



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2023

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 21140 BG

## Entwicklung eines modularen Durchfluss-Plasmareaktors mit optimierter Gas- und Präkursorströmung für die Synthese von Graphen aus Ethanol

**Laufzeit:**

01.04.2020 – 31.03.2023

**Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP)  
Greifswald

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH  
Duisburg

# Schlussbericht vom 30.09.2023

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 21140 BG

## Thema

Entwicklung eines modularen Durchfluss-Plasmareaktors mit optimierter Gas- und Präkursorströmung für die Synthese von Graphen aus Ethanol

## Berichtszeitraum

01.04.2020 - 31.03.2023

## Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

## Forschungseinrichtung(en)

FE 1: INP Greifswald Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V.

Felix-Hausdorff-Straße 2

17489 Greifswald (Mecklenburg-Vorpommern)

Telefon: 03834 554-300 / Fax: 03834 554-301

E-Mail: <http://www.inp-greifswald.de>

FE 2: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH

Carl-Benz-Straße 201

47057 Duisburg (Nordrhein-Westfalen)

Telefon: 0203 7598-0 / Fax: 0203 7598-2222

Web: <http://www.zbt-duisburg.de/de/>

Gefördert durch:

## Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	3
2	Einführung und Zielsetzung .....	4
3	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse .....	5
3.1	Gegenüberstellung angestrebter und erreichter Ziele .....	5
3.2	Arbeiten und Ergebnisse der Forschungseinrichtung 1: INP .....	5
3.3	Arbeiten und Ergebnisse der Forschungseinrichtung 2: ZBT .....	14
4	Verwendung der Zuwendung .....	57
4.1	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	57
4.2	Forschungseinrichtung 1: INP .....	57
4.3	Forschungseinrichtung 1: ZBT.....	58
4.4	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten.....	58
5	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft .....	59
5.1	Durchgeführte Transfermaßnahmen .....	59
5.2	Geplante Transfermaßnahmen .....	60
5.3	Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzepts.....	61
6	Literaturverzeichnis .....	62

## 1 Zusammenfassung

Graphit, eine kristalline Form von Kohlenstoff, ist ein vielseitig eingesetzter Werkstoff. Eine Schlüsselanwendung ist die elektrochemische Energiewandlung. Insbesondere für die zweidimensionale, isolierte Kristallebene des Graphits, dem Graphen, werden herausragende Materialeigenschaften, wie eine hohe chemische und mechanische Stabilität sowie exzellente thermische und elektrische Leitfähigkeit beobachtet. Aus diesen Eigenschaften ergeben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in neuen Energiesystemen, beispielsweise als Elektrodenmaterial, antikorrosive Beschichtungen oder als Barrierematerial in Brennstoffzellen.

Allerdings sind die Eigenschaften von Graphen stark von seiner Qualität, d.h. Durchmesser der Kristallite, Defektdichte sowie Anzahl der Lagen, abhängig. Die Herstellung von hochqualitativem Graphen beispielsweise epitaktisches Wachstum ist aufwendig und daher teuer. Andere Verfahren sind kostengünstig, ermöglichen aber nur ein recht niedrig-qualitatives Graphenprodukt (mechanische oder chemische Exfolierung). Für eine industrielle Verwertung geeignete Graphensyntheseverfahren sollten folgende Bedingungen erfüllen: Wirtschaftlichkeit, Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien, Hochskalierbarkeit sowie Kontrollierbarkeit des Prozesses. Plasmagestützte Verfahren stellen hierbei vielversprechende Ansätze dar. Der in diesem Projekt verfolgte Ansatz basiert auf einer Graphensynthese aus Ethanol in einem durch Hochspannungspulse gezündetem Plasma.

Ziel des Projektes war es, auf der Basis von umfangreichen Vorarbeiten einen bereits erfolgreich entwickelten Batch-Prozess für eines Plasma-in-Liquid-(PiL) Verfahrens in einen Strömungsprozess zu überführen. Dadurch sollte sowohl die Hochskalierbarkeit der Synthese als auch die Kontrolle über den Syntheseprozess gezielt verbessert werden, um letztlich die Produktqualität, -homogenität und -ausbeute zu erhöhen. Zu diesem Zweck wurden Strömungssimulationen und laseroptische Messungen zur Strömungs- und Blasenanalyse durchgeführt sowie ein Durchflussreaktor entwickelt, in dem neben der Elektrodenkonfiguration und den Pulsparametern die Präkursordurchflussrate sowie Strömungsgeometrie eingestellt werden konnte. Durch die Partner erfolgte eine Analyse und Bewertung des entwickelten Prozesses und Ableitung von Schlussfolgerungen für die Verbesserung der Strömungseigenschaften.

## 2 Einführung und Zielsetzung

Plasmagestützte Syntheseverfahren in flüssigen Medien sind attraktive neue Ansätze, mittels derer qualitativ hochwertige 2D-Materialien wie Graphen aus festen oder flüssigen Präkursoren auf kurzer Zeitskala in Top-down-Ansätzen (Exfolierung von Graphit) oder Bottom-up-Ansätzen (durch Aufspaltung von flüssigen Kohlenwasserstoffen) erzeugt werden können. Bottom-up-Synthese aus Präkursoren wie Ethanol involviert dabei die Aufspaltung der C-C-Bindungen und Erzeugung von Kohlenstoff, der anschließend graphitisiert und zu Graphensheets umgesetzt wird. Um eine gute Produkthomogenität und hohe Ausbeute zu erreichen, muss eine gute Kontrolle des Syntheseprozesses gegeben sein. Die Homogenität des Produktes aus Batchprozessen ist dahingehend limitiert, dass Präkursoren, Zwischenprodukte und Endprodukte nebeneinander vorliegen und die verschiedenen Prozessschritte zeitgleich ablaufen. Die Überführung in ein mehrstufiges Strömungsverfahren ermöglicht die Entkopplung der einzelnen Prozessschritte und zugleich die definierte Einstellung optimaler Grenzflächen zwischen Flüssigkeit und Gasphase im Entladungsvolumen, der Verweilzeiten des Präkursors und der Zwischenprodukte sowie der Prozessbedingungen für den jeweiligen Syntheseschritt bei kontinuierlicher Produkterzeugung. Die Entwicklung eines mehrstufigen Strömungsprozesses erforderte ein iteratives Vorgehen aus Korrelation von Produktqualität und Grenzflächen, Verweilzeitverteilung und Prozessparameter in den einzelnen Prozessschritten.

Im Rahmen des Projektes sollen folgende Zielstellungen erreicht werden:

- Entwicklung eines zweistufigen modularen Strömungsreaktors zur Entkopplung des Graphensyntheseprozesses mit jeweils angepasster Strömungsführung für Gas und Flüssigkeit:
  - Im Modul 1 mit Präkursor bei möglichst kurzer Verweilzeit ( $< 1$  s) und hohem Energieeintrag ( $> 4$  kV)
  - Im Modul 2 mit gecrackten Präkursor und bei längerer Verweilzeit ( $> 5$  s) und geringerem Energieeintrag ( $< 2$  kV) für die Graphensynthese
- Entwicklung einer Strömungsführung für den Präkursor, welche die für den jeweiligen Prozess in Modul 1 und 2 erforderliche Verweilzeit für möglichst jedes Fluidelement gewährleistet
- Iteratives Vorgehen mit Variation der Strömungsführung, Ermittlung des Strömungsfeldes (Verweilzeitverteilung) und Ermittlung der Produktqualität zur Bestimmung einer geeigneten Strömungsführung
- Erfassung des Geschwindigkeitsfeldes und damit der Verweilzeit in der reaktiven Zone wird anhand nicht-invasiver, laserbasierte Messungen (PIV)

Durch das Einfließen der Erkenntnisse zu den ermittelten Korrelationen zwischen Strömungen und Produkteigenschaften und Optimierung des Strömungsreaktors soll mittels zweistufiger Prozessgestaltung ein Graphenprodukt mit folgenden Eigenschaften erzielt werden:

- mindestens 95% des Produktes mit Lagenanzahl von 2-4
- durchschnittliche Kristallitgröße über 500 nm
- amorphe Anteile weniger als 2%
- Produktausbeute von 10 mg Graphen / ml / min

### 3 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Um die oben beschriebenen Ziele zu erreichen, wurden die Projektaufgaben gemäß der im Projektantrag beschriebenen Arbeitspakete bearbeitet. Im Folgenden wird zuerst eine Übersicht über die Arbeitspakete und eine Bewertung hinsichtlich des erzielten Ergebnisses vorgenommen. Im Anschluss wird folgt eine detaillierte Beschreibung der Arbeiten und Ergebnisse.

#### 3.1 Gegenüberstellung angestrebter und erreichter Ziele

In der folgenden Tabelle sind die Arbeitspakete aus dem Projektantrag hinsichtlich ihrer Zielerreichung bewertet.

*Tabelle 1: Gegenüberstellung angestrebter und erreichter Ziele gemäß Arbeitsplan.*

Arbeitspakete	FE	Ziel erreicht?
<b>AP 0 Erstellen einer Gefährdungsbeurteilung</b>	ZBT	Ja
<b>AP 1 Vorversuche Batch-Reaktor</b>		
TP 1.1 Reaktor-Aufbau und Betrieb	INP	Ja
TP 1.2 Aufbau optisches Messsystem	ZBT	Ja,
TP 1.3 Ermittlung von Betriebsparametern	ZBT	Ja
TP 1.4 Ermittlung maximaler Graphen-Konzentration	ZBT	Ja
TP 1.5 Ableiten von Anforderungen an Reaktorkonzept	ZBT	Ja
<b>AP 2 Konzipierung und Aufbau Strömungsreaktor</b>		
TP 2.1 Konzept Verteilerstruktur für Gaszufuhr	ZBT	Ja
TP 2.2 Konzept Strömungsführung für Präkursor (Parallel)	ZBT	Ja
TP 2.3 Konzept Strömungsführung für Präkursor (Drall)	ZBT	Ja
TP 2.4 Finalisierung des Konzeptes und Aufbau Reaktoren	INP	Ja
<b>AP 3 Charakterisierung der Blasengrößenverteilung</b>		
TP 3.1 Inbetriebnahme (optischer) Strömungsreaktor	ZBT	Ja
TP 3.2 Charakterisierung Blasengrößenverteilung	ZBT	Ja
TP 3.3 Charakterisierung Verweilzeitverteilung	ZBT	Ja
<b>AP 4 Entwicklung eines zweistufigen Strömungsverfahrens</b>		
TP 4.1 Identifikation Prozessparameter (Parallel)	INP	Ja
TP 4.2 Identifikation Prozessparameter (Drall)	INP	Ja
TP 4.3 Korrelation Strömungsführung und Graphenprodukt	INP + ZBT	Ja

#### 3.2 Arbeiten und Ergebnisse der Forschungseinrichtung 1: INP

##### AP1 Vorversuche im Batchreaktor

##### TP 1.1 Reaktor Aufbau und Betrieb (FS1, INP)

Für die Ermittlung von Prozessparametern im Batch-Reaktor die Kopplung mit dem Meßsystem am ZBT wurde durch den Partner INP ein geeigneter Reaktor entworfen, konstruiert, umgesetzt und in Betrieb genommen. Eine Herausforderung dabei war die Anforderung einer optischen Transparenz für das optische Messverfahren, wobei der Plasmaprozess sowie die Flexibilität des Reaktors in Bezug auf Geometrie des Elektrodenwerkzeuges nicht beeinflusst werden durfte. Es

wurde in Zusammenarbeit mit dem Partner ein geeignetes Design entworfen, Materialien für die Komponenten ausgewählt, die Stücklisten erstellt und schließlich der Reaktor umgesetzt. Die In-Betriebnahme erfolgte im ersten Schritt am INP, wobei auch die kommerzielle Plasmaquelle ausgewählt und ein erstens Operationsfenster bestimmt wurde. Im zweiten Schritt wurde der Reaktor nebst Plasmaquelle an das ZBT überführt, für die Kopplung mit der Analytik vorbereitet und durch das Projektteam in Betrieb genommen.

## AP 2 Konzipierung und Aufbau Strömungsreaktor

### TP 2.4: Aufbau und Betrieb eines Reaktors (FS1, INP)

Aus den Ergebnissen des TP 1.5 sowie der TP 2.1 bis TP 2.3 des Partners ZBT wurden in Zusammenarbeit Rückschlüsse auf ein neues Reaktorkonzept abgeleitet, dass die iterative Entwicklung von einer geeigneten Strömungsdynamik erlaubt. Im Fokus standen die Konstruktionsarbeiten an einem austauschbaren Flowplate für den Testreaktor (Abb. 2), bei dem die Zufuhr des Präkursors in die Reaktionszone gesteuert werden kann. Nach Eruiierung verschiedener Ansätz erfolgte die Festlegung eines austauschbaren Flowplates, in dem die Durchlassbohrungen in verschiedener Anzahl, -Durchmesser, -axialer Winkel und radialer Winkel eingebracht werden können. Im Zusammenspiel mit der Fördermenge der Membranpumpe kann die Strömung durch diese Flowplates gezielt eingestellt und ein Wirbel im Reaktorraum erzeugt werden. Dadurch werden die von der keramischen Fritte erzeugten Gasbläschen länger in der Zone der Plasmaentladung gehalten, um ein stabiles Plasma zu generieren und einen besseren Austausch der Reaktionsstoffe zu erzielen. Anhand der Ergebnisse der CFD-Simulationen des Partners ZBT wurden drei verschiedene Einströmungsgeometrien ausgewählt und entsprechende Flowplates gefertigt. Für eine bessere optische Sichtbarkeit der Strömungsuntersuchungen am ZBT wurde das Reaktoroberteil aus dem Kunststoff PMMA hergestellt und die Oberflächen poliert. Das Oberteil für die Graphensynthese wird aus dem Ethanol beständigen Kunststoff POM gefertigt und besitzt 4, jeweils um 90 Grad versetzte Sichtfenster aus Quarzglas.

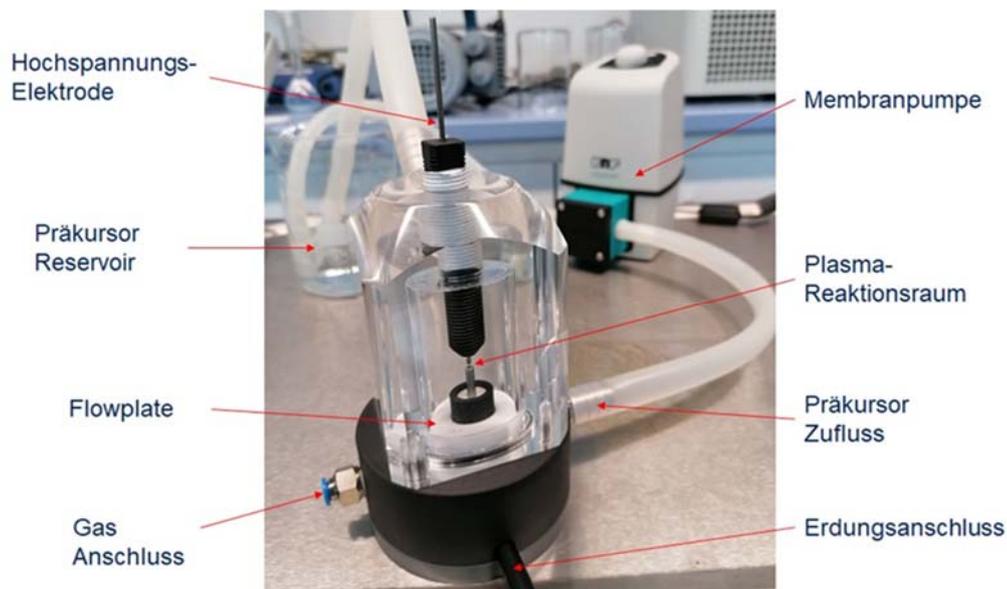


Abb. 1: Testaufbau des Strömungsreaktors Vortex 5 mit Oberteil aus Plexiglas.

Die Zufuhr des Plasma-Trägergases Argon erfolgt durch eine poröse Keramik, die unterhalb der Entladungszone die Masseelektrode umschließt. Diese Keramik besitzt einen mittleren Porendurchmesser von 2  $\mu\text{m}$  und eine Höhe von 2 mm, wodurch das Gas in möglichst viele kleine Bläschen aufgeteilt werden soll. Dies ist nötig, um eine große Grenzschichtfläche zum Ethanol zu erhalten.

Als besondere Herausforderungen erwiesen sich die pandemiebedingten Lieferengpässe bei der Materialbeschaffung und die dauerhafte Abdichtung der Keramikscheibe bei größeren Gasdrücken bzw. Durchflussmengen, Abb. 2a. Nach mehreren Designkorrekturen und verschiedenen Dichtungsmaterialien wurde dann die Masseelektrode um einen Andrückring ergänzt und konnte so einen O-Ring gegen die Keramik pressen.

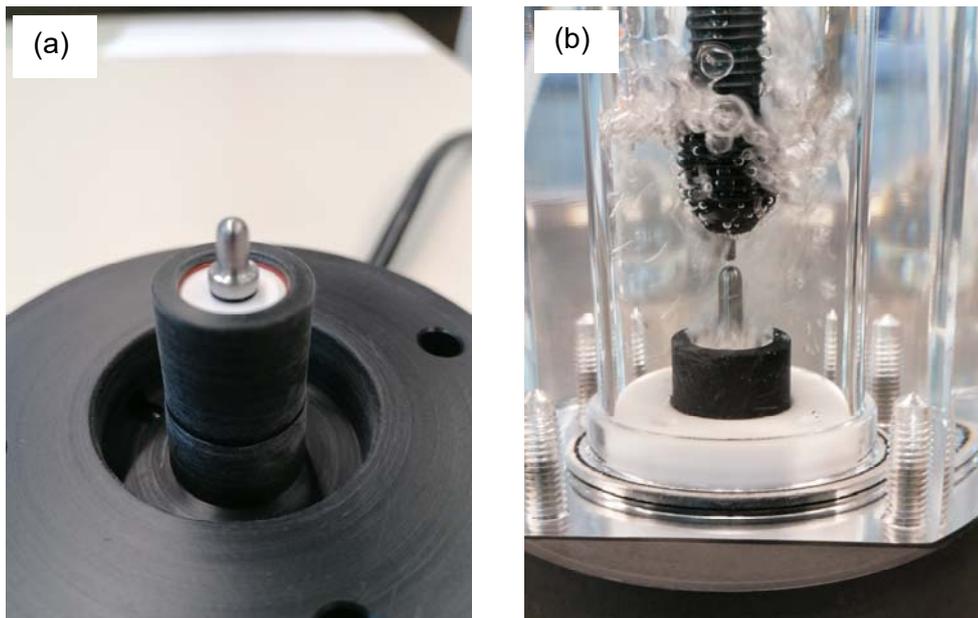


Abb. 2: (a) Erweiterte Abdichtung der porösen Keramikscheibe und der Masseelektrode. (b) Blasenbildung des Reaktionsgases Ar mit Hilfe einer porösen keramischen Fritte.

