie in Abbildung 45 dargestellt. Hier ist zu sehen, dass erst für die höchsten untersuchten Temperaturen die Netto-Ionenkonzentration in die Größenordnung der Partikelkonzentration für die späteren partikelbehafteten Versuche kommt. Damit ist nur für die Versuche bei 1275°C bzw. 1300°C mit einem merklichen Einfluss des Ionenaustrags in den FCE auf den gemessenen Netto-Ladungsfluss zu rechnen. Dieser würde das gemessene Ladungsergebnis der Partikeln allerdings um weniger als eine Elementarladung nach unten verfälschen, und das auch nur für den Fall kleinster Spannungswerte an der Zentralelektrode. Das bedeutet allerdings nicht, dass der Ionenaustrag aus dem Ofen nicht das nach Abkühlung gemessene Ladungsergebnis auf andere Weise beeinflussen kann: Unmittelbar nach Verlassen der

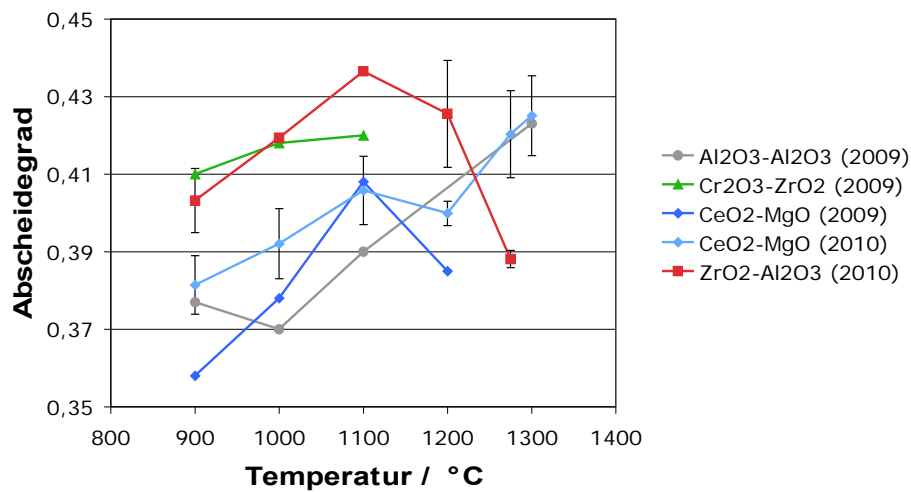
heißen Zone des Ofens (also vor Auftreten der oben genannten Verluste) werden durchaus noch hohe Ionenkonzentrationen vorliegen, die durch diffusive „Nachladung“ die Partikelladung deutlich verändern können.



**Abbildung 45:** *Im partikelfreien Zustand durch Ionenaustrag gemessene Netto-Ionenkonzentration am FCE. (gemessen für trockene Luft). Resultate für zwei unterschiedliche Keramikkombinationen mit quantitativ ähnlichem Verhalten.*

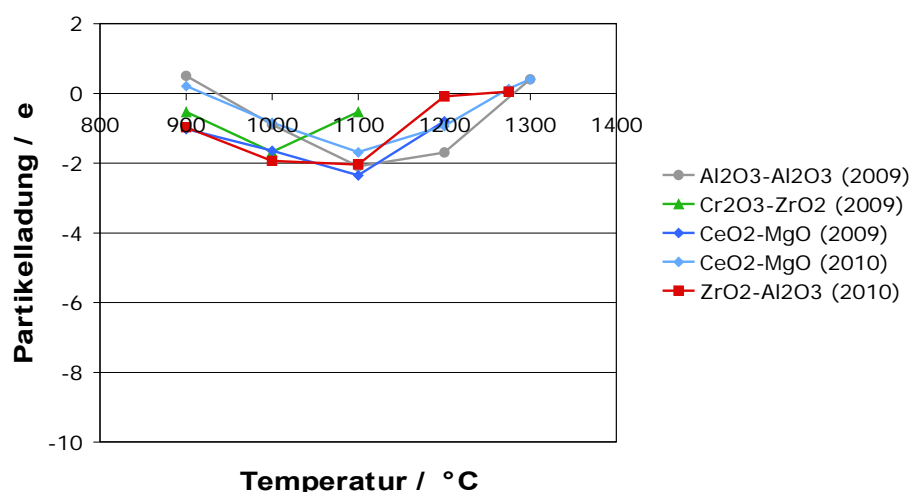
In einem weiteren Schritt wurde der Partikelverlust bei der Passage durch die Hochtemperaturzone sowie dem weiteren Transport durch die Leitungssysteme bis zu den Messgeräten bestimmt (vgl. Abbildung 46). Dazu wurde an der oberen Zentralelektrode Erdpotential angelegt, um den Einfluss einer elektrostatischen Abscheidung durch Restfelder zwischen Zentralelektrode und geerdeter SiC-Ringelektrode bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Arbeitsrohr (wie sie bei floatendem Potential an einer der beiden Elektroden auftreten können) so weit als möglich zu eliminieren. Der Verlust bewegt sich dabei in einem recht schmalen Band von 36% bis 44%, im Mittel also um einen Wert von ca. 40%. Dabei scheinen die Verluste mit zunehmender Temperatur tendenziell etwas zuzunehmen, und die Abscheidung ist für Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (meist) etwas höher als für CeO<sub>2</sub>-MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Abhängigkeit ist allerdings im gesamten untersuchten Bereich recht gering. Vergleicht man diesen Verlust mit dem Verlust im kalten Zustand (Abbildung 13), so fällt auf, dass der Verlust im heißen Ofen im Mittel über 30 Prozentpunkte höher liegt als im kalten Zustand. Da die Leitungsverluste außerhalb des Ofens in heißem und kaltem Zustand annähernd gleich waren (die Gastemperatur in den Schlauchleitungen zu den Messgeräten unterscheidet sich nicht wesentlich), dürfte die Ursache im Wesentlichen in einer thermophoretischen Abscheidung im Auslassbereich des Arbeitsrohres nach der heißen Zone zu suchen sein, da dort bei der Messung des Temperaturprofils nennenswerte Gradienten zwischen Gas- und Wandtemperatur gefunden wurden (vgl. Abbildung 11). Da diese Temperaturdifferenz mit zunehmender Ofentemperatur etwas ansteigt, ist auch zu erwarten, dass die Aerosolverluste mit steigender Temperatur

zunehmen.



**Abbildung 46:** Verluste bei der Passage durch den Hochtemperaturofen ( $\text{TiO}_2$ -Aerosol mit einem mobilitätsäquivalenten Durchmesser von  $150 \text{ nm}$  bei einer Konzentration von  $5 \cdot 10^3$  bis  $9 \cdot 10^3$  Partikeln/ $\text{cm}^3$ ; Zentralelektrode und SiC-Ringelektrode geerdet).

Betrachtet man die gemessene Partikelladung nach der Abkühlung (Abbildung 47), so zeigt sich, dass ohne externes Feld nur kleine Partikelladungen zwischen  $+0,5$  und  $-2$  Elementarladungen gefunden werden, unabhängig vom den eingesetzten Keramikpaarungen. Dies bedeutet aber keineswegs, dass die Partikeln auch im heißen Zustand ungeladen sind, vielmehr gehen bei Abwesenheit externer Felder kaum Ionen verloren, es werden aber auch nur wenige Ionen von den Wänden ins Aerosol eingetragen so dass nach Abkühlung und Rekombination mit den noch vorhandenen Ionen die Partikel neutral bzw. geringfügig negativ geladen sind.



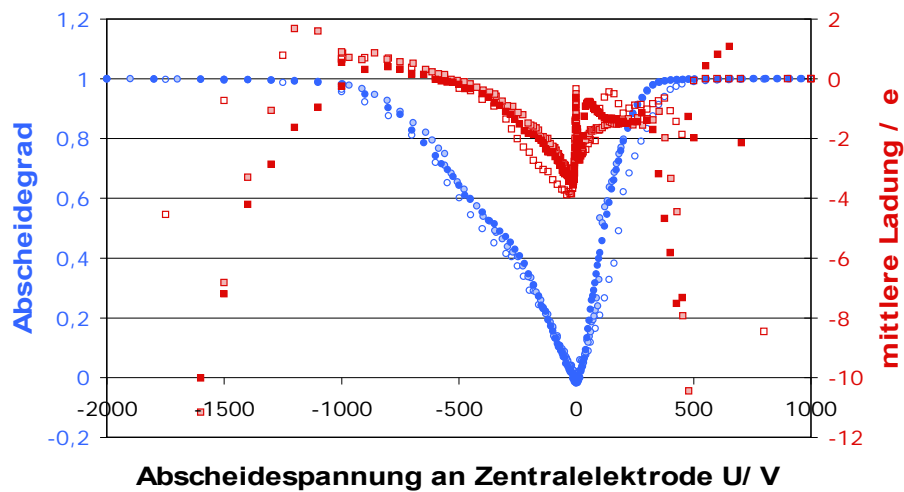
**Abbildung 47:** Partikelladung nach Abkühlung des Aerosols ( $\text{TiO}_2$ -Aerosol mit einem mobilitätsäquivalenten Durchmesser von  $150 \text{ nm}$  bei einer Konzentration von  $5 \cdot 10^3$  bis  $9 \cdot 10^3$  Partikeln/ $\text{cm}^3$ ; Zentralelektrode und SiC-Ringelektrode geerdet).

Nachdem das Systemverhalten für den feldfreien Fall experimentell ermittelt wurde, begannen die Untersuchungen mit einem definierten Abscheidefeld im oberen Bereich des Ofens. Dazu wurde die Feldstärke in der Abscheidezzone schrittweise erhöht, indem an der oberen Zentralelektrode die Spannung verändert wurde. Dies wurde nacheinander für beide Polaritäten des Abscheidefelds durchgeführt und so beide Äste der Abscheidegradkurve sowie der zugehörigen Partikelladung (nach Abkühlung bestimmt).

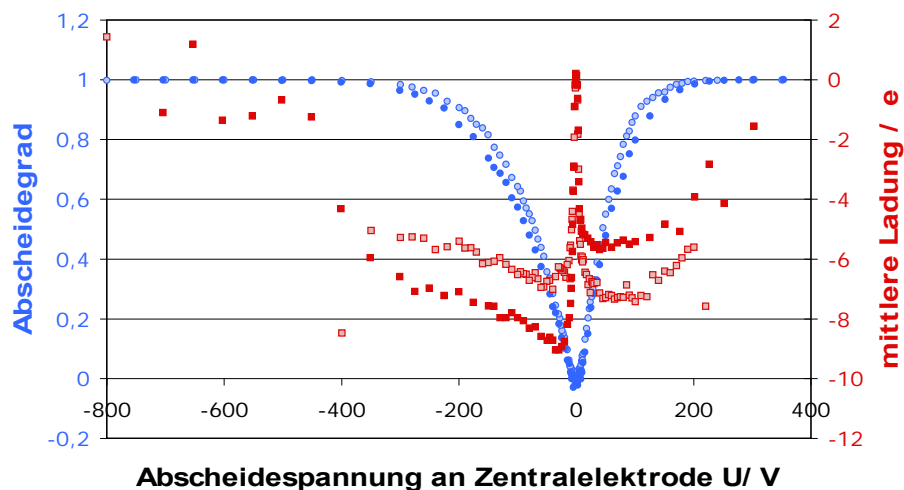
Um die Abscheideleistung aufgrund elektrostatischer Effekte unabhängig von der zuvor ermittelten – und mit den gewählten Betriebsbedingungen etwas variierenden – Abscheidung durch Thermophorese, Diffusion und eventuell auftretender Primärabscheidung an den Keramikpaarungen beurteilen zu können, müssen diese Effekte getrennt werden. Dazu wird als Bezugsgröße für die erreichte Ausgangskonzentration ( $c_{aus}(U)$ ) die in der jeweiligen Messung im feldfreien Fall (0 V an der Zentralelektrode) am Ausgang des Ofens gemessene Partikelkonzentration ( $c_{aus,0V}$ ) verwendet, d.h., die Abscheideleistung im feldfreien Fall wird als Nullpunkt für den Abscheidegrad gewählt. Schwankungen in der Eingangskonzentration im Verlauf der Messung können dabei durch den Einsatz eines Monitor-CPCs am Eingang in den Ofen herausgerechnet werden, indem die Bezugsgröße, die Ausgangskonzentration im feldfreien Fall, mit dem Verhältnis der aktuellen Eingangskonzentration ( $c_{ein}(U)$ ) zur feldfreien Eingangskonzentration ( $c_{ein,0V}$ ) skaliert wird. Damit ergibt sich die folgende Formel für den (elektrostatischen) Abscheidegrad:

$$\text{Abscheidegrad } (U) = \frac{c_{aus}(U) \cdot \frac{c_{ein,0V}}{c_{ein}(U)} - c_{aus,0V}}{c_{aus,0V}}$$

Exemplarische Ergebnisse für den solchermaßen bestimmten Abscheidegrad (sowie die mit bestimmte mittlere Partikelladung) sind in Abbildung 48 für 1000°C und in Abbildung 49 für 1275°C dargestellt, jeweils für die Keramikkombination CeO<sub>2</sub>-MgO.



**Abbildung 48:** Abscheideleistung und mittlere Partikelladung mit extern angelegtem Abscheidefeld bei einer Ofentemperatur von 1000°C (Keramikkombination CeO<sub>2</sub>-MgO, 150 nm TiO<sub>2</sub>-Partikeln in Luft). Dargestellt sind 3 Wiederholungsversuche.



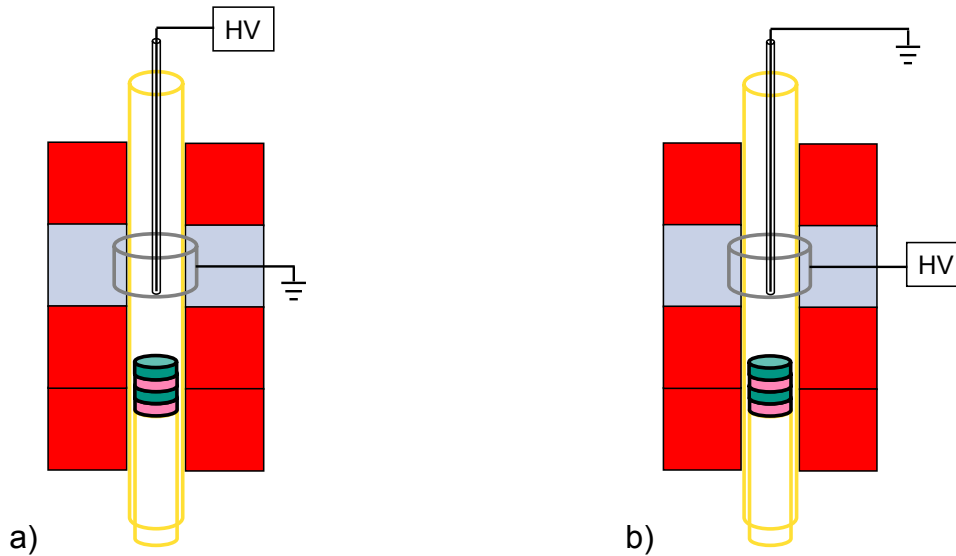
**Abbildung 49:** Abscheideleistung und mittlere Partikelladung mit extern angelegtem Abscheidefeld bei einer Ofentemperatur von 1275°C (Keramikkombination CeO<sub>2</sub>-MgO, 150 nm TiO<sub>2</sub>-Partikeln in Luft). Dargestellt sind 2 Wiederholungsversuche.

In beiden Versuchen ist zuerst die recht gute Reproduzierbarkeit der Abscheidegradkurven zu erkennen. Weiterhin erkennt man, dass es für das Abscheideergebnis bei einer festen Feldstärke (gleicher Betrag der Abscheidespannung) die Feldrichtung durchaus von Bedeutung ist. Bei positiver Zentralelektrode werden deutlich höhere Abscheidegrade erreicht als bei negativer Polung. Als wesentlicher Unterschied wird vermutet, dass die Zentralelektrode wesentlich schwächer Ladungsträger emittiert als das Arbeitsrohr (das zudem eine wesentlich größere Oberfläche besitzt), so dass bei positiver Polung der Zentralelektrode eine wesentlich höhere Ionenkonzentration und damit eine bessere und schnellere negative Aufladung der Partikeln erfolgt, die

dann auf der Zentralelektrode abgeschieden werden. Insbesondere bei der niedrigeren Temperatur von 1000°C ist dieser Effekt deutlich zu erkennen.

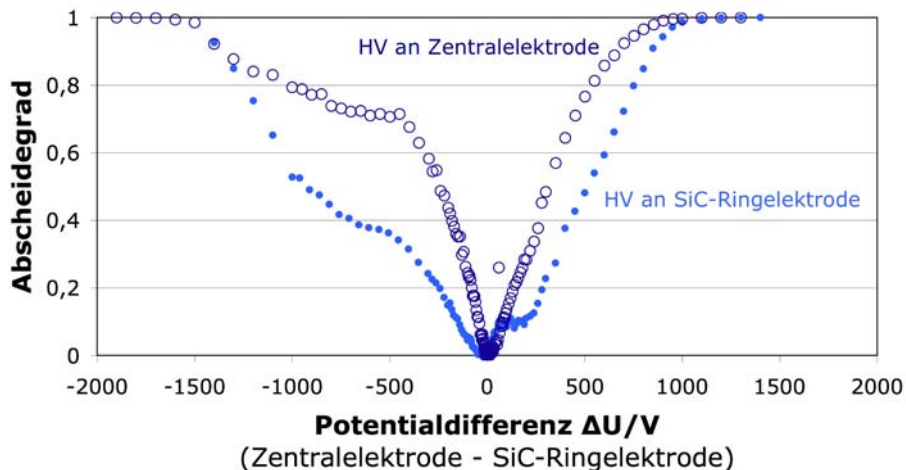
Die ermittelten Partikelladungen weisen einen zunächst nicht erwarteten Verlauf auf. Ausgehend von einem nahezu neutralen Zustand im feldfreien Fall steigt der Betrag der Partikelladung (die tatsächliche Polarität der Partikeln ist negativ!) rasch sehr stark an, um dann bei zunehmender Feldstärke wieder allmählich abzunehmen. Der schnelle Anstieg im Bereich kleiner Felder ist vermutlich auf eine erhöhte Konzentration negativer Ionen im Aerosol (aus der Emission des Wandmaterials, polaritätsabhängig entweder aus Zentralelektrode oder Arbeitsrohr) und damit eine stärkere Diffusionsaufladung der Partikeln zurückzuführen. Dies gilt sowohl in der heißen Zone des Ofens als auch beim Abkühlen des Aerosols in Auslaufbereich des Ofens. Bei hohen Feldstärken jedoch sinkt die Ionenkonzentration insbesondere beim Abkühlen des Aerosols im Auslauf des Ofens stark ab und das Gleichgewicht zwischen Emission aus der Partikeloberfläche und Diffusionsaufladung verschiebt sich wieder hin zu weniger negativen Partikeln. Als Maß für den erreichbaren Partikelladungszustand wird in nachfolgenden Versuchen der einigermaßen verlässlich bestimmbare Maximalwert der Partikelladung bei niedrigen Feldstärken verwendet, wohl wissend, dass diese etwas willkürliche Festlegung nur einen groben qualitativen Anhaltspunkt für die im Ofen erreichte Partikelladung angibt, und dass die tatsächlich im Ofen vorliegenden Partikelladungen deutlich höher liegen sollten.

In einem weiteren Versuch wurde versucht, zu klären, in wie weit das Arbeitsrohr in der heißen Zone für die Abscheidung eine Äquipotentialfläche auf dem Potential der umgebenden SiC-Ringelektrode darstellt. Dazu wurde folgende Hypothese aufgestellt: Ist die Leitfähigkeit des Rohres in axialer Richtung ausreichend hoch, so stellt das Rohr in der gesamten heißen Zone, in der auch die Partikelladung am größten ist, eine Äquipotentialfläche dar. In dieser Zone wird der Hauptteil der Abscheidung erfolgen. Die Feldverteilung sollte dann aber unabhängig davon sein, ob die Zentralelektrode oder die SiC-Ringelektrode auf Hochspannungspotential (mit jeweils umgekehrter Polarität) gelegt wird, und auch die Abscheidung sollte in etwa gleich sein. Stellt jedoch das Arbeitsrohr keine Äquipotentialfläche dar, so sollte sich die Feldverteilung im inneren des Arbeitsrohres durch den Felddurchgriff auf die außen liegenden Komponenten des Ofens unterscheiden, je nachdem, ob an der SiC-Elektrode oder der Zentralelektrode Hochspannungspotential angelegt wird. Dann sollte die resultierende Abscheideleistung für die HV-Beaufschlagung auf der Zentralelektrode deutlich besser ausfallen als für den Fall der SiC-Ringelektrode auf HV-Potential. Die für die Versuche notwendigen Varianten des Versuchsaufbaus sind in Abbildung 50 zu sehen.



**Abbildung 50:** Aufbau zum Vergleich zwischen HV-Potentialbeaufschlagung auf Zentralelektrode und SiC-Ringelektrode. (Durch den besonderen Aufbau des 4-Zonen-Hochtemperaturofens mit einer isolierten Zone ist es möglich, auch außerhalb des Arbeitsrohres Komponenten auf Hochspannungspotential zu legen.) Für die Vergleichsversuche wird entweder in Aufbau a) Hochspannungspotential einer Polarität an der Zentralelektrode angelegt und die SiC-Ringelektrode geerdet oder in Aufbau b) Hochspannungspotential der gegensätzlichen Polarität an der SiC-Ringelektrode angelegt und die Zentralelektrode geerdet.

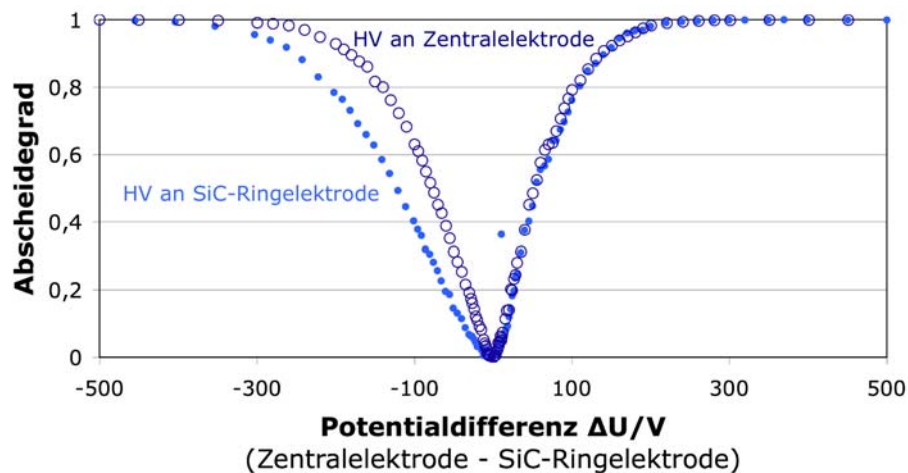
Wie Abbildung 51 für eine Temperatur von 900°C zeigt, ist die Abscheideleistung sowohl bei positiver wie negativer Potentialdifferenz für den Fall der hochspannungsbeaufschlagten Zentralelektrode höher als für den Fall der hochspannungsbeaufschlagten SiC-Ringelektrode. Damit stellt das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rohr bei der tiefsten untersuchten Ofentemperatur noch nicht vollständig eine Äquipotentialfläche dar.



**Abbildung 51:** Vergleich der Abscheideleistung für den Fall der Potentialbeaufschlagung auf der Zentralelektrode bzw. auf der SiC-Ringelektrode für eine Ofentemperatur von 900°C (Keramik Kombination ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 150 nm TiO<sub>2</sub>-Partikeln in Luft). Der ungewöhnliche Verlauf des Abscheidegrades mit einer „Schulter“ insbesondere im Bereich negativer Potentialdifferenzen wurde im Verlauf des Arbeitspaketes 5 noch mehrfach gefunden (siehe dort für eine mögliche Erklärung).



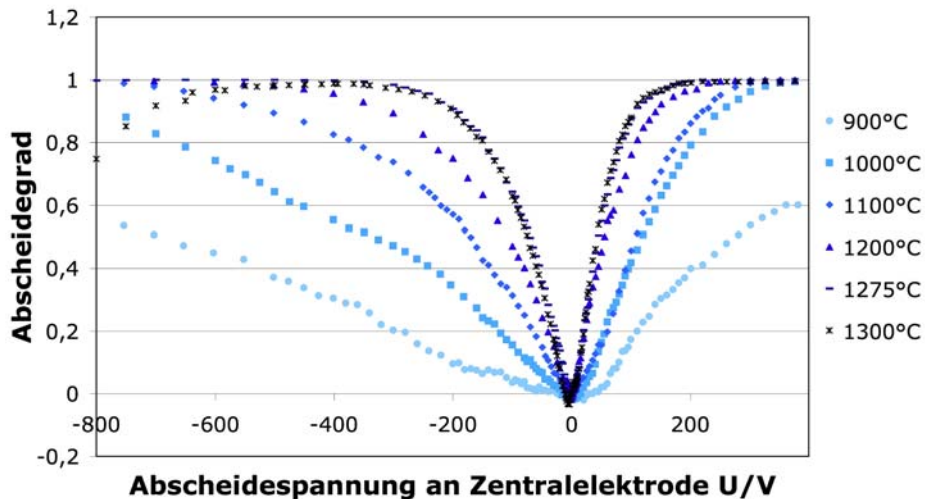
Bei 1200°C (Abbildung 52) sind die Unterschiede bei den beiden Varianten der Hochspannungsbeaufschlagung wesentlich geringer (für negative Potentialdifferenz) bzw. völlig verschwunden (für positive Potentialdifferenz). Damit erscheint bei höheren Ofentemperaturen die Annahme einer Äquipotentialfläche für die Innenseite des Arbeitsrohres sehr gut gerechtfertigt. Erklärbar ist diese Annäherung an das Verhalten einer Äquipotentialfläche sicherlich durch eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit des Arbeitsrohres bei der Temperaturerhöhung auf 1200°C.



**Abbildung 52:** Vergleich der Abscheideleistung für den Fall der Potentialbeaufschlagung auf der Zentralelektrode bzw. auf der SiC-Ringelektrode für eine Ofentemperatur von 1200°C (Keramikkombination  $ZrO_2-Al_2O_3$ , 150 nm  $TiO_2$ -Partikeln in Luft).

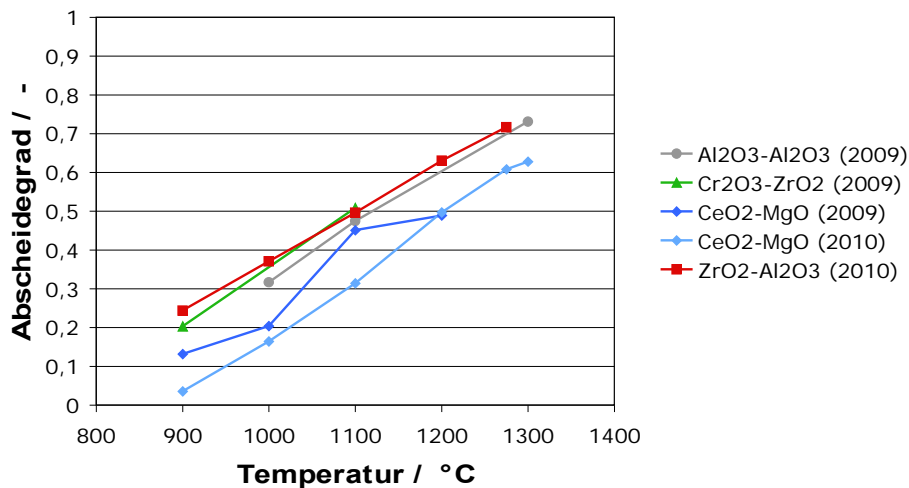
Der Temperatureinfluss auf die Abscheidegradkurven ist (für die Keramikkombination  $CeO_2-MgO$ ) in Abbildung 53 dargestellt. Dabei ist deutlich zu sehen, dass das Verfahren bei hohen Temperaturen sehr leistungsfähig ist: Bei einem Potential von nur +200 V an der Zentralelektrode werden 99% der Partikeln abgeschieden, bei negativem Potential von -200 V immerhin noch 90%. Bei tieferen Temperaturen sinkt die Abscheideleistung zwar deutlich, aber durch den Einsatz höherer Abscheidespannungen (-4 kV bzw. +1,5 kV, hier nicht dargestellt) lassen sich auch bei 900°C noch Abscheidegrade von 99% sicher erreichen.

Auffällig ist auch das Verhalten bei der höchsten Temperatur 1300°C beim Einsatz höherer negativer Abscheidespannungen. Ab ca. -400 V sinkt der Abscheidegrad scheinbar wieder ab. Zurückgeführt wird dies jedoch auf einen Artefakt durch eine allmählich einsetzende Emission von (sehr kleinen und kaum geladenen) Partikeln von der Oberfläche der Zentralelektrode oder des Arbeitsrohres, da unter diesen Bedingungen auch ohne Partikelgenerierung das Gas den Ofen nicht partikelfrei verlässt. Durch längeres Ausheizen des Ofens vor den Versuchen wurde zwar bei 1300°C Partikelfreiheit im feldfreien Fall erreicht, offensichtlich aber fördert das Anlegen einer entsprechenden Potentialdifferenz die Partikelemission aus den heißen keramischen Oberflächen.

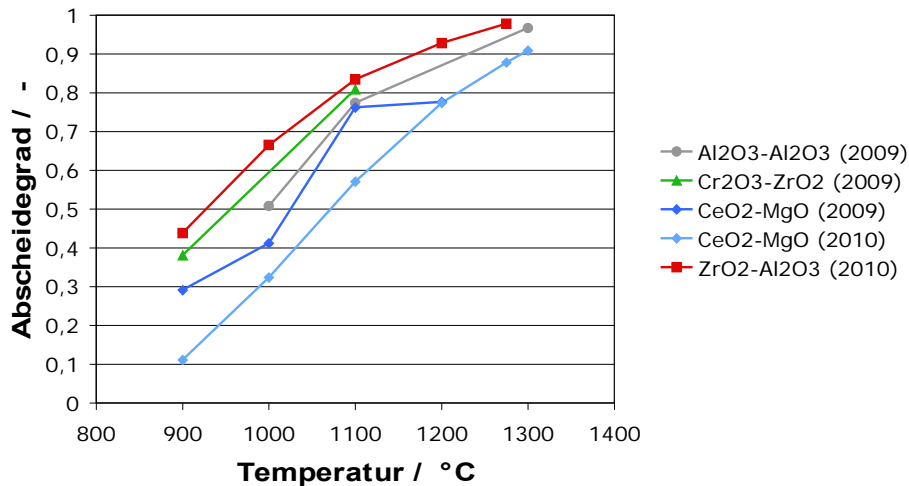


**Abbildung 53:** Abscheideleistung durch extern angelegtes elektrisches Feld für unterschiedliche Temperaturen (Keramikkombination  $\text{CeO}_2\text{-MgO}$ , 150 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikeln in Luft)

Soll die Abscheideleistung beim Einsatz unterschiedlicher Keramikkombinationen miteinander verglichen werden, so ist die Gegenüberstellung einer großen Anzahl von Abscheidegradkurven wenig übersichtlich. Stattdessen wird zum Vergleich für ein festes Abscheidepotential die erreichte Abscheideleistung über der Temperatur aufgetragen. Dadurch kann für die verschiedenen untersuchten Keramikkombinationen ein übersichtlicher Vergleich innerhalb eines Diagramms erfolgen. Abbildung 54 bis Abbildung 57 zeigen solche Diagramme für vier ausgewählte Abscheidepotentiale von -200 V bis +200 V.

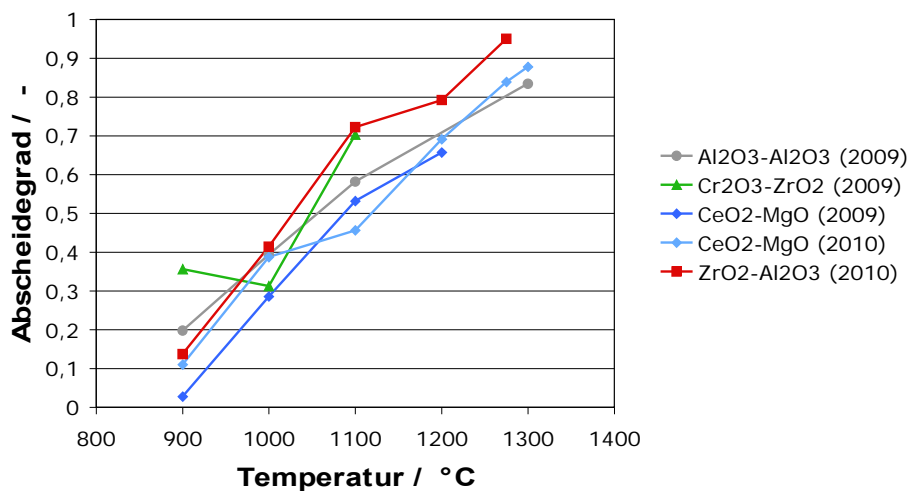


**Abbildung 54:** Abscheideleistung durch extern angelegtes elektrisches Feld für unterschiedliche Keramikpaarungen bei einer Abscheidespannung von -100 V (150 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikeln in Luft).

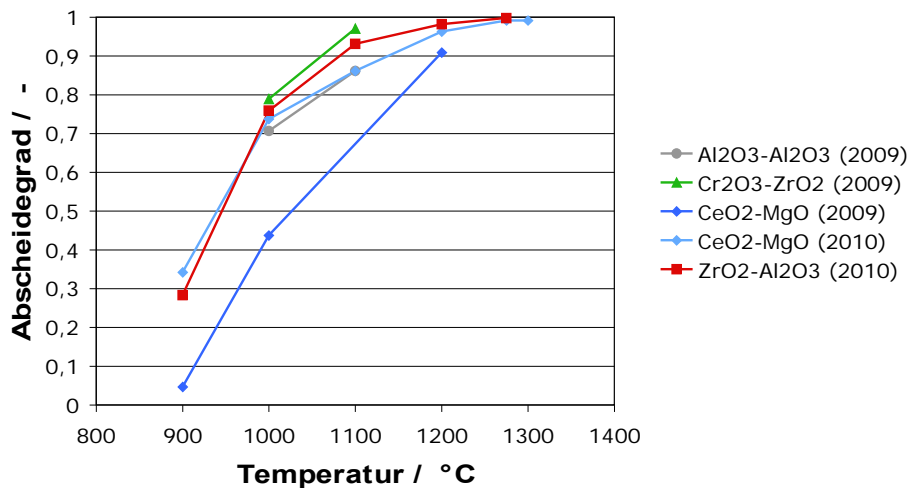


**Abbildung 55:** Abscheideleistung durch extern angelegtes elektrisches Feld für unterschiedliche Keramikpaarungen bei einer Abscheidespannung von -200 V (150 nm TiO<sub>2</sub>-Partikeln in Luft).

Sowohl für die beiden negativen als auch die beiden positiven Abscheidepotentiale ergibt sich eine klare Präferenz für die beiden Kombinationen aus ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Dabei sind insbesondere für negative Abscheidespannungen die Unterschiede bei niedrigen Temperaturen beachtlich. Bei positiven Abscheidespannungen sind die Unterschiede ebenfalls sichtbar, jedoch weniger deutlich ausgeprägt. Dies gilt insbesondere, wenn man beachtet, dass die Versuchsdurchführung nach den ersten Messserien (gekennzeichnet mit dem Jahr 2009) etwas verbessert wurde (bessere Hintergrundbestimmung, Mittelung über längere Messzeiten, mehr Messpunkte pro Abscheidegradkurve) und damit die CeO<sub>2</sub>-MgO-Kurve von 2009 weniger zuverlässig erscheint.

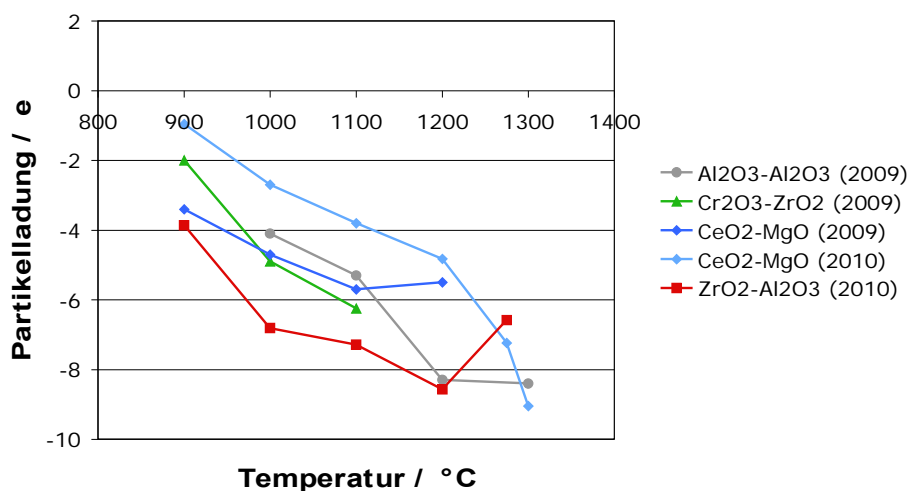


**Abbildung 56:** Abscheideleistung durch extern angelegtes elektrisches Feld für unterschiedliche Keramikpaarungen bei einer Abscheidespannung von +100 V (150 nm TiO<sub>2</sub>-Partikeln in Luft).

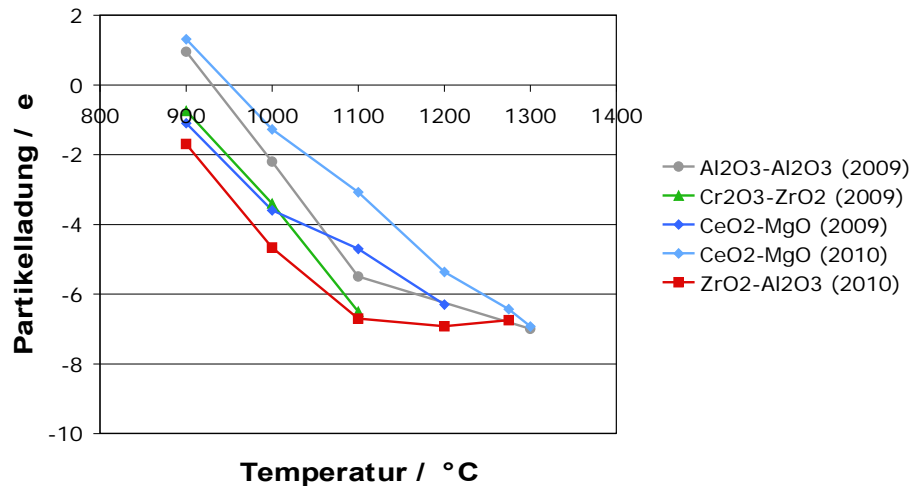


**Abbildung 57:** Abscheideleistung durch extern angelegtes elektrisches Feld für unterschiedliche Keramikpaarungen bei einer Abscheidespannung von +200 V (150 nm TiO<sub>2</sub>-Partikeln in Luft).

Die zu den Abscheidegradmessungen bei -100 V und +100 V gehörigen mittleren Partikelladungen nach der Abkühlung sind in Abbildung 58 und Abbildung 59 dargestellt. Auch wenn die Werte quantitativ mit einer Reihe von systematischen Fehlern und Unsicherheiten behaftet sind, wie oben erwähnt wurde (insbesondere liegen sie als Maß für die Partikelladung im Ofen sicherlich alle zu tief), so geben sie doch qualitativ die gleiche Tendenz wie die zugehörigen Abscheidegrade wieder. Für ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden in der Regel die höchsten Ladungsbeträge gefunden, während CeO<sub>2</sub>-MgO deutlich geringere Ladungsbeträge aufweist.



**Abbildung 58:** Mittlere Partikelladung nach Abkühlung für unterschiedliche Keramikpaarungen bei einer Abscheidespannung von -100 V (150 nm TiO<sub>2</sub>-Partikeln in Luft).



**Abbildung 59:** Mittlere Partikelladung nach Abkühlung für unterschiedliche Keramikpaarungen bei einer Abscheidespannung von +100 V (150 nm TiO<sub>2</sub>-Partikeln in Luft).

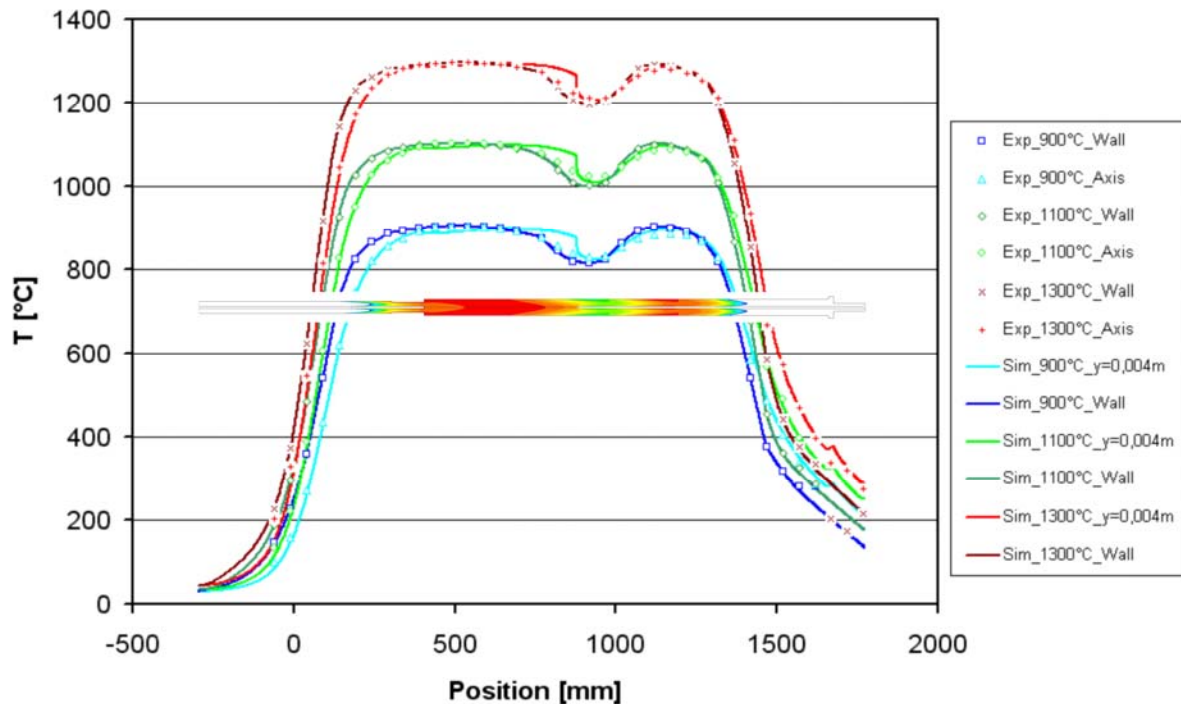
#### 4.4.2 Simulationsergebnisse

Ziel der Simulationen im Rahmen dieses Vorhabens war es, zusätzliche Informationen über das System zu liefern, die experimentell nicht ermittelt werden konnten.

Hierzu zählen vor allem Daten zur Partikelladung und den notwendigen Ionenkonzentrationen im Reaktor. Darüber hinaus können im Modell relativ einfach Parameter variiert werden und so Prognosen zum Verhalten des Systems gemacht werden, aber auch Erklärungsansätze für beobachtete Phänomene geliefert werden.

Um möglichst zuverlässige Aussagen treffen zu können, wurde daher zuerst ein Abgleich des Modells mit experimentell ermittelten Daten durchgeführt.

Basis für die Berechnung des Ladungsgleichgewichts im System, und damit für die Berechnung der resultierenden Partikelladung, ist das zugrunde liegende Temperaturprofil im Reaktor. Im ersten Schritt wurde daher das experimentell ermittelte Temperaturprofil in Wandnähe als Randbedingung in das Modell implementiert und das resultierende Temperaturprofil im Gasraum mit Hilfe des CFD-Programms ANSYS FLUENT berechnet. Abbildung 60 zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten Temperaturprofile an der Reaktorwand und auf der Reaktorachse.



**Abbildung 60:** Vergleich gemessener und simulierter Temperaturprofile im Reaktor

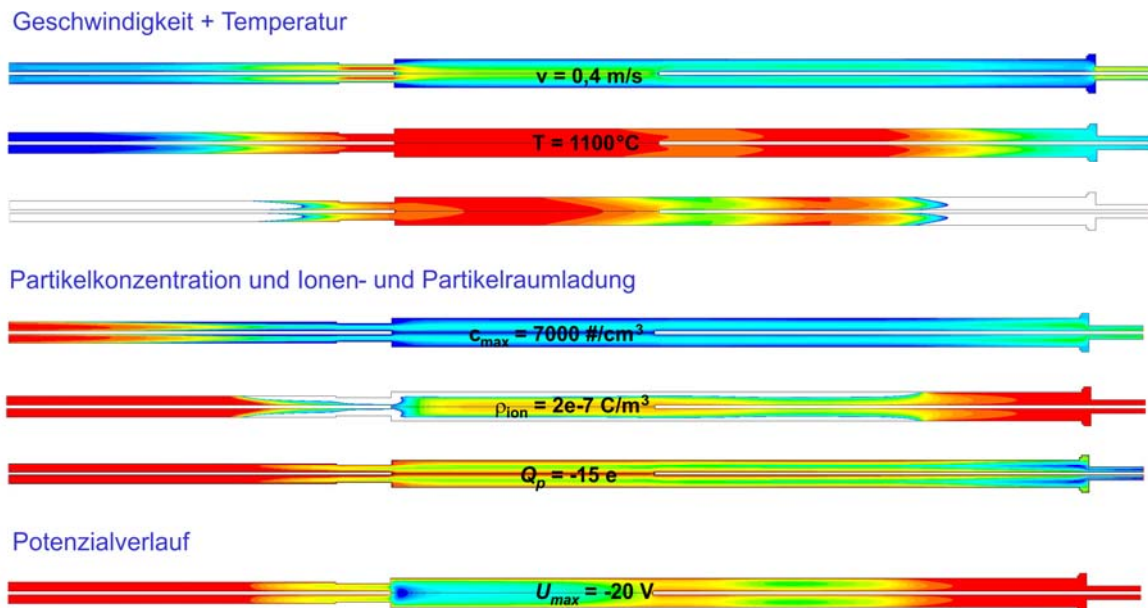
Deutlich zu erkennen ist das hohe Maß an Übereinstimmung mit dem charakteristischen Temperaturabfall in der nicht geheizten Hochspannungszone. Abweichungen treten lediglich im Bereich der Übergänge zwischen Elektrodenzone und elektrodenfreier Zone auf.

Hier liegt die Abweichung in der Meßmethode selbst begründet. Die axiale Temperaturverteilung wurde ohne eingebaute Elektroden ermittelt und stattdessen ein Thermoelement auf der Reaktorachse durch den Reaktor geführt.

Somit bewirkt das Thermoelement selbst eine Verdrängung des Gases ähnlich der stattdessen eingebauten Elektrode. Im Modell gibt es jedoch auch eine elektrodenfreie Zone, so dass die Übereinstimmung der Profile in den Elektrodenzonen folglich sehr gut ist und beim Übergang in und aus dem elektrodenfreien Raum Abweichungen auftreten. Das Modell wird hier aller Voraussicht nach jedoch die realistischeren Werte liefern.

Die Basis für die realistische Berechnung der Aufladungs- und Transportvorgänge im Reaktor ist damit gelegt. Die folgenden Abbildungen zeigen Konturplots der verschiedenen Systemgrößen im Reaktor, die das komplexe Zusammenspiel der einzelnen Parameter verdeutlichen sollen.

Abbildung 61 zeigt die systemrelevanten Größen bei einer Ofentemperatur von 1100°C ohne extern erzeugtes elektrisches Feld.



**Abbildung 61:** Visualisierung der systemrelevanten Simulationsgrößen ohne extern angelegtes elektrisches Feld bei einer Ofentemperatur von 1100°C

Deutlich lässt sich hier die Abhängigkeit der Ionenraumladung und der resultierenden Partikelladung vom Temperaturprofil des Reaktors erkennen.

Da an sämtlichen keramischen Oberflächen im System als Randbedingung für die Berechnung der Ionenraumladung die elektrische Stromdichte als Ergebnis der Richardson-Dushman Gleichung vorgegeben wird, werden von den Oberflächen temperaturabhängig elektrische Ladungen ins System überführt.

Diese Ladungen erzeugen direkt negativ geladene Gasionen, die wiederum mit den Partikeln interagieren. Die Partikeln selbst geben ebenfalls Ladungen aufgrund von Thermoionisation ab, erhalten aber auch Ladungen von den sie umgebenden Ionen.

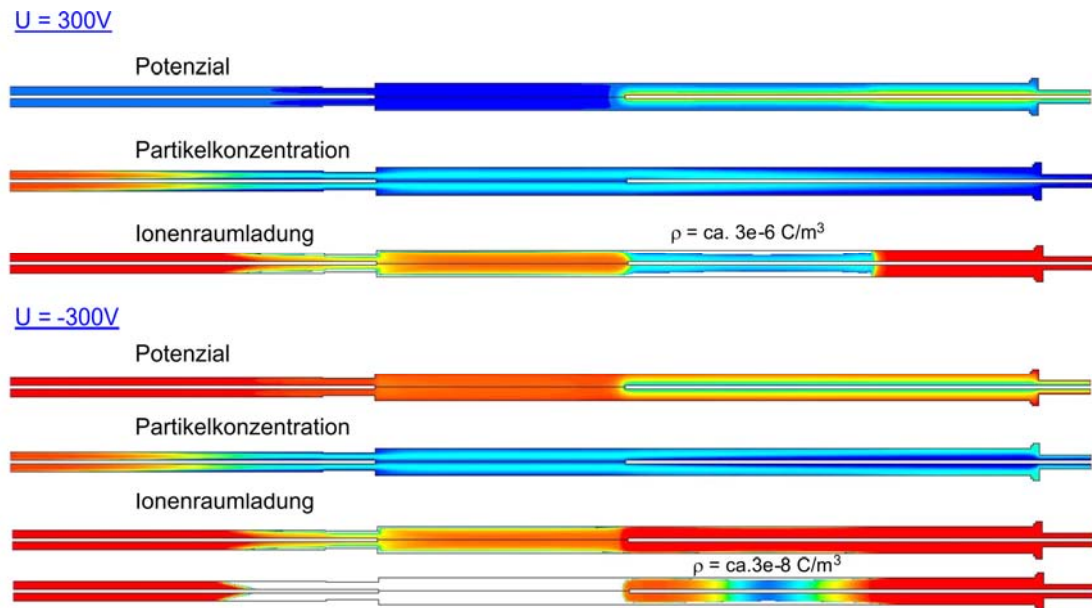
Zwischen den Strömen stellt sich ein lokales Gleichgewicht ein, das zu einer Ladungsverteilung im Reaktor führt. In diesem Fall führen die Randbedingungen zu einer Partikelladung innerhalb des Reaktors von etwa -15 Elementarladungen pro Partikel.

Zusätzlich induzieren die im System bewegten Raumladungen jedoch ein elektrisches Feld, so dass es zusätzlich zu einer elektrostatischen Dispersion der Ladungsträger im System kommt, wodurch sowohl Ionen als auch Partikel an die Reaktorwand transportiert werden.

Bei anlegen eines externen elektrischen Feldes in der Abscheidezone des Reaktors ändert sich sowohl das Transportverhalten der Partikeln, als auch die resultierende Partikelladung.

Abbildung 62 zeigt die resultierende Partikelkonzentration und Ionenraumladung durch anlegen einer positiven oder negativen Spannung an der Zentralelektrode.





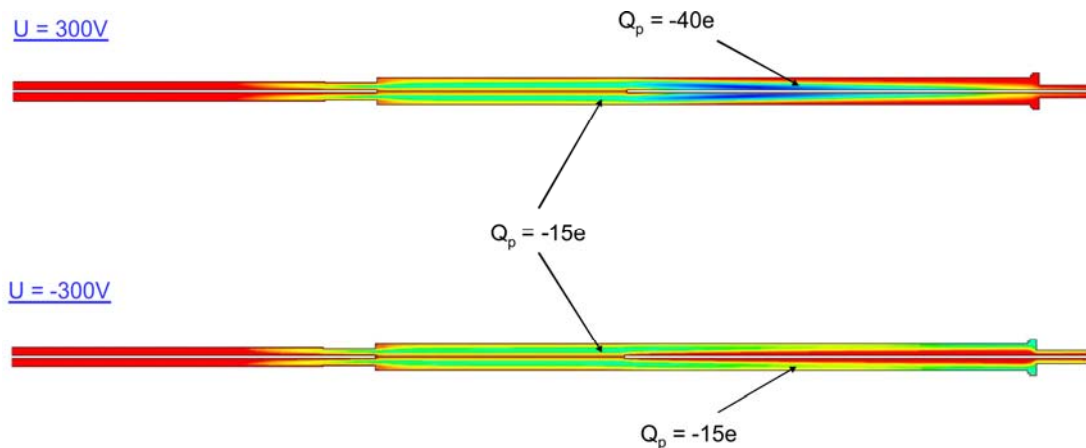
**Abbildung 62:** Potenzialverläufe, Partikelkonzentration und Ionenraumladung bei extern angelegtem elektrischen Feld und einer Ofentemperatur von 1100°C

Deutlich lässt sich der Transport der Partikeln zur Zentralelektrode ( $U = +300 \text{ V}$ ) oder zur Reaktorwand ( $U = -300 \text{ V}$ ) erkennen. Darüber hinaus ändert sich die Ionenraumladung in der Abscheidezone deutlich als Folge des angelegten elektrischen Feldes. Die von den Oberflächen emittierten Ladungen werden aufgrund des E-Feldes weiter in den Gasraum transportiert, als dies ohne extern angelegtes Feld möglich ist. Bei positivem Potenzial an der Zentralelektrode werden die Ladungen von der äußeren Reaktorwand zur Elektrode transportiert, bei negativem Potenzial an der Elektrode werden Sie von der Elektrode an die Außenwand gelenkt.

Dabei ist die resultierende Ionenraumladung bei positiver Spannung höher, da zum einen die Wandoberfläche größer als die Elektrodenoberfläche ist. Zum anderen ist die Elektronenaustrittsarbeit der Wand in diesem Beispiel niedriger gewählt, als die des Elektrodenmaterials. Dies wird im Folgenden noch ausführlich diskutiert werden.

Abbildung 62 zeigt die resultierende Partikelladung als Resultat des Ladungstransports im elektrischen Feld.

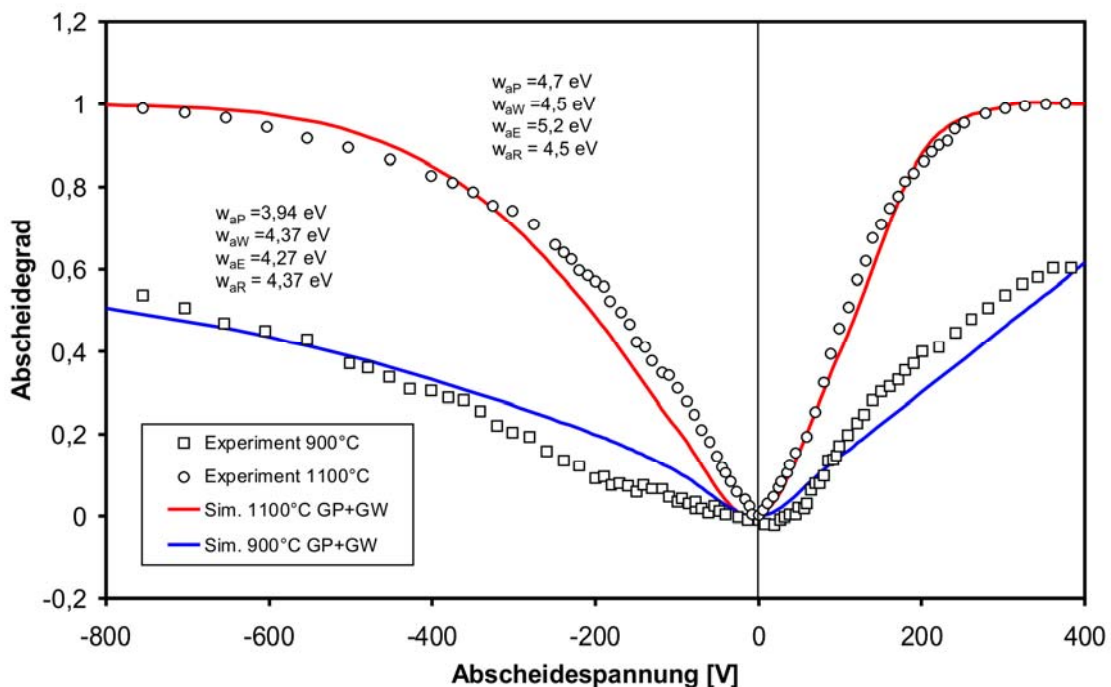




**Abbildung 63:** Resultierende Partikelladung bei extern angelegtem elektrischem Feld und einer Ofentemperatur von  $1100^{\circ}C$

Hier zeigt sich der Einfluss der Ionenraumladung in der Abscheidezone auf die resultierende Partikelladung. Während die Partikelladung bei Anlegen einer negativen Spannung an der Zentralelektrode nahezu unverändert gegenüber der feldfreien Berechnung bleibt, führt die deutliche Erhöhung der Ionenraumladung bei Anlegen einer positiven Spannung zu einer weiteren negativen Aufladung der Partikeln. Dies wiederum hat einen deutlichen Einfluss auf die Partikelabscheidung und erklärt damit, eindeutig, die auch experimentell gefundene stets bessere Abscheidung bei positivem Potenzial an der Abscheideelektrode.

Abbildung 64 zeigt einen ersten Vergleich zwischen experimentell und numerisch ermittelten Abscheidegraden im Reaktor bei unterschiedlichen Temperaturen. Die experimentellen Daten entstammen dabei Abbildung 53.



**Abbildung 64:** Vergleich experimentell ermittelter Abscheidegrade mit numerischen Daten (Austrittsarbeiten:  $w_{aP}$ -Partikel,  $w_{aW}$ -Wand,  $w_{aE}$ -Elektrode,  $w_{aR}$ -Ringelemente)

Der hier gewählte Vergleich zeigt, dass, bei sorgfältiger Abstimmung der verschiedenen Austrittsarbeiten im System, ein hohes Maß an Übereinstimmung zwischen experimentell und numerisch ermittelten normierten Abscheidegraden erreicht werden kann. Somit scheint das prinzipielle Abscheideverhalten des Reaktors sehr gut vom Modell abgebildet zu werden.

Zum Zeitpunkt der Berechnungen lagen noch keine experimentellen Daten zu den Austrittsarbeiten der verschiedenen Materialien vor. Sämtliche im Bericht dargestellte Vergleiche sind also durch sorgfältige Abstimmung des Systems durchgeführt worden. Am Ende des Berichts werden die „frei gewählten“ Austrittsarbeiten in Relation zu den experimentell gemessenen gesetzt werden. Es soll jedoch an dieser Stelle vorweggenommen werden, dass dies die gefundenen Zusammenhänge stützt.

Bei der Einstellung des Systems konnten folgende Zusammenhänge festgestellt werden. Das System reagiert extrem sensibel auf Änderungen der Austrittsarbeiten. Die Austrittsarbeiten mussten zum Abgleich mit den Experimenten zum Teil in der 2. Nachkommastelle eingestellt werden. Zum Abgleich mit den Experimenten musste die Austrittsarbeit der Reaktorwand generell niedriger gewählt werden als die Austrittsarbeit des Elektrodenmaterials. Darüber hinaus sind die Austrittsarbeiten stark temperaturabhängig und scheinen mit steigender Temperatur zuzunehmen, jedoch ist die Temperaturabhängigkeit von Material zu Material unterschiedlich.

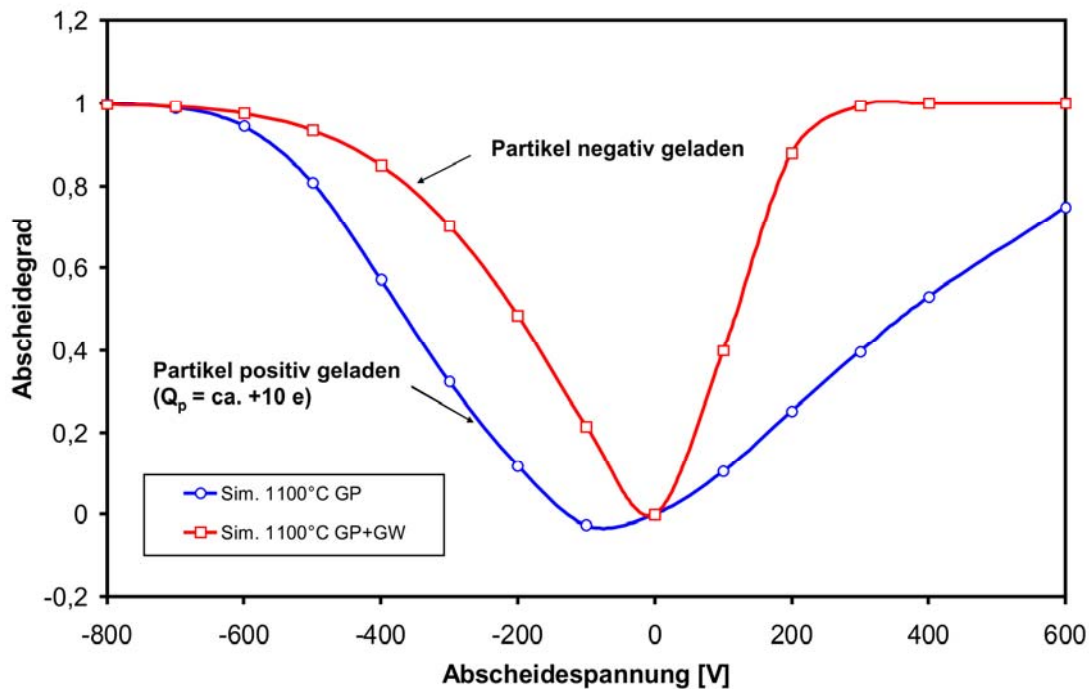
Ein weiteres Ergebnis der Simulationen ist, dass die Partikelladung im experimentell untersuchten Temperaturbereich generell negativ ist. Um dies herauszufinden, wurden Berechnungen durchgeführt, bei denen die Glühemissionen der Wände und Elektroden deaktiviert wurde, so dass es bei einer Prozesstemperatur von 1100°C zu einer reinen Thermoionisation der Partikeln kam, verbunden mit der erwarteten positiven Aufladung.

Hierbei zeigte sich ein völlig anderer Verlauf der Abscheidekurven. Die Abscheidung scheint invertiert zu verlaufen. Durch die Abscheidung der Partikeln zur jeweils anderen Elektrode, verglichen mit der vorherigen Berechnung, ergibt sich die bessere Abscheidung bei negativen Spannungen an der Zentralelektrode und entsprechend die schlechtere Abscheidung bei positiven Potenzialen.

Wenngleich das Ladungsniveau der Partikeln bei reiner Thermoionisation niedriger liegt, so ist dies doch ein klares Indiz dafür, dass die resultierende Partikelladung bei den in diesem Versuchsdurchlauf gemessenen Abscheidegraden nicht die Polarität wechselt, denn der prinzipielle Verlauf der Abscheidekurven bleibt bei jeder untersuchten Temperatur erhalten.

Dies ist ein klarer Unterschied zu den Messungen am alten Versuchsaufbau im Vorhaben 149Z.

Abbildung 65 zeigt die beschriebenen Zusammenhänge.



**Abbildung 65:** Vergleich numerisch ermittelter Abscheidegrade bei reiner Thermoionisation der Partikeln (GP) und kombinierter Emission aus den Partikeln und keramischen Systemkomponenten (GP+GW); Austrittsarbeiten wie bei Abbildung 64

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss verschiedener Keramiken im vorderen Teil des Reaktors, in dem die Keramikpaarungen eingesetzt wurden, untersucht.

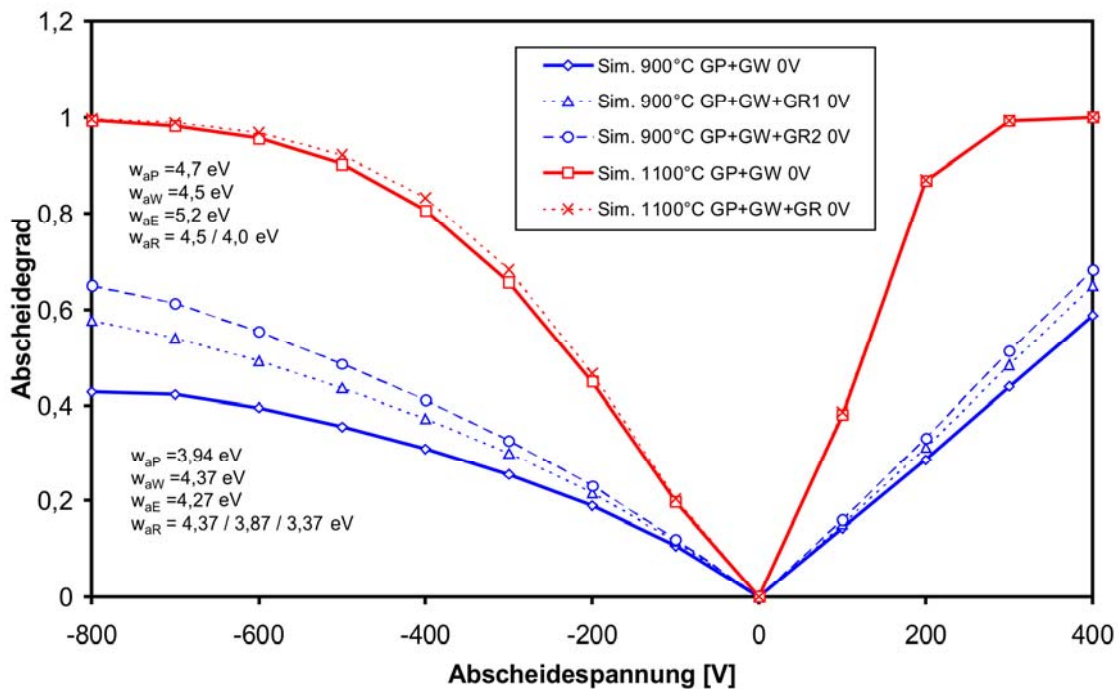
Wieder wurden die Austrittsarbeiten frei gewählt. Im Modell bedeutet der Austausch der Keramikringe die Veränderung der Austrittsarbeit. Dabei wurden die Austrittsarbeiten im Vergleich zu Abbildung 64 in Schritten von 0,5 eV abgesenkt. So dass praktisch der Effekt von stärker Ladung emittierenden Keramiken simuliert werden konnte. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 66.

Es wird deutlich, dass bei einer Ofentemperatur von 1100°C durch die Absenkung der Austrittsarbeit der Keramikringe keine große Verbesserung der Partikelabscheidung erreicht werden kann, wohingegen bei 900°C Ofentemperatur deutliche Verbesserungen erreicht werden können.

Zusätzlich kann festgestellt werden, dass der Einfluss der Keramikringe bei negativen Abscheidespannungen deutlich stärker ausgeprägt ist als bei positiven. Vergleicht man dies mit den Experimenten (Abbildung 54 bis 57), so zeigt sich auch hier ein abnehmender Effekt mit steigender Temperatur und ebenso ein stärkerer Effekt bei negativen Abscheidespannungen, allerdings ist der experimentell ermittelte Einfluss deutlich stärker als bei den Simulationen, jedoch sind hier auch die Messungen mit verschiedenen Einschränkungen verbunden (siehe Text).