Bei weiteren Experimenten stellte sich heraus, dass die zu erzeugende Bläschengröße direkt von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit abhängt. Durch die kleinere Oberflächenspannung von Ethanol bilden sich dort auch kleinere Gasbläschen, als in Wasser, Abb. 2b. Um Rückschlüsse aus den optischen Voruntersuchungen in wässrigem Medium auf die nachfolgenden Versuchsreihen in Ethanol zu erlauben, wurde die Oberflächenspannung von Wasser auf chemischen Wege auf die von Ethanol abgesenkt. Aus den nachfolgenden Untersuchungen wurden Strömungsverhalten der Flüssigkeit und die Formation der Gasbläschen bestimmt, um geeignete Betriebsparameter für die optischen Untersuchungen während der Graphensynthese zu erarbeiten.



Abb. 3: Plasmaentladung im Wasser-Argon-Gemisch im wässrigen Präkursor durch eine gepulste Hochspannung und einer Wirbelströmung des Wassers

#### AP 4 Entwicklung eines zweistufigen Strömungsverfahrens

##### TP4.1: Identifikation geeigneter Prozessparameter für das Konzept Parallelstrom (FS1, INP)

Für die Durchführung der Projektarbeiten zur Entwicklung eines zweistufigen Strömungsverfahrens wurde zunächst ein zweites Reaktormodul in Anlehnung an das optierte Design des Modul 1 gefertigt. Beide Module wurden in einem Versuchsaufbau flexible miteinander gekoppelt, so dass Flussführung, Prozessparameter und Repetitions (Loops) unabhängig voneinander eingestellt werden konnte. Beide Module wurden mit ausgewählten PiL-Plasmaquellen gesteuert, Abb 4.

In den beiden Reaktormodulen sollten jeweils spezifisch eingestellte Prozessfenster für die verschiedenen Syntheseschritte von Graphen entwickelt werden: Kohlenwasserstoff-Cracking und Umsetzung zu weitestgehend amorphem Kohlenstoff (Modul 1) und Kristallisierung des im ersten Modul erzeugten amorphen Kohlenstoff (Modul 2) bei festgelegter paralleler externer Flüssigkeitsströmung. Dabei wurden folgende Parameterfenster erarbeitet:

Tabelle 2: Parameterfelder für Reaktormodule 1 und 2

	<i>Spannung</i> / kV	<i>Pulsfrequenz</i> / Hz	<i>Pulslänge</i> / ns	<i>%H2</i> / Ar	<i>Gas flow rate</i> / ml/s	<i>EtOH flow rate</i> l/min
<i>Modul 1</i>	2-4	20-150	20-350	0	20-200	0,1-0,5

Modul 2	1-2	100-200	250-1500	5-20	20-200	0,1-0,5
---------	-----	---------	----------	------	--------	---------

Die Eigenschaften des Kohlenstoffe-Zwischenproduktes sowie des finalen Graphenproduktes wurden anhand von Ramanspektroskopie und AFM sowie an ausgewählten Proben mittels HRTEM ermittelt.

Auf der Basis der mittels statistischer Versuchsplanung durchgeführten Experimente wurde festgestellt, dass folgende Parameter, die den größten Einfluss auf den Kohlenstoff-Produktionsprozess in Modul 1 besitzen haben: Ar Fluss, Elektrodenabstand und Pulslänge. Zunächst wurde ein Prozessfenster definiert, innerhalb dessen eine hohe Stabilität des Plasmaprozesses als Voraussetzung für eine gute Qualität realisiert werden konnte (Abb 4.)

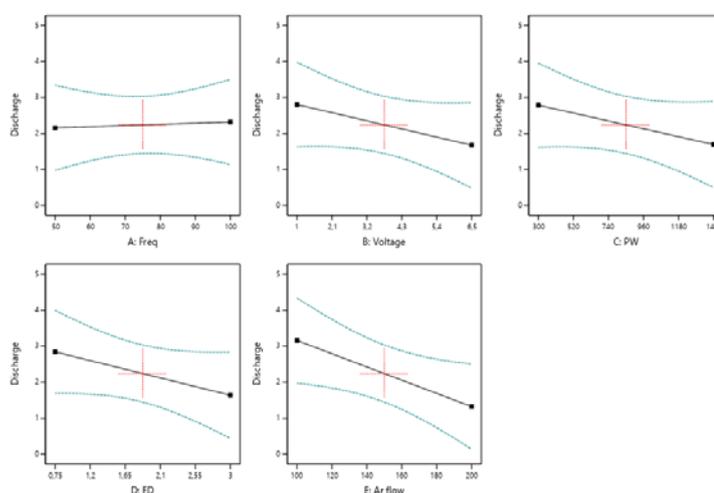


Abb 4 : Ermittelte Parameterfenster für stabile Kohlenstoff-Synthese. 1) keine Entladung, 2) Überstrom, 3) instabile Entladung, 4) stabile Entladung.

Der Ar-Durchfluss war der wichtigste Parameter für die Realisierung eines stabilen Prozesses. Die Durchflussbedingungen wirkten sich signifikant auf die Argonverteilung im Reaktionsraum aus und infolgedessen bestand ein starker Einfluss auf die aktive Plasmazone. Die Versuchsreihen zeigten, dass ein geringerer Ar-Durchfluss vorteilhaft ist, um für den Prozess bessere Bedingungen in Bezug auf Plasmastabilität und Temperaturkontrolle zu erzeugen. Letztere war vor allem für die Reduktion der Ethanol-Verdampfung während der Reaktion wichtig. Dieser Effekt kann auf die Formation der Ar-Blasen zurückgeführt werden. Bei niedrigen Gasflussraten ist für die Blasen eine bessere Verteilung und ein kontinuierlicher Leitungspfad in der Flüssigkeit während des PiL Prozesses gegeben. Dadurch kann der elektrische Kontakt zwischen den Wolframelektroden über den gesamten Prozess erhalten bleiben. Bei großen Blasen traten dagegen Instabilitäten des Prozesses auf, vermutlich durch Unterbrechung des elektronischen Leitungspfades im PiL Präkursor.

Für die Identifikation der am besten geeigneten Prozessfenster wurde die Methode der statistischen Versuchsplanung eingesetzt. Die DOE berücksichtigte die Plasmaparameter Spannung, Frequenz, Pulsbreite, Reaktionszeit und Elektrodenabstand. Das qualitativ

höchstwertige Graphen-Produkt aus den Versuchsreihen wurde das anhand der Optimierungsmethode Software Stat-Ease 360 bestimmt. Auf der Basis der ermittelten Raman-Daten entspricht es einem ein- bis zweilagigem Graphenoxid mit einer vergleichsweise hohen Defektkonzentration, Abb. 5.

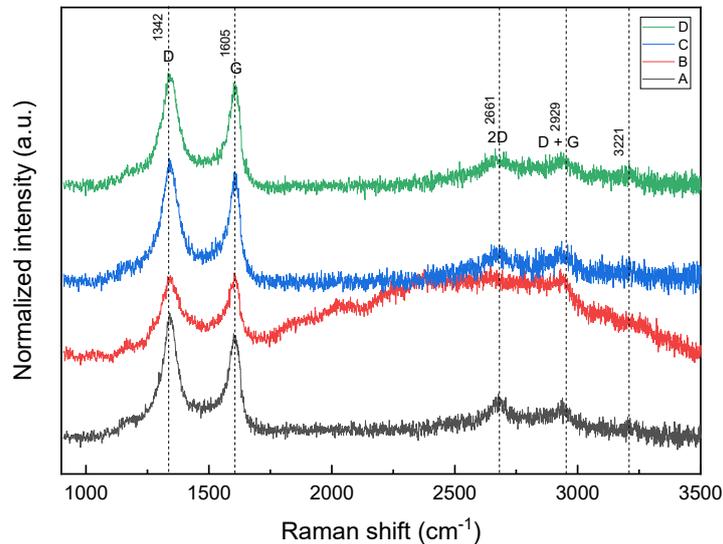


Abb. 5 Raman-Spektren einiger typischer PiL Graphen-Proben, die in die DOE Analyse zur Ermittlung des optimalen Prozessfensters für das Graphenprodukt einbezogen wurden.

Das Raman-Spektrum zeigt ein D-Band bei 1354  $\text{cm}^{-1}$  und G-Band bei 1597  $\text{cm}^{-1}$ . Es deutet auf eine strukturelle Defektstruktur hin, die in Folge der während des Plasmaprozesses gegebenen Oxidationsbedingungen gegeben ist. Das Verhältnis der Peakintensitäten  $I_D/I_G$  deutet auf eine Variation der Konzentration von funktionellen Sauerstoffgruppen hin, die zu Defekten in der Kohlenstoff-Basalebene führen.

Auf der Basis der Ergebnisse werden neben dem hauptsächlichen Syntheseweg durch Kohlenwasserstoff-Cracking (Plasmagestützte Pyrolyse) und nachfolgendem Graphitisierungs- und Reduktionsprozessen in Gegenwart von formierten Wasserstoff auch Fragmentierung und Re-Formationsprozesse angenommen, der ggf. auch durch elektrochemische Prozesse hervorgerufen werden.

#### TP4.2: Identifikation geeigneter Prozessparameter für das Konzept Drallströmung (FS1, INP)

Für die Identifikation der am besten geeigneten Prozessfenster wurde wiederum die Methode der statistischen Versuchsplanung eingesetzt. Die DOE in TP4.1 berücksichtigt die Plasmaparameter Spannung, Frequenz, Pulsbreite, Reaktionszeit und Elektrodenabstand. Die aktive Zone des Reaktors musste ebenfalls optimiert werden, um die Konvektionstransportmasse aufgrund der im Prozess entstehenden Agglomerationen zu verbessern. Zu diesem Zweck wurden in diesem TP auch die Strömungsparameter in die Analyse mit einbezogen - einschließlich des Pumpenstroms, der Geometrie der Strömungsplatte und des Ar-Stroms (Tabelle 3). Die besten

Synthesebedingungen für ein stabiles Plasma waren im Strömungsreaktor bei hohen Frequenzen (300 kHz) und einer kurzen Pulsbreite (300 ns) gegeben, wobei über eine kurze Prozesszeit von 10 Minuten Graphenoxid produziert wurde.

Tabelle 3: DOE Analyse: Durchflussparameter und weitere Prüfbedingungen

Experiment No.	Spannung (kV)	Ar-Durchfluss (sccm)	Pumpen-durchfluss-menge ml/s	Flowplate Geometrie	EA (mm)	Reaktionszeit (min)
1	6.5	25	5	FP1	7.5	10
2	7.5	25	18	FP1	7.5	10
3	7	100	18	FP1	7.5	10
4	7	50	18	FP1	7.5	10
5	7.2	50	5	FP1	7.5	10
6	7	100	5	FP1	7.5	10
7	7.2	100	18	FP0	7.5	10
8	7.5	50	18	FP0	7.5	10
9	7	25	18	FP0	7.5	10
10	7	25	5	FP0	7.5	10
11	7	50	5	FP0	7.5	10
12	7	100	5	FP0	7.5	10

Die Ergebnisse bestätigen eine klare Tendenz zwischen den Parametern sowie der Qualität und der Ausbeute. Der Plasmaprozess kann am erfolgreichsten bei niedrigen Ar-Flussraten durchgeführt werden. Hier sind die Blasenverteilungen effektiver in Bezug auf die Blasegröße und die Homogenität der Strömung. Diese wirkt sich in Folge direkt auf die Stabilität der Entladung aus, wodurch das Kohlenwasserstoff-Cracking begünstigt wird. Andererseits zeigen die Strömungsplatten, die entweder eine parallele (FP0) oder wirbelige (FP1) Ar-Strömung erzeugen, keine signifikant verschiedenen Effekte auf den Prozess. Möglicherweise ist auf Grund der verwendeten Schlauchpumpe ein dominanter Einfluss durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten von 5 und 18 m/s gegeben. Die hohe Geschwindigkeit der Flüssigkeit stört möglicherweise den Massentransport bei paralleler und wirbeliger Verteilung. Innerhalb der Projektlaufzeit war es aus zeitlichen Gründen leider nicht mehr möglich, den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

genauer zu analysieren. So zum Beispiel hätten bei Verwendung einer anderen Schlauchpumpe oder eines breiteren Bereichs der Flussrate vorteilhaftere Strömungseigenschaften gegeben sein können.

Mit Hilfe von Raman-Spektroskopie wurden kleine aber signifikante Qualitätsänderungen im Produkt bestimmt. Unter allen PiL Prozess-Bedingungen wurde Graphenoxid produziert. Jedoch konnten unter bestimmten Bedingungen die Intensität des mit den funktionalen Defekten assoziierte D-Peak verringert werden, wobei der 2D-Peak allerdings mit ähnlicher Intensität gegeben ist und folglich der Oxidationsgrad bestehen bleibt.

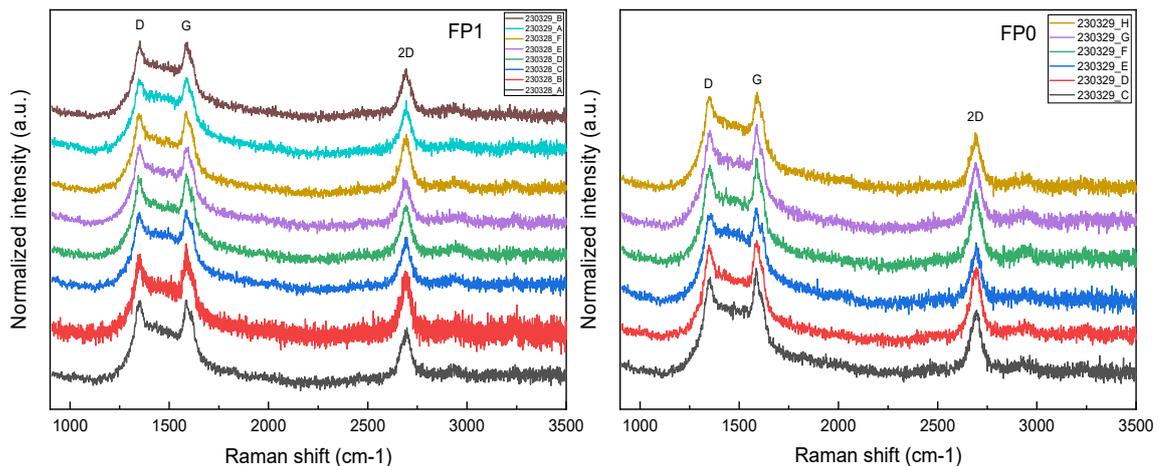


Abb. 6. Raman-Spektren, Vergleich der Qualität des PiL-Produktes hergestellt im Reaktormodul 1 mit zwei verschiedenen Flowplates FP0 und FP1

### TP4.3: Korrelation Strömungsführung und Graphenproduktqualität (FS1, INP)

Alle in Modul 1 erzeugten PiL Produkte bestehen aus Graphenoxid als Hauptphase. Die Optimierung des Prozesses wurde in Tip-to-Tip-Elektrodenkonfiguration bei hoher Frequenz durchgeführt. Die Strömungsbedingungen haben einen drastischen Einfluss auf die Ausbeute, die Qualität des Produkts ist dagegen weniger beeinflusst (Tabelle 5). Unabhängig von den Ar-Durchflussverteilungen erhöht ein niedrige Ar-Durchfluss die Produktmenge bei optimierten Durchflussparametern für Flowplategeometrie FP0, sowie den Flussraten für Präkursor Ethanol von 18 ml/s und Reaktionsgas Ar von 25 sccm. Dabei wurde eine Produkt-Ausbeute von 1,4 g/h erreicht. FP1 zeigte eine vergleichbare Tendenz. Für eine Optimierung der aktiven Plasmazone durch den Eintrag eines Präkursor-Wirbels oder paralleles Arbeitsgas muss insbesondere die Flussrate der Präkursorzuführung zum Reaktor reduziert werden.

Tabelle 4: Ausbeute mit den Fließplatten FP0 und FP1 bei 5 bzw. 18 ml/s

5 ml/s FP0		5 ml/s FP1	
25 sccm	103 mg	25 sccm	147 mg
50 sccm	117 mg	50 sccm	124 mg
100 sccm	65 mg	100 sccm	109 mg

18 ml/s FP0		18 ml/s FP1	
25 sccm	227 mg	25 sccm	115 mg
50 sccm	108 mg	50 sccm	91 mg
100 sccm	54 mg	100 sccm	62 mg

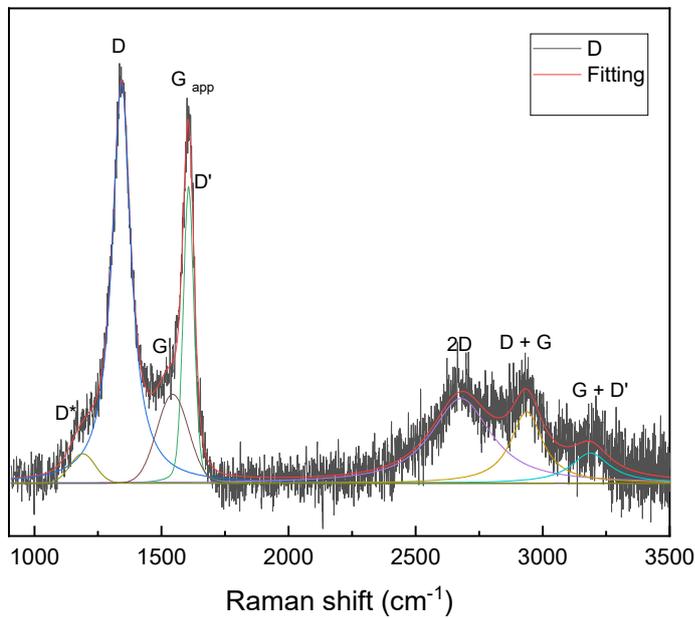


Abb 7. Raman-Spektrum des im Rahmen des Vorhabens optimierten PiL Produktes

Im modularen Reaktor wurde durch das Design eine hohe Flexibilität integriert, beide Module in parallel zu betreiben und die Elektrodenkonfiguration zu optimieren. Das Raman-Spektren des optimierten PiL Produktes in Modul 1 in Abb. 7 weist wie bereits beschrieben hauptsächlich auf Graphenoxid hin. Im Modul 2 wurde für die Produktoptimierung und Umsetzung zu Graphen (oder reduziertem Graphenoxide, rGO) eine stabförmige W-Arbeits-Elektrode mit einem Durchmesser von von 2 mm  $\varnothing$  sowie eine Edelstahlplattenelektrode als Gegenelektrode verwendet. Das im Modul 1 erzeugte Graphenoxid wurde mittels einer vergleichsweise sanften Corona- Entladung bei 100 kHz mit kurzer Pulsbreite (300 ns) über eine Prozesszeit von 5 Minuten in der Plasmazone behandelt. In allen Versuchen war der Prozess nachfolgend aufgrund der Ablagerung von Kohlenstoff-Material an der Oberfläche der Gegen-Elektrode instabil. Abb 8.