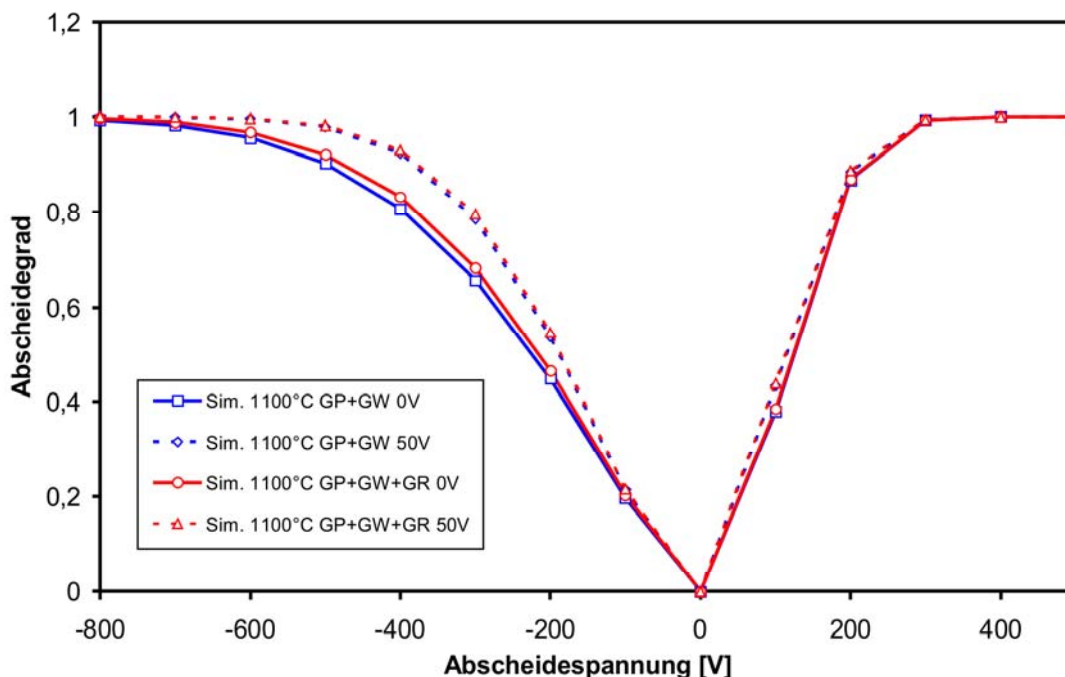
Somit bleibt festzuhalten, dass die tendenziellen Effekte bereits bei diesem ersten

Vergleich prinzipiell vom Modell wiedergegeben werden.



**Abbildung 66:** Einfluss der Austrittsarbeit im Bereich der keramischen Ringelemente auf die resultierende Partikelabscheidung bei 900°C und 1100°C (Die Abkürzungen GR, GR1 und GR2 repräsentieren die verschiedenen Austrittsarbeiten der Keramikringe)

Zusätzlich zu den im Experiment variierten verschiedenen Materialien in der Anregungszone des Reaktors, wurde bei den Simulationen auch die Spannung an der unteren Zentralelektrode variiert. Abbildung 67 zeigt die Ergebnisse bei einer Ofentemperatur von 1100°C.

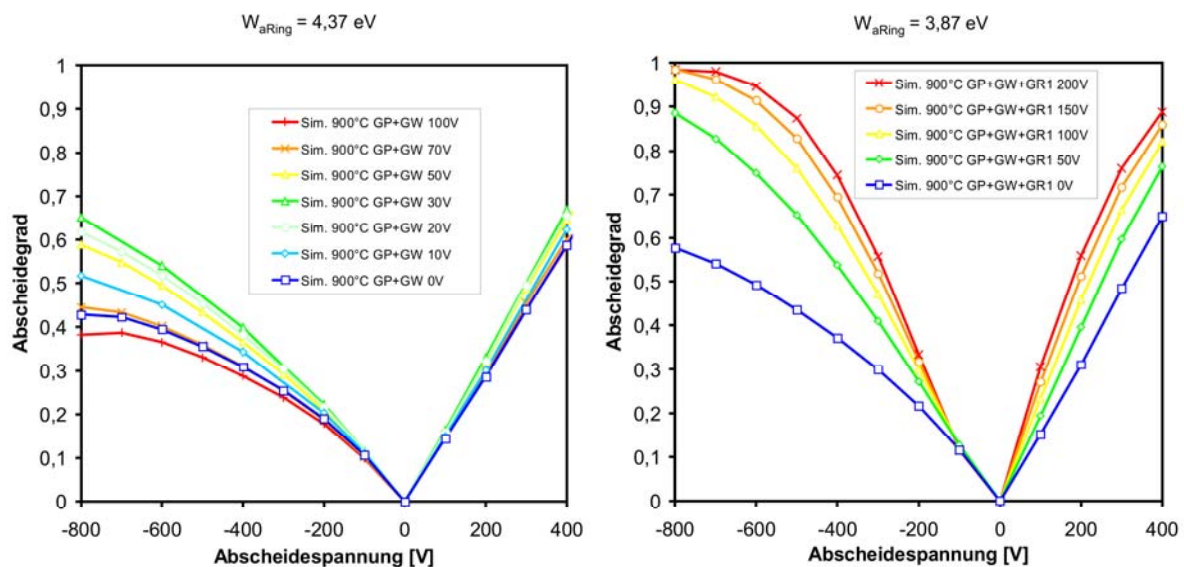


**Abbildung 67:** Einfluss eines Potentials von 50 V an der unteren Zentralelektrode auf die resultierende Partikelabscheidung bei 1100°C ( $w_{aR}$  siehe Abbildung 66)

Hier wurde für beide in Abbildung 66 dargestellten Ringaustrittsarbeiten (4,5 und 4,0 eV) jeweils die Spannung an der unteren Zentralelektrode zwischen 0 V und + 50 V variiert.

Dabei werden die an den Keramikringen gebildeten Ladungsträger durch die positive Spannung an der Zentralelektrode in Richtung Reaktormitte beschleunigt, und es kommt zu einer stärkeren Aufladung der Partikeln. Der Effekt dominiert dabei über den Effekt der Änderung der Austrittsarbeit. Auch hier ist die Verbesserung der Abscheidung deutlicher bei negativen Abscheidespannungen.

Abbildung 68 zeigt die berechneten Abscheidegrade bei Variation der Austrittsarbeit und zusätzlich aktiviertem E-Feld an der unteren Zentralelektrode bei einer Ofentemperatur von 900°C.

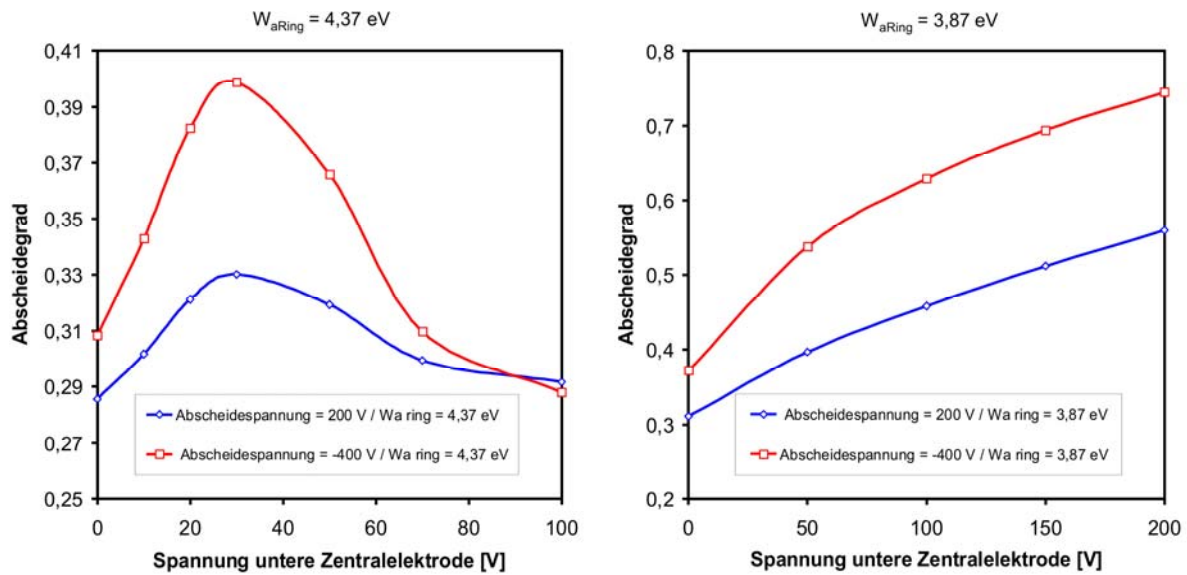


**Abbildung 68:** Einfluss unterschiedlicher Potenziale an der unteren Zentralelektrode auf die resultierende Partikelabscheidung bei 900 °C für Austrittsarbeiten der Ringelemente von 4,37 eV (links) und 3,87 eV (rechts)

Hier zeigt sich zum einen wieder ein deutlich stärkerer Einfluss als bei einer Ofentemperatur von 1100°C. Auch hier ist die mögliche Verbesserung der Partikelabscheidung bei negativem Potenzial an der unteren Zentralelektrode deutlich größer. Zum anderen lässt sich bei 900°C jedoch eine deutliche Veränderung des qualitativen Verhaltens für Keramikringe mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten feststellen.

Während bei einer Austrittsarbeit der Keramikringe von 4,37 eV bei Erhöhung der Anregespannung ein Maximum in der Abscheidekurve existiert, verbessert sich die Abscheidung im betrachteten Spannungsbereich bei einer Austrittsarbeit von 3,87 eV kontinuierlich.

Abbildung 69 zeigt die Auftragung der berechneten Abscheidegrade über der an der unteren Zentralelektrode angelegten Spannung für beide Elektronenausstrittsarbeiten und bei Abscheidespannungen von +200 V und -400 V.



**Abbildung 69:** Verlauf des Abscheidegrads über dem unteren Zentralelektrodenpotenzial bei 900°C für Austrittsarbeiten der Ringelemente von 4,37 eV (links) und 3,87 eV (rechts)

Das bereits beschriebene Verhalten lässt sich hier deutlich erkennen. Bei einer Austrittsarbeit von 4,37 eV hat die Abscheidekurve bei einem Potenzial von etwa 30 V an der unteren Zentralelektrode ein deutliches Maximum. Bei 3,87 eV hingegen verbessert sich die Abscheidung stetig.

Die Erklärung für dieses Verhalten findet sich in dem von den Keramiken freigesetzten Ladungsniveau. Das Ladungsniveau, repräsentiert durch die Ionenraumladung, ist abhängig von der Elektronenaustrittsarbeit der Keramik und der vorherrschenden elektrischen Feldstärke. Die Ionenraumladung nimmt mit steigender Feldstärke kontinuierlich ab, da die von den Keramiken emittierte Stromdichte konstant bleibt.

Bei niedrigem Ladungsniveau, sprich hoher Austrittsarbeit der Keramiken, kann dadurch bei Erhöhung der Spannung die Ionenraumladung so weit absinken, dass die resultierende Partikelladung ebenfalls erst zunimmt und dann wieder absinkt, wodurch auch die Partikelabscheidung wieder sinken kann.

Liegt das Ladungsniveau so hoch, dass die resultierende Partikelladung nur geringfügig durch die Erhöhung der Spannung beeinflusst wird, so verbessert sich die erreichbare Partikelabscheidung stetig mit Erhöhung der elektrischen Feldstärke.

Das Verhalten des Systems bei Variation der Spannung an der unteren Zentralelektrode wurde beim 2. Versuchsdurchlauf, mit einer etwas verlängerten Testzone für Keramikproben im vorderen Teil des Reaktors, experimentell genauer untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

#### **4.4.3 Zwischenfazit**

Aus den im Arbeitspaket 4 durchgeführten Untersuchungen ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

- Das Anlegen der Hochspannung an der Zentralelektrode im hinteren Teil des Reaktors führt zu einer besseren Abscheidung als das Anlegen des Potentials an der außen liegenden Ringelektrode.
- Ein positives Potential an Zentralelektrode führt zu besserer Abscheidung als negatives Potential.
- Es gibt signifikante Unterschiede im Abscheidegrad bei Verwendung unterschiedlicher Keramiken.
- Bezüglich der erreichbaren Abscheidegrade ergibt sich eine klare Präferenz für die beiden Keramikkombinationen  $ZrO_2-Al_2O_3$  und  $Cr_2O_3-ZrO_2$ .
- Durch Einstellung der Austrittsarbeiten für die verschiedenen Systemkomponenten im Modell, lassen sich die experimentellen Ergebnisse sehr gut abbilden. Dabei muss jedoch das Ladungsgleichgewicht für jede Temperatur neu eingestellt werden.
- Die Austrittsarbeiten scheinen mit steigender Temperatur ebenfalls anzusteigen.
- Die Simulationen bestätigen eindeutig die Vermutung, dass nur negativ geladene Partikeln in den Experimenten abgeschieden wurden.
- Bei Variation der Keramikmaterialien in der Simulation, zeigt sich ein starker Einfluss auf die Abscheidbarkeit. Dabei ist der mögliche Einfluss bei niedriger Temperatur größer als bei höherer Prozesstemperatur. Auch dies korrespondiert mit den experimentellen Untersuchungen.
- Die durchgeführten Simulationen zeigen, dass die Abscheidbarkeit der Partikeln durch ein zusätzliches elektrisches Potential in der vorderen Reaktorzone deutlich gesteigert werden kann. Auch hier ist der Effekt bei niedriger Prozesstemperatur umso größer. Experimentelle Untersuchungen hierzu werden in Arbeitspaket 5 vorgestellt



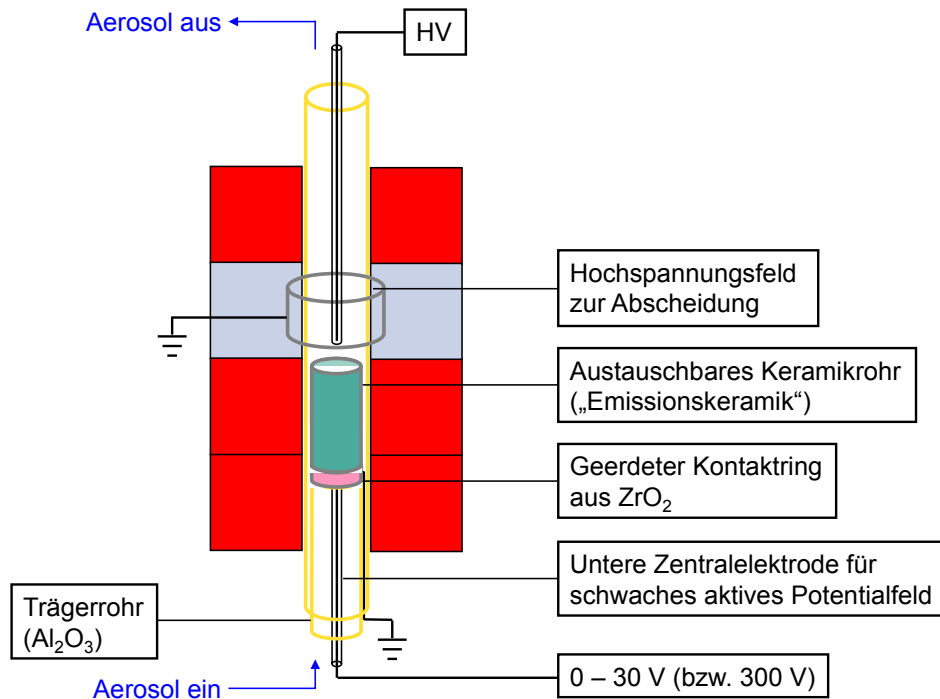
## **4.5 Arbeitspaket 5: Einsatz der Keramiken in Versuchsanlage des MVM (2. Durchlauf)**

### **4.5.1 Experimentelle Ergebnisse**

In den Versuchen am MVM zum Arbeitspaket 5 sollte untersucht werden, wie sich der Einsatz eines schwachen elektrischen Potentialfelds im Bereich unterschiedlicher Keramikmaterialien (in der „Emissionszone“) auf eine nachgelagerte Abscheidung in einem stärkeren elektrischen Abscheidefeld bei unterschiedlichen Temperaturen auswirkt.

Zu diesem Zweck musste die Anordnung im unteren Bereich des 4-Zonen-Hochtemperturofens umgebaut werden (vgl. Abbildung 70). In das Arbeitsrohr wurde, analog zu Arbeitspaket 4, ein Trägerrohr aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingebaut, auf dem jetzt aber ein Zirkonoxidring (Yttrium-teilstabilisiertes  $\text{ZrO}_2$ ) von 25 mm Höhe sowie ein weiteres Keramikrohr von 145 mm Höhe (die eigentliche „Emissionskeramik“) ruhte. Der Zirkonoxidring wurde mit einem Platindraht umwickelt und der Platindraht wurde dann im Ringspalt zwischen Arbeitsrohr und Trägerrohr nach unten aus dem Hochtemperaturbereich geführt, wo dann ein Kontakt zum Erdpotential hergestellt werden konnte. Weiterhin wurde auch unten eine Zentralelektrode aus teilstabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  in Form eines oben geschlossenen Hohlstabes eingebaut, die in der heißen Zone des Ofens mit einem von unten eingeschobenen Pt-Draht kontaktiert und damit auf ein definiertes Potential eingestellt werden kann. Durch die Potentialdifferenz zwischen (geerdeter) Emissionskeramik und Zentralelektrode soll der Transport von aus der Oberfläche ausgetretenen Ladungsträger in den aerosolgefüllten Raum beeinflusst werden, die zur Modulation des Partikelladungszustandes genutzt werden können.





**Abbildung 70:** Schema des experimentellen Aufbaus innerhalb des 4-Zonen-Hochtemperaturofens für Arbeitspaket 5. Im unteren Bereich ist nun eine (austauschbare) „Emissionskeramik“, ein Keramikrohr mit 145 mm Länge aus unterschiedlichen Keramikmaterialien bzw. keramischen Beschichtungen, sowie eine Zentralelektrode zur Aufprägung eines schwachen elektrischen Feldes eingebaut.

Als Materialien wurden für das Rohr der „Emissionskeramik“ fünf unterschiedliche Keramiken verwendet: reines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (als Referenz), SiC und ZrO<sub>2</sub> sowie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rohre mit CeO<sub>2</sub>- sowie Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtung (hergestellt von IEK-2). Ein weiteres Beschichtungsmaterial, MgO, konnte innerhalb der Projektlaufzeit nicht mehr untersucht werden. Als elektrische Bedingungen wurden im Bereich der Emissionskeramik Potentiale von -30 V, 0 V und +30 V eingesetzt; für das Abscheidefeld wurden Spannungsreihen mit positiver und negativer Polarität an der oberen Zentralelektrode abgefahren (vgl. Abbildung 71). Als Ofentemperaturen wurden 900°C und 1100°C gewählt (Höhere Temperaturen hätten nach jedem Wechsel der Keramik eine noch wesentlich längere Ausheizzeit erfordert und wurden daher aus Zeitgründen nicht berücksichtigt). Die untersuchten Kombinationen von Temperatur, Emissionskeramik, Emissionsfeld und Abscheidefeld sind dem Versuchsplan in Tabelle 4 zu entnehmen.

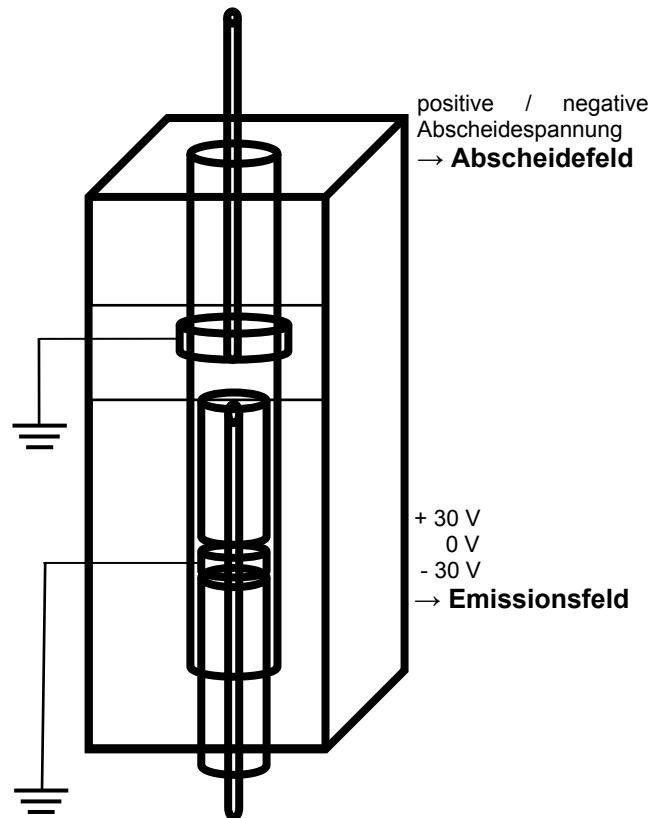


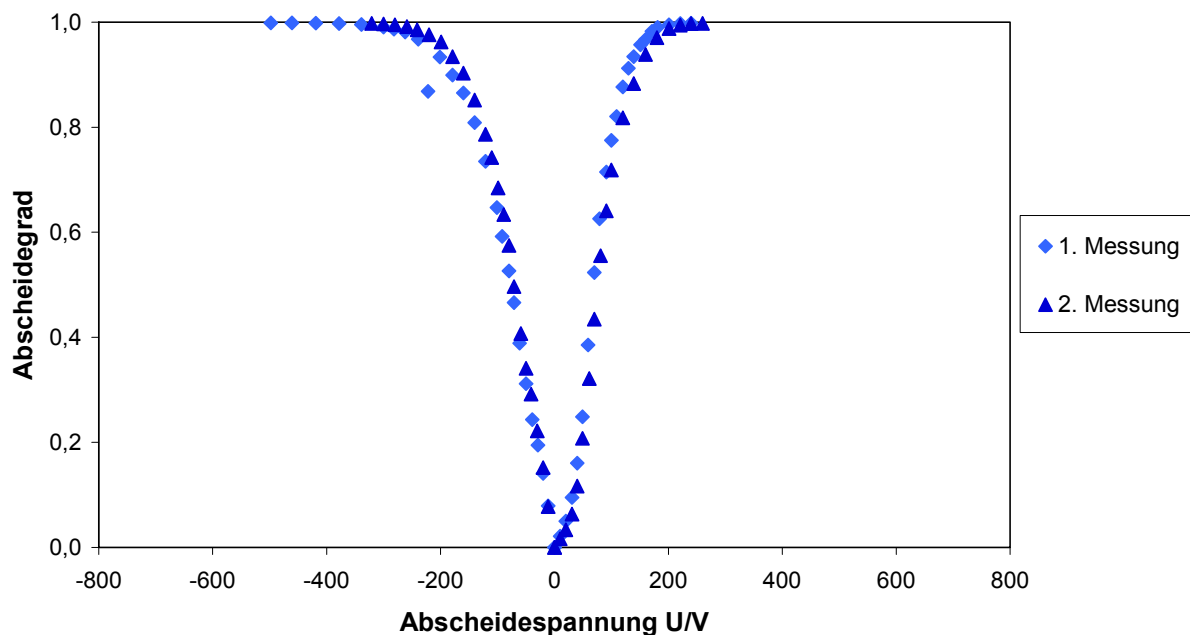
Abbildung 71: Elektrische Bedingungen im 4-Zonen-Hochtemperaturofen.

Tabelle 4: Versuchsmatrix für Arbeitspaket 5:

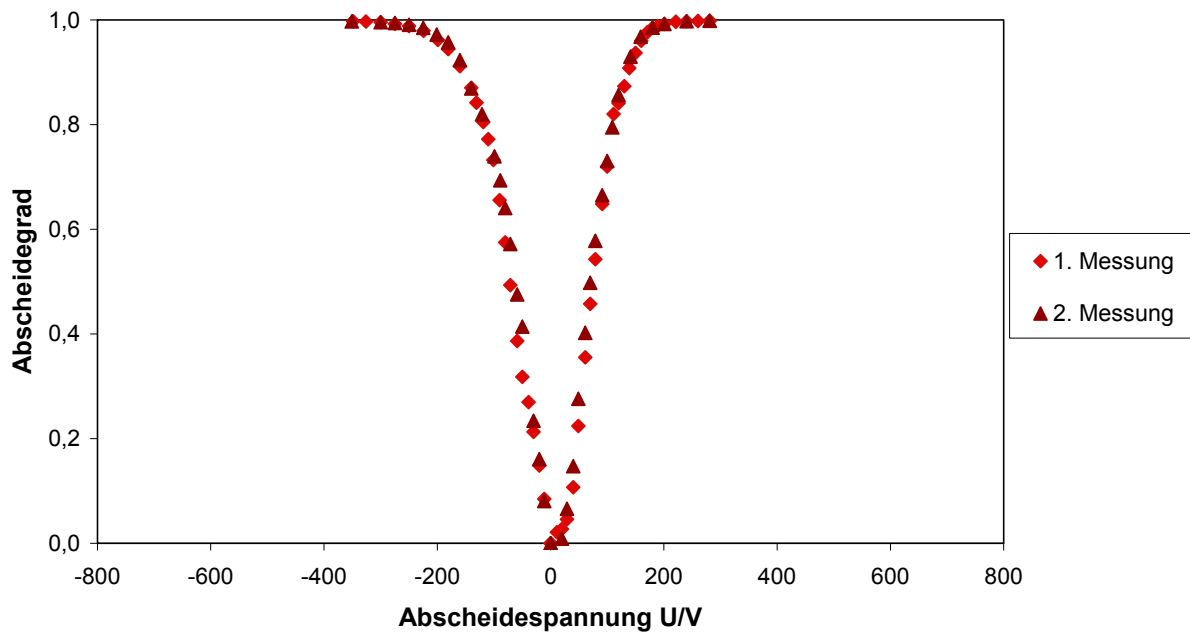
	T [°C]	Hintergrundmessung	Obere Zentralelektrode Positiver Spannungsast ↑			Obere Zentralelektrode Negativer Spannungsast ↓		
			Untere Zentralelektrode			Untere Zentralelektrode		
			0	+ 30	- 30	0	+ 30	- 30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	○	○	○	○	○	○	○
	1100	○	○	○	○	○	○	○
CeO <sub>2</sub>	900	○	○	○	○	○	○	○
	1100	○	○	○	○	○	○	○
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	○	○	○	○	○	○	○
	1100	○	○	○	○	○	○	○
SiC	900	○	○	○	○	○	○	○
	1100	○	○	○	○	○	○	○
ZrO <sub>2</sub>	900	○	○	○	○	○	○	○
	1100	○	○	○	○	○	○	○

Die Ergebnisse der Versuche in Arbeitspaket 5 werden im Folgenden für die beiden untersuchten Temperaturen 900°C und 1100°C getrennt dargestellt, da das Verhalten hinsichtlich des Einflusses der Materialparameter auf die Abscheidung deutlich unterschiedlich sind.

Zunächst wird die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse bei einer Ofentemperatur von 1100°C am Beispiel der Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik dargestellt. Abbildung 72 zeigt die Abscheidekurven für zwei Messungen mit 0 V an der unteren Zentralelektrode, Abbildung 73 zeigt zwei Messungen bei einer Spannung von -30 V an der unteren Zentralelektrode. In beiden Diagrammen ist ein sehr gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu erkennen, wobei einzelne Messpunkte (Abbildung 72, 1. Messung, bei U = -220 V) durchaus als Ausreißer zu erkennen sind. Diese gute Reproduzierbarkeit ist wichtig, um Unterschiede zwischen den einzelnen Keramikmaterialien und elektrischen Bedingungen hinsichtlich ihrer Signifikanz einordnen zu können



**Abbildung 72:** Abscheidegrad in Abhängigkeit der angelegten Spannung in der oberen Elektrodenzone (für 150 nm TiO<sub>2</sub>-Partikeln in Luft bei 1100°C Ofentemperatur, mit eingebauter Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik, 0 V in der unteren Elektrodenzone). Wiederholungsmessung zur Illustration der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.



**Abbildung 73:** Abscheidegrad in Abhängigkeit der angelegten Spannung in der oberen Elektrodenzone (für 150 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikeln in Luft bei 1100°C Ofentemperatur, mit eingebauter  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Keramik, Spannung -30 V in der unteren Elektrodenzone). Wiederholungsmessung zur Illustration der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Betrachtet man die Abscheidekurven aus allen Versuchen bei 1100°C in einem Diagramm, wie in Abbildung 74 dargestellt, so stellt man zunächst fest, dass alle Ergebnisse in ein sehr enges Werteband fallen, welches kaum signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchsparametern erkennen lässt. Insgesamt ist die Abscheidung bei allen untersuchten Keramiken schon bei sehr moderaten Spannungen exzellent. Für beide Polaritäten des Abscheidefelds werden bei Spannungsbeträgen von 200 V Abscheideleistungen von weit über 90 % erreicht. Dabei bestätigt sich die schon Arbeitspaket 4 festgestellte bessere Abscheidung bei positiver Polarität der oberen Zentralelektrode, zumindest für technisch brauchbare Abscheidegrade von >30 %.

Vergleicht man die erreichten Abscheidegrade für vergleichbare Bedingungen aus Arbeitspaket 4 und 5 (gut machbar für ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr als Emissionskeramik ohne Spannung an der unteren Zentralelektrode aus Arbeitspaket 5 einerseits und vier unbeschichtete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ringe als „Keramikkombination“ aus Arbeitspaket 4 andererseits), so stellt man fest, dass die Abscheidegrade aus den Messungen im Arbeitspaket 5 durchweg deutlich besser ausfallen (vgl. Tabelle 5). Gleiches konnte auch für die – später dargestellten – Messungen bei 900°C festgestellt werden, wenn auch bei dieser Temperatur nur Messungen mit anderen Keramikkombinationen aus Arbeitspaket 4 zur Verfügung standen.

**Tabelle 5:** Abscheidegrade für  $Al_2O_3$ -Einbauten ohne Feld im unteren Bereich des HT-Ofens aus den Messungen in Arbeitspaket 4 und Arbeitspaket 5.

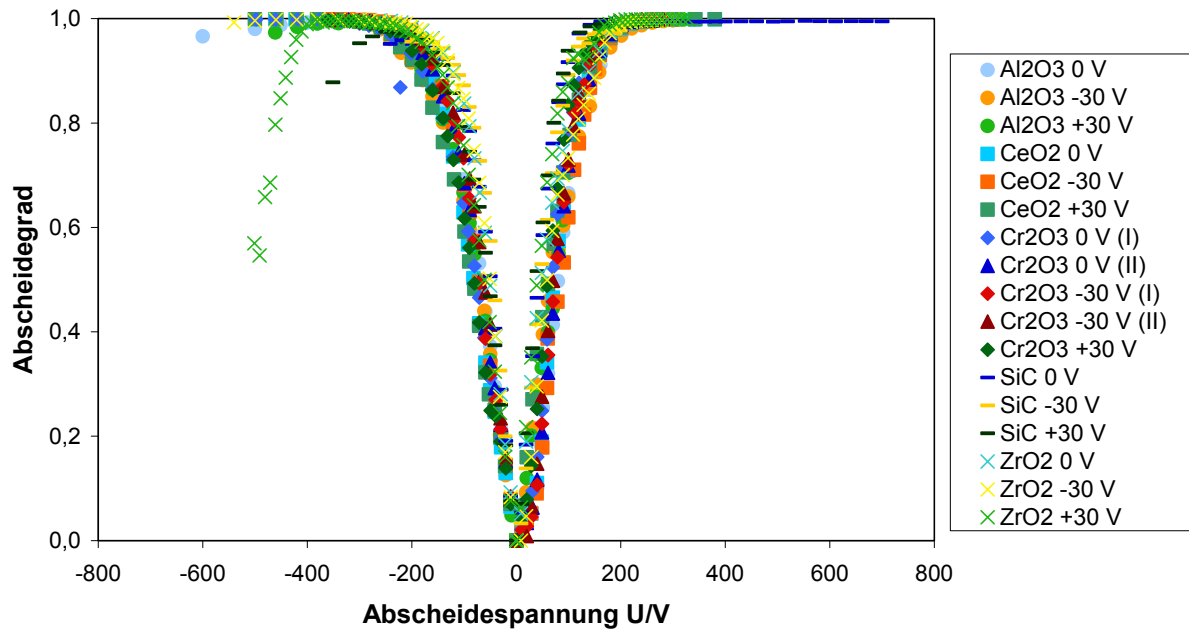
Spannung (Abscheidefeld)	Abscheidegrad	
	Aufbau Arbeitspaket 5	Aufbau Arbeitspaket 4
-200 V	94 %	78 %
-100 V	69 %	48 %
+100 V	66 %	58 %
+200 V	97 %	86 %

Als Ursache für die verbesserten Abscheidegrade in Arbeitspaket 5 werden im Wesentlichen zwei Unterschiede vermutet:

Zum einen ist die Kontaktierung des Arbeitsrohres, welches – zumindest im heißen Bereich innerhalb des Ofens – die Funktion der Gegenelektrode für das Abscheidefeld übernimmt, durch den im unteren Bereich eingeführten  $ZrO_2$ -Ring mit Pt-Drahtkontaktierung zur Erde besser gelöst. Damit ist der Ladungsabfluss zur Erdung hin ohne große Widerstände sichergestellt und das Oberflächenpotential des Arbeitsrohres sollte sehr nahe dem Erdpotential liegen. Während der Messungen zum Arbeitspaket 4 hingegen mussten Ladungsträger vom Arbeitsrohr noch nach außen zur SiC-Ringelektrode geleitet werden, was im Extremfall nur über Gasionen im Spalt zwischen Arbeitsrohr und Ringelektrode möglich war. Dadurch könnte das Potential an der inneren Oberfläche des Arbeitsrohres durchaus vom angestrebten Erdpotential abweichen, was zu einer Verringerung der Feldstärke in der Abscheidezzone führen würde.

Zum Anderen ist durch die verbesserte Einstellbarkeit der oberen Zentralelektrode im Arbeitspaket 5 sichergestellt, dass die Elektrode exakt auf der Achse des Arbeitsrohres sitzt, während in Arbeitspaket 4 die Elektrode nur mit sichtbar exzentrischer Fehlpositionierung einzubauen war. Auch wenn die Abweichung von der Achse nicht sehr groß war (ca. 5 mm) so führt die Fehlstellung doch dazu, dass in einem kleineren Querschnitt der Abscheidezzone die Feldstärke erhöht, in einem größeren Bereich aber das Abscheidefeld geschwächt wird. Dadurch resultiert letztlich eine insgesamt verschlechterte Abscheidung für exzentrisch eingebaute Elektroden.

Welche der beiden vermuteten Ursachen letztlich die Entscheidendere war (oder ob es weitere Ursachen gab), konnte nicht abschließend geklärt werden. Da jedoch die Verhältnisse hinsichtlich dieser vermutlichen Ursachen innerhalb der einzelnen Arbeitspakete stets gleich waren, bleibt die Vergleichbarkeit der Resultate in den einzelnen Arbeitspaketen erhalten.

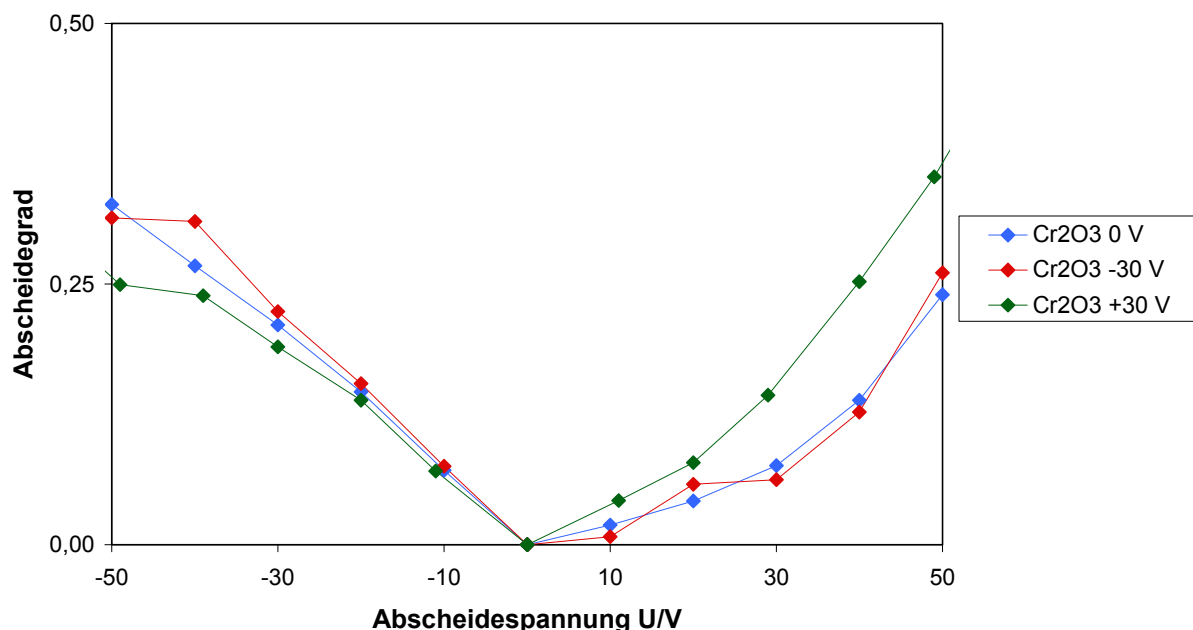


**Abbildung 74:** Abscheidegrad in Abhängigkeit der angelegten Spannung in der oberen Elektrodenzone für alle untersuchten Parametervariationen in der unteren Elektrodenzone (für 150 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikeln in Luft bei 1100°C Ofentemperatur; eingebaute Keramik und Spannung in der unteren Elektrodenzone sind in der Legende angegeben).

Innerhalb des Arbeitspakets 5 ist im Rahmen der geringen Unterschiede der 1100°C-Versuche die Abscheidung bei der Emissionskeramik aus SiC am besten, während  $\text{CeO}_2$  die schlechtesten Ergebnisse liefert. Bei negativem Abscheidefeld deutet sich eine geringfügige Präferenz für das ebenfalls negative Emissionsfeld an, während bei positivem Abscheidefeld neutrale bis positive Potentiale an der unteren Zentralelektrode geringfügig bessere Abscheideergebnisse liefern. In allen Fällen sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Potentialverhältnissen in der Emissionszone aber nicht viel größer als die Streuung zwischen einzelnen Messungen. Auffällig ist hingegen das Verhalten für einige Keramiken bei Einsatz einer negativen Abscheidespannung: Bei SiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  steigt die Abscheideleistung mit zunehmender Feldstärke zunächst bis auf nahezu 100 % an. Insbesondere beim Einsatz einer positiven Spannung im Bereich der Emissionskeramik sinkt der Abscheidegrad aber wieder, wenn die Feldstärke in der Abscheidezone weiter gesteigert wird. Da davon ausgegangen wird, dass im Bereich der Abscheidezone eine weitere Feldaufladung der Partikeln durch neg. Ladungsträger aus den Wänden erfolgt, ist ein solches Verhalten prinzipiell denkbar. Bei einer festen Quellenstärke der Ladungsträgeremission und damit festem Ionenstrom sinkt die Ionenkonzentration mit zunehmender Feldstärke und damit einhergehender höherer Transportgeschwindigkeit. Sinkende Ionenkonzentration bedeutet aber langsamere bzw. schwächere Aufladung und damit unter Umständen sinkende Transportgeschwindigkeit der Partikeln. Dies könnte somit zu der zunächst paradox erscheinenden sinkenden Abscheideleistung

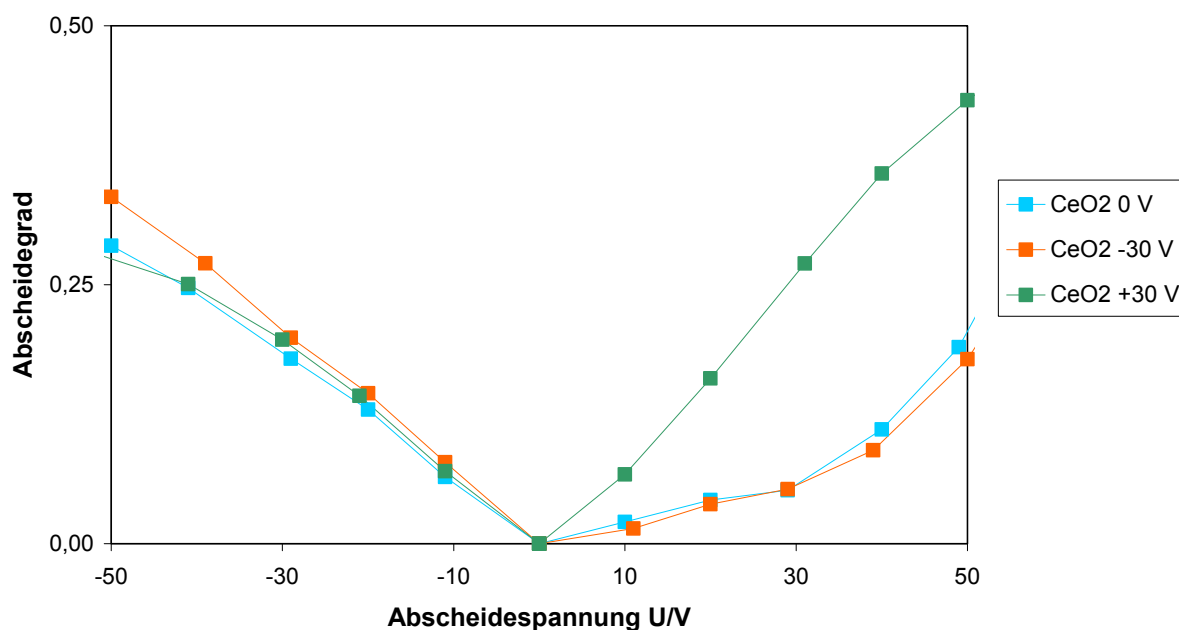
mit höherer Feldstärke führen. Auch die Tatsache, dass ein solches Verhalten nur bei negativer Abscheidespannung auftritt, ist dadurch erklärbar: Die Ladungsträger im Aerosolraum aus den keramischen Wänden stammen im Falle des negativen Abscheidefelds aus der kleinen Oberfläche der Zentralelektrode, die damit relativ wenig Ladungsträger zur Verfügung stellen kann. Bei positivem Abscheidefeld stammen die neg. Ionen im Gasraum aber von der wesentlich größeren Oberfläche des Arbeitsrohres, so dass die oben beschriebene Konzentrationsverringering mit zunehmender Feldstärke sich noch nicht auswirkt (immer vorausgesetzt, dass das flächenbezogene Emissionsverhalten der beiden betrachteten Oberflächen diesen Effekt nicht umkehrt, also dass die Zentralelektrode nicht wesentlich stärker emittiert als das Material des Arbeitsrohres). Eine Erklärung dafür, dass dieser Effekt bevorzugt bei positiver Anregungsspannung im Bereich der Emissionskeramik auftritt, konnte aber bisher nicht gefunden werden.

Betrachtet man den Bereich kleiner Abscheidespannungen noch etwas genauer, wie er in Abbildung 75 für  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und in Abbildung 76 für  $\text{CeO}_2$  exemplarisch dargestellt ist, so findet man zum einen die oben dargestellte Präferenz für negative Anregungsspannung bei negativem Abscheidefeld und positive Anregungsspannung bei positivem Abscheidefeld auch im Bereich kleiner Abscheidegrade wieder.



**Abbildung 75:** Abscheidegrad in Abhängigkeit der angelegten Spannung in der oberen Elektrodenzone (für 150 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikeln in Luft bei 1100°C Ofentemperatur, mit eingebauter  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Keramik, Spannung in der unteren Elektrodenzone laut Legende). Ausschnittvergrößerung für den Bereich kleiner Abscheidespannungen.

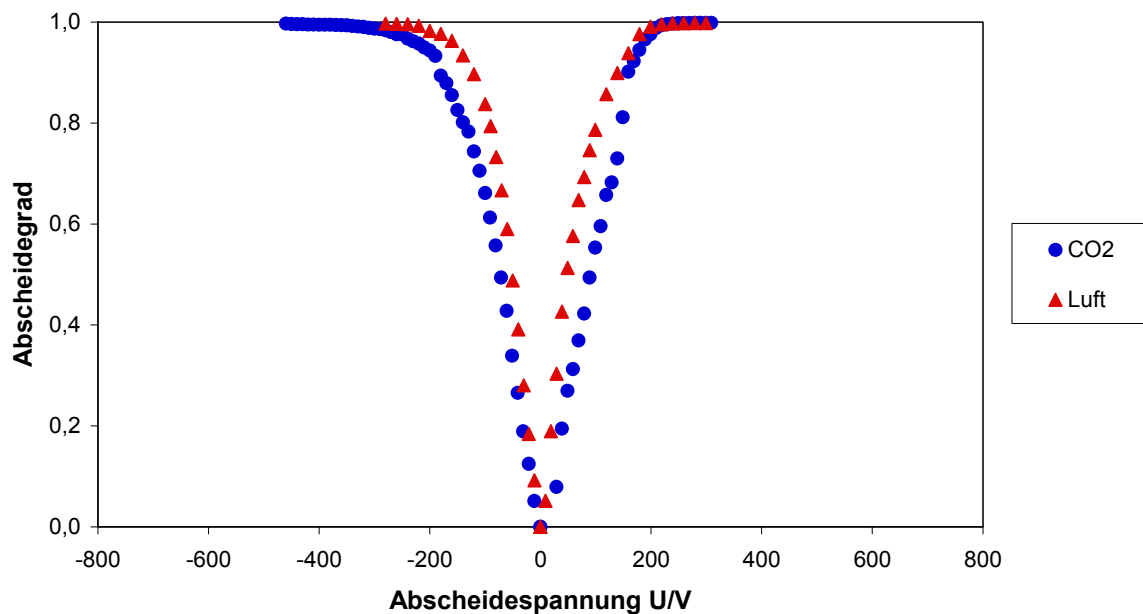
Auffällig ist aber, dass im Bereich positiver Abscheidefelder die Abscheideleistung mit zunehmender Spannung in der Abscheidezone zunächst nur flach ansteigt, bevor die Steigung dann im Bereich oberhalb +30 V bis +40 V dann deutlich ansteigt und steiler verläuft als im Bereich negativer Abscheidespannungen. Dieses Verhalten ist für neutrales bis negatives Anregungsfeld besonders stark ausgeprägt, für positive Spannung an der unteren Zentralelektrode jedoch kaum vorhanden. Da diese Effekte jedoch nur im Bereich kleiner Abscheidegrade sichtbar sind, wird ihnen keine große Bedeutung für den praktischen Betrieb eines Abscheiders zugeschrieben.



**Abbildung 76:** Abscheidegrad in Abhängigkeit der angelegten Spannung in der oberen Elektrodenzone (für 150 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikeln in Luft bei 1100°C Ofentemperatur, mit eingebauter  $\text{CeO}_2$ -Keramik, Spannung in der unteren Elektrodenzone laut Legende). Ausschnittvergrößerung für den Bereich kleiner Abscheidespannungen.

Aufgrund einer Anregung aus dem projektbegleitenden Ausschuss wurde für einen exemplarisch ausgewählten Betriebspunkt die Abscheideleistung bei veränderter Gasatmosphäre untersucht, wie sie für Verbrennungsanwendungen (insbesondere mit Hinblick auf Oxycoal) etwas typischer sein sollte. Dazu wurde der Verdünnungsluftstrom nach der Partikelgenerierung durch einen  $\text{CO}_2$ -Strom ersetzt, so dass die Gasatmosphäre nun zu etwa 84 % aus  $\text{CO}_2$  bestand. Die damit gewonnen Abscheidegrade sind in Abbildung 77 im Vergleich mit den unter gleichen Betriebsbedingungen in Luft erzielten Resultaten dargestellt. Die Ergebnisse in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre fallen zwar signifikant niedriger aus, liegen aber immer noch sehr gut. Auch unter diesen Bedingungen sind Abscheidegrade über 99,5 % erreichbar bei moderaten Spannungen von +230 V bzw. -410 V.



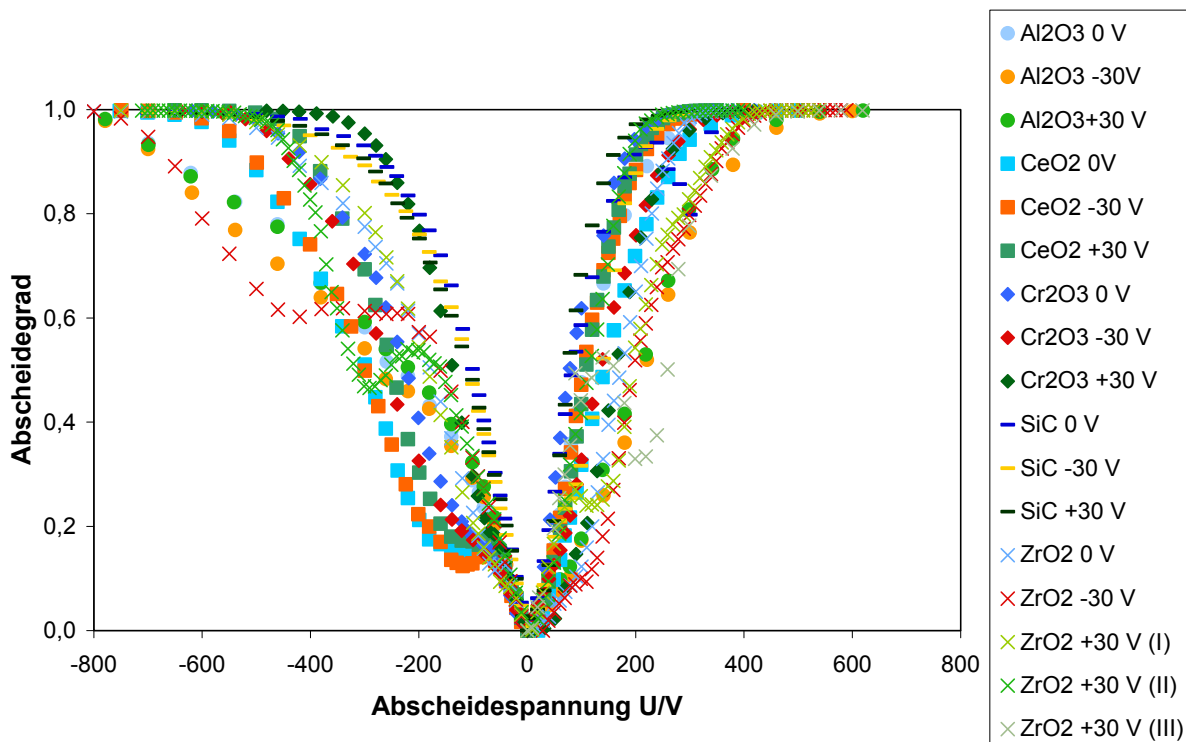


**Abbildung 77:** Abscheidegrad in Abhängigkeit der angelegten Spannung in der oberen Elektrodenzone für zwei unterschiedliche Gasatmosphären (für 150 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikeln bei 1100°C Ofentemperatur, mit eingebauter  $\text{ZrO}_2$ -Keramik, Spannung 0 V in der unteren Elektrodenzone).

Wie schon aus den Messungen in Arbeitspaket 4 bekannt, fällt die Abscheideleistung bei niedrigerer Temperatur deutlich schlechter aus. Dies zeigen auch die Messungen aus Arbeitspaket 5 bei 900°C Ofentemperatur. Abbildung 78 zeigt die ermittelten Abscheidegrade als Funktion des angelegten Potentials an der oberen Zentralelektrode des Abscheidefelds für alle untersuchten Emissionskeramiken und Anregungsspannungen an der unteren Zentralelektrode. Dabei fällt auf, dass die Resultate in ein wesentlich weiteres Werteband fallen; insbesondere für negative Abscheidespannungen ist dies sehr deutlich zu sehen. Insbesondere die Unterschiede zwischen den verschiedenen Emissionskeramiken sind sehr viel deutlicher zu erkennen als bei den zuvor diskutierten Daten bei 1100°C Ofentemperatur. Die Eignung der unterschiedlichen Keramiken zur Verbesserung der Abscheideleistung soll weiter unten exemplarisch für den Fall ohne Spannung im Bereich der Emissionskeramik diskutiert werden.

Zunächst aber stellt sich die Frage, warum bei 900°C die Unterschiede zwischen den Keramiken – ebenso wie für die unterschiedlichen, im Bereich der Emissionskeramiken angelegten Potentiale – so viel ausgeprägter in Erscheinung treten als bei 1100°C. Als Ursache wird hierbei das niedrigere Konzentrationsniveau an Ionen, bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der Emissionsrate aller beteiligten Materialien, bei 900°C gesehen. Der durch die Aufladevorgänge im Bereich der Emissionskeramik erreichte Partikelladungszustand – der sich für die unterschiedlichen gewählten Bedingungen in unteren Bereich des Ofens unterscheidet – wird bei geringe-

rer Ladungsträgeremission im Bereich des oberen Abscheidefelds nicht so schnell verändert und überdeckt, so dass sich über einen weiteren Bereich des Abscheidefelds ein unterschiedliches Transportverhalten der – unterschiedlich geladenen – Partikeln im elektrischen Feld ergibt, das sich deutlich im Abscheidegrad niederschlägt. Bei höheren Temperaturen von 1100°C stellt sich aufgrund der höheren Ladungsträgerkonzentration in der Abscheidezone fast augenblicklich ein Ladungszustand ein, der nur noch von den Bedingungen in der oberen Zone des Ofens abhängt; die Wahl der Emissionskeramik und der Potentialfelder in der unteren Zone des Ofens spielt fast keine Rolle mehr (vgl. Simulation AP4).

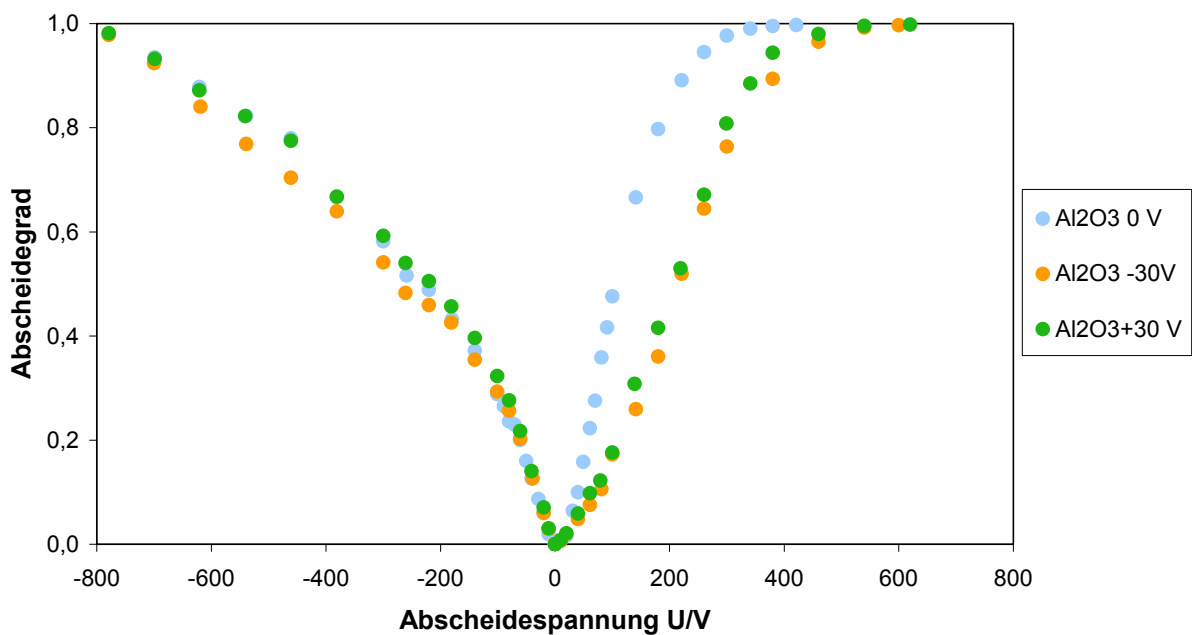


**Abbildung 78:** Abscheidegrad in Abhängigkeit der angelegten Spannung in der oberen Elektrodenzone für alle untersuchten Parametervariationen in der unteren Elektrodenzone (für 150 nm  $TiO_2$ -Partikeln in Luft bei 900°C Ofentemperatur; eingebaute Keramik und Spannung in der unteren Elektrodenzone sind in der Legende angegeben).

Analysiert man die Abscheideleistung bei 900°C genauer, so fällt auf, dass insbesondere der Bereich negativer Abscheidespannung eine Reihe von Besonderheiten aufweist, die spezifisch für einzelne Keramiken zu sein scheinen. Auf diese Besonderheiten soll im Folgenden näher eingegangen werden, indem das Verhalten für jede Emissionskeramik getrennt betrachtet wird.

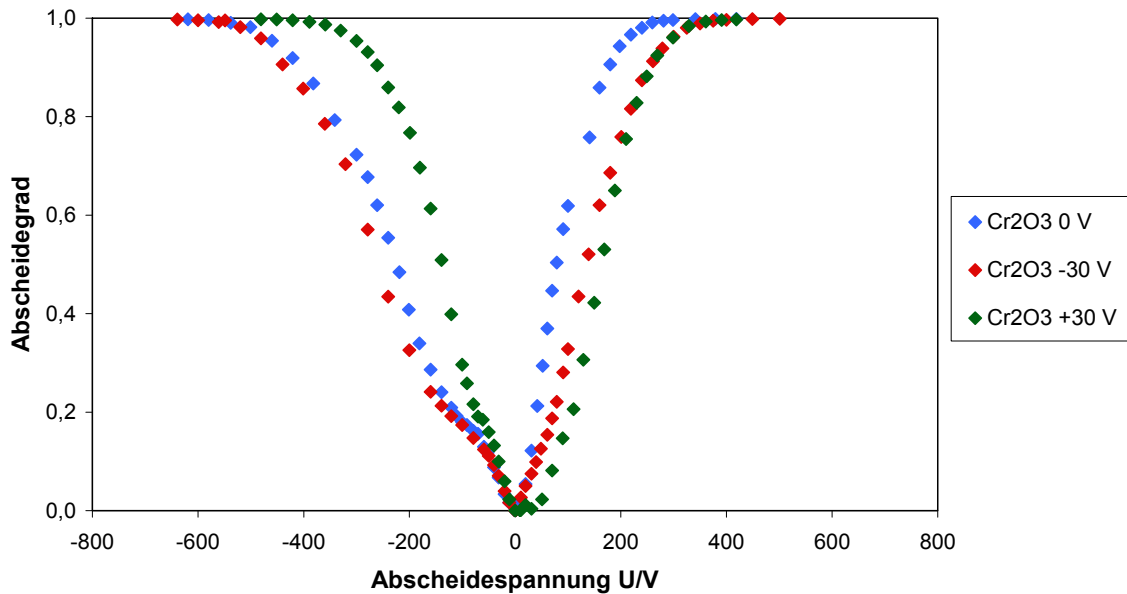
$Al_2O_3$  als Emissionskeramik (vgl. Abbildung 79) verhält sich qualitativ so, wie es aufgrund der Resultate aus Arbeitspaket 4 sowie aus den Messungen bei 1100°C in Arbeitspaket 5 schon beobachtet wurde. Im Bereich positiver Abscheidespannungen steigt die Abscheideleistung während der ersten 50 V bis 100 V etwas langsamer an, um dann sehr schnell Abscheideleistungen über 90 % zu erreichen; bei Spannungen

zwischen 400 V und 600 V werden Abscheidegrade von über 99,7 % erreicht. Von den vermessenen Anregungsspannungen scheint der Fall ohne aktives Emissionsfeld (0 V) am günstigsten zu sein. Im Bereich negativer Abscheidespannungen steigt die Abscheideleistung zunächst schnell an, um dann ab ca. -100 V langsamer zu steigen. Hohe Abscheidegrade von über 90 % werden so sehr viel später erreicht; für Abscheidegrade über 99 % wird eine Abscheidespannung von über 800 V benötigt. Für negative Abscheidespannungen ist kein signifikanter Einfluss der Feldstärke im Bereich der Emissionskeramik zu beobachten.



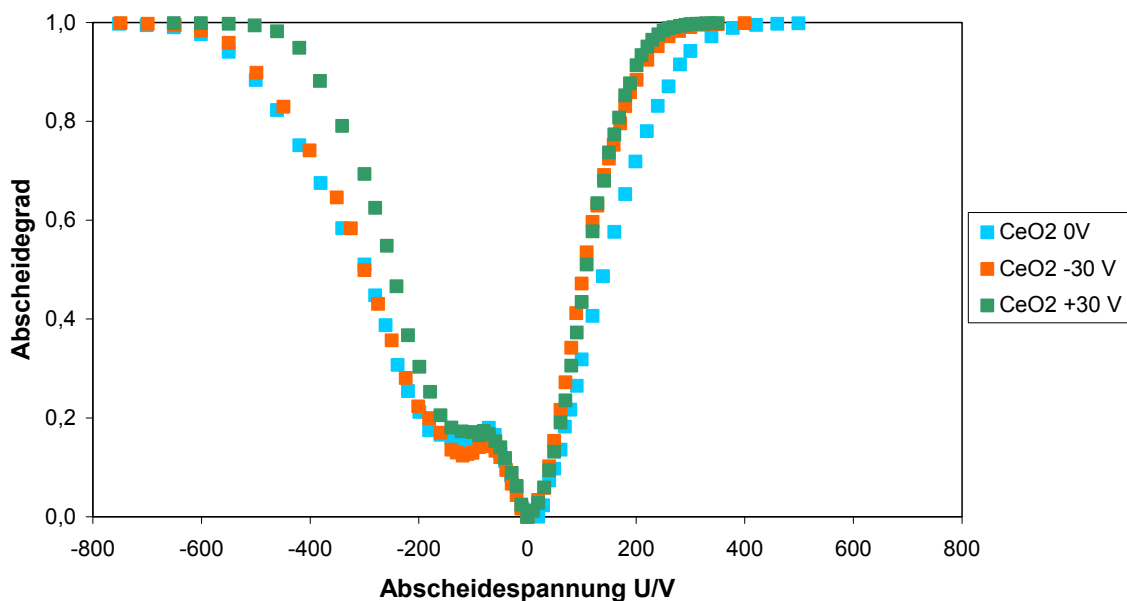
**Abbildung 79:** Abscheidegrad in Abhängigkeit der angelegten Spannung in der oberen Elektrodenzone (für 150 nm  $TiO_2$ -Partikeln in Luft bei 900°C Ofentemperatur, mit eingebauter  $Al_2O_3$ -Keramik, Spannung in der unteren Elektrodenzone laut Legende).

Für  $Cr_2O_3$  als Emissionskeramik (Abbildung 80) sieht das Verhalten bei positiver Abscheidespannung ähnlich wie bei  $Al_2O_3$  aus. Im Bereich negativer Abscheidespannungen ist allerdings zu erkennen, dass die Steigung der Abscheidegradkurve zwischen 50 V und 150 V ein lokales Minimum aufweist, die Kurve flacht dort deutlich ab. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten für Anregungsspannungen von 0 V und -30 V; für hohe Abscheidespannungen sind daher die Kurven gegenüber der positiven Anregungsspannung (+30 V) nach links verschoben und hohe Abscheidegrade werden daher bevorzugt für die Anregungsspannung von +30 V erreicht.



**Abbildung 80:** Abscheidegrad in Abhängigkeit der angelegten Spannung in der oberen Elektrodenzone (für 150 nm  $TiO_2$ -Partikeln in Luft bei 900°C Ofentemperatur, mit eingebauter  $Cr_2O_3$ -Keramik, Spannung in der unteren Elektrodenzone laut Legende).

Für  $CeO_2$  (Abbildung 81) verstärkt sich dieses Verhalten im Bereich negativer Abscheidespannungen deutlich. Es bildet sich hier bei kleinen Abscheidespannungen eine regelrechte „Schulter“ in den Abscheidegradkurven aus, so dass die Abscheideleistung mit höherer Feldstärke sogar wieder etwas sinkt. Dadurch wird der weitere Verlauf der Abscheidegradkurven deutlich nach links verschoben und die Abscheideleistung fällt relativ schlecht aus.

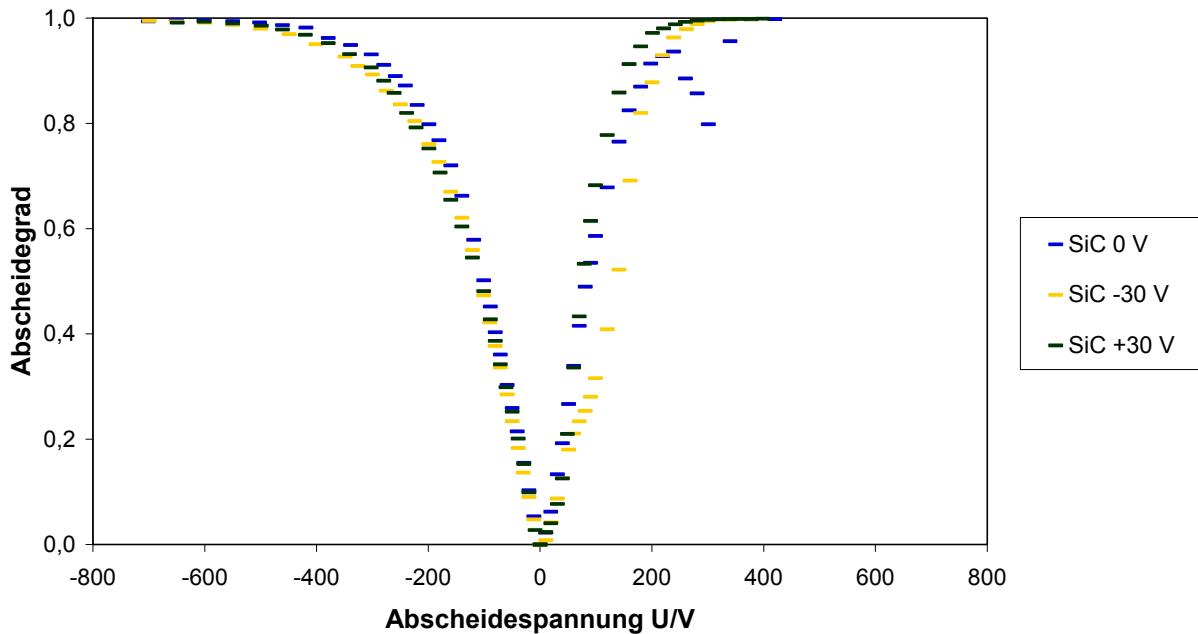


**Abbildung 81:** Abscheidegrad in Abhängigkeit der angelegten Spannung in der oberen Elektrodenzone (für 150 nm  $TiO_2$ -Partikeln in Luft bei 900°C Ofentemperatur, mit eingebauter  $CeO_2$ -Keramik, Spannung in der unteren Elektrodenzone laut Legende).

Die Ursache dieses Verhaltens könnte im Ladungszustand der Partikeln nach Verlassen des Bereichs der Emissionskeramik liegen. Nimmt man an, dass die Emissionskeramik wenig Ionen freisetzt (insbesondere weniger als das Wandmaterial des Arbeitsrohres,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), so könnte der Ionenhintergrund in dieser Zone u. U. nicht ausreichen, um durch Diffusionsaufladung die Partikeln negativ zu laden. Die thermische Emission der Partikeln würde dominieren und die Partikeln wären zunächst positiv geladen. Im Bereich des Abscheidefelds würde dann durch die stärkere Emission des Wandmaterials  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Falle positiver Spannung an der oberen Zentralelektrode eine hohe Konzentration negativer Ionen im Aerosol vorliegen, die die Partikeln sehr schnell umladen würden; von der anfangs positiven Partikelladung wäre nichts zu merken. Im Falle eines negativen Abscheidefelds stände allerdings nur die wesentlich kleinere Oberfläche der oberen Zentralelektrode als Ionenquelle zur Verfügung, von der durch das Abscheidefeld Ladungsträger ins Aerosol transportiert werden können. Dadurch steht eine kleinere Konzentration an neg. Ionen zur Diffusionsaufladung zur Verfügung und die Partikeln werden zwar zunächst bei niedriger Feldstärke negativ aufgeladen, jedoch sinkt bei Erhöhung der Feldstärke die resultierende Ionenraumladung ab, so dass eine Umladung der Partikeln zu einer positiven resultierenden Partikelladung erfolgt. Mit weiter steigender Feldstärke laden sich die Partikeln zunehmend positiv auf, und der Abscheidegrad steigt mit steigender Abscheidefeldstärke wieder an. Da im bestehenden Versuchsaufbau experimentell kein Zugang zu den Ionenkonzentrationen und den Emissionsraten besteht, bleibt diese Vermutung zunächst eine Arbeitshypothese, die jedoch später in ihrer qualitativen Aussage durch Modellrechnungen untermauert werden soll.