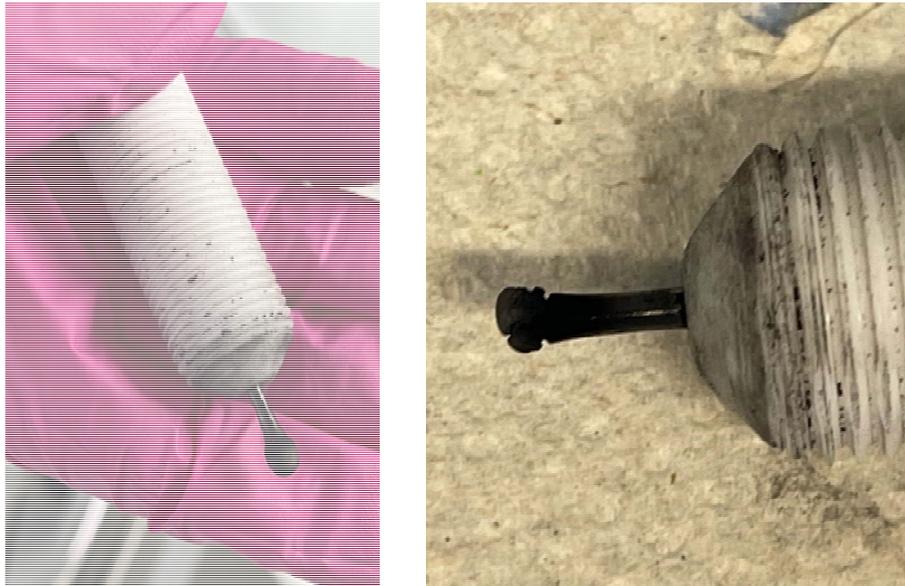


Abb 8. Kohlenstoffablagerung auf der W-Eelektrode

Es wurde geschlussfolgert, dass während der Entladung zwar wie angestrebt eine Reaktion und Kristallisierung des Materials erfolgt, allerdings auch eine vermutlich durch das elektrische Feld gegebene Deposition des Materials an der Arbeitselektrode erfolgt. Für die Entwicklung des Moduls 2 müssen nachfolgende Ansätze erarbeitet werden, um diese Deposition von Material an der Elektrodenoberfläche zu verhindern.

Die Qualität des Suspensionsproduktes wurde allerdings im Modul 2 nicht signifikant beeinflusst. Die Menge des Produktes erhöhte sich leicht von 1,4 bis 1,5 g / l während der Reaktionszeit im Modul 2, was auf weitere Cracking-Prozesse hinweist. Eine Untersuchung der Kristallinität der Probe mittels TEM konnte im Laufe der gegebenen Projektzeit nicht mehr durchgeführt werden.

### 3.3 Arbeiten und Ergebnisse der Forschungseinrichtung 2: ZBT

#### **AP0: Anpassungen zur Erhöhung der Sicherheit (FS2, ZBT)**

Da am ZBT zu Projektbeginn Erfahrung mit Plasma und gepulster Hochspannung vorlag, wurde eine ausführliche Gefährdungsbeurteilung in Absprache mit der Sicherheitsfachkraft des ZBTs erarbeitet, um die Versuche so sicher wie möglich zu gestalten. Um alle möglichen Gefahrbereiche abzudecken, wurde diese systematisch mittels HARA (Hazard and Risk Assessment) Methodik inklusiver Explosionsschutzbetrachtung durchgeführt. Daraus ergab sich eine Anpassung des Versuchsaufbaus durch Laborflaschen mit Mehrfachverteiltern und einem direkten Abgaskanal in die lokale Punktabsaugung; eine definierte Spülprozedur vor Öffnung der Einhausung; einen Notausschalter und eine automatische Abschaltung der Plasmaquelle im Fall eines Lüftungsausfalls, um die Risiken zu minimieren. Weitere Maßnahmen sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die ermittelten Verhaltensregeln für einen sicheren Reaktorbetrieb wurden in einer Betriebsanweisung zusammengefasst, siehe Anhang.

Tabelle 5: Aus Gefährdungsbeurteilung abgeleiteter Maßnahmenkatalog zum sicheren Betrieb des Batchreaktors.

Maßnahme	Grund	Durchgeführt?	Funktioniert?
<b>Einhausung des Versuchsaufbaus</b>	Inertisierung der Umgebungsatmosphäre des Reaktors + Berührungsschutz von spannungsführenden Teilen (technische Barriere)	X	X
<b>Abklemmen der 2. Punktabsaugung im Laserlabor</b>	Insgesamt stehen 300 m <sup>3</sup> /h Absaugung zur Verfügung (- 80 m <sup>3</sup> /h für den Sicherheitsschrank), die möglichst auf den Versuch konzentriert werden sollten (220 m <sup>3</sup> /h).	X	X
<b>Absenkung der Punktabsaugung auf tiefstes Niveau der Einhausung</b>	Ethanol Dampf ist schwerer als Stickstoff und Luft, sodass bei Öffnen der Kammer die höchste Ethanolkonzentration auf Bodenniveau der Kammer zu erwarten ist.	X	
<b>Geschlossenes Umwälzreservoir (über Laborflaschen mit Mehrfachverteiltern)</b>	Vermeidung der Verdunstung von Ethanol in die Umgebungsluft, größere Sicherheit bei Umstoßen etc.	X	
<b>Stickstoffspülung der Einhausung</b>	Vermeidung einer explosionsfähigen Atmosphäre und Abtransport mglw. entstehender, gefährlicher Gase (Ethanol, CO)	X	X
<b>Erdung der Krokodilklemmen nach Öffnen der Einhausung</b>	Eventuell anliegende Restspannung wird abgeführt, Vermeidung von Verletzungen und elektrostatischer Entladung mit Funkenschlag	X	X
<b>Auto-Aus der Plasma-Quelle bei Nicht funktionierender Abluft</b>	Risiko-Vermeidung von Gefahrstoffen in der Luft und explosionsfähiger Atmosphäre	X	X
<b>Not-Aus für Plasma-Quelle am Arbeitsplatz</b>	Schnelle Abschaltung der Plasma-Quelle (= Gefahrenquelle) im Falle unvorhergesehener Risiken	X	X

Maßnahme	Grund	Durchgeführt?	Funktioniert?
<b>Schwebekörper-Durchflussmesser zur Überwachung der N<sub>2</sub>-Spülung</b>	Überwachung des N <sub>2</sub> -Flusses bei aufgedrehtem Ventil; Regulierung des Stickstoffflusses für Spülbetrieb (10 l/min) und Versuchsbetrieb (1 l/min)	X	X
<b>Mobiler CO-Warnsensor</b>	Überwachung der CO-Konzentration in Umgebungsluft	X	

## AP1: Vorversuche Batch-Reaktor

### TP 1.2 Aufbau Messsystem (FS2, ZBT)

Nach Installation des Batchreaktors und Einweisung in die Reaktorhandhabung durch Projektpartner vom INP am ZBT wurden Vorversuche durchgeführt, die dazu dienten, geeignete Parameter für die laser-optischen Untersuchungen sowie Randbedingungen für das Design des zu entwickelnden Strömungsreaktors festzulegen.

Im ersten Messaufbau (Abb 9) wurden die relevanten optischen Komponenten für die PIV- und Shadowgraphy-Messungen so angeordnet, dass durch ein einfaches Umstecken des Laserarms zwischen den Messmodi gewechselt werden konnte (Verbindung des Laserarms mit der Lichtschnittoptik für PIV- und mit dem Diffusor für Shadowgraphy-Messungen). Für Aufbau und Betrieb des Batchreaktors, siehe TP 1.1. Die Bildaufnahme erfolgte mittels der „Imager sCMOS“-Kamera von LaVision und dem Makroteleobjektiv von Infinity (K2 Distamax mit CF-2 Objektiv) für eine hohe örtliche Auflösung bzw. dem Nikon-Objektiv (Sigma 105 mm F2.8 DGMacro) für ein größeres Gesichtsfeld. Nach ersten Tests stellte sich die Nutzung des Nikon-Objektivs als geeigneter heraus, da dieses einen breiteren Fokusbereich aufwies – somit flexibler einsetzbar war – und die zwei baugleichen am ZBT vorhandenen Objektiv eine zwei-Kamera-Messung ermöglichten (s.u.).

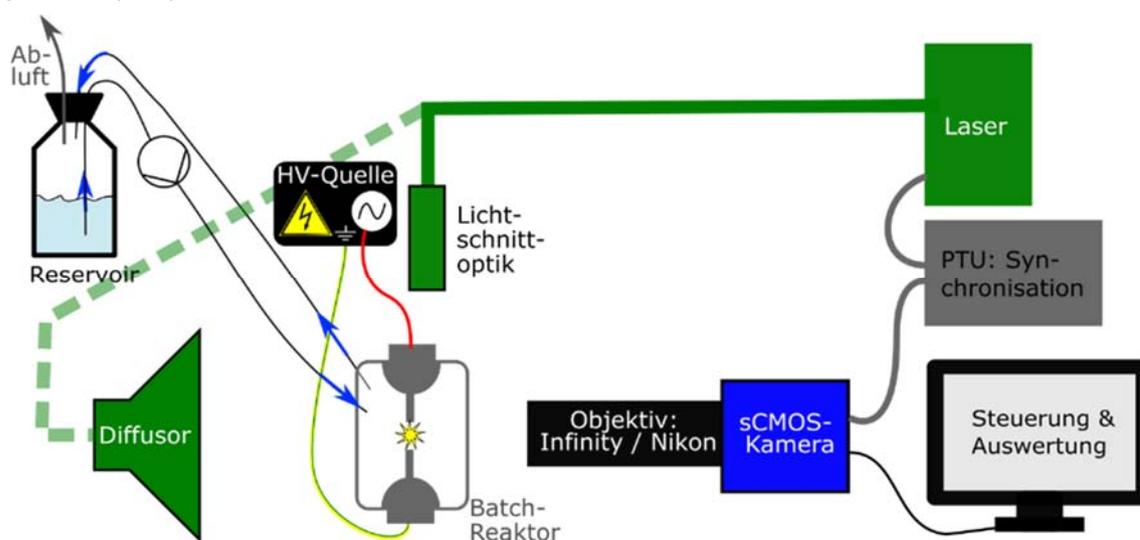


Abb 9: Schematische Darstellung des ersten Messaufbaus zur Messung von Shadowgraphy (mit Diffusor) und PIV (mit Lichtschnittoptik). Fokus liegt auf der für die Messungen relevanten Komponenten, daher ist die Graphik in Bezug auf Sicherheitsmaßnahmen (Bsp. Einhausung für inerte Atmosphäre) nicht vollständig.

Im Zuge dieser ersten Messungen wurden mehrere, teils unerwartete Probleme beobachtet, die im Folgenden gemeinsam mit den unternommenen Lösungsansätzen detailliert beschrieben werden:

- (1) Im gemeinsamen Betrieb von Plasma-Reaktor und optischen Untersuchungen stellten sich zunehmend starke Laserstörungen bis zum Laserausfall ein.
- (2) Aufgrund der langen Belichtungszeit des zweiten Frames des Doppelbildes der sCMOS-Kamera trat hier eine massive Überbelichtung der Aufnahmen in Plasmanähe auf.

### Reduzierung der Plasma-induzierten elektromagnetischen Störstrahlung

Einige Zeit nach Beginn der laseroptischen Messungen des Plasmas fielen Störungen im Laserbetrieb auf. Die Störung machte sich zuerst durch Unregelmäßigkeiten in der Laserpulsung bemerkbar, wobei Aussetzer in der Pulsreihe sowie später zusätzliche Pulse ohne Triggerung beobachtet wurden. Diese Unregelmäßigkeiten traten zuerst vereinzelt, dann jedoch mit der Zeit zunehmend häufig auf. In Absprache mit mehreren Experten (Elektrofachkräfte und -ingenieure am ZBT, Plasmaexperten vom INP, Service des Messsystems, Lasertechniker des betroffenen Lasers, Ingenieurbüro Dr. Kienemund) wurden verschiedene Messungen angestellt und mögliche Maßnahmen zur Reduzierung der elektromagnetischen Störstrahlung auf den Laser umgesetzt. Im Verlauf der Messungen und der Versuche, die elektromagnetische Störstrahlung zu reduzieren, nahmen die Störungen zu, bis der Laser ganz ausfiel. Bei der darauffolgenden Reparatur, bei der kein spezifisches, defektes Bauteil identifiziert werden konnte, konnte die Funktionalität des Lasers erst nach Austausch des gesamten Laserbrains wiederhergestellt werden. Durch die Untersuchungen konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob die Störung über elektromagnetische Wellen im Raum oder durch die Leitungen eingefangen wurde (oder eine Kombination), sodass Abschirmmaßnahmen für beide Fälle eingebaut wurden. Die Maßnahmen sind in 10 zusammengefasst.

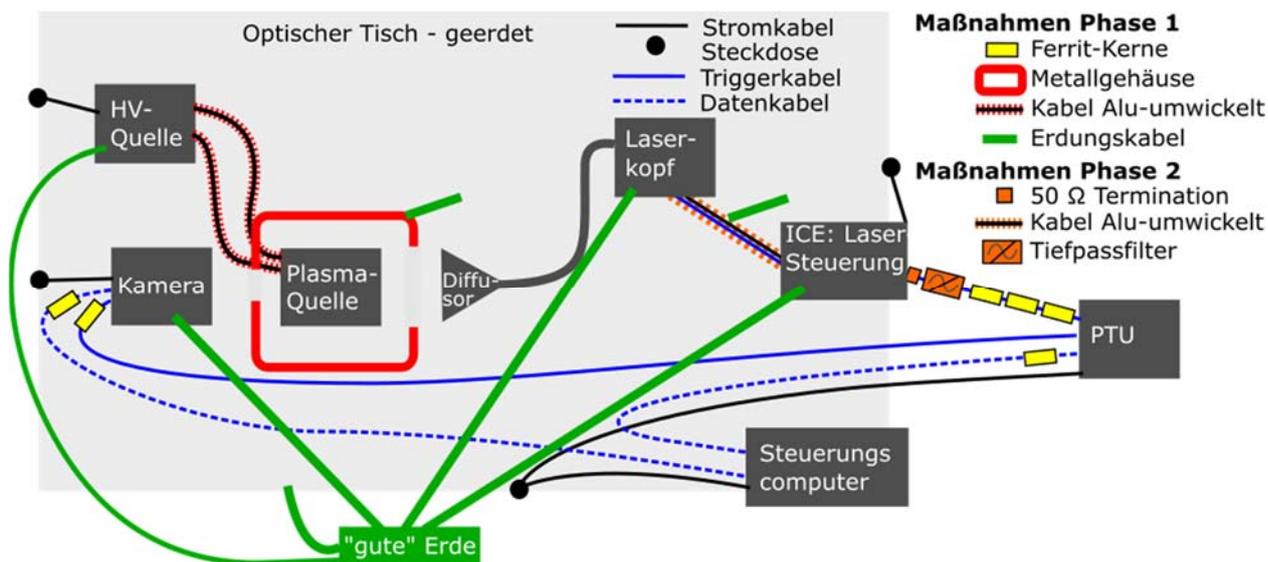


Abbildung 10: Zusammenfassung der in zwei Phasen durchgeführten Maßnahmen zur Reduzierung der elektromagnetischen Störstrahlung.

Die zu Beginn vorgeschlagene Abschirmung der einzelnen Komponenten mittels Sechseckgeflechts („Hasendraht“) erbrachte nicht den erhofften Effekt, dass die Laserstörung aufhörte, sodass im zweiten Schritt (Phase 1) eine Abschirmkiste um die Plasmaquelle gebaut wurde, die möglichst kleine Öffnungen für die optischen und Medienzugänge aufwies (s. Abb 11b). Die Größe der Abschirmkiste ist mit Bezug auf die Einhausung für die inerte Atmosphäre minimiert.

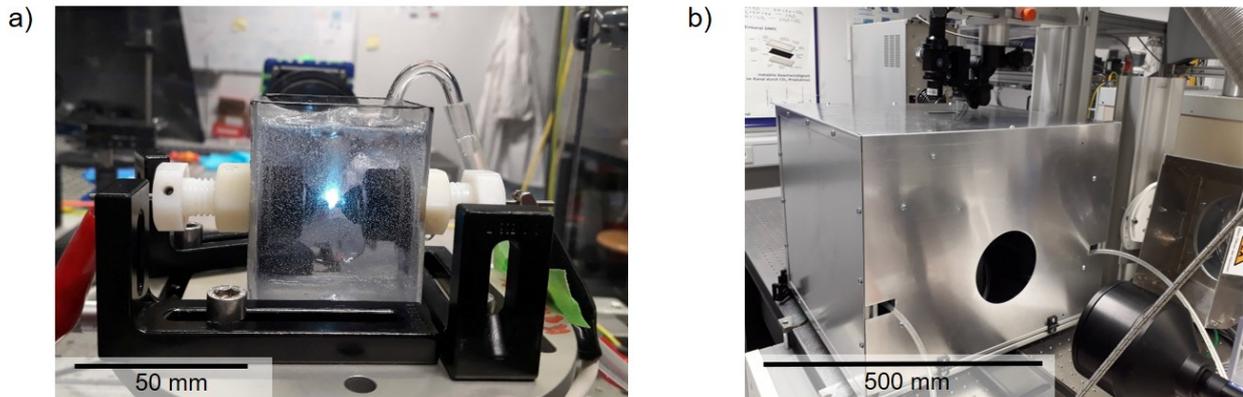
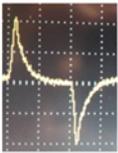
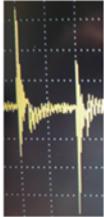
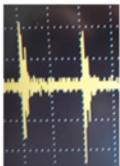


Abbildung 11: a) Batch-Reaktor im Betrieb mit Ethanolplasma. b) In Abschirmkiste eingehauster Reaktor mit Öffnungen für optischen Zugang und Medien- sowie Stromzufuhr; Lichtschnittoptik von oben.