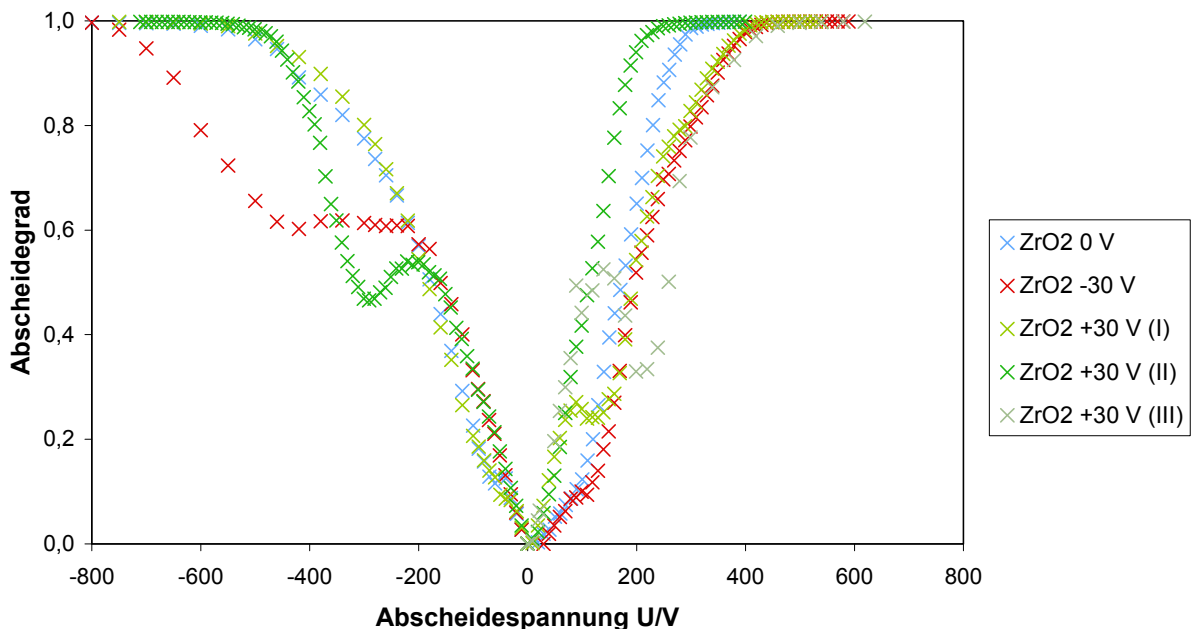
SiC als Emissionskeramik (Abbildung 82) weist wiederum eher ein Verhalten wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf, allerdings auf einem Niveau deutlich höherer Abscheidegrade insbesondere für höhere Abscheidespannungen. Daraus wird geschlossen, dass SiC besonders leicht Ladungsträger emittiert und im Gasraum somit entsprechend höhere Ionenkonzentrationen für die Diffusionsaufladung der Partikeln erreicht werden. Unterschiede durch unterschiedliche Felder in der Zone der Emissionskeramik sind dabei kaum zu erkennen, allenfalls im Falle positiver Abscheidespannung ergibt sich ein leichter Nachteil für die negative Spannung an der unteren Zentralelektrode.

Die Ursache für eine verbesserte Ladungsträgeremission bei SiC könnte zum einen in der Austrittsarbeit des Materials selbst liegen. Zum anderen könnte aber auch durch die bessere Leitfähigkeit des Materials gegenüber  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Zufluss der Ladung über Pt-Draht und  $\text{ZrO}_2$ -Ring erleichtert sein, was sich auch in einer geringeren Potentialdifferenz zwischen Erde und SiC-Oberfläche äußern würde. Dann wäre durch die entsprechend höhere Feldstärke zwischen SiC-Rohr und unterer Zentralelektrode der Ioneneintrag von der Wand in den Aerosolraum begünstigt.



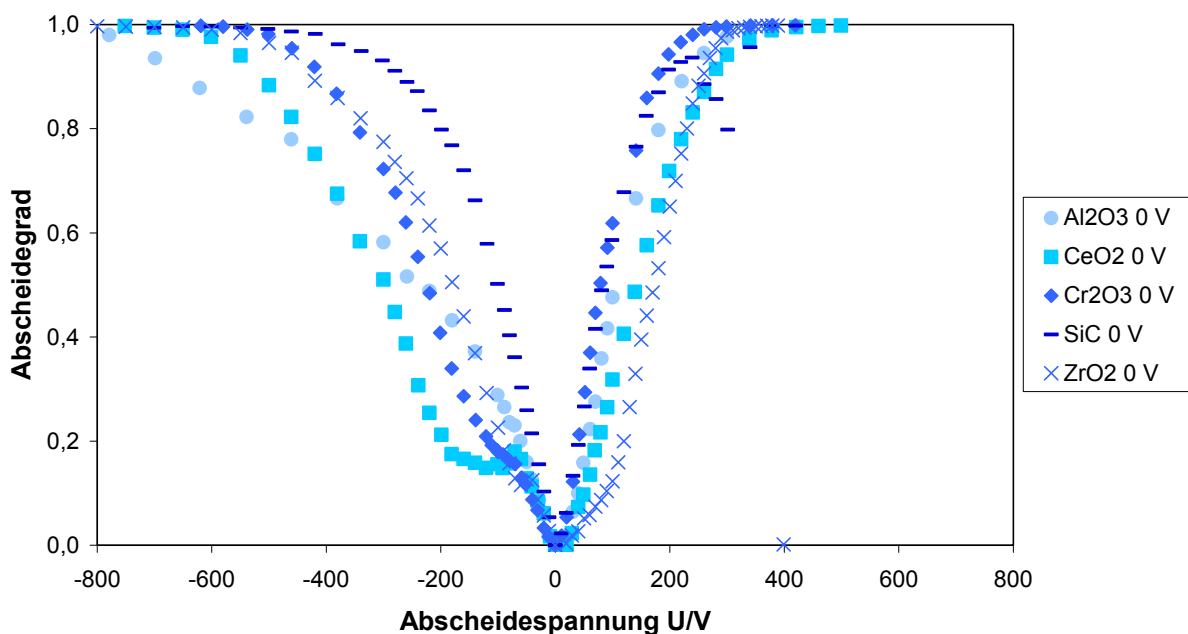
**Abbildung 82:** Abscheidegrad in Abhängigkeit der angelegten Spannung in der oberen Elektrodenzone (für 150 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikeln in Luft bei 900°C Ofentemperatur, mit eingebauter SiC-Keramik, Spannung in der unteren Elektrodenzone laut Legende).

$\text{ZrO}_2$  (Abbildung 83) schließlich zeigt ein Verhalten, dass im Gegensatz zu den bisherigen Keramiken durch sehr schlechte Reproduzierbarkeit der Abscheideergebnisse geprägt ist.



**Abbildung 83:** Abscheidegrad in Abhängigkeit der angelegten Spannung in der oberen Elektrodenzone (für 150 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikeln in Luft bei 900°C Ofentemperatur, mit eingebauter  $\text{ZrO}_2$ -Keramik, Spannung in der unteren Elektrodenzone laut Legende).

Deutlich wird dies durch die Messungen mit +30 V im Bereich der Emissionskeramik. Die dort mehrfach gemessenen Verläufe des Abscheidegrades unterscheiden sich deutlich, sowohl hinsichtlich der absoluten Werte als auch bezüglich des Auftretens und der Lage einer „Schulter“ wie sie bei  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$  gefunden wurde. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte im Rahmen dieses Projektes nicht gefunden werden,  $\text{ZrO}_2$  erscheint aber aufgrund dieser schlechten Reproduzierbarkeit und der insgesamt im Vergleich mit anderen Keramiken schlechteren Abscheidegrade nicht als Emissionskeramik geeignet. Die Eignung der unterschiedlichen keramischen Einbauten als Emissionskeramik zur Unterstützung der Abscheidung soll exemplarisch am Beispiel der Versuche mit Erdpotential an der unteren Zentralelektrode diskutiert werden. Die entsprechenden Kurven des Abscheidegrads sind für die Versuche bei  $900^\circ\text{C}$  in Abbildung 84 zusammengefasst (Wie oben erwähnt, sind die Unterschiede bei  $1100^\circ\text{C}$  vergleichsweise gering, sie sollen daher hier nicht weiter erörtert werden).

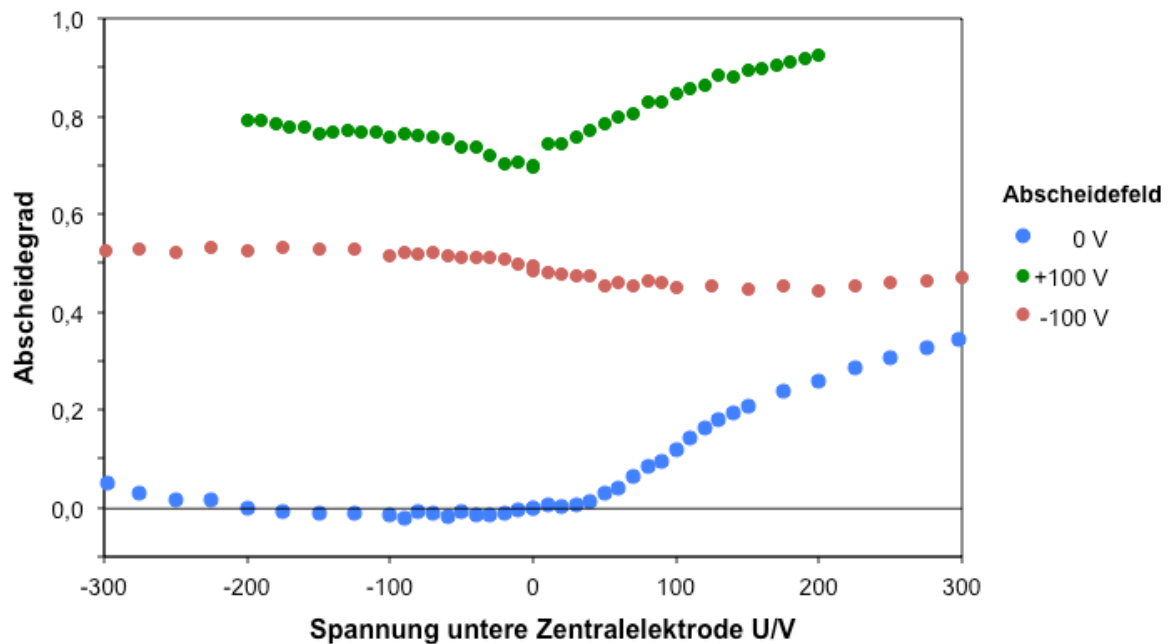


**Abbildung 84:** Abscheidegrad in Abhängigkeit der angelegten Spannung in der oberen Elektrodenzone (für  $150\text{ nm TiO}_2$ -Partikeln in Luft bei  $900^\circ\text{C}$  Ofentemperatur, Spannung  $0\text{ V}$  in der unteren Elektrodenzone, eingebaute Keramik laut Legende).

Bei der niedrigeren Temperatur scheinen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und – wie schon bei  $1100^\circ\text{C}$  – SiC besonders geeignete Materialien zu sein, um hohe Abscheidegrade zu erreichen. Dabei ist gerade bei negativer Abscheidespannung SiC mit Abstand das Beste der untersuchten Materialien.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$  liefern deutlich schlechtere Resultate und erscheinen wenig geeignet.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  liefert nur in Kombination mit einer positiven Abscheidespannung gute Resultate.  $\text{ZrO}_2$  weist, wie oben dargelegt, keine stabilen Abscheideergebnisse auf; nur bei negativer Abscheidespannung kommt  $\text{ZrO}_2$  in einigen Versuchen an die Leistungen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  heran.

Die Verhältnisse ändern sich ein wenig, wenn die Spannung in der Zone der Emissionskeramik geändert wird; als Quintessenz bleibt jedoch bestehen, dass mit SiC und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  die höchsten und verlässlichsten Abscheidegrade erreicht werden.

Der Einfluss der Anregungsspannung im Bereich der Emissionskeramik soll am Beispiel des effektivsten keramischen Materials, SiC, diskutiert werden (vgl. Abbildung 85).



**Abbildung 85:** Abscheidegrad in Abhängigkeit der angelegten Spannung in der unteren Elektrodenzone (für 150 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikeln in Luft bei 900°C Ofentemperatur, eingebaute Keramik: SiC) für unterschiedliche Spannungen im Abscheidefeld.

Zunächst wird das Verhalten ohne Spannung im Abscheidefeld (0 V) betrachtet. Im Bereich positiver Spannung an der unteren Zentralelektrode steigt der Abscheidegrad ab ca. +50 V mit zunehmender Spannung deutlich an; für eine Anregungsspannung von +300 V wird ein Abscheidegrad von über 30 % erreicht. Hier werden von der SiC-Keramik emittierte Ladungsträger durch das Feld in Richtung der unteren Zentralelektrode transportiert und damit die Konzentration negativer Ionen im Aerosol stark erhöht. Die Partikeln werden dadurch signifikant negativ aufgeladen und können im elektrischen Feld im Bereich der unteren Zentralelektrode abgeschieden werden. Wird dagegen eine negative Spannung an die untere Zentralelektrode angelegt, so werden die negativen Ladungsträger von der offensichtlich nur schwach emittierenden Zentralelektrode nach außen zum SiC-Rohr transportiert, was die Ladungsträgerkonzentration im Aerosolraum aber kaum verändert. Der Ladungszustand des Aerosols wird kaum durch die umgebenden Ionen beeinflusst und bleibt bei entsprechend hoher Emissionsrate des Partikelmaterials sogar positiv. Daher erfolgt mit steigender Feldstärke zunächst eine Neutralisation des Aerosols, bevor



bei hohen Feldstärken (ab einer Spannung von ca. 200 V) allmählich das Aerosol umgeladen ist und die Abscheidung in der unteren Elektrodenzone ansteigt.

Bei positiver Abscheidespannung an der oberen Zentralelektrode (+100 V) ist das Verhalten für die positive Abscheidespannung ähnlich dem bei 0 V, wenn auch, aufgrund des zusätzlichen Abscheidefeldes die Abscheidung absolut auf höherem Niveau erfolgt. Im Bereich negativer Spannungen an der unteren Zentralelektrode ist hier aber ebenfalls ein leichter Anstieg der Abscheideleistung zu verzeichnen. Vermutlich werden auch durch die weitere Diffusionsaufladung im oberen Bereich die zunächst aus der Aufladung in der unteren Elektrodenzone vorhandene Unterschiede im Ladungszustand nicht vollständig egalisiert, wodurch bei höheren Spannungen an der unteren Zentralelektrode in ganzen Hochtemperaturbereich etwas höhere Ladungen mit entsprechend leicht verbesserter Abscheidung vorliegen.

Bei negativer Abscheidespannung (-100 V) an der oberen Zentralelektrode und entsprechend niedriger Ionenkonzentration in diesem Bereich werden die erreichten Ladungszustände in der Abscheidezone wesentlich niedriger ausfallen als bei positiver Abscheidespannung. Damit fällt auch erwartungsgemäß der erreichte Abscheidegrad deutlich unter die Werte für +100 V. Warum bei negativer Abscheidespannung allerdings ein fast konstanter Verlauf nahezu unabhängig von der unteren Anregungsspannung gefunden wird, ist aus den experimentellen Untersuchungen allein nicht zu erklären.

#### **4.5.2 Simulationsergebnisse**

Für die numerischen Untersuchungen im zweiten Versuchsdurchlauf wurde die Rechendomäne an die leicht veränderten experimentellen Randbedingungen angepasst, so dass auch hier eine optimale Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben ist.

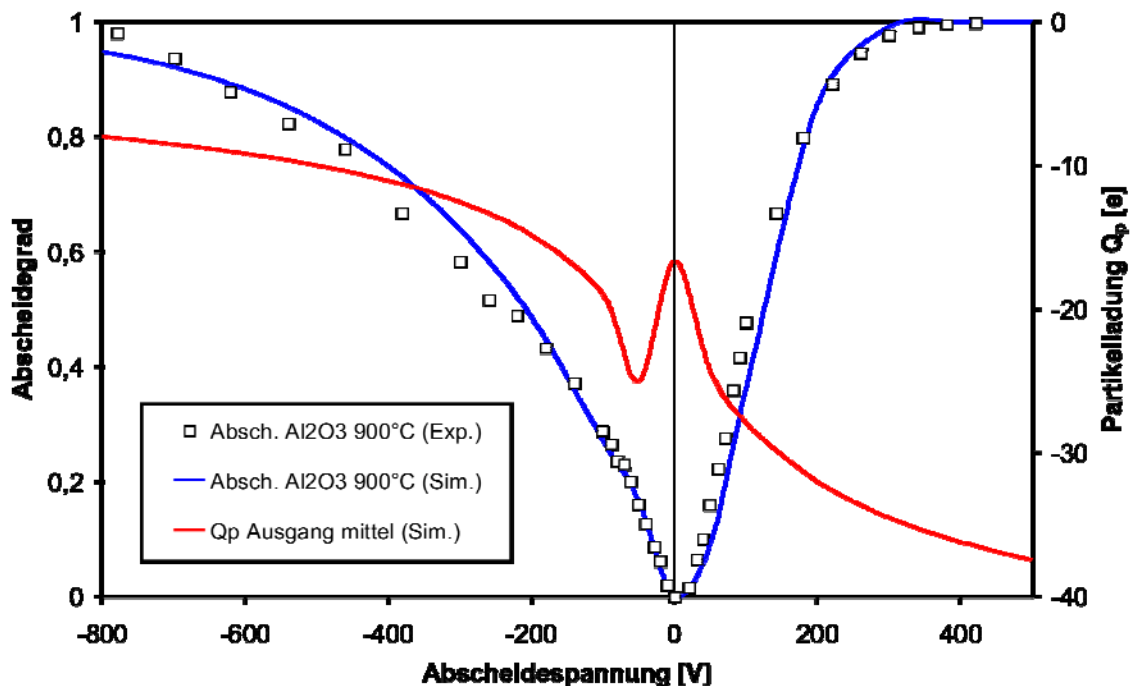
Von den verschiedenen experimentell untersuchten Keramikmaterialien wurden exemplarisch drei Materialien für die Simulationen ausgewählt ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC und  $\text{CeO}_2$ ).

Während  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$  wegen des stark unterschiedlichen Verhaltens ausgewählt wurden, liegt bei SiC die breiteste experimentelle Datenbasis bei Variation der Spannung an der unteren Zentralelektrode vor.

Bislang wurden nur erreichte Abscheidegrade in den Simulationen abgebildet. Die Folgenden Untersuchungen zeigen zusätzlich auch die Verläufe der mittleren Partikelladung am Auslass des Reaktors. Bei Variation des vorderen Zentralelektrodenpotenzials werden sowohl die Partikelabscheidegrade als auch die Ladungsverläufe entlang des Reaktors ausgewertet, um die im Reaktor ablaufenden Vorgänge möglichst detailliert beschreiben zu können.

Abbildung 86 zeigt die ermittelten Verläufe in Abhängigkeit von der Abscheidespan-

nung an der oberen Zentralelektrode für eine komplette  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wandung.



**Abbildung 86:** Vergleich von experimentell und numerisch ermittelten Abscheidegraden für das System mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Materialprobe als Wandmaterial im Bereich der unteren Zentralelektrode und resultierende mittlere Partikelladung am Ausgang des Reaktors; angepasste Austrittsarbeiten:  $W_{ap} = 3,94 \text{ eV}$ ,  $W_{aw} = 3,80 \text{ eV}$ ,  $W_{aE} = 4,10 \text{ eV}$ ,  $W_{aR} = 3,80 \text{ eV}$

Hier wurde aus dem ersten Versuchslauf nur die Elektronenaustrittsarbeit der  $\text{TiO}_2$ -Partikeln übernommen. Die Austrittsarbeiten der keramischen Systemkomponenten mussten komplett neu angepasst werden, um das bereits bei den Experimenten beschriebene geänderte Verhalten des Systems abbilden zu können.

Dabei weist der Reaktor bei reiner  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wandung qualitativ ein zum ersten Versuchsdurchlauf ähnliches Verhalten auf. Die bei  $900^\circ\text{C}$  erreichten Abscheidegrade liegen jedoch quantitativ eher auf dem Niveau von  $1100^\circ\text{C}$  beim ersten Durchlauf.

Dies spricht für eine deutlich gesteigerte mittlere Partikelladung und damit auch für deutlich größere Ladungsströme im System, was mit den Bemühungen einer optimierten Kontaktierung bei den experimentellen Untersuchungen korrespondiert.

Vergleicht man die experimentellen und numerischen Ergebnisse hinsichtlich des Abscheidegrads, so fällt auch hier wieder die gute Abbildung des Verlaufs auf. Betrachtet man die ermittelte mittlere Partikelladung am Reaktorausgang, so fällt auf, dass, wie erwartet, die Partikelladung bei positiven Potenzialen an der Abscheideelektrode deutlich höher ist. Dies korrespondiert mit bisherigen Simulationen.

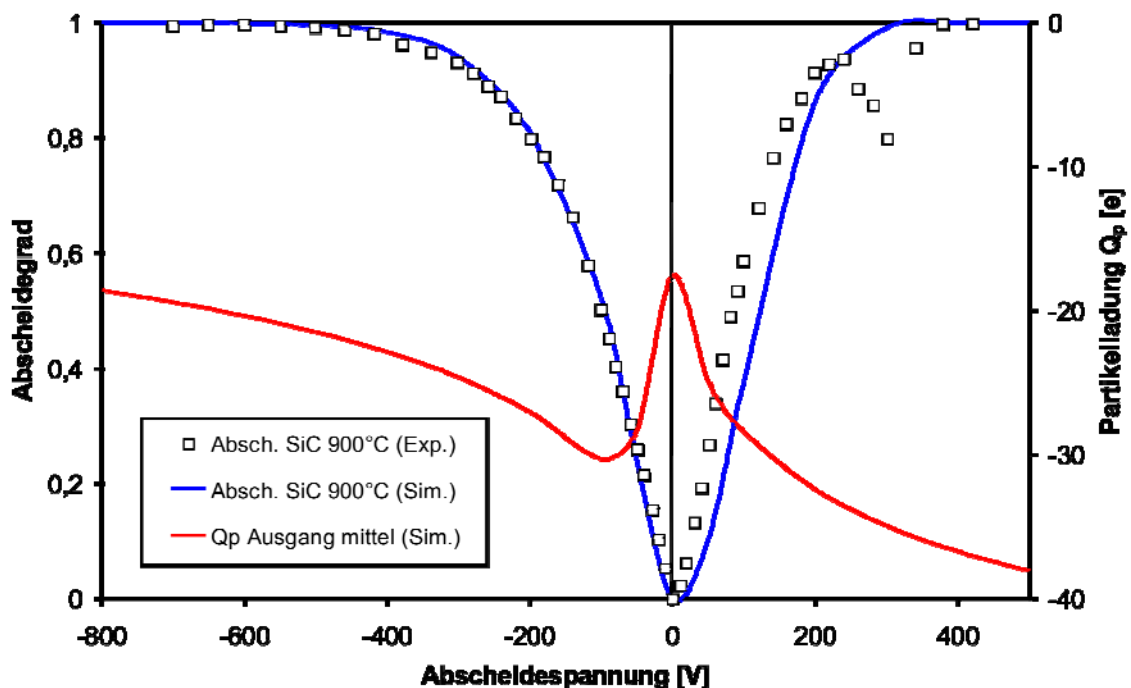
Der Verlauf der Ladung um den Nullpunkt des Abscheidepotenzials lässt sich mit der resultierenden Ionenraumladung recht gut veranschaulichen. Bei Nullpotenzial ist die Raumladung im Reaktor sehr unhomogen mit starkem Anstieg zu den Wänden. Im

mittel ist die Ladung recht gering. Dadurch laden sich die Partikeln recht schwach negativ auf. Aktiviert man nun das elektrische Potenzial, so werden die Ionen tiefer in den Gasraum transportiert, es entsteht eine recht homogene Ionenverteilung.

Während die deutlich höhere Raumladung bei positiven Abscheidespannungen zu einer stetig ansteigenden Partikelladung mit wachsendem Potenzial führt, führt die Erhöhung des negativen Potenzials erst zu einer stärkeren Aufladung der Partikeln. Da jedoch das Raumladungsniveau deutlich tiefer liegt und die Raumladung mit steigendem Potenzial abnimmt, kommt es bei höheren Abscheidespannungen zu einem Absinken der Partikelladung.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei SiC als Wandmaterial in der vorderen Ofenzone. Hier liegen die resultierende Partikelladung und damit auch die erzielte Partikelabscheidung jedoch auf einem deutlich höheren Niveau.

Abbildung 87 zeigt den Vergleich zwischen Experiment und Simulation und die berechnete mittlere Partikelladung.



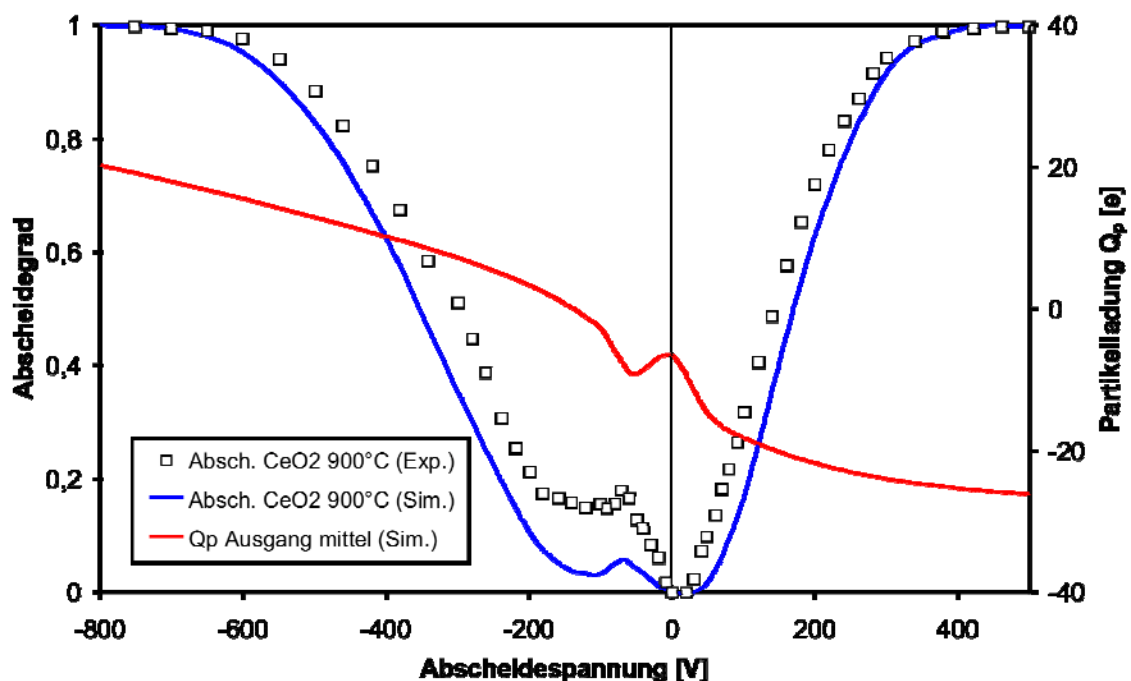
**Abbildung 87:** Vergleich von experimentell und numerisch ermittelten Abscheidegraden für das System mit SiC-Materialprobe als Wandmaterial im Bereich der unteren Zentralelektrode und resultierende mittlere Partikelladung am Ausgang des Reaktors; angepasste Austrittsarbeiten:  $W_{ap} = 3,94$  eV,  $W_{aW} = 3,40$  eV,  $W_{aE} = 3,90$  eV,  $W_{aR} = 3,00$  eV

Hier zeigt sich deutlich, dass trotz Anpassung der Elektronenaustrittsarbeiten das experimentell ermittelte Abscheideverhalten nur bei negativem Potenzial wirklich gut getroffen wird. Die Abweichung im positiven Abscheidungsast ist hier größer. Zwar ist auch hier eine Vergleichbarkeit gegeben, doch es zeigt sich auch, dass das Verhalten des Reaktors in diesem Fall durch Änderung der Austrittsarbeiten im System nur noch bedingt simuliert werden kann.

Darüber hinaus war es notwendig, sämtliche Austrittsarbeiten, bis auf die Austrittsarbeit der Partikeln, gegenüber der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Simulation anzupassen und nicht nur die Austrittsarbeit in der vorderen Elektrodenzone. Dies deutet auf eine Veränderung der Ladungsströme im gesamten System hin, die von der SiC-Keramik in der unteren Elektrodenzone hervorgerufen wurde.

Sollte die Veränderung der erreichten Partikelabscheidung vom ersten zum zweiten Versuchsdurchlauf durch die Veränderung der Reaktorkontaktierung hervorgerufen sein, dann kann dieser Effekt zwar bedingt durch die Veränderung der Elektronenaustrittsarbeit kompensiert werden, da diese Maßnahme ebenfalls die Regulierung der Ladungsströme im Reaktor erlaubt, jedoch setzt dies physikalisch an einer anderen Stelle an. Hier müsste für eine Klärung der Phänomene die Ladungsleitung innerhalb der Wandmaterialien mit simuliert werden, so dass auch hier eventuell vorhandene Nichtlinearitäten abgebildet werden könnten, was nach Vorliegen der experimentellen Ergebnisse zum Projektende im Rahmen dieses Vorhabens nicht mehr möglich war. Es bleibt jedoch auch weiterhin festzustellen, dass das Modell auch im derzeitigen Entwicklungsstand das qualitative Verhalten des Reaktors gut abzubilden vermag.

Abbildung 88 zeigt den Vergleich für eine  $\text{CeO}_2$ -Probe im vorderen Reaktorteil.



**Abbildung 88:** Vergleich von experimentell und numerisch ermittelten Abscheidegraden für das System mit  $\text{CeO}_2$ -Materialprobe als Wandmaterial im Bereich der unteren Zentralelektrode und resultierende mittlere Partikelladung am Ausgang des Reaktors; angepasste Austrittsarbeiten:  $W_{ap} = 3,73 \text{ eV}$ ,  $W_{aw} = 3,69 \text{ eV}$ ,  $W_{aE} = 4,08 \text{ eV}$ ,  $W_{aR} = 4,50 \text{ eV}$

Während  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und SiC qualitativ ähnliches Verhalten bezüglich der gemessenen Abscheidegrade zeigten, verhält sich das System bei Verwendung der  $\text{CeO}_2$ -Probe

deutlich anders.

Zum eine ist die erreichbare Partikelabscheidung deutlich niedriger als bei den anderen Proben. Zum anderen entsteht bei negativen Potenzialen an der Abscheideelektrode eine Art Schulter im Abscheideverlauf.

Die exakte Erklärung dieser Schulter vermag auch die Simulation nicht zu liefern. Jedoch deuten die durchgeführten numerischen Untersuchungen darauf hin, dass es sich um eine Umpolung der Partikeln handeln könnte. Auch hier konnte die experimentell ermittelte Abscheidkurve nicht exakt durch Anpassung der Elektronenaustrittsarbeiten wiedergegeben werden, jedoch gelang es das qualitative Verhalten anzunähern. Hierzu musste in diesem Fall auch die Austrittsarbeit des Partikelmaterials geringfügig angepasst werden.

Betrachtet man die resultierende Ladungskurve am Auslass des Reaktors, so fällt auf, dass diese qualitativ ähnlich verläuft, wie bei den anderen Materialproben, jedoch auf deutlich weniger negativem Niveau.

Dies führt bei negativen Potenzialen zu einem Polaritätswechsel, der exakt im Bereich der Schulter im Abscheidegrad verläuft. Bis zur Schulter sind die Partikeln deutlich negativ geladen, dann erfolgt die Umladung und hinter der Schulter laden sich die Partikeln stetig weiter positiv auf.

Die mit dem Modell gefundenen Zusammenhänge legen nahe, dass bei den Experimenten ebenfalls eine Umpolung erfolgt sein könnte, jedoch müsste die Partikelladungskurve für eine exakte Abbildung der experimentellen Ergebnisse eine stärkere Steigung im Bereich der Schulter aufweisen. D. h. die Partikelladung müsste vor der Schulter negativer sein und nach der Schulter schneller und stärker positiv werden.

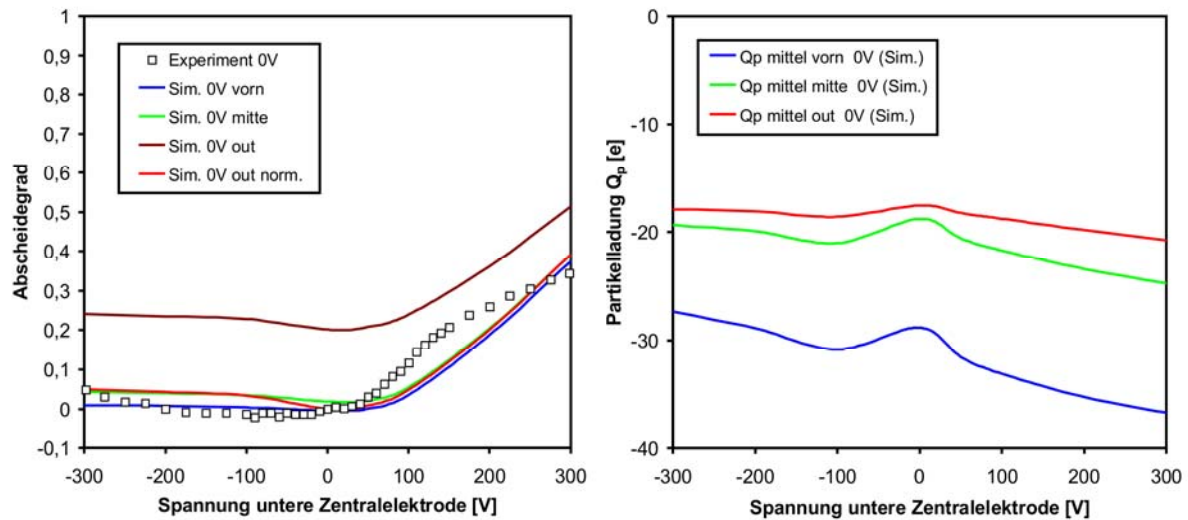
Dieses Verhalten konnte durch Anpassung der Elektronenaustrittsarbeiten nicht erzielt werden. Es liegt nahe, dass es sich hier um Effekte handelt, die das Modell z. Z. noch nicht beinhaltet.

Nichtsdestotrotz ermöglicht die Modellierung auch hier ein wesentlich tieferes Verständnis und liefert zumindest bezüglich der erzielten Partikelladung deutliche Erklärungsansätze.

#### Variation des unteren Zentralelektrodenpotenzials am Beispiel von SiC:

Während bei den bisherigen Vergleichen des 2. Durchlaufs nur die Keramikmaterialien in der unteren Elektrodenzone variiert wurden, wird nun am Beispiel von SiC ein detaillierter Vergleich bei Variation des unteren Zentralelektrodenpotenzials durchgeführt. Basis hierfür ist die in Abbildung 87 vorgestellte Simulationsrechnung. Für den Vergleich wurden nun keine Anpassungen an Austrittsarbeiten vorgenommen, so dass die Ergebnisse direkt vergleichbar sind.

Abbildung 89 zeigt den Vergleich von Experiment und Simulation bei einer Spannung an der oberen Abscheideelektrode von 0V und die resultierenden Partikelladungen im Verlauf des Reaktors. Variiert wurde lediglich das untere Zentralelektrodenpotential.



**Abbildung 89:** Vergleich von experimentell und numerisch ermittelten Abscheidegraden im axialen Verlauf für das System mit SiC-Materialprobe als Wandmaterial im Bereich der unteren Zentralelektrode und resultierende mittlere Partikelladung im axialen Verlauf des Reaktors; Spannung obere Zentralelektrode = 0 V; angepasste Austrittsarbeiten:  $W_{ap} = 3,94$  eV,  $W_{aW} = 3,40$  eV,  $W_{aE} = 3,90$  eV,  $W_{aR} = 3,00$  eV

Darüber hinaus ist zusätzlich der Abscheidegrad entlang des Reaktors dargestellt (vorn, Mitte, out). Diese Positionen befinden sich am Ende der vorderen Zentralelektrode (vorn), am Anfang der Abscheideelektrode (Mitte) und am Reaktorausgang (out). Zusätzlich sind am Reaktorausgang einmal der normierte und der tatsächliche Abscheidegrad (inklusive Thermophorese) dargestellt.

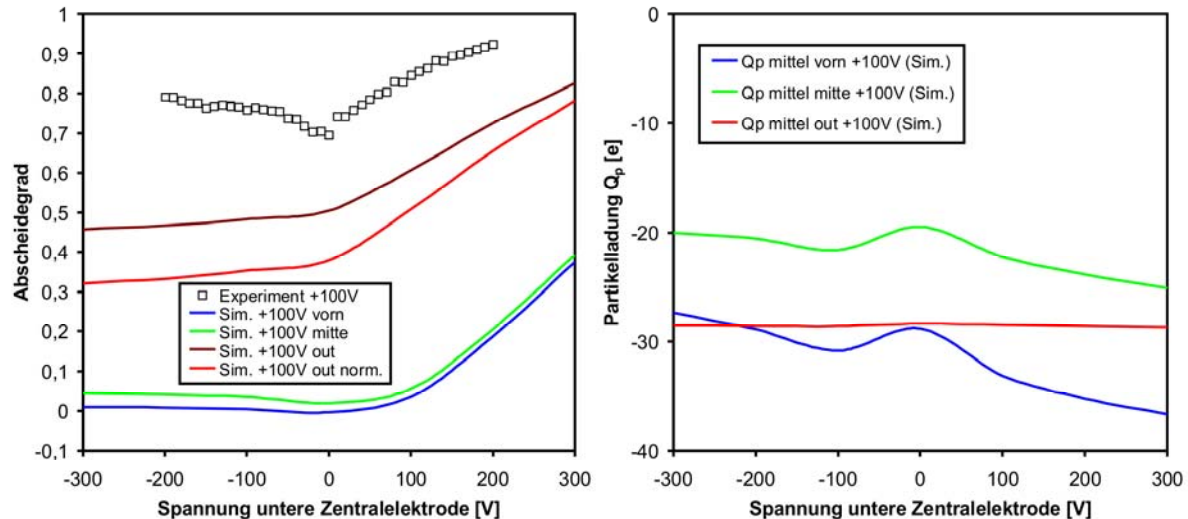
Deutlich lässt sich die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erkennen, obwohl der Trend der Abscheidung zu hohen Spannungen hin im Experiment eine Abflachung vermuten lässt, die das Modell so nicht prognostiziert.

Darüber hinaus zeigt sich eindeutig, dass die Abscheidung im Wesentlichen in der vorderen Elektrodenzone erfolgt, es sich somit also um eine direkte Elektrophorese handelt. Rechnet man durch die Normierung den Einfluss der Thermophorese, die erst am Ende des Reaktors in der Abkühlzone erfolgt, so ergibt sich praktisch am Ende der vorderen Elektrodenzone die gleiche Abscheidung wie am Ende des Reaktors. Das vordere Feld fungiert also als zweites Abscheidefeld.

Im rechten Teil der Abbildung lässt sich deutlich erkennen, dass die Partikel die höchsten Ladungswerte am Ende der vorderen Elektrodenzone besitzen. Danach nimmt die Ladung ab. Zusätzlich lässt sich erkennen, dass das vordere elektrische Feld nur einen geringen Einfluss auf die Partikelladung am Ausgang des Reaktors

besitzt. Diese Tendenz verstärkt sich noch, sobald ein elektrisches Potenzial an die Abscheideelektrode am Ende des Reaktors angelegt wird (vgl. Abbildung 90 und 91).

Abbildung 90 zeigt die beschriebenen Abscheidegrade und Partikelladungsverläufe bei einem Potenzial an der oberen Abscheideelektrode von +100 V.



**Abbildung 90:** Vergleich von experimentell und numerisch ermittelten Abscheidegraden im axialen Verlauf für das System mit SiC-Materialprobe als Wandmaterial im Bereich der unteren Zentralelektrode und resultierende mittlere Partikelladung im axialen Verlauf des Reaktors; Spannung obere Zentralelektrode = +100 V; angepasste Austrittsarbeiten:  $W_{ap} = 3,94$  eV,  $W_{aw} = 3,40$  eV,  $W_{aE} = 3,90$  eV,  $W_{aR} = 3,00$  eV

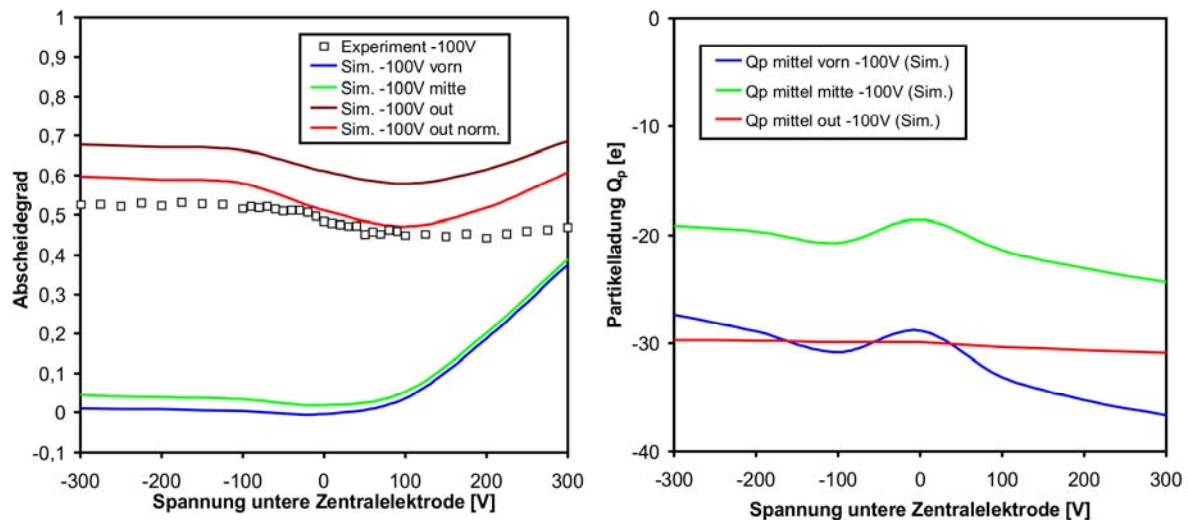
Die Übereinstimmung von Experiment und Simulation ist hier nicht so gut, da, wie bereits in Abbildung 87 gezeigt, die Simulation bei positiven Abscheidespannungen niedrigere Abscheidegrade ermittelt als im Experiment gemessen. Daher liegen die hier berechneten Abscheidegrade ebenfalls unterhalb der experimentell bestimmten Werte. Es zeigt sich aber auch hier, dass die Tendenz der Abscheidekurve zumindest für positive Potenziale an der unteren Zentralelektrode gut wiedergegeben wird. Bei negativen Potenzialen ergaben die Experimente eine leichte Verbesserung der Abscheidung, wohingegen die Simulation eine leichte Verschlechterung prognostiziert. Eine Erklärung hierfür konnte bislang noch nicht gefunden werden. Der Effekt muss jedoch im Bereich der oberen Abscheidezone entstehen, denn die Abscheidegrade in der Mitte des Reaktors zeigen noch eine leichte Verbesserung der Abscheidung bei negativen Potenzialen.

Betrachtet man die berechneten Partikelladungen, so fällt auf, dass sich die Ladungsverläufe vorne und in der Mitte nicht verändert haben, jedoch die Partikel am Ausgang des Reaktor zum einen deutlich stärker aufgeladen sind (Glühemission der Reaktorwand) und zum anderen keine Abhängigkeit vom an der vorderen Zentralelektrode angelegten Potenzial mehr erkennbar ist.

Abbildung 91 zeigt die Simulation für ein Potenzial an der oberen Abscheideelektro-



de von -100 V.



**Abbildung 91:** Vergleich von experimentell und numerisch ermittelten Abscheidegraden im axialen Verlauf für das System mit SiC-Materialprobe als Wandmaterial im Bereich der unteren Zentralelektrode und resultierende mittlere Partikelladung im axialen Verlauf des Reaktors; Spannung obere Zentralelektrode = -100 V; angepasste Austrittsarbeiten:  $W_{ap} = 3,94$  eV,  $W_{aW} = 3,40$  eV,  $W_{aE} = 3,90$  eV,  $W_{aR} = 3,00$  eV

Hier zeigt sich quantitativ eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment, jedoch gibt es auch hier geringe Abweichungen. Neben der Verbesserung der Abscheidung bei negativen Potenzialen an der unteren Zentralelektrode, prognostiziert die Modellrechnung auch eine Verbesserung bei höheren positiven Potenzialen, die in den Experimenten so nur sehr schwach zu erahnen ist. Vergleicht man jedoch mit den Ergebnissen aus Abbildung 89, so ist auch hier eine Abflachung im Experiment und ein stetiger Anstieg in der Simulation zu erkennen. Somit korrespondieren die Ergebnisse der Simulation mit den Aussagen bei Nullpotenzial an der oberen Abscheideelektrode.

Das von der Simulation deutlich prognostizierte Minimum bei schwachen positiven Potenzialen lässt sich mit der Bewegung der Partikeln im positiven vorderen Feld erklären. Diese bewegen sich durch das positive Potenzial an der vorderen Zentralelektrode in Richtung Reaktormitte und entfernen sich somit von der Niederschlagselektrode im hinteren Abscheidefeld, nämlich der Reaktorwand, was zu einer Verschlechterung der Partikelabscheidung führt.

Vergleicht man die hier ermittelten Ergebnisse mit Abbildung 68 und Abbildung 69, so scheint das hier ermittelte Verhalten dem betrachteten Fall mit einer Austrittsarbeit des Wandmaterials von 3,87 eV zu ähneln. Auch hier lässt sich in der Simulation kein Optimum für das an der unteren Zentralelektrode angelegte Potenzial erkennen. Vielmehr scheint die Abscheidung bei Erhöhung des positiven Potenzials an der unteren Zentralelektrode eine kontinuierliche Verbesserung zu ergeben. Dies korres-



pondiert mit der generell sehr hohen gefundenen Ladungsträgerdichte bei SiC, sowohl im Experiment wie auch in der Simulation.

#### **4.5.3 Experimentelle Bestimmung der Austrittsarbeiten**

Der Aufbau und die Methode zur Messung der Austrittsarbeiten wurden im Abschnitt zum Arbeitspaket 3 beschrieben. Mehrere Parameter können einen Einfluss auf den Austritt von Elektronen aus dem Keramikmaterial haben. Die gemessene Austrittsarbeit entspricht dem Abstand zwischen Leitungsbandunterkante  $E_L$  und Vakuumniveau  $E_V$ . Die Elektronen müssen dabei zunächst thermisch aus dem Valenzband angeregt werden und die Bandlücke  $E_G = E_V - E_L$  überwinden, welches den Elektronenaustritt trotz niedriger Austrittsarbeit stark bremsen kann. Für theoretische Zwecke ist zudem das Fermienergie  $E_F$  von Interesse. Dieses liegt für Isolatoren und intrinsische Halbleiter immer genau zwischen Valenzbandoberkante und Leitungsbandunterkante, so daß  $E_F = (E_V + E_L)/2$ . Das Fermienergie liegt in der Bandlücke, dort sind keine Elektronen vorhanden, aber bei theoretisch berechneten Austrittsarbeiten handelt es sich meist um diese Energie.

#### Einstabmethode

Die zunächst bestimmten Austrittsarbeiten wurden mit der Einstabmethode gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 eingetragen und in Abbildung 92 dargestellt. Klare Aussagen können anhand der Ergebnisse nicht getroffen werden. Tendenziell deuten die Ergebnisse auf eine niedrige Austrittsarbeit für Ceroxid und eine etwas höhere für Aluminiumoxid hin, mit den anderen Keramiken dazwischen. In der Tendenz steigen die Austrittsarbeiten mit steigender Temperatur an, wie es sich auch schon in theoretischen Berechnungen am IUTA zu den Ergebnissen des MVM andeutete.

Durch die Messung der Bandlücke wird die Berechnung des Fermienergies möglich. Dies ist die oft in der Literatur anzutreffende Definition der Austrittsarbeit, obwohl sich auf diesem Niveau bei Nichtleitern oder Halbleitern keine Elektronen befinden. Da eine große Bandlücke selbst bei niedriger Austrittsarbeit den Nachschub von Elektronen bremsen könnte ist diese Größe für theoretische Betrachtungen möglicherweise ebenfalls von Nutzen. Die Fermienergies nach der Einstabmethode sind in Tabelle 7 eingetragen und in Abbildung 93 dargestellt.

Da die Messungen bei hohen Temperaturen und also höheren Austrittsströmen besser funktionierten sind die Messwerte für große Temperaturen aussagekräftiger. Es zeichnet sich hier andeutungsweise ab, dass Chromoxid und Zirkoniumoxid gemäß der Einstabmethode mit einem relativ nah am Vakuumniveau liegenden Fermienergie eine günstige Kombination von geringer Austrittsarbeit und kleiner Bandlücke vorweisen. Dies könnte ebenfalls auf Ceroxid zutreffen, hierfür liegen aber nicht genü-

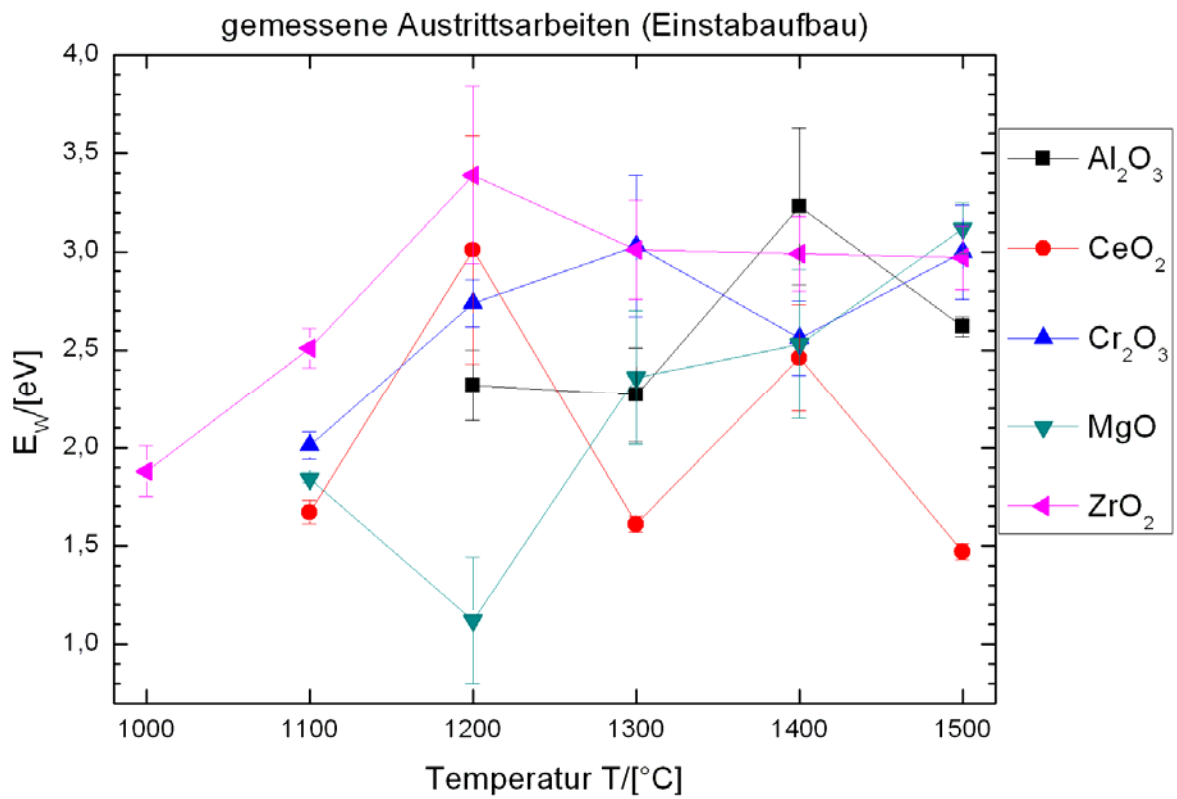
gend Daten vor.

**Tabelle 6:** Austrittsarbeiten nach der Einstabmethode

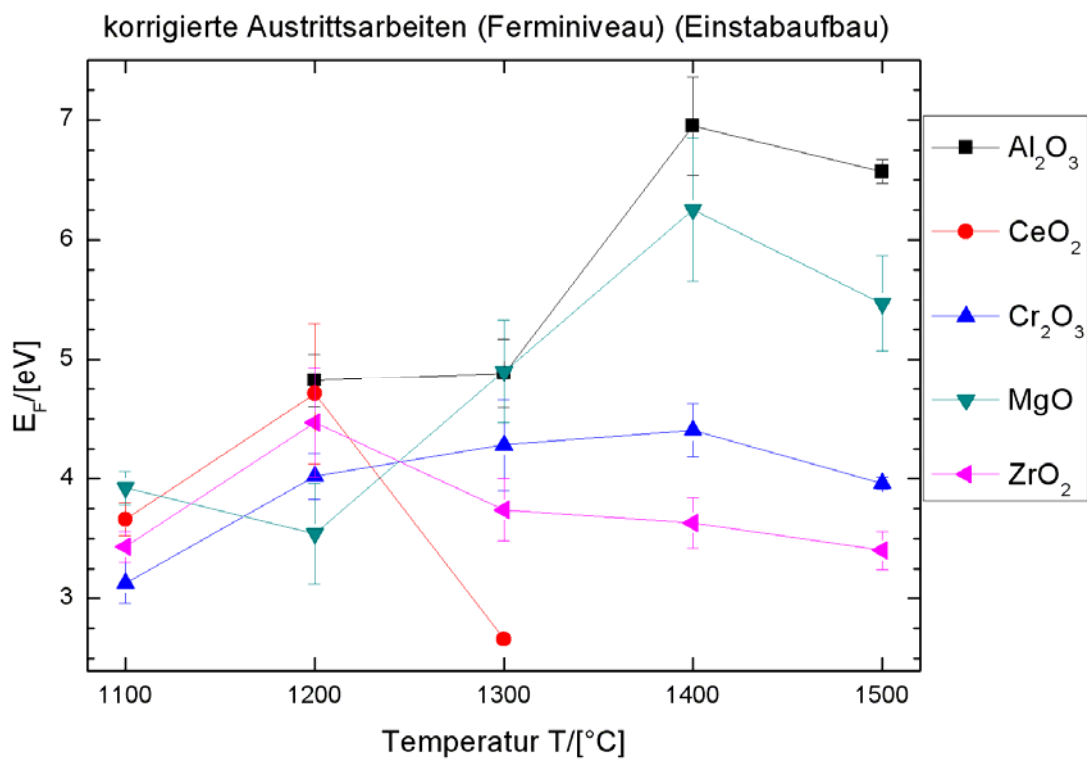
	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C	1500°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2,32 eV ± 0,18 eV	2,27 eV ± 0,24 eV	3,23 eV ± 0,40 eV	2,62 eV ± 0,05 eV
CeO <sub>2</sub>		1,67 eV ± 0,06 eV	3,01 eV ± 0,58 eV	1,61 eV ± 0,04 eV	2,46 eV ± 0,27 eV	1,47 eV ± 0,04 eV
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2,01 eV ± 0,07 eV	2,74 eV ± 0,12 eV	3,03 eV ± 0,36 eV	2,56 eV ± 0,19 eV	3,00 eV ± 0,24 eV
MgO		1,84 eV ± 0,02 eV	1,12 eV ± 0,32 eV	2,36 eV ± 0,34 eV	2,53 eV ± 0,38 eV	3,12 eV ± 0,13 eV
ZrO <sub>2</sub>	1,88 eV ± 0,13 eV	2,51 eV ± 0,10 eV	3,39 eV ± 0,45 eV	3,01 eV ± 0,25 eV	2,99 eV ± 0,19 eV	2,97 eV ± 0,16 eV

**Tabelle 7:** Korrigierte Austrittsarbeiten nach der Einstabmethode

	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C	1500°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			4,82 eV ± 0,22 eV	4,88 eV ± 0,29 eV	6,95 eV ± 0,41 eV	6,57 eV ± 0,10 eV
CeO <sub>2</sub>		3,66 eV ± 0,14 eV	4,71 eV ± 0,59 eV	2,66 eV ± 0,04 eV		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3,13 eV ± 0,17 eV	4,02 eV ± 0,19 eV	4,28 eV ± 0,38 eV	4,40 eV ± 0,22 eV	3,96 eV ± 0,05 eV
MgO		3,92 eV ± 0,14 eV	3,54 eV ± 0,42 eV	4,90 eV ± 0,43 eV	6,25 eV ± 0,60 eV	5,47 eV ± 0,40 eV
ZrO <sub>2</sub>		3,43 eV ± 0,13 eV	4,47 eV ± 0,46 eV	3,74 eV ± 0,26 eV	3,63 eV ± 0,21 eV	3,40 eV ± 0,16 eV



**Abbildung 92:** Austrittsarbeiten nach der Einstabmethode



**Abbildung 93:** Korrigierte Austrittsarbeiten nach der Einstabmethode

Zweistabmethode

Die Messungen nach den beiden Zweistabmethoden sind in geringerem Maße durch Leitung über andere Wege (beispielsweise innerhalb der Stäbe im Hochtemperaturbereich) beeinflusst und sollten daher als aussagekräftiger angesehen werden. Für die Auswertung wurden Ergebnisse der Zweistab-Vertikalaufbau-Messungen und der Zweistab-Horizontalaufbau-Messungen zusammengefasst. Für Messpunkte, bei denen Ergebnisse aus beiden Verfahren zur Verfügung standen, wurde ein gewichteter Mittelwert berechnet. Zumeist lagen diese Werte sehr dicht beieinander, was tendenziell für die Verwendbarkeit und Vergleichbarkeit beider Varianten der Zweistabmessungen spricht. Da die Messergebnisse und Auswertungen erst am Ende des Projektes zur Verfügung standen, konnten sie für die Simulationsrechnungen am IUTA nicht mehr verwendet werden.

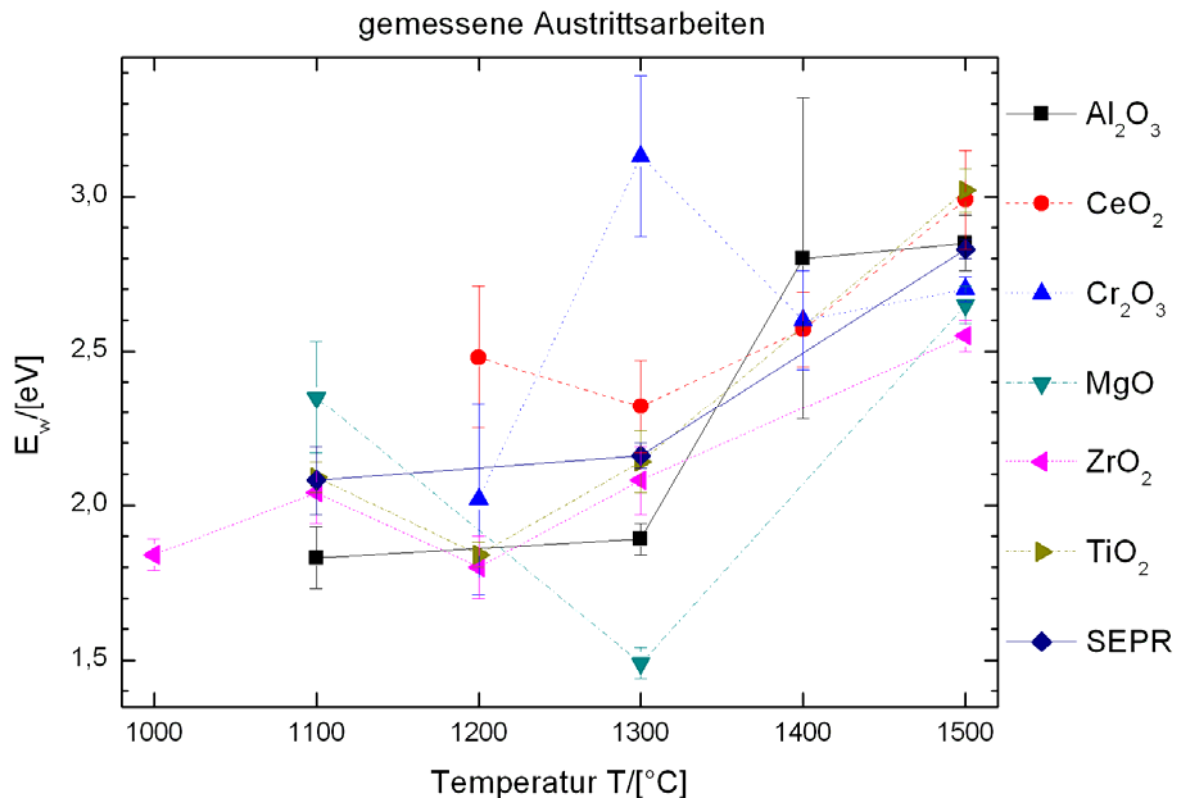
Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 und Abbildung 94 dargestellt.

**Tabelle 8:** Gemessene Austrittsarbeiten nach Zweistabmethode

	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C	1500°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,83 eV ± 0,10 eV		1,89 eV ± 0,05 eV	2,80 eV ± 0,52 eV	2,85 eV ± 0,09 eV
CeO <sub>2</sub>			2,48 eV ± 0,23 eV	2,32 eV ± 0,15 eV	2,57 eV ± 0,12 eV	2,99 eV ± 0,16 eV
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2,02 eV ± 0,31 eV	3,13 eV ± 0,26 eV	2,60 eV ± 0,16 eV	2,70 eV ± 0,04 eV
MgO		2,35 eV ± 0,18 eV		1,49 eV ± 0,05 eV		2,65 eV ± 0,06 eV
ZrO <sub>2</sub>	1,84 eV ± 0,05 eV	2,04 eV ± 0,10 eV	1,80 eV ± 0,10 eV	2,08 eV ± 0,11 eV		2,55 eV ± 0,05 eV
TiO <sub>2</sub>		2,09 eV ± 0,05 eV	1,84 eV ± 0,04 eV	2,14 eV ± 0,10 eV		3,02 eV ± 0,07 eV
SEPR		2,08 eV ± 0,11 eV		2,16 eV ± 0,04 eV		2,83 eV ± 0,03 eV

Wiederum zeigt sich eine Erhöhung der Austrittsarbeiten mit steigender Temperatur. Zirkoniumoxid befindet sich immer im unteren Bereich der gemessenen Austrittsarbeiten für alle Temperaturen. SEPR und Chromoxid zeigen Austrittsarbeiten im mittleren Bereich. Im Bereich niedriger Temperaturen sind Aluminiumoxid und Titandioxid Materialien mit vergleichsweise geringen Austrittsarbeiten, allerdings steigen für diese Materialien die Austrittsarbeiten mit steigender Temperatur auch besonders stark an. Der gegenteilige Effekt ist für Magnesiumoxid zu beobachten. Im Bereich

niedriger Temperaturen hat es die größte Austrittsarbeit, im Bereich hoher Temperaturen hingegen eine vergleichsweise niedrige, da der Anstieg am geringsten ausfällt. Überraschend ist, dass Ceroxid gemäß der Zweistabmethode im gemessenen Temperaturbereich eine vergleichsweise hohe Austrittsarbeit hat.



**Abbildung 94:** Gemessene Austrittsarbeiten nach Zweistabmethode

Bandlücken wurden durch Temperaturabfallmessungen unter Nutzung der Einstabmethode an Einzelkeramiken bestimmt. An den Widerstandsanstieg mit sinkender Temperatur wird dabei die Bandlücke  $E_G$  mittels der Formel

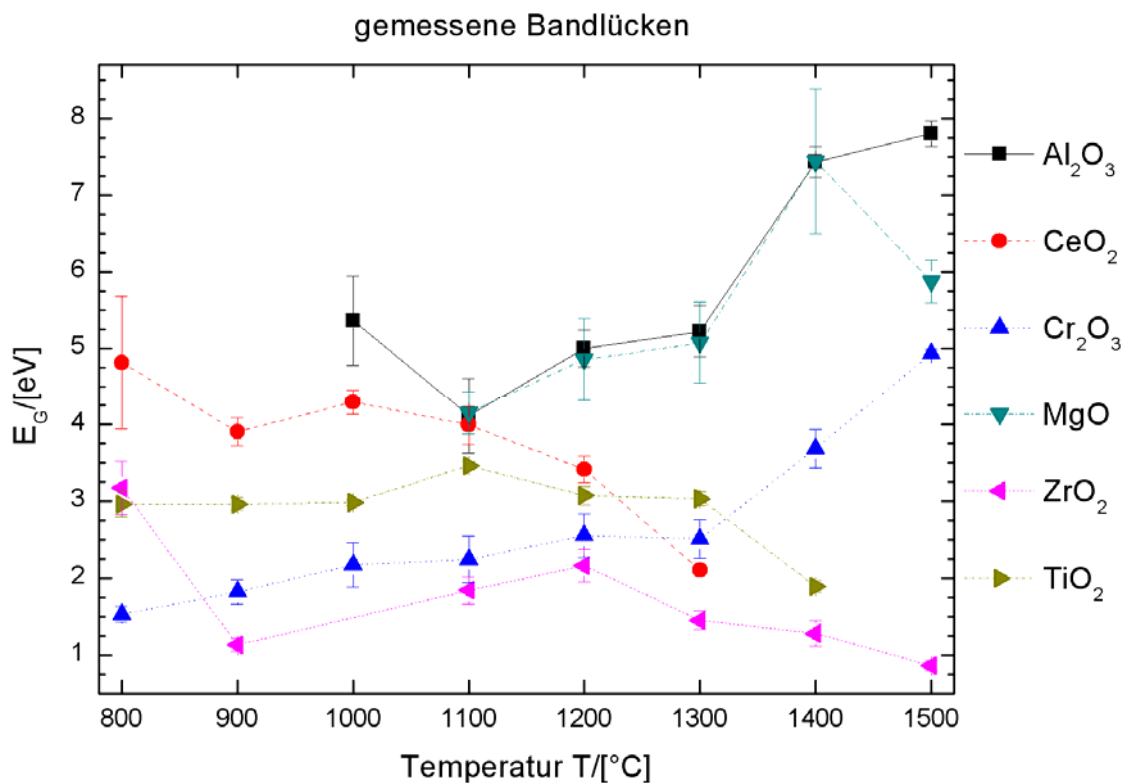
$$R(T) = R_0 e^{\frac{E_G(T)}{2k_B T}} \quad (25)$$

angefittet. Zu diesem Zweck wurde die Bandlücke der Einzelkeramiken für alle Temperaturen von 800°C bis 1500°C in 100°C-Schritten bestimmt. Hierzu wurde der Gleichstromwiderstand der Einzelkeramik im Bereich  $[T-15^\circ\text{C}, T+15^\circ\text{C}]$  um die jeweilige Temperatur  $T$  gemessen und das Ergebnis mit gnuplot gefittet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 und in Abbildung 95 dargestellt.