Die Kabel, über die die Hochspannungspulse zwischen Pulsgenerator und Reaktor geleitet wurden mittels Aluminiumfolie abgeschirmt. Zudem wurden Ferrit-Kerne an den Trigger- und Datenkabeln angebracht, um den Einfluss der elektrischen Felder in der Umgebung auf die im Kabel übertragenen Signale zu minimieren. Alle relevanten Bauteile wurden sternförmig an eine breite, solide Erde angeschlossen („gute Erde“) und auch sonst wurde darauf geachtet, Leiterschleifen in der Kabelwicklung etc. im Labor zu vermeiden.

Um die Wirksamkeit der durchgeführten Maßnahmen zu untersuchen, ohne auf den gleichzeitigen Betrieb von Laser und Plasma zurückzugreifen, wurden systematische Messungen mittels Oszilloskops in der Plasma- und Pulsgenerator-Umgebung durchgeführt. Wie in Tabelle 6 zusammengefasst, konnten drei verschiedene Signaltypen unterschieden werden, deren Frequenz der des Pulsgenerators zugeordnet werden konnte (100 kHz). Je nach Konfiguration (Plasma an / Standby; mit / ohne Kiste) variierten die Signale und Amplituden, die außerdem sehr sensitiv auf Ortsveränderungen reagierten. Letzteres ist auf lokale Verstärkungen und Reflektionen an verschiedenen Bauteilen zurückzuführen.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Oszilloskop-Messungen in Umgebung der Plasmaquelle (Pulsfrequenz 100 kHz) mit und ohne Abschirmkiste.

Exponentieller Typ	Gespigelter Typ	Symmetrischer Typ
 <ul style="list-style-type: none"> <li>• Beobachtet, wenn HV-Quelle an, aber Plasma aus war (Standby mode)</li> <li>• Frequenz: 100 kHz</li> <li>• Amplitude: &lt; 3 V</li> </ul>	 <ul style="list-style-type: none"> <li>• V.a. beobachtet, wenn Plasma an war, dann in Elektroden- und HV-Quellen- und HV-Kabelnähe</li> <li>• Frequenz: 100 kHz</li> <li>• Amplitude: &lt; 7 V</li> </ul>	 <ul style="list-style-type: none"> <li>• Schwaches Signal mit geringer Amplitude, v.a. in Entfernung zu Elektroden und an Erdkabel</li> <li>• Frequenz: 200 kHz (Symm.)</li> <li>• Amplitude: i.A. &lt; 0.5 V</li> </ul>

Die Sensitivität der Messungen erschwerte eine quantitative Auswertung und damit eine abschließende Bewertung der Maßnahmen. In jedem Fall konnte jedoch keine vollständige Unterdrückung der elektromagnetischen Störstrahlung außerhalb der Abschirmkiste beobachtet werden. Daher folgten Abschirmungsanpassungen der Phase 2, um den Laser stärker zu schützen. Im Zuge dessen wurde die Eingangsimpedanz am Lasertrigger zwischen PTU und Lasersteuerung zur Rauschunterdrückung auf 50  $\Omega$  runtergesetzt, die Kabel zwischen Lasersteuerung und Laserkopf wurden mittels Alu-Folie abgeschirmt und ein Tiefpassfilter wurde vor die Triggereingänge des Lasers geschaltet. Der Effekt der Plasmaquelle und der Impedanzvariation auf das Signal im Laser-Triggerkabel ist in der Form von Oszilloskopmessungen direkt am Triggerkabel in Abbildung 12 dargestellt.

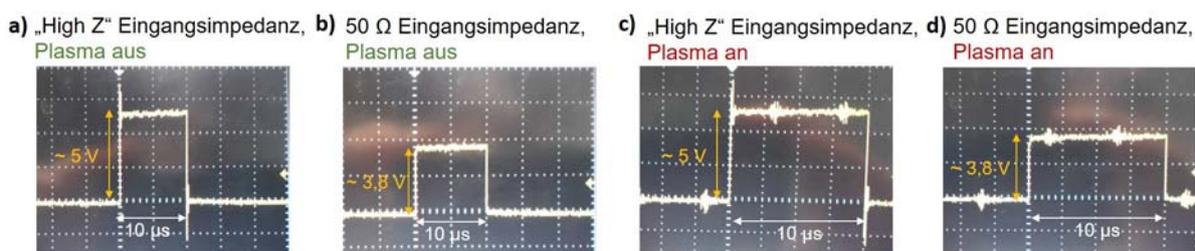


Abb 12: Effekt von Eingangsimpedanz  $Z$  und Plasma auf das Lasertrigger-Signal; Oszilloskopmessungen des Signals im Triggerkabel zwischen PTU und Lasersteuerungseinheit.

Deutlich erkennbar werden Signalspitzen zu Beginn und am Ende des Triggerpulses durch den Wechsel auf die niedrige Eingangsimpedanz erfolgreich unterdrückt. Gleichzeitig findet eine Verringerung des Triggerlevels um ca. 25% statt, die jedoch ausreichend ist, um die Laserpulse zuverlässig zu triggern. Auch klar erkennbar im Signal sind die vom Plasmabetrieb hervorgerufenen Störsignale (überlagerte Schwingungen ähnlich des symmetrischen Typs aus Tabelle 6 im Abstand von 5  $\mu$ s). Deren Amplitude (ca. 0,5 V) fällt allerdings im Vergleich zum Triggersignal sowie den Spitzen zu Beginn und am Ende des Triggerpulses bei hoher Eingangsimpedanz (> 2V) gering aus.

Somit konnte im Zuge der durchgeführten Anpassungsmaßnahmen und Untersuchungen die Ursache für die Laserstörung nicht final geklärt werden. Weitere Untersuchungen waren jedoch im zeitlichen und finanziellen Projektrahmen nicht möglich, sodass stattdessen die Beibehaltung der praktikablen Maßnahmen (alle außer dem Metallgehäuse um den Reaktor, da dieser die Kontrolle über das Experiment stark erschwerte) beschlossen und zudem der gleichzeitige Betrieb von Plasma und Laser auf ein Minimum reduziert wurde. Die Praktikabilität dieses Ansatzes zeigt sich darin, dass alle notwendigen Messungen durchgeführt werden konnten und erst bei den letzten Messungen wieder vereinzelt eine fehlerhafte Lasertriggerung auftrat, der Betrieb ohne Plasma dagegen nach wie vor gewährleistet ist.

### Unterdrückung der Plasma-Emission für PIV-Messungen

Die starke Streuung des Laserlichts an verschiedenen Reaktorkomponenten machten die Verwendung von fluoreszierenden Seedingpartikeln für PIV-Messungen notwendig, siehe Abbildung 13. Ohne fluoreszierende Partikel dominierte das Streulicht von Elektroden, Elektrodenhalterung und an Gasblasen das Signal, sodass keine Auswertung der PIV-Daten möglich war (s. Abbildung 13a). Bei Verwendung der fluoreszierenden Seedingpartikeln wurde dieses direkte Streulicht dagegen durch die spektrale Filterung weitestgehend unterdrückt wurde (s. Abbildung 13b, Blasen und Elektroden nur schemenhaft erkennbar). Da die fluoreszierenden Partikel jedoch im Vergleich vom Laserstreulicht zu deutlich weniger intensivem PIV-Signal führten, stellte sich nun allerdings die Plasma-Emission in Kombination mit der verwendeten sCMOS-Kamera als problematisch heraus.

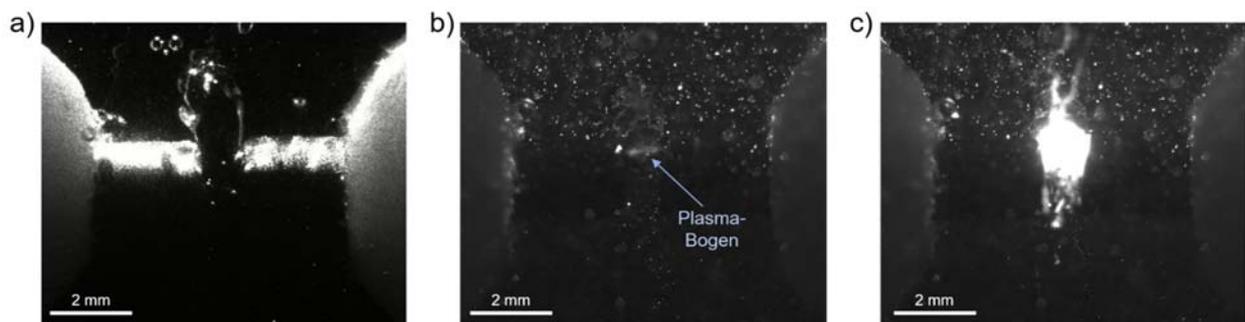


Abb 13: Tests für PIV-Parameter. a) PIV mit streuenden Seedingpartikeln: Streulicht von Elektroden und Blasen dominiert Signal; b) PIV mit fluoreszierenden Partikeln, Frame 0,  $t_{exp} = 1$  ms: Streulicht und Plasma-Emission unterdrückt; c) Fluoreszenz-PIV, Frame 1: aufgrund langer Belichtungszeit (ca. 20 ms) dominiert die Plasma-Emission in Nähe der Elektroden das Signal.

Hintergrund ist, dass das Fluoreszenzsignal im Bereich der regelbaren Belichtungszeiten konstant ist, da die Fluoreszenzprozesse auf kurzen Zeitskalen ( $\approx 1$  ns) stattfinden und somit die Fluoreszenzdauer maßgeblich von der Laserpulsdauer bestimmt (7 ns) ist. Die kontinuierliche Plasma-Emission wird dagegen über die gesamte Belichtungsdauer integriert und ist daher proportional zu dieser. Deswegen spielt die Belichtungsdauer der Bilder eine entscheidende Rolle im Helligkeitsverhältnis von Plasma-Emission und Fluoreszenzsignal. Bei der verwendeten Kamera ist die Belichtungszeit  $t_{exp}$  des ersten Frames einstellbar im Bereich  $t_{exp} > 0,1 \mu s$ , sodass hier die Plasma-Helligkeit durch die zeitliche Filterung reduziert wird (siehe einzelnen Plasmabogen in 13b). Die Belichtungszeit des zweiten Frames ist in der Kamera dagegen nicht regelbar und beträgt 20 ms, was zu einer relativen Verstärkung der Plasma-Emission bis hin zur Überbelichtung führt, siehe 13c.

Erster Lösungsansatz für dieses Problem war die Verwendung des je ersten Frames zweier sCMOS-Kameras, die über einen 50-50 Strahlteiler dasselbe Signal zugespielt bekamen, siehe Abb 14.

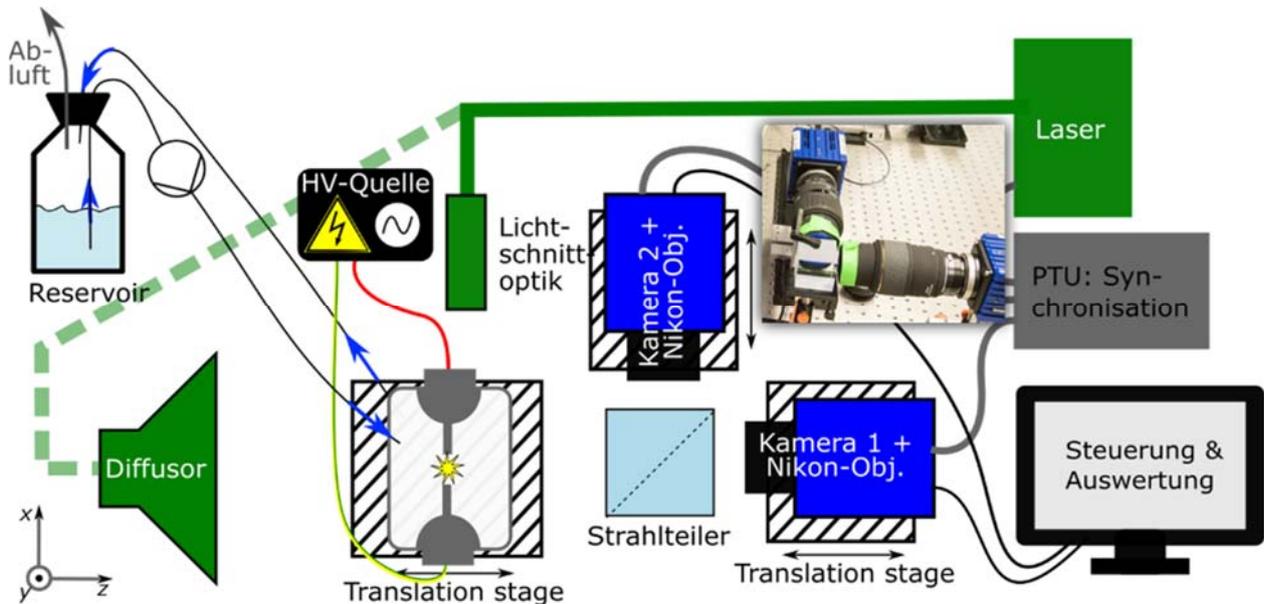


Abb 14: Schematische Darstellung der Messaufbau-Anpassung 1 zur Unterdrückung der Plasma-Emission mittels Strahlteilers und zwei sCMOS-Kameras; verwendet zwischen April 2021 und Juni 2022. Inset: Foto des Aufbaus.

Der angepasste Aufbau ermöglichte die Unterdrückung der Plasma-Emission, sodass sowohl Frame 0 als auch Frame 1 die Eigenschaften von Abb 13b aufwiesen. Allerdings war die Messung über zwei verschiedene Kameras mit Umlenkung über den Strahlteiler auch mit Nachteilen verbunden:

- Der Strahlteiler führte zu einer Vergrößerung des minimalen Arbeitsabstandes, sodass die Auflösung reduziert wurde.
- Trotz bestmöglicher Positionierung des Strahlteilers lagen in Kameras 1 und 2 leicht verkippte und verschobene Bilder vor.
- Mit den zwei Kameras mussten zwei Vergrößerungen und Arbeitsabstände möglichst gleich eingestellt werden, was nicht exakt möglich war.
- Zur Korrektur der oben aufgelisteten Punkte wurde ein zusätzlicher „Selbst-Kalibrierungsschritt“ durchgeführt, was die Datenauswertung umständlicher machte und die Fehlerabschätzung erschwerte.

Zusammenfassend erzielte die Methode zwar den erforderlichen Effekt der Plasma-Emissions-Unterdrückung und ermöglichte daher eine PIV-Vermessung in Plasma-Nähe, doch nur zum Preis einer umständlicheren und fehleranfälligeren Versuchsdurchführung.

Im Austausch mit PA-Mitglied Knut Mannel von LaVision GmbH wurde für dieses Setup eine Alternative entwickelt, die die zeitliche Plasma-Emissions-Unterdrückung mit der einfacheren Handhabung über eine einzelne Hochgeschwindigkeitskamera kombiniert, siehe Abb 15.

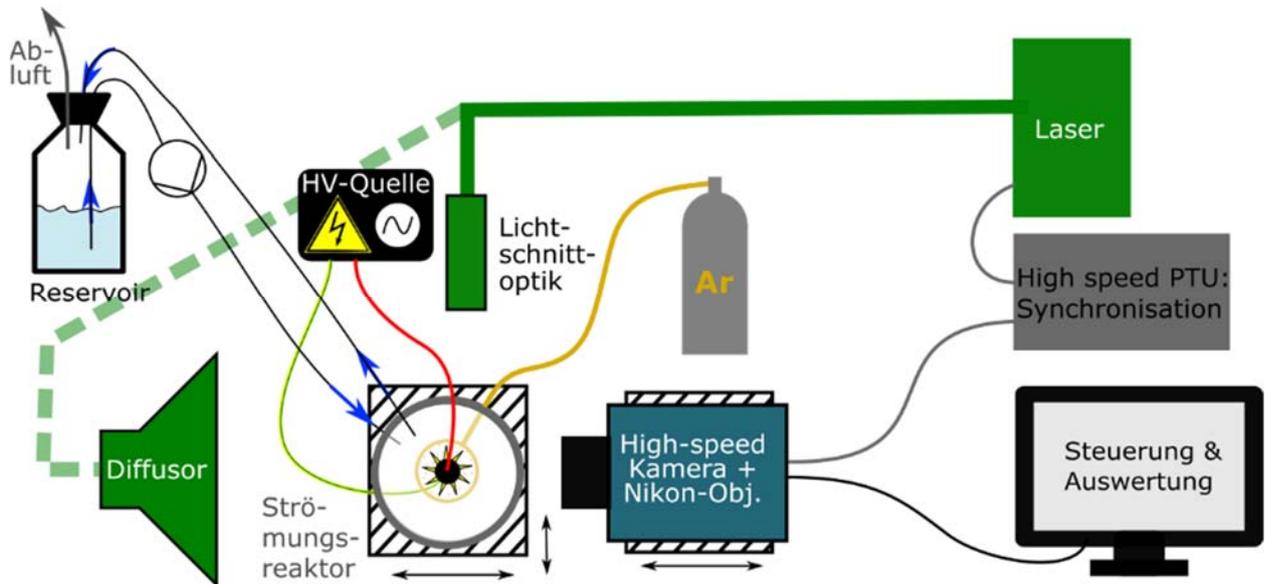


Abb 15: Schematischer Messaufbau (Version 2), final (ab Juni 2022): Strahlteiler-Setup mit zwei Kameras wird durch High-Speed Kamera High-Speed Star 3 ersetzt, mit der die Belichtungsdauer beider Frames des Doppelbildes geregelt werden kann.