**Tabelle 9:** Gemessene Bandlücken nach Zweistabmethode

	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C	1500°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			5,36 eV ± 0,58 eV	4,11 eV ± 0,49 eV	5,00 eV ± 0,24 eV	5,22 eV ± 0,33 eV	7,43 eV ± 0,20 eV	7,80 eV ± 0,17 eV
CeO <sub>2</sub>	4,81 eV ± 0,87 eV	3,90 eV ± 0,18 eV	4,29 eV ± 0,16 eV	3,99 eV ± 0,25 eV	3,41 eV ± 0,17 eV	2,10 eV ± 0,03 eV		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,53 eV ± 0,10 eV	1,82 eV ± 0,16 eV	2,17 eV ± 0,29 eV	2,24 eV ± 0,30 eV	2,55 eV ± 0,28 eV	2,51 eV ± 0,25 eV	3,68 eV ± 0,25 eV	4,93 eV ± 0,06 eV
MgO				4,15 eV ± 0,28 eV	4,85 eV ± 0,54 eV	5,07 eV ± 0,53 eV	7,44 eV ± 0,94 eV	5,87 eV ± 0,28 eV
ZrO <sub>2</sub>	3,17 eV ± 0,35 eV	1,13 eV ± 0,09 eV		1,84 eV ± 0,18 eV	2,16 eV ± 0,21 eV	1,45 eV ± 0,12 eV	1,28 eV ± 0,17 eV	0,86 eV ± 0,07 eV
TiO <sub>2</sub>	2,96 eV ± 0,17 eV	2,96 eV ± 0,08 eV	2,98 eV ± 0,04 eV	3,46 eV ± 0,06 eV	3,07 eV ± 0,12 eV	3,03 eV ± 0,09 eV	1,89 eV ± 0,08 eV	

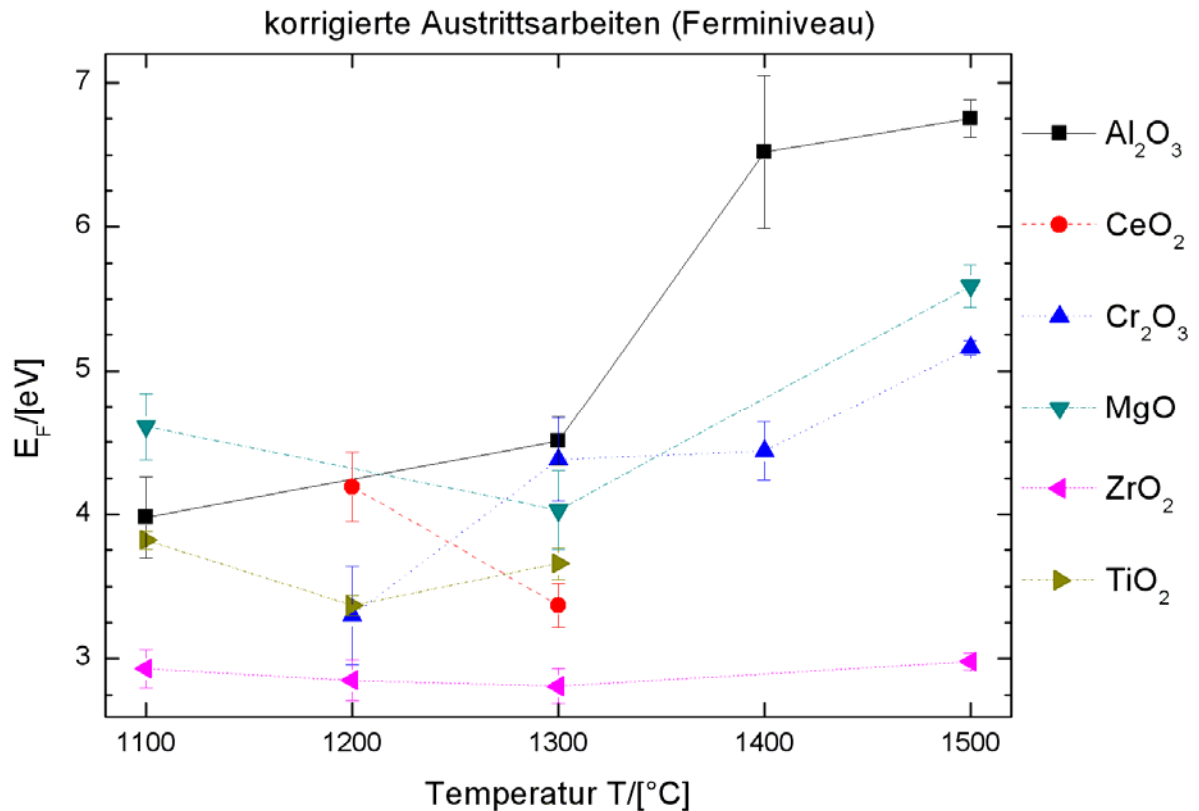


**Abbildung 95:** Gemessene Bandlücken nach Zweistabmethode

Durch die Addition der halben Bandlücke zur gemessenen Austrittsarbeit (Leitungsbandunterkante) erhält man das Fermi-niveau, da die betrachteten Stoffe Nichtleiter sind, die bei den betrachteten Temperaturen allerdings Halbleitereigenschaften zeigen. Diese Größe wird in theoretischen Betrachtungen oft mit der Austrittsarbeit gleichgesetzt. Auch für Halbleiter kann sie interessant sein, da sie auch Auskunft über das Nachliefern von Elektronen aus dem Valenzband gibt. Die um die halbe Bandlücke korrigierten Werte für die Austrittsarbeit nach der Zweistabmethode sind in Tabelle 10 und Abbildung 96 dargestellt. In der Tendenz zeigt sich wieder ein Anstieg der Werte mit steigender Temperatur. Während Aluminiumoxid und Magnesiumoxid ungünstige Werte zeigen ist die Fermienergie für Chromoxid und insbesondere für Zirkoniumoxid vergleichsweise niedrig. Ceroxid und Titandioxid zeigen Werte im mittleren Bereich, doch für eindeutiger Aussagen zu diesen Materialien sind nicht genügend Messpunkte vorhanden.

**Tabelle 10:** Korrigierte Austrittsarbeiten (Fermi-niveau) nach Zweistabmethode

	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C	1500°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3,89 eV ± 0,28 eV		4,51 eV ± 0,17 eV	6,52 eV ± 0,53 eV	6,75 eV ± 0,13 eV
CeO <sub>2</sub>			4,19 eV ± 0,24 eV	3,37 eV ± 0,15 eV		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			3,30 eV ± 0,34 eV	4,38 eV ± 0,29 eV	4,44 eV ± 0,20 eV	5,16 eV ± 0,05 eV
MgO		4,61 eV ± 0,23 eV		4,03 eV ± 0,27 eV		5,59 eV ± 0,15 eV
ZrO <sub>2</sub>		2,93 eV ± 0,13 eV	2,85 eV ± 0,14 eV	2,81 eV ± 0,12 eV		2,98 eV ± 0,06 eV
TiO <sub>2</sub>		3,82 eV ± 0,06 eV	3,37 eV ± 0,07 eV	3,66 eV ± 0,11 eV		



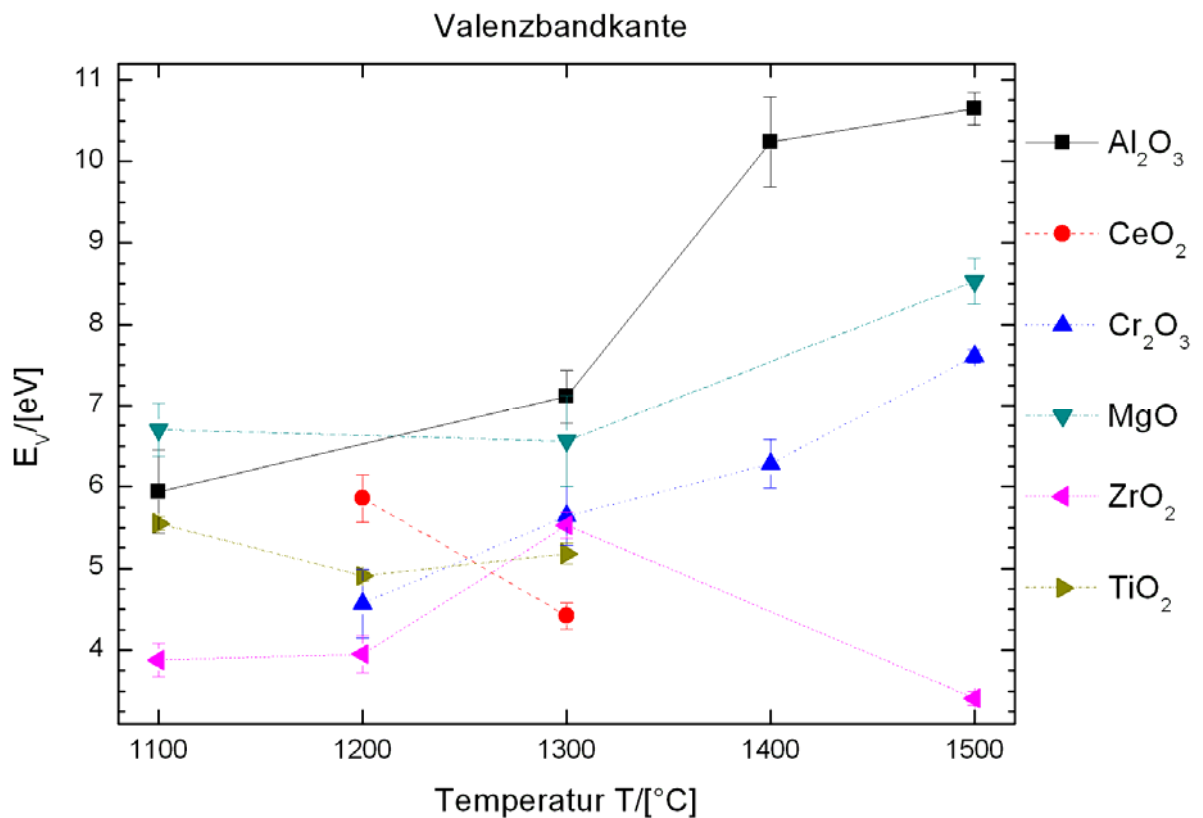
**Abbildung 96:** Korrigierte Austrittsarbeiten (Fermienergie) nach Zweistabmethode

Abschließend lässt sich mit den gemessenen Werten auch die Bandstruktur noch weiter auswerten, indem auf die Fermienergie nochmals die halbe Bandlücke addiert wird. Es ergibt sich daraus die Energie für die Valenzbandunterkante. Dies ist die Energie, die jedes Elektron zugeführt bekommen muss, um die Keramik zu verlassen. Hierbei würde es zunächst von dem Valenzband thermisch ins Leitungsband angeregt und dann aus diesem erneut thermisch oder möglicherweise elektrisch, durch eine von außen angelegte Spannung oder durch zwischen Keramiken entstehenden Potentialdifferenzen, vom Leitungsband in den Vakuumzustand angehoben. Die berechneten Werte für die Valenzbandoberkante sind in Tabelle 11 und Abbildung 97 dargestellt. Die Werte ähneln in der Tendenz den weiter oben diskutierten zur Fermienergie. Mit den gemessenen und berechneten Werten lässt sich nun sogar die Temperaturabhängigkeit der Bandstrukturen darstellen (siehe Abbildung 98, beispielhaft für Aluminiumoxid).

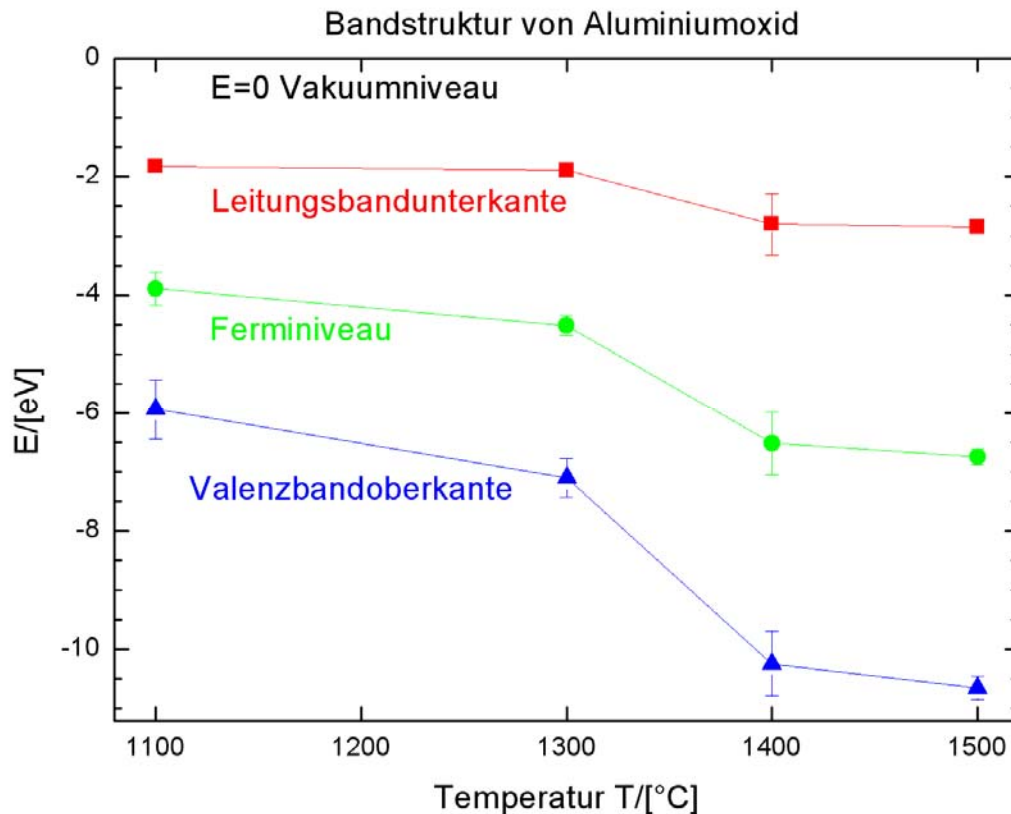


**Tabelle 11:** Valenzbandkante nach Zweistabmethode

	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C	1500°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5,94 eV ± 0,51 eV		7,11 eV ± 0,33 eV	10,24 eV ± 0,55 eV	10,65 eV ± 0,20 eV
CeO <sub>2</sub>			5,86 eV ± 0,29 eV	4,42 eV ± 0,16 eV		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			4,57 eV ± 0,42 eV	5,64 eV ± 0,36 eV	6,28 eV ± 0,30 eV	7,61 eV ± 0,08 eV
MgO		6,70 eV ± 0,33 eV		6,56 eV ± 0,53 eV		8,53 eV ± 0,28 eV
ZrO <sub>2</sub>		3,88 eV ± 0,20 eV	3,95 eV ± 0,23 eV	3,53 eV ± 0,16 eV		3,41 eV ± 0,09 eV
TiO <sub>2</sub>		5,55 eV ± 0,08 eV	4,91 eV ± 0,07 eV	5,18 eV ± 0,13 eV		



**Abbildung 97:** Abstand Vakuumzustand und Valenzband



**Abbildung 98:** Temperaturabhängigkeit der Bandstruktur von Aluminiumoxid

#### 4.5.4 Vergleich Austrittsarbeiten Experiment und Simulation

Zum Vergleich von experimentell ermittelten und in den Simulationen verwendeten Austrittsarbeiten wird, wie bereits in Kapitel 4.5.3 beschrieben das Fermi-niveau herangezogen. Leider standen die gemessenen Austrittsarbeiten für die Simulation der in Arbeitspaket 4 durchgeführten Untersuchungen noch nicht zur Verfügung, so dass hier durch anfitzen der Simulationen an die Experimente zur Bestimmung der Partikelabscheidung die Austrittsarbeiten praktisch iterativ bestimmt wurden.

Tabelle 12 zeigt den Vergleich der im Arbeitspaket 4 in den Simulationen bestimmten Austrittsarbeiten mit den ersten durch Einstabmessung experimentell ermittelten Austrittsarbeiten.

	Experiment	Simulation (1100°C)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,82 eV ± 0,22 eV (1200°C)	4,5 eV
TiO <sub>2</sub>	-	4,7 eV
ZrO <sub>2</sub>	3,43 eV ± 0,13 eV (1100°C)	5,2 eV

**Tabelle 12:** Vergleich experimentell und numerisch bestimmter Austrittsarbeiten; Messung nach der Einstabmethode; Simulation aus Arbeitspaket 4

Tabelle 13 zeigt den Vergleich der im Arbeitspaket 5 in den Simulationen verwendeten Austrittsarbeiten mit den experimentell durch Zweistabmessung ermittelten Austrittsarbeiten.

	Experiment (1100°C)	Simulation (900°C)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,89 eV +/- 0,28 eV	3,80 eV
TiO <sub>2</sub>	3,82 eV +/- 0,06 eV	3,94 eV
ZrO <sub>2</sub>	2,93 eV +/- 0,13 eV	4,1 eV

**Tabelle 13:** Vergleich experimentell und numerisch bestimmter Austrittsarbeiten; Messung nach der Zweistabmethode; Simulation aus Arbeitspaket 5

Es wird deutlich, dass die in den Simulationen verwendeten Austrittsarbeiten des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rohrs und der TiO<sub>2</sub>-Partikeln auf den ersten Blick recht gut übereinstimmen. Größere Abweichungen ergeben sich beim Elektrodenmaterial (ZrO<sub>2</sub>). Allerdings wurde an der Versuchsanlage in Karlsruhe eine Zentralelektrode aus (Friatec, FZY) verwendet, während die für die Austrittsarbeitsmessung verwendete Keramikprobe aus einem mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-teilstabilisiertem ZrO<sub>2</sub> beschichtetem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rohr bestand. Dies könnte die Abweichungen bereits erklären, wenngleich hier keine eindeutige Erklärung gegeben werden kann.

Ein quantitativer Vergleich der Austrittsarbeiten wird erschwert durch die Tatsache, dass die mit dem Simulationsmodell ermittelten Austrittsarbeiten auch immer etwaige Effekte durch die Kontaktierung und Leitfähigkeit der Keramiken beinhalten und somit eventuell nach oben abweichen können. Vergleicht man die in den Simulationen ermittelten Austrittsarbeiten aus Arbeitspaket 4 und 5, so liegen diese in AP 4 deutlich über den in AP 5 ermittelten, was sich auf die deutlich verbesserte Kontaktierung des Versuchsaufbaus in AP 5 zurückführen lässt.

Generell kann aber gesagt werden, dass eine tendenzielle Zunahme der Austrittsarbeit mit steigender Temperatur sowohl experimentell als auch bei den durchgeführten Simulationen gefunden wurde. Darüber hinaus zeigen sowohl die Experimente als auch die Simulationen, dass die Austrittsarbeiten von Wand und Partikeln (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>) auf gleichem Niveau liegen.

In Tabelle 13 wurden bei 1100°C gemessene Austrittsarbeiten mit bei 900°C durch Simulation ermittelten Austrittsarbeiten verglichen. Diese liegen für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> eng beieinander. Berücksichtigt man die oben beschriebenen Zusammenhänge, dann wäre es möglich, dass die Simulationswerte eine Abschätzung nach oben bedeuten und Leitungsverluste kompensieren. Gleichzeitig bedeutet eine Absenkung der Temperatur jedoch ein Sinken der Austrittsarbeiten.

Es ist durchaus denkbar, dass sich diese gegenläufigen Effekte aufheben können, so dass obiger Vergleich durchaus stimmig erscheint.

#### **4.5.5 Zwischenfazit**

Aus den im Arbeitspaket 5 durchgeführten Untersuchungen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- Die Verwendung von SiC als Wandmaterial in der vorderen Elektrodenzone führt zu der besten gemessenen Partikelabscheidung.
- Das Anlegen eines elektrischen Potentials in unterer Elektrodenzone kann die Abscheidung erheblich verbessern, allerdings handelt es sich nicht um eine Anregung, sondern eine direkte Abscheidung.
- Auch in unterer Elektrodenzone bewirkt ein positives Potential eine bessere Partikelabscheidung.
- Durch Anpassung der Elektronenaustrittsarbeiten kann auch hier eine gute Korrelation von Experiment und Simulation erfolgen.
- Auch das Verhalten des Systems bei zusätzlicher Aktivierung des unteren Elektrodenpotentials wird vom Simulationsmodell gut wiedergegeben.
- Der Vergleich von Experimenten und Simulationen deutet auf eine nicht ideale Ableitung der Ladungen hin. Das Simulationsmodell legt jedoch dies zugrunde.
- Die im Simulationsmodell eingestellten Austrittsarbeiten beinhalten auch immer etwaige Effekte durch die Kontaktierung und Leitfähigkeit der Keramiken. Sie stellen daher eventuell eine Abschätzung nach oben dar.
- Die Messungen zur Bestimmung der Elektronenaustrittsarbeiten zeigen, wie auch die Simulationen in Kapitel 4.4.2 einen Anstieg der Austrittsarbeit mit steigender Temperatur.
- Das Niveau der durch die Simulation bestimmten Austrittsarbeiten liegt im Bereich der gemessenen Werte.
- Die Genauigkeit der Messmethode erlaubt noch keine direkte Verwendung im Modell, da hier teilweise Anpassungen in der zweiten Nachkommastelle vorgenommen werden müssen, um die experimentell bestimmten Partikelabscheidegrade abzubilden.

## 4.6 Sensitivitätsstudie

Im Rahmen des Vorhabens sollte die Anwendbarkeit des Verfahrens auf andere Hochtemperaturprozesse wie Oxycoal oder Vergasungsprozesse geprüft werden.

Aus diesem Grund werden hier verschiedene prozessrelevante Parameter, die die Anwendbarkeit des Verfahrens gegebenenfalls beeinträchtigen können, in einem weiten Bereich variiert, um so kritische Prozessgrößen herauszufinden und Grenzen des technischen Einsatzes zu definieren.

Als Simulationsdomäne wurde für diese Untersuchungen ebenfalls der im Rahmen des Vorhabens zuletzt verwendete Versuchsaufbau gewählt.

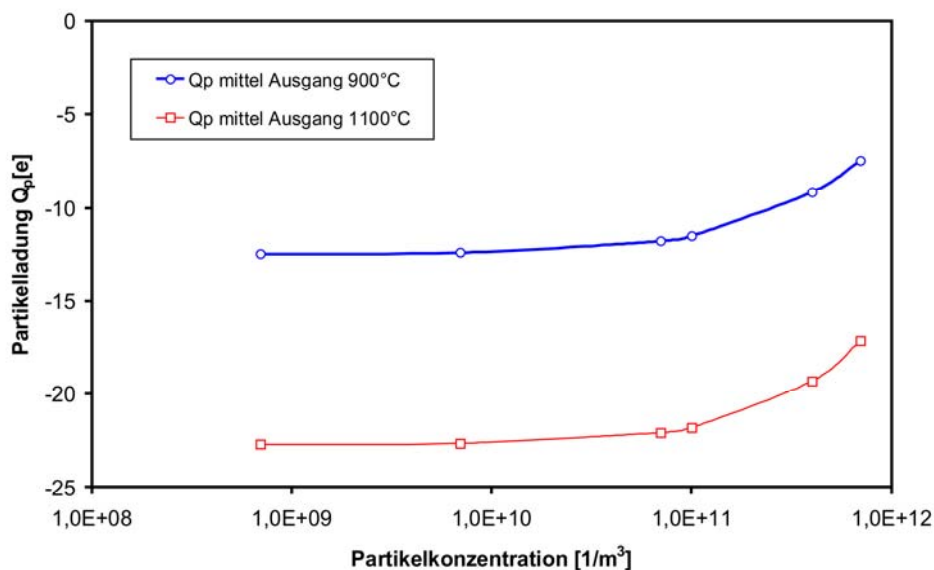
### 4.6.1 Einfluss der Partikelanzahl

Ein wesentlicher Parameter für die Anwendbarkeit des hier entwickelten Verfahrens ist die Partikelkonzentration. Anders als filternde Abscheider, ist dieses Verfahren nicht unabhängig von der beaufschlagten Partikelkonzentration.

Abbildung 99 zeigt den Einfluss der Anzahlkonzentration auf die resultierende mittlere Partikelladung am Auslass des Reaktors. Hier wurde kein externes elektrisches Feld zur Abscheidung angelegt.

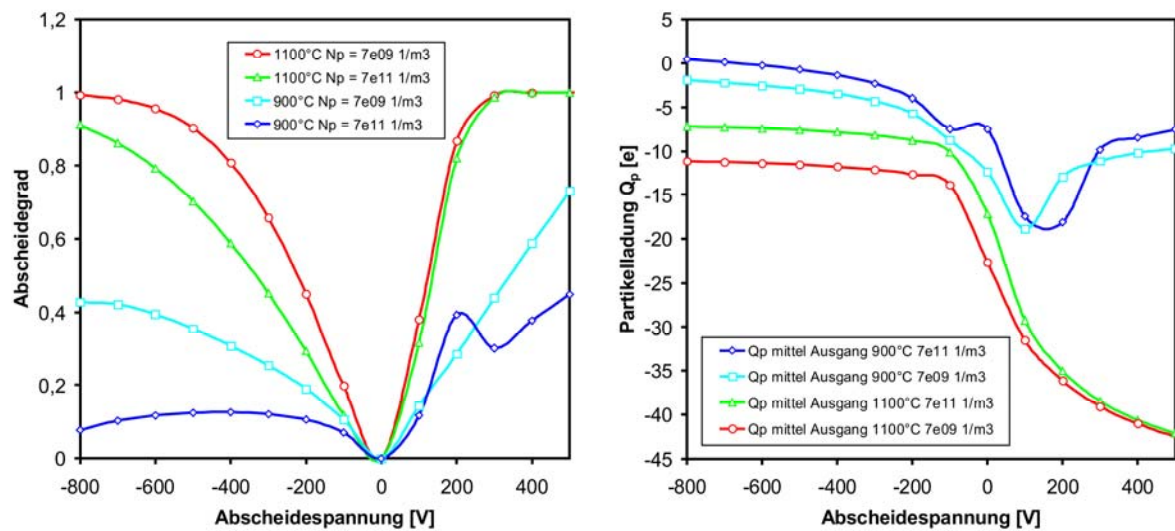
Deutlich zu erkennen ist die tendenzielle Abnahme der Partikelladung mit zunehmender Partikelkonzentration. Die von der Simulation ermittelte Konzentrationsabhängigkeit korrespondiert gut mit experimentell ermittelten Werten (vgl. Abbildung 4).

Die Abnahme der mittleren Partikelladung ist dabei gleich bedeutend mit einer sinkenden Abscheideeffizienz.



**Abbildung 99:** Einfluss der Partikelkonzentration auf die mittlere Partikelladung am Ausgang des Reaktors

Abbildung 100 zeigt numerisch ermittelte Abscheidegrade und mittlere Partikelladungen bei unterschiedlichen Partikelkonzentrationen und Prozesstemperaturen.



**Abbildung 100:** Einfluss der Partikelkonzentration auf die erzielbaren Abscheidegrade und die mittlere Partikelladung am Ausgang des Reaktors als Funktion des Elektrodenpotenzials in der oberen Abscheidezzone

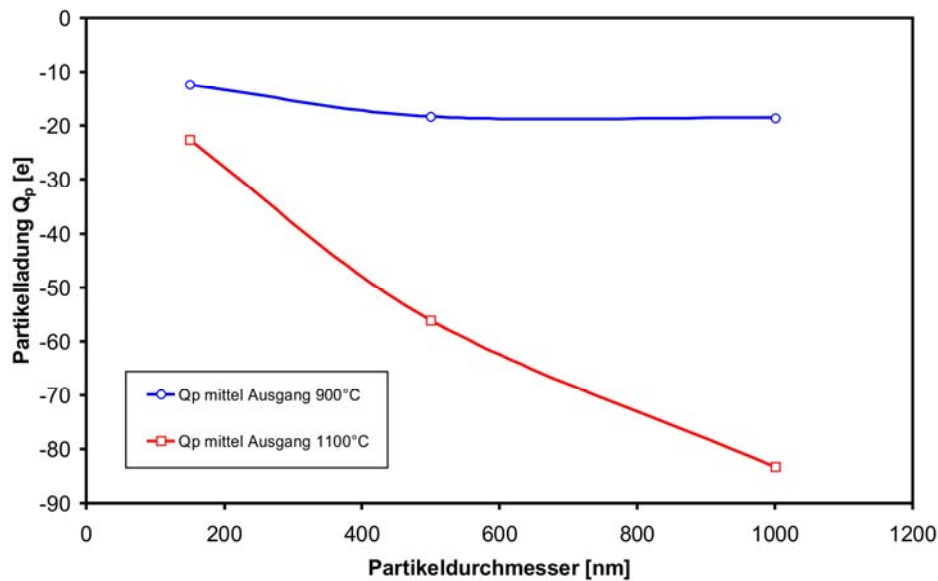
Deutlich erkennbar ist hier der Einfluss der Prozesstemperatur. Wie bereits bei den experimentellen Untersuchungen und Simulationen in Arbeitspaketen 4+5 festgestellt, wirkt sich auch der Einfluss der Partikelkonzentration bei höherer Prozesstemperatur (hier 1100°C) deutlich geringer aus als bei 900°C. Die deutlich größere Anzahl an freien Ladungsträgern bei hoher Temperatur führt dazu, dass die Partikelladung vor allem bei angelegtem positivem Potenzial an der Abscheideelektrode viel stabiler ist, als bei niedriger Temperatur.

Als Schlussfolgerung für die Anwendung des Verfahrens kann hinsichtlich der Partikelanzahl das Fazit gezogen werden, dass die Partikelkonzentration so gering wie möglich sein sollte und die Obergrenze in etwa bei  $10^{12}$  Partikeln pro  $m^3$  liegt. Das bedeutet, für das Verfahrens wird oftmals ein vor geschalteter Grobabscheider notwendig sein, der die Partikelanzahl entsprechend vermindert.

#### 4.6.2 Einfluss des Partikeldurchmessers

Im Folgenden wird der Einfluss der Partikelgröße auf die resultierende mittlere Partikelladung und deren Einfluss auf die erreichbare Abscheidung dargestellt.

Das Verfahren ist definitionsgemäß bereits als Feinstpartikelabscheidung bezeichnet. Damit liegt das anvisierte Partikelgrößenspektrum deutlich unterhalb von  $1\mu m$  Partikeldurchmesser. Abbildung 101 zeigt die Abhängigkeit der Partikelladung vom Partikeldurchmesser bei Prozesstemperaturen von 900 und 1100°C.



**Abbildung 101:** Einfluss des Partikeldurchmessers auf die mittlere Partikelladung am Ausgang des Reaktors

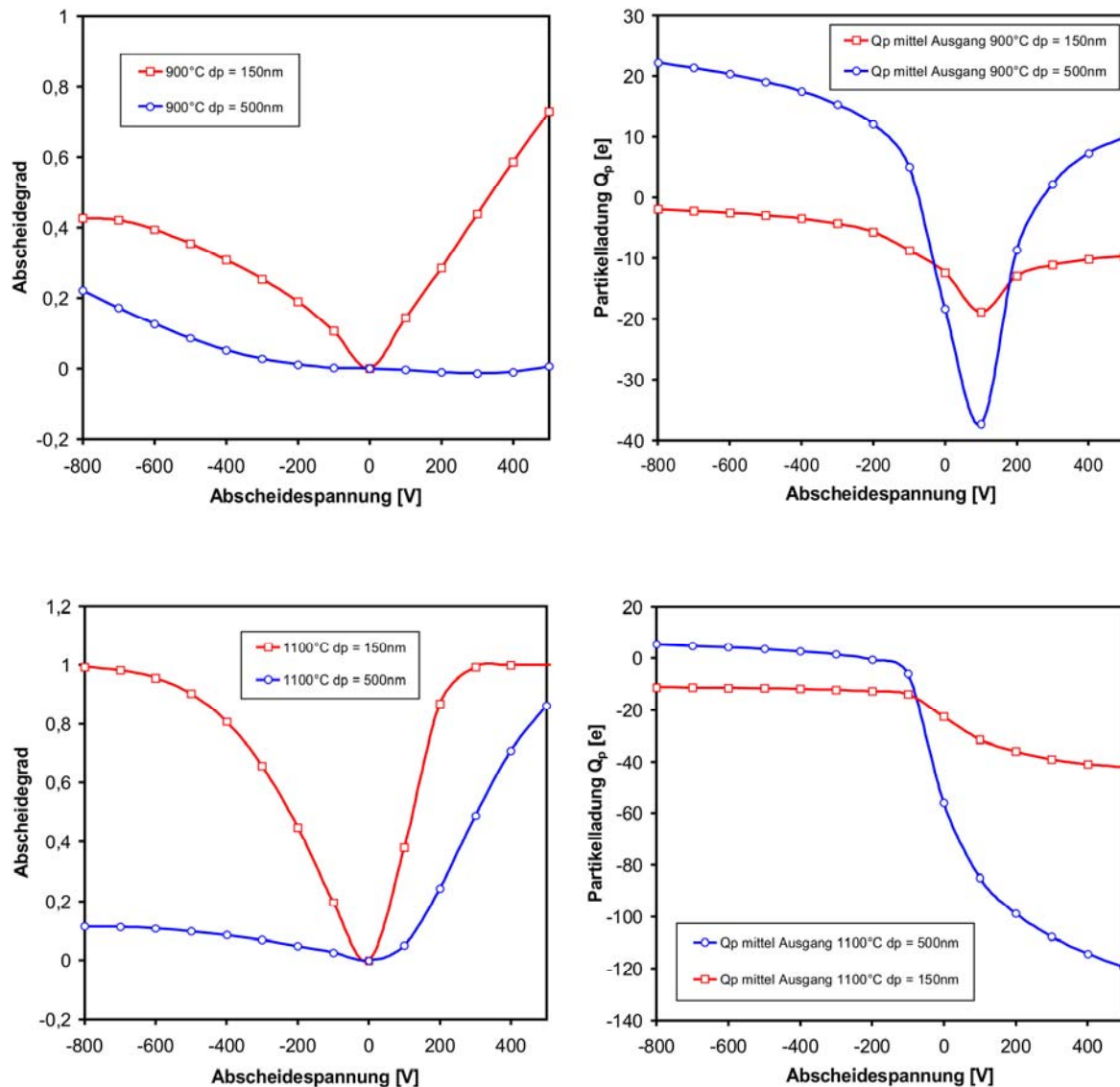
Wie erwartet ergibt sich hier eine tendenzielle Zunahme der Partikelladung mit steigendem Partikeldurchmesser, wobei bei 1100°C der Einfluss deutlich stärker ausfällt.

Der aus der Theorie erwartete lineare Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser und Partikelladung im Gleichgewicht bei reiner Diffusionsaufladung (siehe Schlussbericht IGF 149Z) ist hier nicht zu finden, wenngleich es sich auch hier um reine Diffusionsaufladung handelt. Aufgrund der recht starken Temperaturgradienten im System scheint der Gleichgewichtszustand nicht ideal erreicht zu werden.

Abbildung 102 zeigt Abscheidegrade und mittlere Partikelladungen in Abhängigkeit von der Abscheidespannung bei Partikelgrößen von 150 und 500 nm bei Ofentemperaturen von 900 und 1100 °C.

Hier zeigt sich, dass bei einer Ofentemperatur von 900°C die Grenze für die Anwendbarkeit des Verfahrens bei einem Partikeldurchmesser von 500 nm bereits überschritten ist. Hier ist unter den gegebenen Randbedingungen eine signifikante aber sehr begrenzte Partikelabscheidung nur bei hohen negativen Spannungen realisierbar. Bei einer Ofentemperatur von 1100°C hingegen ist die Partikelabscheidung bei positiven Abscheidespannungen deutlich besser und durchaus noch im real anwendbaren Bereich.

Die Erklärung für das Verhalten findet sich in den Ladungsverläufen. Während bei 900°C die Partikelladung abhängig von der Abscheidespannung um den Nullpunkt schwankt, ist sie bei 1100°C und positiven Abscheidespannungen deutlich negativ, was auch die relativ gute Abscheidbarkeit begründet. Bei 900°C ist die Anzahl an freien Ladungsträgern offensichtlich zu gering, um eine effiziente negative Aufladung der recht großen 500 nm Partikeln sicherzustellen.