Die Hochgeschwindigkeitskamera „High Speed Star 3“ (HSS3) erlaubt bei voller Auflösung eine Bild-Wiederholungsrate von 500 kHz im Doppelbildmodus. Über diese Bild-Wiederholungsrate ließ sich die Belichtungszeit in einem begrenzten Rahmen einstellen, der jedoch ausreichte, um das Störlicht des Plasmas hinreichend zu unterdrücken, siehe AP 3. Nachteil an dieser Versuchsanordnung war, dass die Auflösung bei gegebenem Gesichtsfeld um mehr als den Faktor zwei einbüßte (sCMOS-Kamera: 2160 x 2560 px vs. HSS3-Kamera: 1048 x 1048 px). Um dem Rechnung zu tragen, erfolgte eine erneute Anpassung der fluoreszierenden Seedingpartikel, siehe TP 1.3. Außerdem musste aus Kompatibilitätsgründen ein Update der PTU und der Kamera-Firmware erfolgen musste.

#### *Sonstige Anpassungen im Aufbau und Parameter für PIV-Messungen*

Der oben beschriebene Aufbau wurde verbessert, um die Messungen bei Auf- und Umbau des Reaktors möglichst reproduzierbar zu halten und die Datenqualität (Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, Dichte der Seeding-Partikel) zu optimieren. Dazu wurde (1) der Reaktor bestmöglich fixiert, (2) die Justierung von Reaktor- und Kamera-Position über Translation Stages verfeinert und (3) die Art und Konzentration der Seedingpartikel angepasst. Im Folgenden werden die einzelnen Anpassungen nacheinander beschrieben.

Sowohl die Variation einzelner Reaktorparameter als auch die Kalibrierung erforderte einen Ab- und Aufbau des Reaktors. Um die Messungen möglichst vergleichbar und die Kalibrierung valide zu halten, war eine reproduzierbare Positionierung des Reaktors daher unerlässlich. Dafür wurde eine mit der optischen Schiene über Verschiebetische fest verschraubte Klemmvorrichtung für eine formangepasste Reaktorbodenplatte entwickelt, die mit Passstiften ergänzt wurde, siehe Abb 16. So konnte der Reaktor in kurzer Zeit unkompliziert in die zuvor einstellte Position gesteckt werden.



Größe wenige (aber > 1) Pixel betragen und ihre Dichte so eingestellt werden, dass mindestens 10 Partikel pro Auswerte-Fenster (i.A. 32x32 px – 48x48 px) in beiden Doppelbildern vorliegen. Um eine gute Datenqualität zu erreichen, wurden daher für die verschiedenen Kameratypen und Auflösungen unterschiedliche fluoreszierende Seedingpartikel miteinander verglichen und ihre Konzentration optimiert. Neben dem verwendeten Farbstoff wird die Fluoreszenzintensität  $I$  von der Partikelgröße (Radius  $r$ , Volumen  $V$ ) bestimmt:

$$I \propto V \propto r^3.$$

Während größere Partikel somit zwar ein besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis ermöglichen, wurde im Zuge der Untersuchungen der Nachteil beobachtet, dass sie deutlich schneller in der Flüssigkeit absinken, was wiederum bedeutet, dass sie der Strömung schlechter folgen. In Anbetracht dieser Kriterien wurde daher die kleinstmögliche Partikelgröße gewählt, für die ein hinreichend helles Signal erzeugt werden konnte. Eine Übersicht der im Vergleich berücksichtigten Seedingpartikel befindet sich in Tabelle 6.

Tabelle 6: Übersicht über untersuchte Fluoreszenz-Tracer-Partikel zur Optimierung des PIV-Signals.

Name	Kurzname	Farbstoff	Partikel-Durchmesser	Hersteller
R0300	FM3	„Red fluorescing“	3 $\mu\text{m}$	Duke Scientific
PS-FluoRed-PEG-4.5	FM4	„FluoRed“	4.3 $\mu\text{m}$	microparticles GmbH
MF-RhB-2150	FM10	Rhodamin B	10.2 $\mu\text{m}$	microparticles GmbH
XPR-1935	FM50	„Red fluorescent“	50 $\mu\text{m}$	Duke Scientific

Die Ergebnisse des Seedingpartikel-Vergleichs befinden sich in Abbildung 18. Aufgrund des kleinen Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses (*Signal-to-noise ratio*, SNR) wird der kleinste Seedingpartikel, FM3, ausgeschlossen. Die anderen Seedingpartikel zeigen alle bei relativ niedrigen Laserleistungen (LP) ein hinreichend klares Signal und SNR (Laserschwelle bei ca. 50% LP). Allerdings zeigt die auf ca. 2 Auswertefenster vergrößerte Ansicht in der zweiten Zeile, dass FM4 eine relativ breite Größenverteilung aufweist, die Folge von Partikelagglomeration ist. Dabei sind die kleineren Einzelpartikel kaum größer als ein Pixel – somit am unteren Rand der nötigen Größe – und infolge dessen auch relativ dunkel. Im Vergleich zwischen FM50 und FM10 sind die größeren Partikel schon so hell, dass es selbst bei niedrigsten Laserleistungen nahe dem Schwellwert teilweise zu Überbelichtung kommt. Außerdem limitiert ihre Größe die höchste Partikeldichte, die deutlich größer als 10 pro Auswertefenster sein sollte. Aufgrund dieser Beobachtungen wird FM10 mit 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser als den für diese Versuchsssettings geeignetste Seedingpartikeltyp gewählt. Der Partikelagglomeration, die sich mit der Zeit ausbildet, wie für Seedingpartikel FM4 und FM10 zu beobachten, wird durch ein zehninütiges Ultraschallbad bei voller Leistung direkt vor den Messungen entgegengewirkt.

Ungeachtet der Analyse im Rohbild zeigt die PIV-Auswertung (unterste Zeile von Abb 18) eine relative Robustheit und ähnliche Strömungsfelder für die verschiedenen Seedingpartikel. Diese Robustheit erlaubt es, die gefundenen Partikel für ein breiteres Spektrum an Einstellungen (Vergrößerungen, Partikeldichte) zu verwenden, ohne jedes Mal eine erneute Optimierung vornehmen zu müssen.

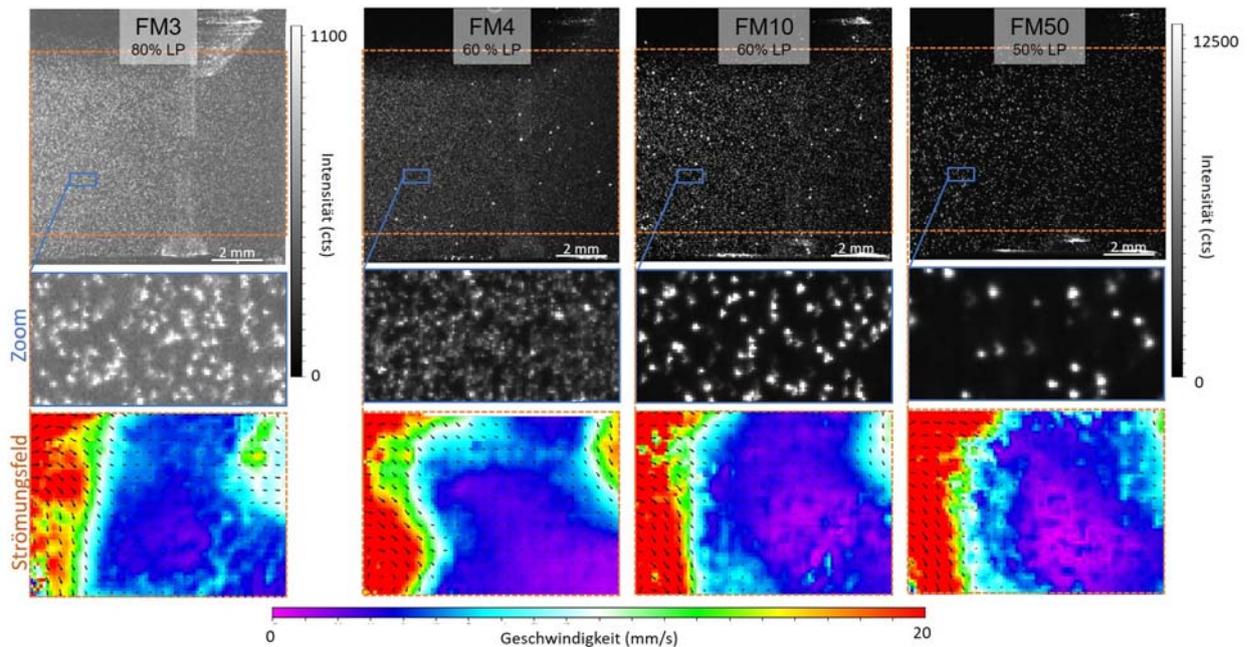


Abb 18: PIV-Messungen mit unterschiedlichen Seedingpartikeln. Von links nach rechts: Steigender Durchmesser der Seedingpartikel, sinkende Laserleistung (LP). Erste Zeile: Übersicht des PIV-Rohbilds (1000 x 1000 px). Zweite Zeile: Zoom auf 50 x 100 px. Dritte Zeile: Messergebnisse des Strömungsfeldes.

### TP1.3 Ermittlung von Betriebsparametern (FS2, ZBT)

Für eine quantitative Auswertung im Allgemeinen und den im vorigen Abschnitt beschriebenen zwei-Kamera-Messaufbau im Speziellen ist eine zuverlässige Kalibrierung unerlässlich. Herausforderung an der Kalibrierung war, dass der Reaktor eine begrenzte Größe und definierte Geometrie aufwies, sodass eine Standard-Kalibrierung mittels der Kalibrierplatten von LaVision nicht möglich war. Stattdessen wurde eine Kalibriervorlage entworfen und erstellt, die folgenden Anforderungen genügte:

- Das Kalibriermuster muss eine Kalibrierung in der erforderlichen Größenordnung ermöglichen (Gesichtsfelder ca. 20-50 cm im Durchmesser).
- Die Vorlage musste stabil in beiden Varianten des Strömungsreaktors positionierbar sein, mit PMMA- und POM-Oberteil.
- Die Vorlage musste sowohl in Wasser als auch Ethanol hinreichend beständig sein.

Für die Kalibriervorlage wurde daher drei regelmäßige Punktmuster auf quadratischen Gittern angeordnet – 1 mm Durchmesser mit 4 mm Abstand, 0,5 mm Durchmesser mit 2 mm Abstand und 0,2 mm Durchmesser mit 4 mm Abstand, siehe Abbildung 19. Dieses Muster wurde ausgedruckt und auf eine Größe zugeschnitten, dass es sich zwischen Reaktorrand und Gasverteilungshalterung stabil positionieren ließ. Im letzten Schritt wurde die Vorlage laminiert, um mechanisch sowie gegen Wasser und Ethanol eine hinreichende Beständigkeit aufzuweisen.

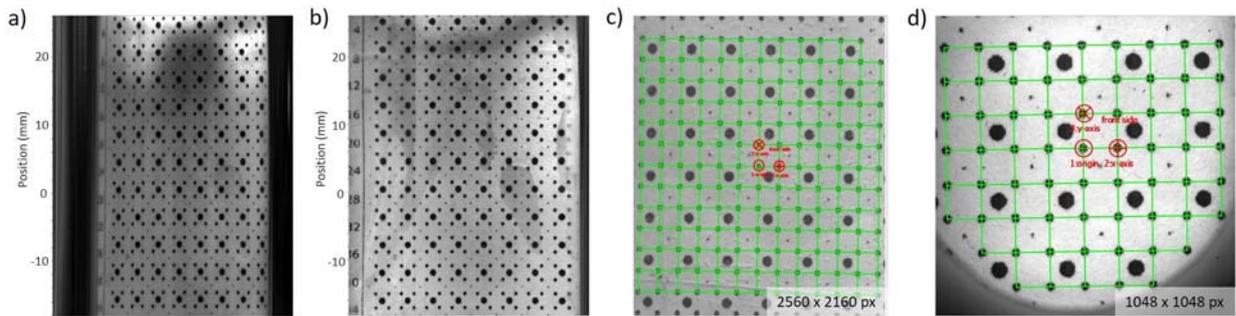


Abb 19: Kalibrierung. a) Kalibrierplatte in mit Luft gefülltem Reaktor mit PMMA-Oberteil; b) Wie (a), nur mit Wasser gefüllt; c) Erfolgreiches Kalibrierergebnis in mit Wasser gefülltem PMMA-Oberteil; d) Erfolgreiches Kalibrierergebnis in mit Ethanol gefülltem POM-Oberteil.

Abb 19a und b verdeutlichen die Wichtigkeit, die Kalibrierung im Reaktor vorzunehmen, der schon mit Flüssigkeit gefüllt ist, da aufgrund der Reaktorgeometrie die Brechungsindexunterschiede (hier zwischen Luft und Wasser) zu signifikanten Unterschieden in der Verzerrung führen. Abbildungen 19c und d demonstrieren die Eignung der entwickelten Kalibriervorlage sowohl für den Wasser-Reaktor mit PMMA-Oberteil als auch für den Ethanol-Reaktor mit POM-Oberteil (verschiedene Vergrößerungen).

Um den Fehler der Kalibrierung einzuschätzen, der davon herrührt, dass die Kalibrierung nur in einer Reaktorebene vorgenommen wird, wurde für die Stereo-PIV-Messungen anhand von unbewegten Bildern eine „planar self-calibration“ durchgeführt, die jedoch zu keiner merklichen Verbesserung der Datenqualität führte. Daher wird die Kalibrierung für alle vermessenen Reaktorebenen als hinreichend genau angenommen.

#### TP1.4 Maximal zulässige Graphenkonzentration in Ethanol für PIV-Messungen (FS2, ZBT)

Die Voruntersuchungen verfolgten mehrere Ziele: durch sie sollten erstens die Randbedingungen für erfolgreiche laser-optische Vermessungen in Plasmanähe und zweitens Anforderungen an den zu designenden Strömungsreaktor (AP 2) ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurden Experimente am Batchreaktor sowie auch CFD-Simulationen durchgeführt.

Während des Graphensyntheseprozesses nimmt die Graphenkonzentration über die Zeit zu und als Konsequenz die Transmission ab. Bei laseroptischen Messungen ist die Transmission ein zentraler Faktor für die Datenqualität bzw. das SNR. Daher wurde die Gesamttransmission durch eine 50 mm lange Küvette für verschiedene Konzentrationen von Referenz-Graphen bestimmt, um so die maximale Konzentration von Graphen zu ermitteln, für die gute Ergebnisse der laseroptischen Messungen zu erwarten sind.

Abbildung 20a zeigt hintergrund-korrigierte UV-Vis-Spektren (Shimadzu, UV-1900) für verschiedene Konzentrationen von kommerziellen graphenähnlichen Nanokristalliten von XGSciences „xGnP“. Diese besitzen eine Dicke von durchschnittliche 15 nm mit einem Kristallitdurchmesser von ca. 15 µm. Die Spektren des kommerziellen 15 µm-Graphen zeigen an verschiedenen Messtagen (Tag 1 und Tag 2) verschiedene Charakteristika. Gemäß Literatur lässt dies auf verschiedene Kristallitgrößen schließen, wobei größere Kristallitdurchmesser zu einer geringeren Dispersion führen.<sup>2</sup> Die verschiedenen großen Kristallite bei dem gleichen Ausgangsprodukt könnten von verschiedenen starken Dispergier-Prozeduren an den Tagen

versursacht sein, wobei an Tag 2 mit dem sanfteren Dispergierprotokoll größere Kristallite erhalten blieben. Den Referenzspektren gegenübergestellt sind Spektren von Graphendispersionen aus dem am INP entwickelten Prozess unbekannter Konzentration. Die spektrale Dispersion weist auf eine tendenziell kleinere Kristallitgröße im Vergleich zum kommerziellen Graphen hin.

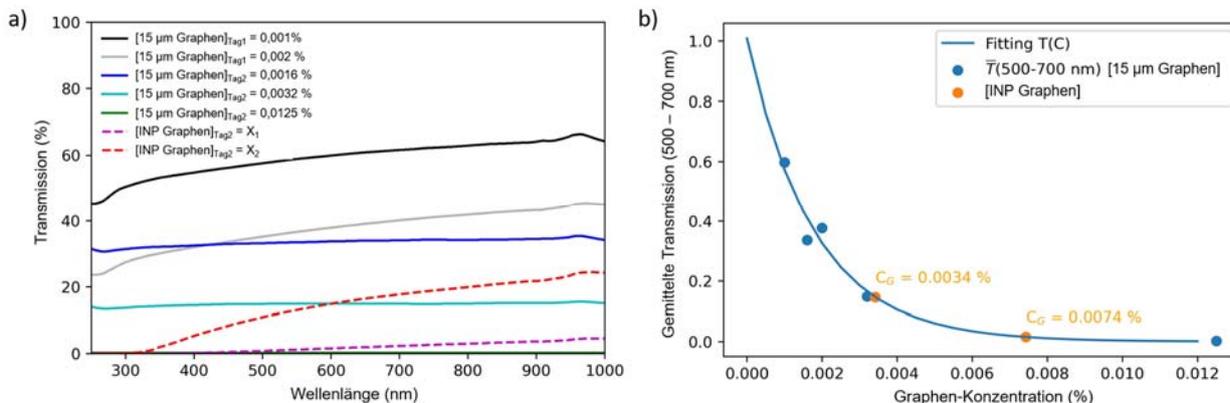


Abb 20: Ermittlung der maximalen Graphenkonzentration. a) UV-Vis-Spektren von Referenz-Graphen in verschiedenen Konzentrationen und INP-Graphen unbekannter Konzentration. b) Graphentransmission in Abhängigkeit der Graphentransmission und exponentieller Fit, woraus die Konzentration des INP-Graphens bestimmt wurde.

Gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Transmission  $T = I/I_0$  und der Konzentration  $c$  eines absorbierenden Materials mit Absorptionskoeffizient  $\varepsilon$ :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon cd}.$$

Dabei ist die Transmission zudem abhängig von der Dicke  $d$  des durchstrahlten Mediums, die im vorliegenden Fall mit 50 mm ähnlich dem Reaktordurchmesser gewählt und konstant gehalten wurde. Es ist zu beachten, dass das Lambert-Beersche Gesetz eine Näherung darstellt und im Grenzfall für sehr hohe Oszillatorstärken und Partikeldichten sowie im Vergleich zu den Absorptionsquerschnitten großen Streuquerschnitten seine Gültigkeit verliert.<sup>3</sup> Für die meisten realen Fälle stellt es jedoch eine sehr gute Näherung dar,<sup>3</sup> wie Abbildung 20b zeigt. Dort ist die spektral gemittelte Transmission zwischen 500 und 700 nm über die Graphenkonzentration aufgetragen, die sich trotz der Dispersionsdifferenzen hinreichend mit einem exponentiellen Fit beschreiben lässt. Somit lassen sich mithilfe der Transmissionsmessung die Konzentrationen des Graphens aus dem am INP etablierten Prozess mit 0,003% bzw. 0,007% abschätzen.

Die obige Betrachtung zeigt, dass die hohe Oszillatorstärke von Graphen schon bei sehr geringen Konzentrationen zu einer geringen Transmission führt. Für die PIV-Messungen existiert kein harter Grenzwert, ab dem keine Messungen mehr möglich sind. Vielmehr wird das SNR – und damit die Datenqualität der PIV-Analyse – mit abnehmender Transmission kontinuierlich schlechter. Dieser Verschlechterung lässt sich jedoch durch Anpassung der optischen Parameter wie Laserleistung oder Blendenöffnung in begrenztem Rahmen entgegenwirken. Aus der Transmissionsuntersuchung wird erwartet, dass PIV-Messungen bis zu Graphenkonzentrationen von 0,0015 gew% möglich sind.

## Analyse der Blasenverteilung durch Keramikfritte

Zusätzlich zum Batchreaktor wurde dem ZBT vom INP ein Aufbau zur Untersuchung der Blasenverteilung durch eine Keramikfritte zur Verfügung gestellt (siehe Abb 21). Da dieser aus PMMA gefertigt war, konnten nur das Blasenverhalten in Wasser beobachtet werden, was aufgrund der höheren Oberflächenspannung nur bedingte und qualitative Rückschlüsse auf das Blasenverhalten in Ethanol erlaubt.

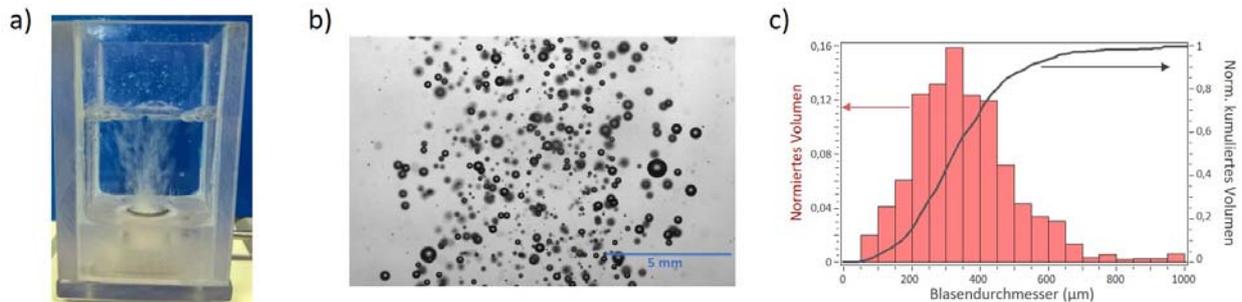


Abb 21: Blasenuntersuchungen an Keramikfritte. a) Aufbau zur Untersuchung; b) Shadowgraphy-Aufnahmen und c) daraus folgende Größenverteilung der Blasensäule.

Die Shadowgraphy-Aufnahmen zeigen eine Verteilung von Blasen mit unterschiedlichen Durchmessern. Die quantitative Analyse ergibt einen mittleren, nach Blasen volumen gewichteten Blasendurchmesser von etwa 300 µm (siehe Abb 21c). Im Vergleich dazu ist für Ethanol aufgrund der geringeren Oberflächenspannung ein geringerer mittlerer Blasendurchmesser zu erwarten. Da die Graphensynthese an den Grenzflächen zwischen Gas- und Flüssigphase erwartet wird und die Grenzfläche daher möglichst groß gehalten werden soll, werden sowohl die kleine Blasengröße als auch die definierte Verteilung als für zukünftige Experimente zufriedenstellend gewertet.

## TP1.5 Ableitung von Anforderungen an das Reaktionskonzept (FS2, ZBT)

Aus den oben beschriebenen sowie weiteren Untersuchungen und Anpassungen lassen sich die im Folgenden beschriebenen Randbedingungen für das Design des Strömungsreaktors ableiten.

### Reaktor als geschlossenes System

Der Batchreaktor als offenes Gefäß führt an zwei Stellen zu Schwierigkeiten: (1) Die notwendige zusätzliche Einhausung aus Sicherheitsgründen erschwert das allgemeine Handling und den optischen Zugang, vor allem für Aufnahmen aus der Nähe. (2) Aufgrund der offenen Wasseroberfläche müssen Zu- und Abfluss separat geregelt werden, sodass ein konstantes Fülllevel praktisch sehr schwer zu erreichen ist. Dies führt einerseits zu veränderten Versuchsbedingungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten und andererseits zu einem erhöhten Sicherheitsrisiko, da sowohl ein Überlaufen als auch ein Leerlaufen des Reaktors die Explosionsgefahr mit Ethanol erhöht.

Aus diesen Gründen sollte der Strömungsreaktor als geschlossenes System mit kontrollierter Absaugung entwickelt werden, sodass im Reaktor selbst zu jeder Zeit die gleichen Versuchsbedingungen vorherrschen und aus Sicherheitsgründen das Volumen mit Ethanoldämpfen minimiert wird.

## **Verwendung weitestgehend schwarzer Bauteile**

Trotz der Verwendung von fluoreszierenden Seedingpartikeln vermindern stark Licht streuende Oberflächen die Qualität der PIV-Messungen, da auf diesem Weg Partikel außerhalb des signalgebenden Lichtschnitts angeregt werden. Selbst wenn sich diese außerhalb der Fokusebene der Kamera befinden, führen sie zu unerwünschter, sich verändernder Hintergrundbeleuchtung und reduzieren das SNR stark. Im Batchreaktor wurde durch Einfärben der Elektrodenhalterungen aus weißem Teflon eine deutliche Verbesserung des SNR erzielt, wie in Abb 22 gezeigt.

Abb 21: Effekt von Lichtstreuung bei Fluoreszenz-PIV. a) Rohbild im PIV-Aufbau mit weißen Elektrodenhalterungen; b) Rohbild mit eingeschwärzten Elektrodenhalterungen; Gefilterte Bilder nach „Preprocessing“ mit c) weißen und d) eingeschwärzten Elektrodenhalterungen.

Dabei wird durch die verminderte Streuung eine inhomogene Beleuchtung verbessert (Vergleich a vs. b). Nach dem standardisierten Filtern der Bilder wird die Verbesserung noch deutlicher: Während durch die starke Lichtstreuung mit weißen Elektrodenhalterungen agglomerierte, sehr helle Partikel großenteils außerhalb der Fokusebene das Signal dominieren (s. Abb 21c), kommt der Großteil des Signals mit eingeschwärzten Elektroden von kleineren, gut verteilten Partikeln in der Fokusebene.

Daher sollten im Strömungsreaktor für optische Untersuchungen wo möglich, alle Komponenten aus schwarzem Material gefertigt werden. Dies betrifft insbesondere das Reaktorgehäuse und die Elektrodenhalterungen – typischerweise aus weißem Teflon.

## **Geometrisch definierte optische Zugänge**

Im Batchreaktor erfolgte der optische Zugang des Lichtschnitts für PIV-Messungen durch die offene Wasseroberfläche. Da auch der Flüssigkeitszufluss von oben erfolgt und der Plasmabetrieb starke Wasser- und Gasdynamiken auslöst, ist diese bewegt, mitunter stark. Der optische Zugang erfolgt daher nicht über eine Ebene, sodass der Lichtschnitt durch die Brechung an der Wasseroberfläche im Reaktorvolumen auch keine Ebene mehr darstellt. Zudem verändert sich die Oberfläche und damit die Lichtbrechung permanent, sodass zu jedem Zeitpunkt ein anderes Reaktorvolumen erhellt und ausgemessen wird. Mit kurzen Zeitabständen lassen sich so möglicherweise noch Korrelationen errechnen, jedoch sind diese stark fehlerbehaftet. Zudem lässt sich das Strömungsfeld so nicht an einer definierten Position vermessen, sondern nur in einem breiten Bereich.

Der optische Zugang durch ebene, klare, geometrisch definierte Flächen ist daher unerlässlich. Aufgrund von Abschattungseffekten sind diese senkrecht zur Elektrodenachse anzuordnen. Shadowgraphy-Untersuchungen erfordern die Zugänge gegenübereinander, PIV-Untersuchungen dagegen im rechten Winkel zueinander. Um zudem eine begrenzte Rotationssymmetrie zu wahren und mehr Flexibilität im Aufbau zu haben, sind von allen vier Seiten im Quadrat senkrecht zur Elektrodenachse ebene, polierte Sichtfenster einzuplanen.

## AP 2 Konzept und Aufbau des Strömungsreaktors

### TP 2.1 Konzept Verteilerstruktur für Gaszufuhr (FS2, ZBT)

Für den Strömungsreaktor sollte ein Konzept entwickelt werden, mithilfe dessen die Präkursor-Einströmung – sowohl Gas als auch Flüssigkeit – kontrolliert werden konnte. Die Gasströmung sollte dabei möglichst kleine Blasen aufweisen und in die Reaktionszone eingeführt werden. Für die Ethanolströmung sollte sowohl ein Konzept für eine Parallel- als auch für eine Drallströmung entwickelt werden. Dazu erfolgte eine Auslegung der mittels CFD-Simulationen (CFD: *computational fluid dynamics*) über die AVL Fire™ Software. Den Input für das Modell lieferte der Projektpartner INP in Form von 3D-Modellen des zuvor besprochenen Volumens. Ziel der Simulationen war es, eine stabile, homogene Strömung zu erreichen, die die Blasen in der Nähe der Elektroden hielt. Das Modell mit den geeignetsten Parametern wurde anschließend vom Projektpartner INP realisiert.

Abb 23 zeigt eine Auswahl von simulierten Strömungsgeometrien, die in einem iterativen Prozess entwickelt wurden. Während die Parallelströmung durch gerade Flüssigkeits-Einlässe, wie im „Vortex 3“-Modell illustriert, einfach zu realisieren war, bedurfte es zur Ausbildung einer homogenen Drallströmung eine feinere Parametereinstellung hinsichtlich Einströmvektor, Vortextdurchmesser und Einströmgeschwindigkeiten.

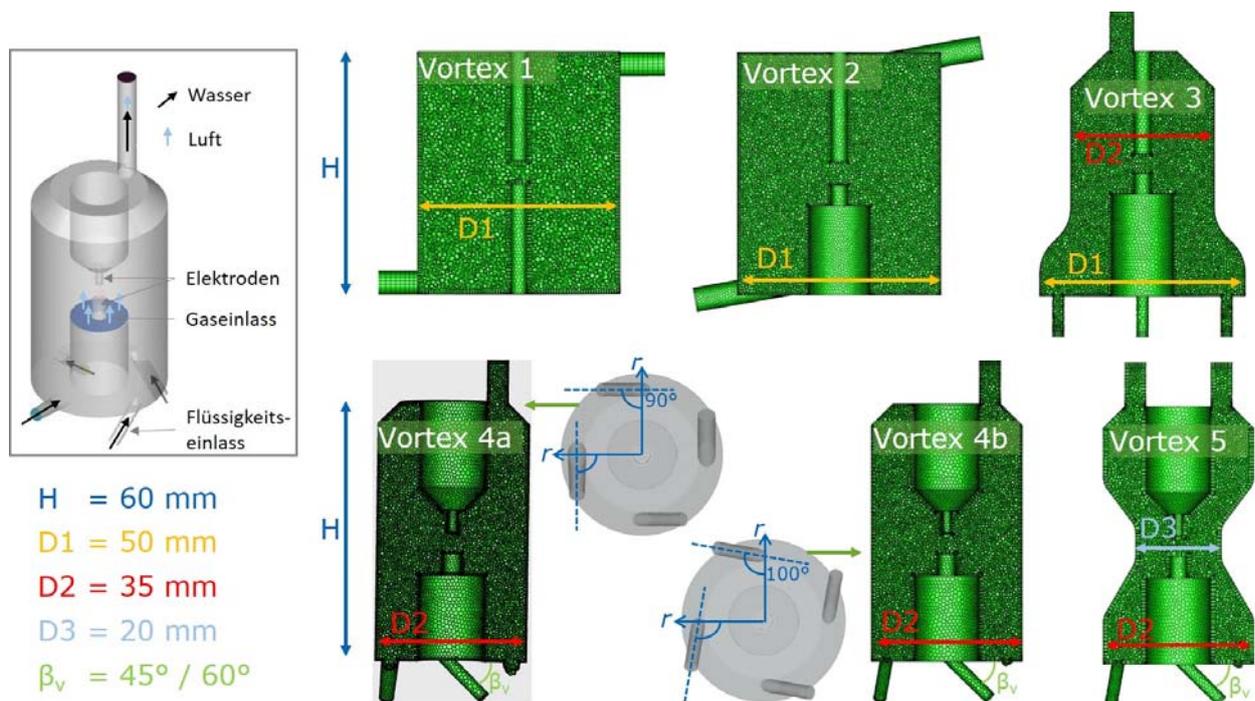


Abb 23: Übersicht über simulierte Reaktorgeometrien im Querschnitt. Inset oben links: 3D-Ansicht mit Strömungsvorgaben.

Zur Parameteroptimierung erfolgten zuerst Simulationen ohne Gaszufuhr, da die Einphasenströmung deutlich strömungsmechanisch deutlich weniger komplex und daher einfacher zu simulieren ist. Um die CFD-Simulationen so einfach wie möglich zu halten, wurden als zwei Phasen Wasser und Luft gewählt, ohne möglichen Phasenübergang und bei konstanter Temperatur. Experimente mit Wasser und Ethanol zur Überprüfung der Validität dieser Annahme zeigten im einphasigen Strömungsfeld keine signifikanten Unterschiede.

Abb 24 zeigt den Einfluss der Reaktorgeometrie auf die sich ausbildende Strömung für exemplarische Reaktorgeometrien bei einem konstanten Wasserfluss von ca. 60 ml/min. Die Simulationen zeigen, dass ein sich homogen ausbildender Wirbel mehr als einen Zulauf bedarf (Vortex 2, alle anderen haben vier Einlässe) und die Einlässe in einem Winkel zur senkrechten angestellt sein müssen. Wenn sich ein Wirbel ausbildet, besitzt dieser immer eine relativ unbewegte Stelle in der Mitte des Reaktors („Auge“). Der Vergleich von Vortex 4b und 5 zeigt, dass der Teil des Wirbels mit hoher Geschwindigkeit näher an die Reaktionszone in der Mitte des Reaktors herangeschoben werden kann, wenn der Reaktor an dieser Stelle einen geringeren Durchmesser aufweist. Daher verringert sich das Volumen der Ruhezone in der Mitte des Reaktors.

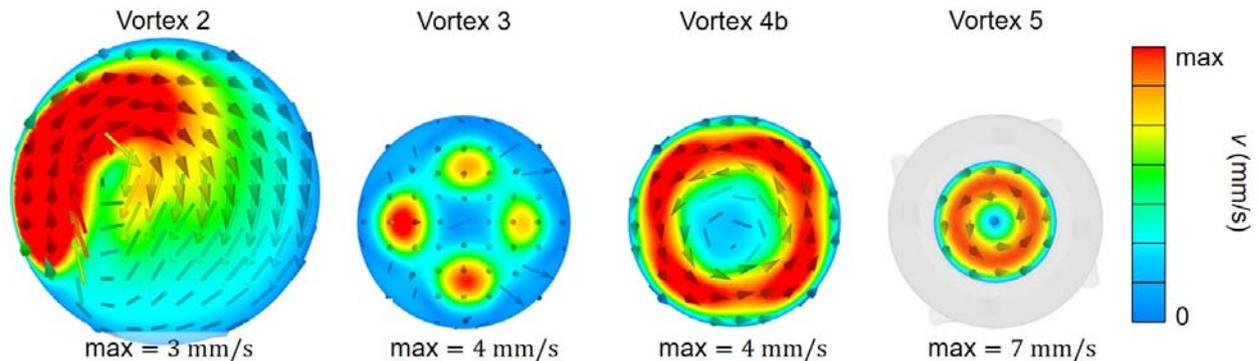


Abb 24: Einfluss der Reaktorgeometrie auf die Strömung. Exemplarische Ergebnisse der CFD-Simulationen in einem horizontalen Querschnitt durch den Reaktor auf mittlerer Höhe zwischen den Elektroden für verschiedene Reaktorgeometrien. Wasserfluss =  $10^{-3}$  kg/s = 60 ml/min.

Des Weiteren hat die Einströmgeschwindigkeit einen großen Einfluss darauf, welches Strömungsfeld sich ausbildet, siehe Abb 25. Bei sehr niedrigen Einströmflüssen ( $10^{-4}$  kg/s = 6 ml/min) ähneln sich die Strömungsfelder auch für stark unterschiedliche Reaktorgeometrien: die Hauptgeschwindigkeitskomponente geht vertikal, wobei die Geschwindigkeit in einem Ring um die Elektrode am höchsten ist und sowohl zur Mitte hin als auch zu den Außenwänden hin abnimmt. Ab  $10^{-3}$  kg/s bzw. 60 ml/min fängt sich an, das für die Geometrie typische Strömungsfeld auszubilden, das sich für noch höhere Ströme entweder stabilisiert (Vortex 4a und 4b) oder weiter verändert und komplexere Strömungscharakteristika entwickelt (Vortex 3). Hier sind auch – abhängig von der Geometrie – verstärkt horizontale Komponenten in der Strömung zu beobachten. Für den Fall der niedrigen und hohen Einströmgeschwindigkeiten sind neben den horizontalen Schnitten der Reaktionszone noch Übersichtsfelder mit vertikalen und horizontalen Schnitten dargestellt. Diese zeigen, dass die Strömungsgeschwindigkeiten in vertikaler Richtung für kleine Einströmflüsse deutlich stärker im Einlassbereich lokalisiert sind und sich bald eine relativ homogene Strömungsverteilung ausbildet. Für höhere Einlassflüsse ist dagegen eine höhere Persistenz der Strömung in vertikaler Richtung beobachtbar. Teilweise, wie am Beispiel des Vortex-4a-Reaktors, zeigt sich die Fortpflanzung der Strömung jedoch auch durch eine Wirbel- bzw. Turbulenzbildung.