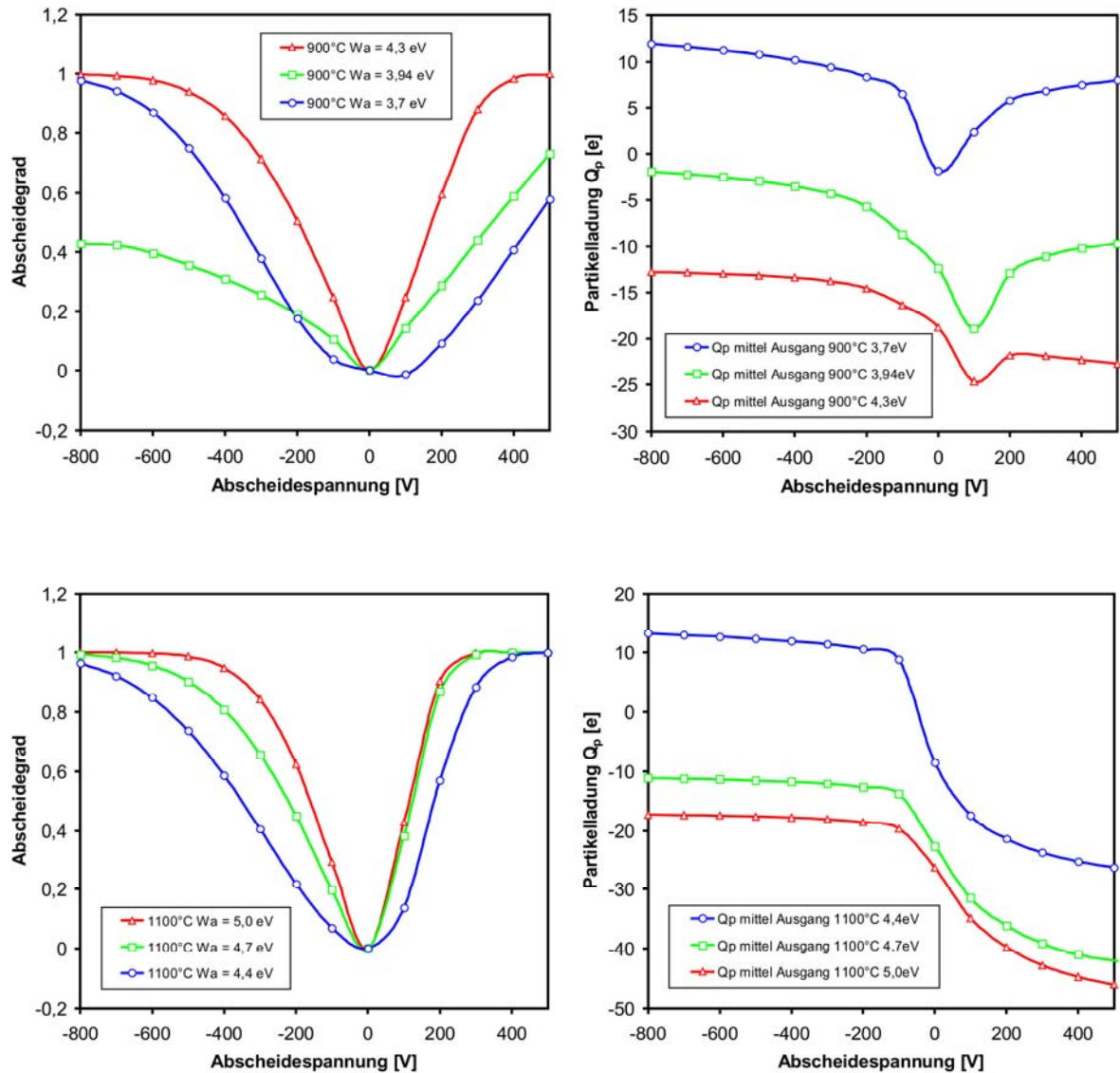
**Abbildung 102:** Einfluss des Partikeldurchmessers auf die erzielbaren Abscheidegrade und die mittlere Partikelladung am Ausgang des Reaktors als Funktion des Elektrodenpotenzials in der oberen Abscheidezone

#### 4.6.3 Einfluss der Austrittsarbeit der Partikeln

Durch die Variation der Austrittsarbeit des Partikelmaterials soll der Einfluss unterschiedlicher Partikelmaterialien auf die Wirksamkeit des Verfahrens untersucht werden. Dabei wurde ausgehend von der, in den Vergleichsrechnungen mit den experimentellen Untersuchungen verwendeten Austrittsarbeit für  $\text{TiO}_2$  als Partikelmaterial die Austrittsarbeit jeweils geringfügig nach oben und nach unten variiert, um den Einfluss auf die erreichbaren Abscheidegrade zu ermitteln.

Abbildung 103 zeigt Abscheidegrade und mittlere Partikelladungen in Abhängigkeit von der Abscheidespannung bei unterschiedlichen Elektronenaustrittsarbeiten und bei Ofentemperaturen von 900 und 1100 °C.





**Abbildung 103:** Einfluss der Austrittsarbeit der Partikeln auf die erzielbaren Abscheidegrade und die mittlere Partikelladung am Ausgang des Reaktors als Funktion des Elektrodenpotenzials in der oberen Abscheidezzone

Durch die Variation der Austrittsarbeit der Partikeln erfolgt nahezu eine Parallelverschiebung der Ladungsverläufe in Abhängigkeit von der Abscheidespannung. Dabei wird das Ladungsniveau bei Absenkung der Austrittsarbeit in Richtung zu einer eher positiven resultierenden Partikelladung verschoben. Hingegen führt eine Erhöhung der Austrittsarbeit zu einer Absenkung des Ladungsniveaus.

Darüber hinaus zeigt sich deutlich der Einfluss der Temperatur auf die Partikelladungsverläufe. Während sich die Ladungsverläufe im negativen Abscheideast bei 900 und 1100°C qualitativ sehr ähneln, führt eine hohe Prozesstemperatur aufgrund des deutlich gesteigerten Emissionsverhaltens der Rohrwand bei positiven Abscheidepotenzialen zu einer stetig steigenden negativen Partikelladung, wohingegen es bei 900°C zu einer Abnahme der Partikelladung mit steigender Abscheidespannung kommt. Dies wurde bereits mehrmals diskutiert und beruht auf der tendenziell sin-

kenden Ionenraumladung mit steigender Feldstärke im Reaktor.

Der Einfluss der Austrittsarbeit auf die resultierende Partikelabscheidung fällt tendenziell somit bei 900°C stärker ins Gewicht als bei 1100°C. Wobei bei beiden Temperaturen die höchste Partikelaustrittsarbeit zur besten Abscheidung führt.

Bei 1100°C führt die niedrigste Austrittsarbeit im Umkehrschluss auch zur schlechtesten Abscheidung. Der Zusammenhang ist also recht trivial.

Bei einer Prozesstemperatur von 900°C sind die Zusammenhänge aufgrund des völlig anderen Ladungsniveaus nur für positive Abscheidespannungen so einfach. Bei negativen Abscheidespannungen ist der erreichbare Abscheidegrad bei niedrigster Elektronenaustrittsarbeit der Partikeln sogar deutlich besser als bei mittlerer Austrittsarbeit. Dies liegt daran, dass bei mittlerer Austrittsarbeit und negativen Abscheidespannungen nur sehr schwach negativ geladene Partikeln entstehen, die folglich auch nur schlecht abscheidbar sind. Bei niedriger Austrittsarbeit laden sich die Partikeln jedoch stark positiv auf, was zu einer recht guten Abscheidung bei negativen Potenzialen führt, jedoch bei positiven Potenzialen aufgrund des stärkeren Emissionsverhaltens des Wandmaterials gegenüber der Elektrode zu deutlich geringeren positiven Partikelladungen und damit Abscheidegraden führt.

Die Variation der Elektronenaustrittsarbeit verdeutlicht daher sehr anschaulich sowohl den Vorteil als auch die Schwierigkeit dieses neuartigen Abscheideverfahrens.

Die erzielbaren Abscheidegrade hängen nicht nur von der Elektronenaustrittsarbeit der Partikeln ab. Vielmehr ist es ein sensibles Gleichgewicht aus dem Emissionsverhalten der Partikeln und der Wandmaterialien, welches eigentlich bei geschickter Auswahl der Materialien jede resultierende Partikelladung ermöglicht.

Sind die Prozessrandbedingungen sehr stabil und handelt es sich um gleichartige Partikeln, die abgeschieden werden sollen, so lässt sich abhängig von der Prozesstemperatur entweder eine deutlich positive Partikelladung oder eine deutlich negative Partikelladung durch die Auswahl der Keramikkomponenten erreichen, wobei es aus heutiger Sicht in den meisten Fällen erstrebenswert scheint, die Partikeln durch möglichst stark Ladungen emittierende Keramiken gezielt negativ auszuladen und mit positiven Abscheidepotenzialen abzuschneiden.

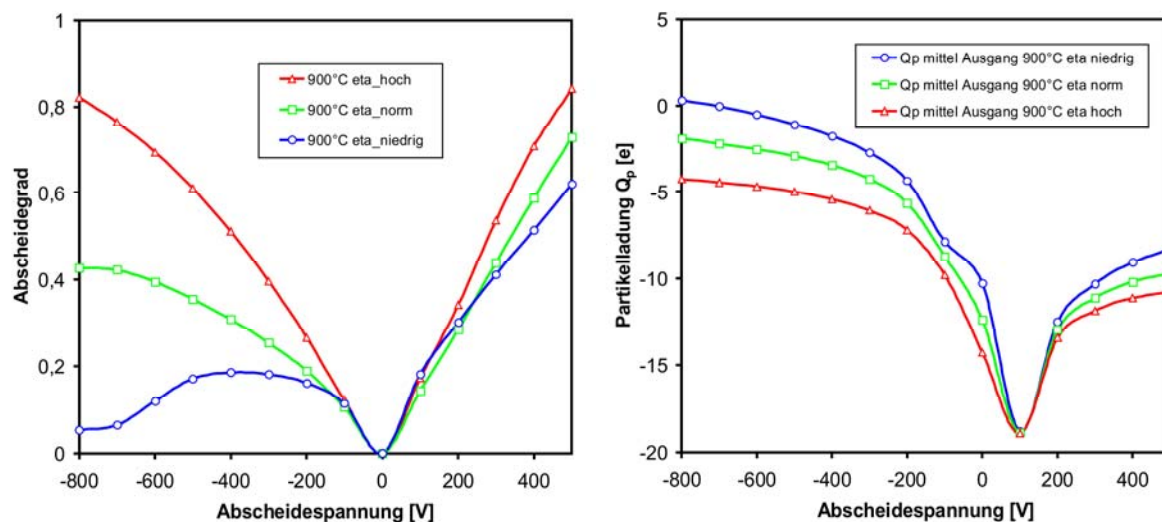
Schwanken jedoch die Prozesstemperaturen recht deutlich oder sollen Partikelkollektive abgeschieden werden, die sich im Hinblick auf die Elektronenaustrittsarbeiten deutlich unterscheiden, so kann das Verfahren an seine Grenzen kommen und eine ausreichende Partikelabscheidung nicht zwangsläufig realisiert werden.

#### 4.6.4 Einfluss der Gaseigenschaften

Im Folgenden werden die Gaseigenschaften Viskosität, molare Masse und Wärmeleitfähigkeit hinsichtlich ihres Einflusses auf die erzielbare Partikelaufladung und Abscheidung untersucht, da diese Parameter die Aufladungskinetik und/oder den Partikeltransport beeinflussen können.

##### Gasviskosität:

Abbildung 104 zeigt den Einfluss der dynamischen Viskosität  $\eta$  des Gases auf die mittlere Partikelladung am Ausgang des Reaktors und die daraus resultierende Partikelabscheidung. Dabei wurde als Basis (norm) die temperaturabhängig in das Modell implementierte Viskosität von Luft gewählt und darauf basierend um den Faktor 0,5 und 2 (niedrig und hoch) verändert. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wurde bei den drei Vergleichsrechnungen nicht variiert.



**Abbildung 104:** Einfluss der dynamischen Viskosität des Gases auf die erzielbaren Abscheidegrade und die mittlere Partikelladung am Ausgang des Reaktors als Funktion des Elektrodenpotenzials in der oberen Abscheidezzone

Es zeigt sich eine signifikante Veränderung der resultierenden Partikelladung, wobei eine hohe Gasviskosität die Diffusionsaufladung begünstigt und zu stärker negativ aufgeladenen Partikeln führt, jedoch auch eine Verschlechterung der Partikelmobilität hervorruft, was die Abscheidung prinzipiell verschlechtert.

Die resultierende Partikelabscheidung zeigt vor allem im Bereich negativer Abscheidespannungen einen großen Einfluss der Gasviskosität. Dies ist begründet in der relativ geringen negativen Partikelladung im betrachteten Beispiel. Hier bewirkt eine Absenkung der Viskosität um den Faktor 0,5 eine Entladung der Partikel bei hohen negativen Potenzialen.

Bei positiven Abscheidespannungen hingegen bleibt die Partikelladung auch bei Va-

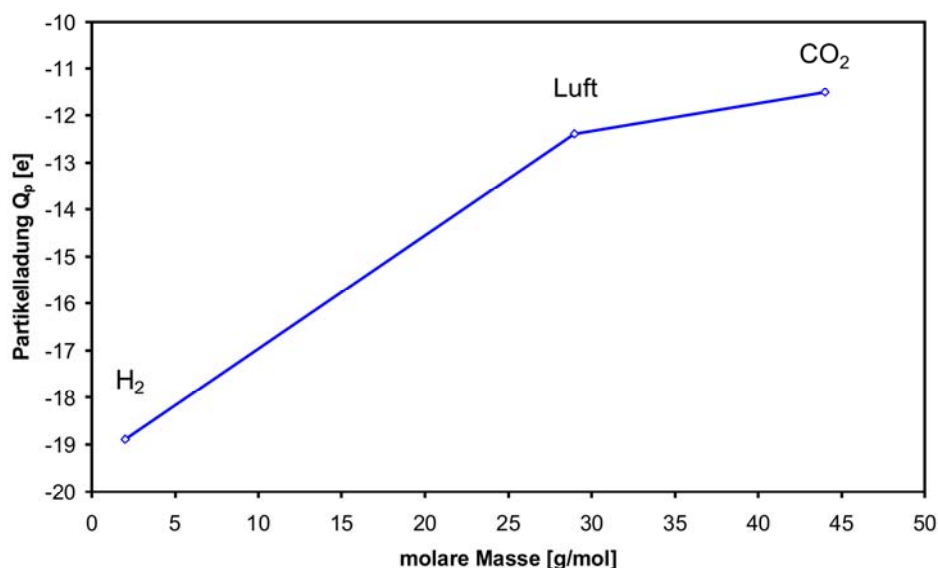
riation der Viskosität stets deutlich negativ. Hier zeigt sich bei Betrachtung der Abscheidegrade auch der Einfluss auf das Transportverhalten der Partikel. Trotz geringerer Partikelladung ist hier bei niedrigen Abscheidepotenzialen der Abscheidegrad bei niedriger Viskosität sogar am besten.

Generell ist der Einfluss der Gasviskosität sowohl auf die Partikelladung als auch auf die Partikelabscheidung als deutlich einzustufen. Speziell bei positiven Abscheidenspannungen bleibt aber unabhängig von der Viskosität eine gute Abscheidbarkeit der Partikel erhalten.

Der hier gewählte Variationsbereich von 0,5 bis 2 gegenüber Luft sollte in der Praxis jedoch nicht erreicht werden, so dass hier eine Abschätzung des Einflusses nach oben getroffen wurde.

#### molare Masse:

Abbildung 105 zeigt die resultierende mittlere Partikelladung am Auslass des Reaktors bei Variation der molaren Masse des Gases. Für die Größe der molaren Masse wurden die Stoffe Luft, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> ausgewählt, da sie die extremen Grenzen für die angestrebten Einsatzgebiete des Abscheidungsprinzips darstellen. Auch hier kann gesagt werden, dass diese Grenzen vermutlich in der Praxis nicht erreicht werden.



**Abbildung 105:** Einfluss der molaren Masse des Gases auf die mittlere Partikelladung am Ausgang des Reaktors

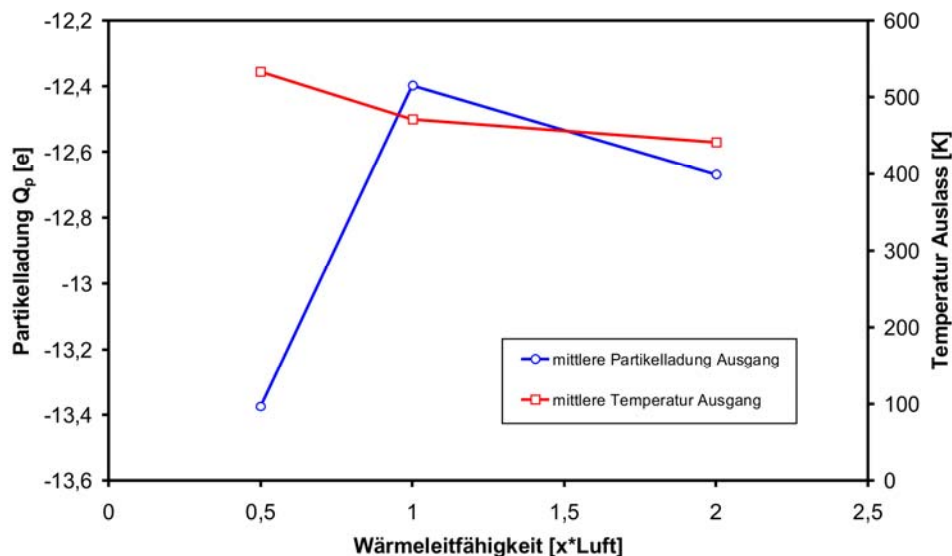
Deutlich erkennbar ist, dass sich die resultierende Partikelladung bei Wechsel von Luft hin zu reinem Kohlendioxid nur moderat verändert. Dies korrespondiert auch mit den experimentellen Ergebnissen in Abbildung 77, wo ebenfalls im Hinblick auf die Partikelabscheidung nur geringe Unterschiede zwischen Luft und CO<sub>2</sub>-reichem Prozessgas gefunden wurden. Dies ist umso mehr schlüssig, als sich auch die dynami-

sche Viskosität von Luft und CO<sub>2</sub> nur geringfügig unterscheiden.

Generell führt eine hohe Molare Masse des Gases zu einer Verschlechterung der Diffusionsaufladung und damit zu einer positiveren Partikelladung. Der in Abbildung 105 dargestellte Wert für reinen Wasserstoff hat eher eine theoretische Bedeutung und wird in der Praxis wohl keine Rolle spielen, zeigt ab doch den theoretischen Einfluss der molaren Masse auf.

### Wärmeleitfähigkeit:

Der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Gases ist in Abbildung 106 gezeigt. Auch hier wurde die im Modell verwendete temperaturabhängige Formulierung jeweils um den Faktor 0,5 und 2 angepasst. Zusätzlich ist die resultierende mittlere Temperatur am Auslass dargestellt.



**Abbildung 106:** Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Gases auf die mittlere Partikelladung und die Temperatur am Ausgang des Reaktors

Durch die Wärmeleitfähigkeit ändern sich nicht nur das Temperaturprofil, sondern auch die Stoffwerte selbst (Viskosität, Leitfähigkeit). Daher ergibt sich bei niedriger Wärmeleitfähigkeit des Gases aufgrund der höheren Temperatur am Auslass offensichtlich auch eine höhere Ladung am Auslass. Bei Erhöhung des Leitfähigkeitsniveaus scheint die Überlagerung der verschiedenen Effekte, trotz sinkender Temperatur, eine leichte Erhöhung der resultierenden Partikelladung zu bewirken.

Insgesamt ist der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit im Gegensatz zu den anderen untersuchten Einflüssen verschwindend gering.

#### **4.6.5 Zwischenfazit**

Aus der Sensitivitätsstudie ergeben sich für das im Rahmen des Vorhabens entwickelte Verfahren folgende Schlussfolgerungen bzw. Randbedingungen:

- Die Partikelkonzentration sollte so niedrig wie möglich sein und Werte von  $10^{12}$  Partikeln/m<sup>3</sup> nicht überschreiten.
- Der Partikeldurchmesser sollte kleiner 500nm liegen.
- Das Verfahren weist eine starke Abhängigkeit von der Austrittsarbeit der Partikeln auf. Eine möglichst große Austrittsarbeit der Partikeln führt zu einer besseren Abscheidbarkeit.
- Die negative Aufladung der Partikeln durch die verwendeten Systemkeramiken ist bei der Auslegung vorzuziehen.

Damit empfiehlt sich das Verfahren in idealer Weise für eine Feinstpartikelabscheidung mit vor geschalteter Grobabscheidung.

Das Verfahren sollte relativ unempfindlich gegen Veränderungen in der Gasatmosphäre sein, sofern die Materialeigenschaften nur geringfügig schwanken (Vergleich Abbildung 77).

Generell ist ein problematisches Abscheideverhalten immer dann zu erwarten, wenn die Prozessrandbedingungen zu einem um die Neutralität schwankenden Ergebnis für die Partikelladung führen. Dies ist aufgrund der Vielzahl der Parameter nur mit Hilfe numerischer Berechnungen vorhersagbar.

## 5 Gegenüberstellung von Projektziel und erreichten Ergebnissen

Folgende Ziele des Vorhabens wurden bei der Antragstellung formuliert:

- *Entwicklung eines isothermen Feinstpartikel-Abscheideverfahrens für Temperaturen oberhalb 800°C*

Es konnte im Rahmen des Vorhabens gezeigt werden, dass die Abscheidung von Partikeln mit einem Durchmesser  $\ll 500$  nm mit dem neu entwickelten Verfahren mit sehr moderaten elektrischen Potenzialfeldern, bis hin zur Nachweisgrenze der verwendeten Messgeräte, zuverlässig und reproduzierbar in einem Temperaturbereich von 900 bis 1300°C erfolgte.

- *Weiterentwicklung des Versuchstands*

Der an FS 2 vorhandene Hochtemperaturversuchstand wurde im Rahmen des Vorhabens um einen für das Vorhaben konzipierten Mehrzonenofen erweitert, der nahezu isotherme Versuchsbedingungen ermöglichte. In diesem Ofen wurde ein Rohrreaktor mit zwei Zentralelektroden installiert, der es ermöglichte, verschiedene keramische Materialien auf ihre Eignung zu prüfen.

- *Herstellung geeigneter Keramiken*

Es wurde eine Vielzahl von temperaturbeständigen Keramiken hergestellt. Diese wurden in Rohrsegmente gegossen und in der Versuchsanlage auf ihre Eignung zur Aufladung der Partikeln hin untersucht.

- *Elektrochemische Charakterisierung der Keramiken / Messung Austrittsarbeiten*

Die hergestellten Keramiken wurden hinsichtlich ihres Widerstands bzw. der Leitfähigkeit und auftretender Potenzialdifferenzen impedanzspektroskopisch vermessen. Darüber hinaus wurde eine Methode zur Messung der Elektronenaustrittsarbeit der Keramiken entwickelt und die Austrittsarbeiten gemessen.

- *Weiterentwicklung des Simulationsmodells*

Das vorhandene Simulationsmodell wurde hinsichtlich der Elektronenemission aller Partikel- und Systemoberflächen und einer bipolaren Aufladungskinetik der Partikeln weiterentwickelt. Dabei wurden verschiedene Ansätze zur Berechnung einer bipolaren Partikelaufladung umgesetzt und miteinander verglichen.

Das für die Untersuchungen eingesetzte Modell ermöglicht die detaillierte Abbildung strömungstechnischen Randbedingungen sowie der sich einstellenden Temperaturprofile im Versuchstand. Darüber hinaus kann jeder im System befindlichen Oberfläche eine unterschiedliche Austrittsarbeit und damit unterschiedliches Ladungsemissionsverhalten zugewiesen werden.

- Simulationsrechnungen zur Klärung der Vorgänge im Reaktor

Die durchgeführten Simulationen zeigen ein hohes Maß an Übereinstimmung mit den Experimenten und konnten wertvolle Erklärungsansätze für experimentelle Beobachtungen liefern. Die numerischen Untersuchungen konnten im Rahmen des Vorhabens mehrmals als Impulsgeber für die experimentellen Untersuchungen dienen.

- *Übertragung der Erkenntnisse auf technische Anwendung*

Zur Überprüfung der Übertragbarkeit auf technische Anwendungen wurden zum einen Experimente sowohl in Luft wie auch CO<sub>2</sub>-angereicherter Atmosphäre durchgeführt. Darüber hinaus wurde nach Abgleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten eine Sensitivitätsstudie mit Hilfe des Simulationsmodells durchgeführt, die den Einfluss verschiedener Parameter separat aufzeigen konnte.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen gab keinen Hinweis auf verfahrensbedingte Grenzen, die den Einsatz in einer der anvisierten technischen Anwendungen in Frage stellen würde.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

## **6 Erzielter wirtschaftlicher und wissenschaftlich-technischer Nutzen**

Im Rahmen des Vorhabens wurde ein innovatives Abscheideverfahren für Feinstpartikeln aus Hochtemperaturprozessen entwickelt, dessen Anwendung von besonderer Relevanz für Unternehmen aus dem Bereich des Anlagenbaus, der Filterhersteller, insbesondere Elektrofilterhersteller, und Keramikproduzenten ist. Gleichzeitig können die gewonnenen Erkenntnisse dazu beitragen, neue Einsatzbereiche für Hochtemperaturprozesse zu erschließen.

Vor dem Hintergrund der CO<sub>2</sub>-Problematik als Treibhausgas, rücken Verfahren wie die Kohlevergasung mit anschließender Konvertierung und die Kohleverbrennung in Sauerstoff/Rauchgas-Gemischen (Oxyfuel-Prozesse) und nach geschalteter CO<sub>2</sub>-Abtrennung und Speicherung weiter in den Fokus. Auch die Aufarbeitung von Kuppelgasen an Hochöfen ist eine mögliche Anwendung.

Für solche Verfahren bietet die hier neu entwickelte Feinstpartikelabscheidung auf Basis einer passiven thermoionischen Aufladung der Partikeln völlig neue Lösungsstrategien zur Reinigung des Abgases von Feinstpartikeln, die eine Abkühlung des Gases unnötig macht und damit den Wirkungsgrad der Prozesse erhöht bzw. eine energetische Nutzung des Gases ermöglicht.



## **7 Darstellung der Verwendung der Zuwendung unter besonderer Berücksichtigung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Die durchgeführten Arbeiten und der Personaleinsatz waren zur Erreichung des Projektzieles notwendig.

Der wissenschaftliche Mitarbeiter an der FS 1 war im Wesentlichen mit der Weiterentwicklung des Simulationsmodells beschäftigt. Zusätzlich führte er Simulationsrechnungen durch und entwickelte Erklärungsansätze für die in den experimentellen Untersuchungen gefundenen Phänomene.

Der wissenschaftliche Mitarbeiter an der FS 2 war insbesondere mit der Planung der Versuchstände und der Durchführung der Messungen einschließlich der Datenauswertung beschäftigt. Der technische Mitarbeiter an der FS 2 war mit unterstützenden Arbeiten bei der Versuchsstandplanung und dem Aufbau sowie der Vor- und Nachbereitung der Messungen beschäftigt.

Der wissenschaftliche Mitarbeiter an der FS 3 war mit der Entwicklung geeigneter Methoden zur Messung der Austrittsarbeiten bei hohen Temperaturen beschäftigt. Darüber hinaus fertigte er Keramikproben an, die an der Versuchsanlage von FS 2 vermessen wurden. Zusätzlich führte er Messungen zur elektrochemischen Charakterisierung der Keramiken und zur Bestimmung der Austrittsarbeiten durch. Unterstützend wirkte er an der Durchführung von Messungen an FS 2 mit.

Der Einsatz des Personals war bei der inhaltlichen Komplexität und dem zeitlichen Aufwand notwendig und angemessen.

Angesetzt waren gemäß Bewilligung des Einzelfinanzierungsplanes ebenfalls Kosten für einen Hochtemperaturofen. Dieser wurde im Rahmen des Vorhabens angeschafft und für die experimentellen Untersuchungen eingesetzt.

## **8 Fortgeschriebener, aktualisierter Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft**

Folgende Transfermaßnahmen wurden bereits umgesetzt:

- Erste Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses: Oktober 2008.
- Vorstellung des Vorhabens und der Zwischenergebnisse im VGB-Arbeitskreis Abgasreinigungstechnik: November 2008
- Im Rahmen einer ProcessNet Fachausschusstagung wurden die Ergebnisse im März 2009 nationalem Publikum präsentiert.
- Die Ergebnisse des Vorhabens wurden im Oktober 2009 auf der FILTECH im Rahmen eines Vortrags internationalem Publikum vorgestellt.
- Zweite Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses: Juni 2010.
- Die Ergebnisse des Vorhabens wurden auf dem International Symposium on Gas Cleaning at High Temperatures, GCHT-8, 23. – 25. August 2010 in Taiyuan, China, internationalem Publikum vorgestellt.

- Die Ergebnisse des Vorhabens wurden auf der International Aerosol Conference (IAC), 29. August – 3. September 2010 in Helsinki, Finnland, internationalem Publikum vorgestellt.
- Im Rahmen einer ProcessNet Fachausschusstagung wurden die Ergebnisse im Februar 2011 nationalem Publikum präsentiert.
- Information von Unternehmen auch außerhalb des PA. Wird fortlaufend durchgeführt.
- Dritte Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses: Mai 2011.

Die Projektarbeiten wurden darüber hinaus in Publikationen des IUTA (Tätigkeitsberichte 2008, 2009 und 2010) einer breiten industriellen Öffentlichkeit vorgestellt. Der Bericht ist vollständig auf den Internet-Seiten des IUTA e. V im Bereich industrielle Gemeinschaftsforschung verfügbar.

Folgende Transfermaßnahmen sind geplant:

- Veröffentlichung der Ergebnisse in internationalen Fachzeitschriften (z. B. Journal of Aerosol Science, CIT)
- Vorstellung der Projektergebnisse im Tätigkeitsbericht des IUTA für das Jahr 2011

Das Transferkonzept scheint realisierbar.

Eine tabellarische Übersicht der Transfermaßnahmen ist separat im Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft enthalten.

## 9 Literatur

- [1] Pelster, R., Pieper, R., Hüttl, I., Thermospannungen – Viel genutzt und fast immer falsch erklärt!, *PhyDid* 1/4 (2005) S.10-22
- [2] Smith, L. P., Thermionic Emission, *Mc Graw Hill*, New York, chapter 6, 1958
- [3] Weinberg, Z. A., On Tunnelling in Metal-Oxide-Silicon Structures, *J. Appl. Phys.* 53 (7), 1982
- [4] Lenzlinger, M., Snow, E. H., Fowler-Nordheim Tunneling into Thermally grown SiO<sub>2</sub>, *J. Appl. Phys.* Vol. 40 (1), 1969
- [5] Khelifi, Y., Kassmi, K., Roubi, L., Maimouni, R., Modeling of Fowler-Nordheim current of metal/ ultra-thin oxide/ semiconductor structures, *M.J. Condensed Matter* Vol. 3 (1), 2000
- [6] Saha, M. N., On a Physical Theory of Stellar Spectra, *Proceedings of the Royal Society (Series A)*, 1921
- [7] Batchelor, G. K., Shen, C., Thermophoretic Deposition of Particles in Gas Flowing over Cold Surfaces, *J. Col. Int. Sci.* 107, Nr. 1, 1985
- [8] Talbot, L., Cheng, R. K., Schefer, R. W., Willis, D. R., Thermophoresis in a Heated Boundary Layer, *J. Fluid Mech.* (101), 4, 1980
- [9] Lawless, P. A., Particle Charging Bounds, Symmetry Relations, and an Analytic Charging Rate Model for the Continuum Regime, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 27, 1996
- [10] van der Zwaag, T., Haep, S., Schmidt, K. G., Simulation of Electrical Effects with Respect to Fine Particle Separation at Conditions of Pressurized Pulverized Coal Combustion, *Powder Technology*, Volume 180, 2008
- [11] Sorokin, A., Vancassel, X., Mirabel, P., Emission of ions and charged soot particles by aircraft engines, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 3, 2003
- [12] Natanson, G. L., On the Theory of Charging of Amicroscopic Aerosol Particles as a Result of Capture of Gas Ions, *Sov. Phy. Tech. Phys. (Engl. Transl.)*, Vol. 5, 1960
- [13] Hoppel, W. A., Frick, G. M., Ion—Aerosol Attachment Coefficients and the Steady-State Charge Distribution on Aerosols in a Bipolar Ion Environment, *Aerosol Science and Technology*, 5:1,1 — 21, 1986
- [14] Stommel, Y. G., Riebel, U., Comment on the Calculation of the Steady-State Charge Distribution on Aerosols < 100 nm by Three Body Trapping Method in a

- Bipolar Ion Environment, *Aerosol Science and Technology*, 41:9, 840 — 847, 2007
- [15] Fuchs, N., On the Stationary Charge Distribution on Aerosol Particles in a Bipolar Ionic Atmosphere, *Geofis. Pura Appl.* 56, 185–192, 1963
- [16] Rapp, M., Capture Rates of Electrons and Positive Ions by Mesospheric Aerosol Particles, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 31 (11), 2000
- [17] Gerhardt, P., Homann, K. H., Ions and Charged Soot Particles in Hydrocarbon Flames III: Negative Ions in Fuel-rich Acetylene/Oxygen Flames, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 94, 1086–1096, 1990
- [18] Guo, J., Goodings, J. M., Recombination coefficients for  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions with electrons  $e^-$  and with  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  and  $\text{I}^-$  at flame temperatures 1820–2400 K, *Chem. Phys. Lett.*, 329, 393–398, 2000
- [19] Bates, D. R., Ion-ion Recombination in an Ambient Gas, *Adv. At. Mol. Phys.*, 20, 1–40, 1985
- [20] Mätzing, H., Chemical kinetics of flue gas cleaning by irradiation with electrons, Part II, *Adv. Chem. Phys.*, 80, 315–359, 1991
- [21] Marquard, A., Unipolare Aufladung nanoskaliger Aerosolpartikeln bei hohen Ladungsträgerdichten, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2006
- [22] Wien, W., Harms, F., *Handbuch der Experimentalphysik*, Band 13, Teil 2: Physik der Glühelektroden, von W. Schottky, H. Rothe. Akademische Verlagsgesellschaft mbH, Leipzig, 1928
- [23] Kapzow, N. A., *Elektrische Vorgänge in Gasen und im Vakuum*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1955
- [24] Gabrielli, C., *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*. Solartron, 1981
- [25] Barsoukov, E., Macdonald, J.R., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2<sup>nd</sup> edition. Wiley, 2005