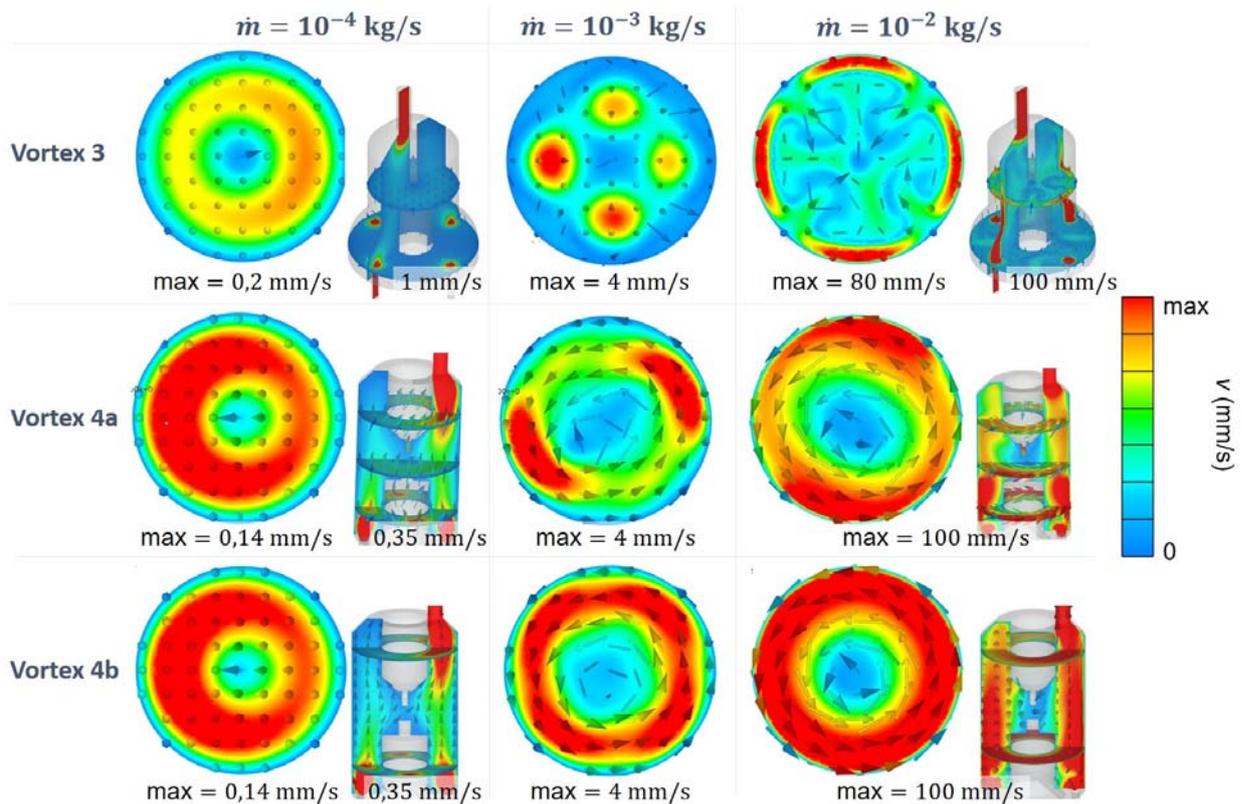


Abb 25: Einfluss der Einströmgeschwindigkeit auf das Strömungsfeld.

Der Vergleich von Vortex 4a und 4b ist darüber hinaus interessant, da es sich um sehr ähnliche Reaktorgeometrien handelt. Die Geometrien unterscheiden sich einzig im Einströmvektor, der einen  $45^\circ$  Anstellwinkel zur Vertikalen besitzt und in Vortex 4a direkt tangential einströmt ( $90^\circ$  zum Radius), wohingegen die Einströmung in Vortex 4b um  $10^\circ$  dazu nach innen verkippt ist ( $100^\circ$  zum Radius). Trotz dieser scheinbar geringfügigen Unterschiede unterscheidet sich das Strömungsfeld deutlich insofern, als dass Vortex 4b sowohl in der Horizontalen als auch in der Vertikalen eine höhere Homogenität aufweist und sich bei hohen Einströmlüssen ein homogener Wirbel bzw. Vektor ausbildet. Für Vortex 4a werden komplexere Strömungsfelder beobachtet, die interessanterweise auch keine Vierfach-Symmetrie aufweisen, wie es von den vier Einlässen zu erwarten gewesen wäre. Auch in vertikaler Richtung sind hier abrupte Geschwindigkeitsübergänge zu beobachten, was möglicherweise als Indiz für einen größeren Einfluss von Turbulenzen zu werten ist.

In einem nächsten Satz von Simulationen wurde zusätzlich zum Wasserfluss eine Gasströmung von 10 vol% relativ zum Wasserfluss angenommen. Im mittleren Fall von einem Wasserfluss von 60 ml/min entspricht das einem Gasfluss von 6 ccm. Für einen überschaubaren Rechenaufwand wurde dafür das Multiphase-Modul aus AVL Fire verwendet, innerhalb dessen kein Stofftransport oder Turbulenzübertragung an den Grenzflächen der beiden Phasen angenommen wurde. Der als Input für das Modul benötigte und als konstant angenommene Durchmesser der Gasblasen wurde aus experimentellen Beobachtungen mit  $200 \mu\text{m}$  abgeschätzt. Spätere Untersuchungen zeigten, dass die Annahmen für die Zweiphasensimulation zu vereinfacht waren: Variation der Blasengröße, Einfluss der verschiedenen Oberflächenspannungen von Wasser und Ethanol, Größenordnung des Gasflusses im optimierten Plasmaprozess. Daher sind die folgenden Ergebnisse nur qualitativ zu betrachten und zu bewerten.

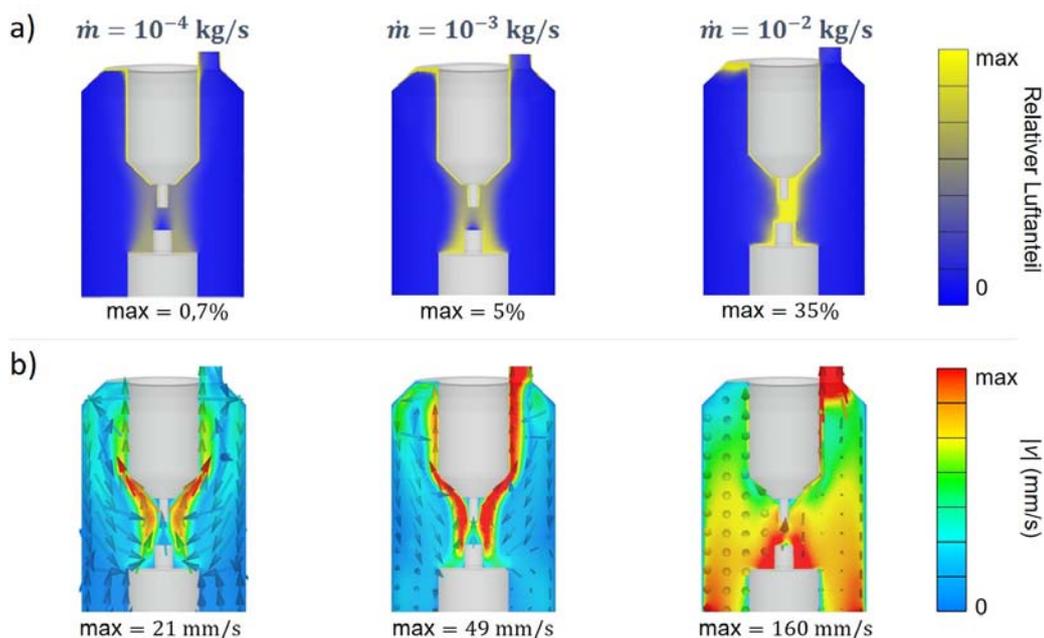


Abb 26: Einfluss der Gasströmung und des Wasserflusses am Beispiel des Reaktors 4b auf a) die Gasverteilung und b) das Strömungsfeld. Die verschiedenen Spalten zeigen verschiedene Wasser-Eintrömraten mit jeweils zusätzlichen 10 vol% Gasfluss.

In Abb 26 sind die Ergebnisse der CFD-Simulationen in Reaktor „Vortex 4b“ mit einer 10 vol% Gaseinströmung dargestellt. Bei Auswertung der lokalen Verteilung des relativen Gasanteils (Abba) fällt auf, dass, obwohl das Verhältnis von Lufteströmung zu Wassereinströmung konstant ist, die lokale Maximalkonzentration bei steigenden Einströmraten stark von 0,7% auf über 35% in Elektrodennähe ansteigt. Der Grund liegt vermutlich darin, dass die Blasenbewegung im Reaktor durch Auftriebsprozesse dominiert wird und somit die Blasenverweilzeit unabhängig von der Gaseinströmrade ist. Unter dieser Annahme wäre zu erwarten, dass das Gesamtblasenvolumen im Reaktor proportional zur Einströmrade ist. Stattdessen steigt der Luftanteil zwar stark an, jedoch subproportional. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Flüssigkeitsströmung – in diesem Fall der sich mit höherem Wasserfluss ausbildende Vortex – den Austrag der Blasen aus dem Reaktor beschleunigt. Des Weiteren ändert sich die lokale Gasverteilung. Mit zunehmendem Vortex wird die Gassäule immer stärker in Elektrodennähe fokussiert, möglicherweise als Konsequenz des sich zunehmend ausbildenden Auges in der Mitte des Wirbels. Für die angestrebten Versuchsbedingungen von lokalisierten Argon-Blasen in der Reaktionszone wird dies positiv gewertet.

Während Abbildung 26a die zu erwartende Blasenverteilung zeigt, ist in Abb 26b der Einfluss der Gasströmung auf die Flüssigkeitsströmung dargestellt. Für geringe Einströmraten stellt sich im Bereich der Blasensäule eine erhöhte Wassergeschwindigkeit ein, die eine Impulsübertragung der aufsteigenden Blasen auf die Wasserströmung nahelegt. Diese lokal überhöhte Gasgeschwindigkeit ist geringer für sehr niedrige Einströmraten, was auf den geringen absoluten lokalen Luftanteil zurückzuführen ist. Erst bei hohen Wasserflüssen, die einen stabilen Wirbel im Reaktor auslösen ist dieser Wirbel auch noch mit Gasblasen gut erkennbar. Die höhere Flüssigkeitsdynamik in der Reaktionszone, die auch hier beobachtet wird, könnte dabei einen positiven Effekt auf die Plasmasynthese haben, da der Austausch von frischem Ethanol in der Reaktionszone durch die Gasströmung gefördert wird. Allerdings sind die hier durchgeführten

CFD-Simulationen weder dafür beabsichtigt noch geeignet, Bewertungen der Reaktionsprozesse durchzuführen, sodass der von der Gasströmung ausgelösten Einfluss der erhöhten Flüssigkeitsdynamik auf die Graphensynthese später im Projekt experimentell untersucht wurde.

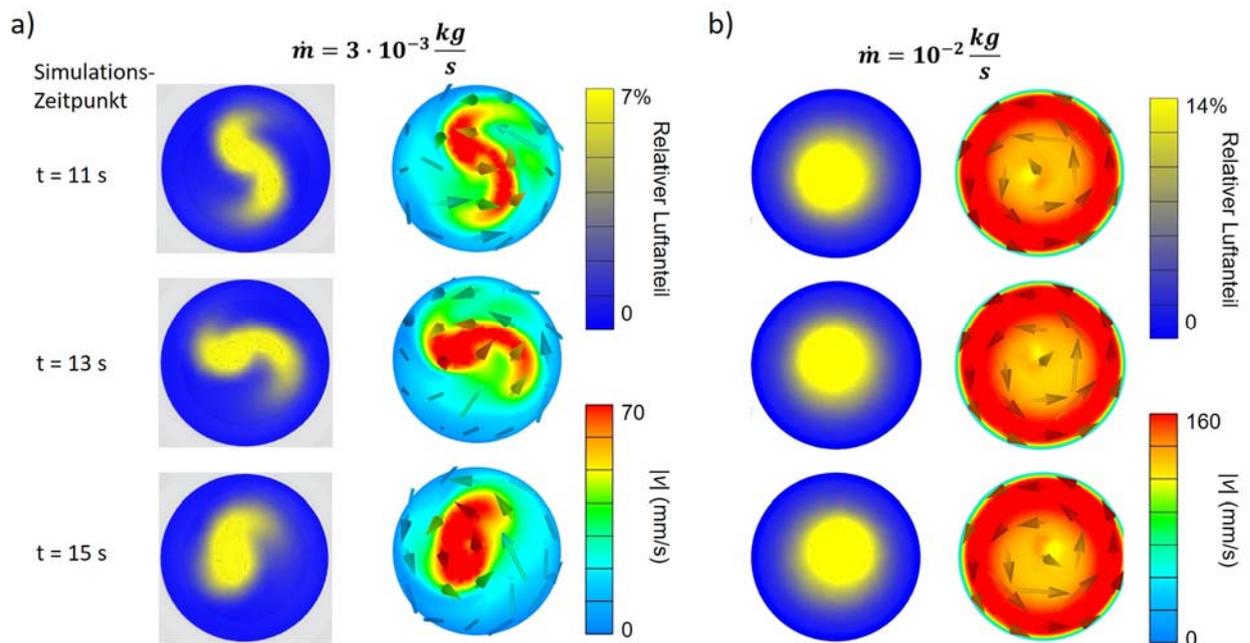


Abb 27: Zeitliche Strömungsvariationen in Reaktor 5, ausgelöst durch eine Gaseinströmung im Fall einer Wasserströmung von a)  $3 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$  und b)  $10^{-2} \text{ kg/s}$ .

Abb 27 zeigt einen subtileren Effekt der zusätzlichen Lufteinströmung, der in den verschiedenen Reaktormodellen in unterschiedlichem Ausmaß beobachtet wurde, hier für Reaktor „Vortex 5“ mit verjüngtem Reaktordurchmesser in Elektrodenhöhe. Während ohne Lufteinströmung das ausgebildete Strömungsfeld weitgehend zeitlich konstant ist (nicht gezeigt), wird unter bestimmten Bedingungen eine starke zeitliche Veränderung der Strömung und Blasenverteilung beobachtet, siehe Abb 27a, Momentaufnahmen der transienten Simulation im Abstand von 2 s. Diese zeitlichen Veränderungen in der Strömung würden im Reaktorbetrieb konstante Versuchsbedingungen verhindern, sodass dieser Zustand zu vermeiden ist. Allerdings zeigen die Simulationen außerdem, dass sich diese zeitlichen Variationen unter anderen Bedingungen, insbesondere für höhere Flüssigkeitsströme und der damit einhergehenden höheren Vortexstabilität, auch wieder reduzieren lassen. Es ist anzumerken, dass selbst im Fall der ohne Gasströmung keine komplette Stabilität (= kein Gleichgewichtszustand) des Strömungsfeldes ausbildet und die Simulationen nur für transiente Berechnungen konvergieren. Allerdings war in diesem Fall die zeitliche Variation in den Simulationsergebnissen nicht offensichtlich.

### Schlussfolgerungen aus den CFD-Simulationen

- Aufgrund der oben erläuterten Untersuchungen und Beobachtungen wurde die Reaktorgeometrie 4b als geeignetste ausgewählt. Grund dafür war, dass in Reaktor 4b der stabilste Flüssigkeitsvortex beobachtet wurde, der auch in der Gegenwart von einer Gaseinfluss keine starken zeitlichen Fluktuationen zeigte. Dieser wurde im Folgenden vom Projektpartner INP realisiert.

- Um den sich ausbildenden Vortex zu stabilisieren, werden hinreichend große Flüssigkeitsströmungen von mindestens 200 ml/min benötigt. Da dies durch die Peristaltikpumpe für den Batchreaktor nicht gewährleistet werden kann, bedarf es einer neuen Pumpe mit ausreichender Förderrate. Dafür wurde zuerst eine Membranpumpe mit einer Förderrate von bis zu 1,3 l/min gewählt (knf Liquiport NF 100 RC). Da diese jedoch eine starke Pulsation mit einer Frequenz von ca. 5 Hz aufwies, wurde sie im Verlauf der Versuchsoptimierung mit einer pulsationsgedämpften Membranpumpe mit einer maximalen Förderrate von 1,5 l/min (knf FP150) ersetzt.
- Der erste Ansatz für die Gaszufuhr-Verteilerstruktur über eine keramische Fritte (siehe Kapitel 3.2 sowie 0) führt bei allen getesteten Reaktorgeometrien und Flussparametern zur gewünschten, konzentrierten Blasenverteilung in der Nähe der Elektroden (TP 2.1).
- Der Einströmvektor hat große Auswirkungen auf das sich ausbildende Strömungsfeld. Daher kann eine Kontrolle des Strömungsfeldes über eine Veränderung von Inlets bzw. Flowplates im unteren Teil des Reaktors bei ansonsten unveränderter Reaktorgeometrie erfolgen (Vgl. Vortex 4a und 4b in Abb ). Auf diese Art kann bei ansonsten gleichbleibenden Versuchsbedingungen auch eine Drall- oder Parallelströmung eingestellt werden (TP 2.2. und 2.3).

*Charakterisierung der Blasengrößenverteilung und des Strömungsfeldes im Durchflussreaktor ohne Plasma*

Gemäß der Ergebnisse der Voruntersuchungen wurde vom Projektpartner ein Durchflussreaktor konzipiert und realisiert. Das Design ermöglichte dabei die Variation einer Vielzahl von Parametern, siehe Abb 28.

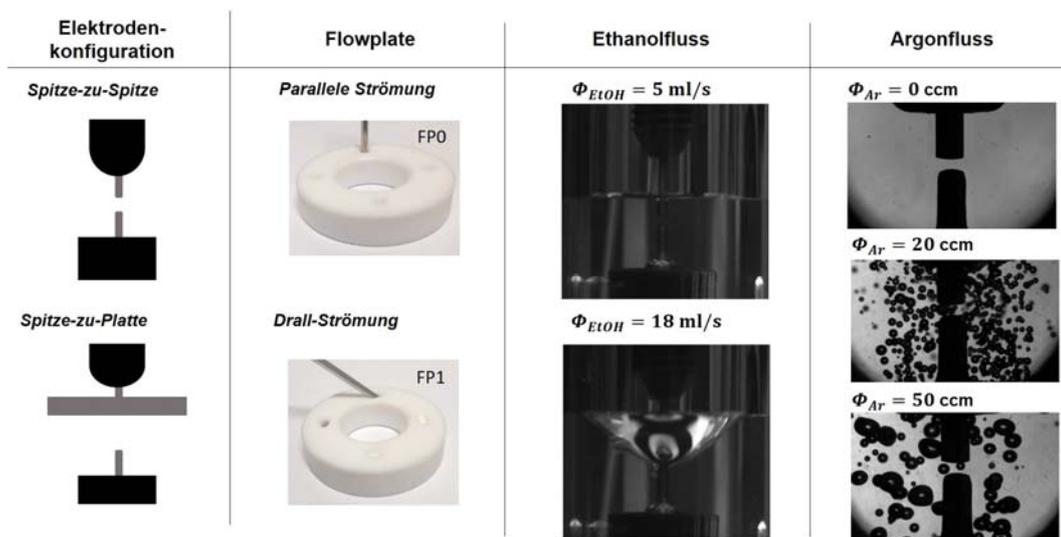


Abb 28: Übersicht über die Variationsparameter im Strömungsreaktor abgesehen von den Plasmaparametern.

Um den Einfluss des Plasmas auf die Strömung bestimmen zu können, mussten daher zuerst die Effekte der verschiedenen Variablen untersucht werden. Dazu wurden PIV- und Shadowgraphy-Messungen ohne Plasma durchgeführt, um die Effekte der Variablen zu isolieren, die in diesem Kapitel vorgestellt sind. Da die optischen Zugänge in der ethanolresistenten Reaktorversion sehr klein waren (20 mm Breite bei einem Reaktordurchmesser von 40 mm), wurde die Gesamtströmung im Reaktor in der transparenten PMMA-Version vermessen. Im Zuge der

Referenzmessungen wurden weitere Anpassungen und Verbesserungen am optischen Setup vorgenommen.

#### PIV-Messungen im Drall-Strömungsreaktor

Eine grundlegende Herausforderung in der Vermessung des Drall-Strömungsreaktors liegt darin, dass die Hauptströmung in der Ebene senkrecht zu den Elektroden verläuft, die PIV-Vermessungsebene dagegen aufgrund der optischen Zugänge parallel zur Elektrodenachse verläuft. Somit sind die PIV-Aufnahmen, nur bedingt in der Lage, die Dreidimensionalität der Drall-Strömung einzufangen. Die Bewegung der Tracerpartikel in der Strömung senkrecht zum Lichtschnitt erschwert die PIV-Messungen darüber hinaus, da sie sich mit erhöhter Wahrscheinlichkeit nicht mehr in beiden Doppelbildern im Lichtschnitt befinden – was die Voraussetzung für eine Korrelationsmessung darstellt. Um das Problem abzumildern, wurde daher die Breite des Lichtschnitts vergrößert, von  $< 1$  mm auf 2-3 mm.

Eine andere Anordnung der optischen Zugänge, die den Lichtschnitt in die Horizontale projiziert und von unten oder oben vermisst, war nicht möglich, da von oben und unten die diversen Medienversorgungen zu erfolgen hatten. Eine Änderung derer hätte das Strömungskonzept und damit die Graphensynthese im Kern verändert. Im Zuge der Messerprobung wurden zwei Ansätze verfolgt, um trotzdem die relevanten Informationen über die Ausprägung des Vortex zu erhalten: (1) Rekonstruktion des 3D-Strömungsfeldes aus Annahme von Rotationssymmetrie; (2) Direkte Messung des 3D-Strömungsfeldes über Kleinwinkel-Stereo-PIV. Beide Ansätze sind im Folgenden vorgestellt.

#### **Rekonstruktion des 3D-Strömungsfeldes**

Die Vorgehensweise zur Rekonstruktion des 3D-Strömungsfeldes aus 2D-PIV-Messungen ist in Abb 29 illustriert. Für eine gute Bildqualität erfolgen die PIV-Messungen in verschiedenen Ebenen zwischen Elektrode und Kamera. Durch  $90^\circ$ -Rotationen des Reaktors kann der Reaktor so von allen Seiten vermessen werden. Die PIV-Auswertung liefert für jede Messung / jeden Lichtschnitt ein 2D-Geschwindigkeitsfeld mit einer horizontalen und einer vertikalen Komponente an jedem Auswertungspunkt. An den Schnittpunkten (eigentlich Schnittgeraden, in gesamter vertikaler y-Richtung) existieren so je eine Messung in der horizontalen x- und z-Richtung, aus denen nach Transformation der Messung in Absolutkoordinaten die Gesamt-Horizontalkomponente (blaue Vektoren in Abb 29b) ermittelt werden kann. Die Dichte der ermittelten 3D-Geschwindigkeitsvektoren war im vorliegenden Fall durch den Abstand der vermessenen Lichtschnittebenen limitiert, der mithilfe des Präzisionsverschiebetisch auf 1,4 mm eingestellt wurde. An den Schnittpunkten liegen bei dieser Methode je zwei Messungen der Geschwindigkeit in vertikaler y-Richtung vor, die zur Fehlerabschätzung herangezogen werden können. Die Datenverarbeitung für die Rekonstruktion wurde in einem dafür entwickelten Python-Skript durchgeführt.

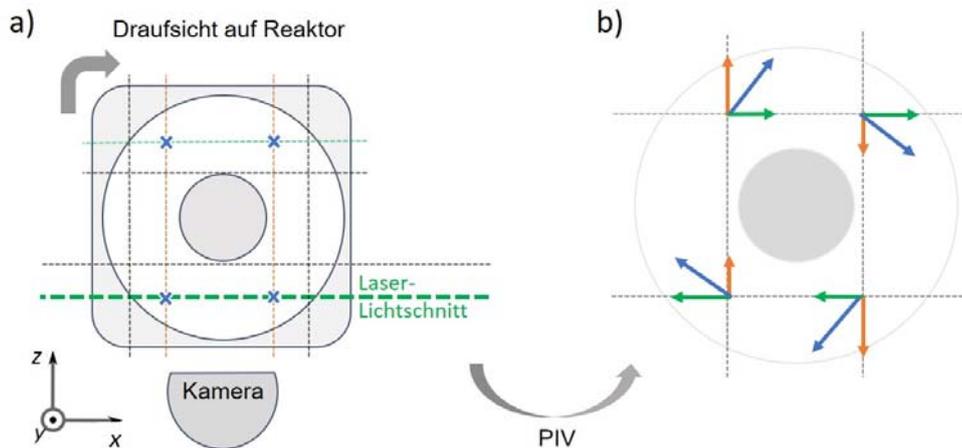


Abb 29: Schema zur Rekonstruktion des 3D-Strömungsfeldes aus 2D-PIV-Messungen. a) Messung des Strömungsfeldes in verschiedenen Ebenen des Reaktors für jede Rotationsrichtung ( $90^\circ$ ). b) Nach Identifikation der absoluten Positionen im Reaktor (blaue Kreuze in a) kann die horizontale Geschwindigkeitskomponente (blau) aus den orthogonalen Vektoren in x- bzw. z-Richtung (grün bzw. orange) rekonstruiert werden.

Die vorgestellte Methode, für die der Reaktor aus vier Richtungen vermessen wird, kann unter Annahme von Rotationssymmetrie vereinfacht werden, da unter dieser Bedingung die Messergebnisse der verschiedenen Richtungen einander gleichen. Die Ähnlichkeit der Messergebnisse in konnte experimentell bestätigt werden, wie Abbildung 30 zeigt. Die Ähnlichkeit ist unverkennbar, obwohl zu diesem Zeitpunkt noch keine pulsationsarme Pumpe verwendet wurde und die Repositionierung des Reaktors im Versuchsaufbau noch nicht optimiert war.

Die 2D-Messungen verdeutlichen außerdem, dass die Vermessung in den unterschiedlichen Schnittebenen zwar die starke lokale Veränderung der Strömung offenbart und eine wirbelähnliche Strömung nahelegt. Eine klare Identifikation des Strömungsprofils ist aus dieser Auswertung jedoch nicht möglich.

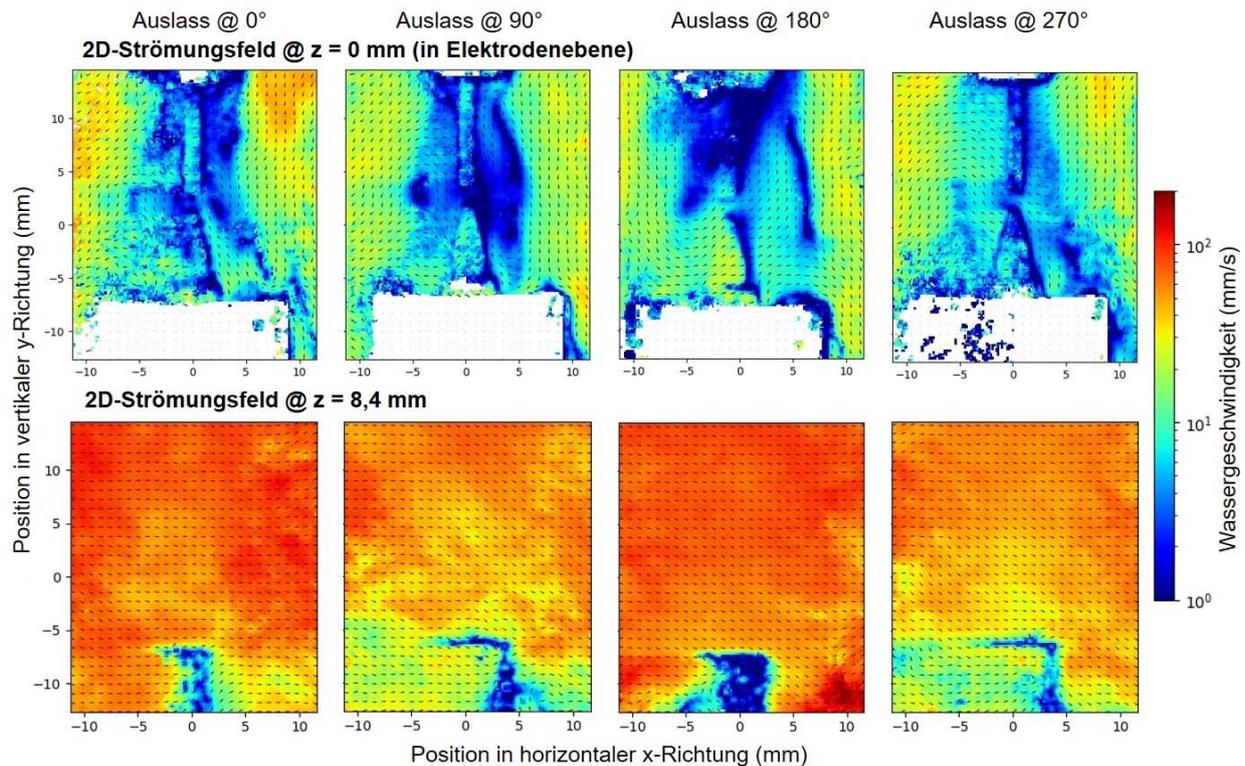


Abb 30: Vergleich von 2D-Drall-Strömungsfeldern aus verschiedenen Richtungen bei einem Wasserfluss von 5 ml/s.

Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung 31 exemplarische Ergebnisse für dieselbe Messung wie in Abb 30 (Drall-Flowplate, Wasserfluss von 5 ml/s) nach Rekonstruktion des 3D-Geschwindigkeitsfeldes. Im vertikalen Schnitt (Abb 31a), der vom Bildausschnitt vergleichbar mit der oberen Zeile in Abbildung 30 ist, wird deutlich, dass die Hauptkomponente senkrecht zur Vermessungsebene erfolgt und die 2D-Messung daher die Hauptkomponente unterschlägt. Die Wirbelcharakteristik ist dagegen im horizontalen Schnitt besser zu erkennen. Im direkten Vergleich zu den CFD-Simulationen lassen sich die Haupterkenntnisse wie Regelmäßigkeit des Wirbels, Auge in der Mitte oder resultierende Vertikalkomponente in der Mitte des Wirbels bestätigen. Die Größenordnung der beobachteten Geschwindigkeiten stimmt auch überein. Die Fehleranalyse, die sich aus der Differenz der an jedem Schnittpunkt beobachteten Vertikalgeschwindigkeiten ergibt – in der Rekonstruktion werden diese gemittelt –, zeigt, dass die Fehler außen größer sind, wo auch größere Geschwindigkeiten beobachtet werden. Der relative Fehler (nicht gezeigt) ist dagegen abgesehen von einzelnen Ausnahmen im Querschnitt ähnlich.

Aufgrund der Beobachtung, dass die Annahme eines rotationssymmetrischen Systems eine gute Näherung darstellt, wurden zukünftige Rekonstruktionen aus der Vermessung der Strömung in mehreren Ebenen in nur einer Richtung vorgenommen. Die Vorteile davon sind (1) geringere Fehler (Repositionierung des Reaktors fällt weg), (2) verringerte Messzeit (vor allem bei Plasma-

Messungen relevant) und (3) geringerer Arbeitsaufwand. Die Ergebnisse entscheiden sich dabei nicht merklich von der vier-Seiten-Methode und sind daher nicht gezeigt.

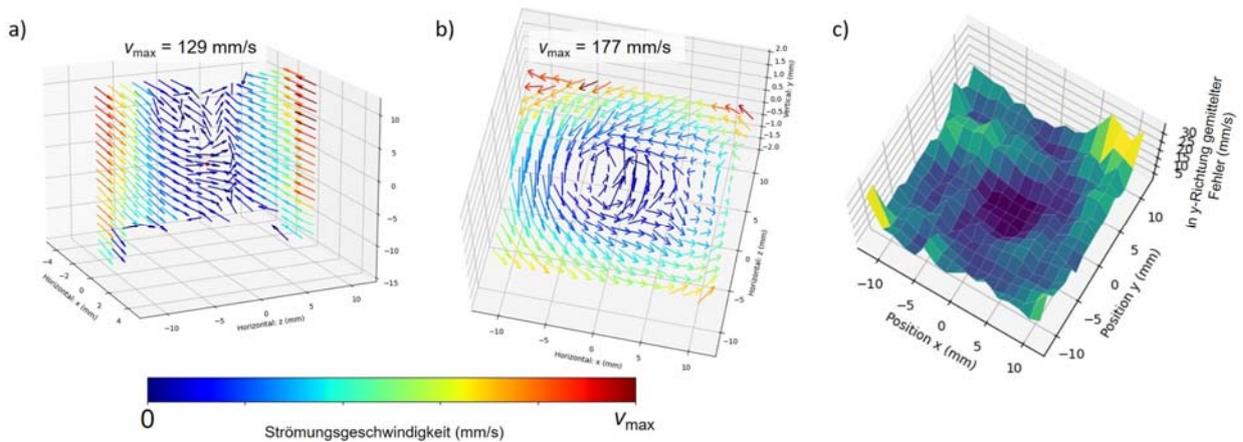


Abb. 31: Exemplarische Ergebnisse der 3D-Geschwindigkeitsrekonstruktion für Messsatz aus obiger Abb. a) Vertikaler Schnitt in Elektrodenebene; b) Horizontaler Schnitt in Elektrodenebene; c) Fehlerabschätzung aus doppelter y-Komponente.

### Stereo-PIV mit Image Doubler

Die oben beschriebene Rekonstruktion der dritten Geschwindigkeitskomponente stellt eine indirekte Methode zur Ermittlung des 3D-Geschwindigkeitsfeldes dar. Zudem zeigt die Fehleranalyse eine nicht vernachlässigbare Unsicherheit der Methode. Daher wurde in einem weiteren Schritt die direkte PIV-Messung der Geschwindigkeit in der dritten Dimension mittels Stereo-PIV erweitert. Da dies in Kombination mit dem Strahlteiler-Aufbau nicht möglich war, erfolgte die Stereo-Messung über die LaVision-Komponente des Image Doublers und Wechsel auf eine Hochgeschwindigkeitskamera.

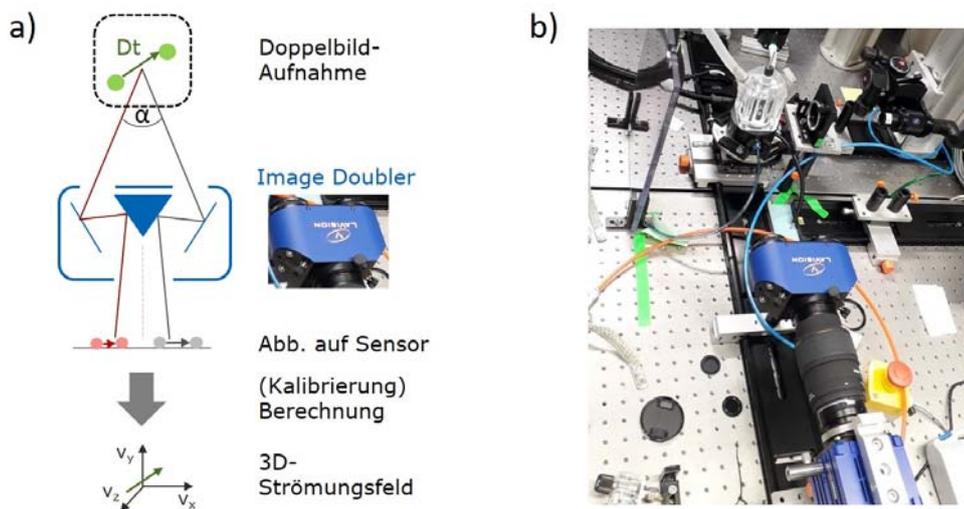


Abb. 32: Stereo-PIV mit dem Image Doubler. a) Funktionsprinzip: Tracer-Partikel-Bewegung wird unter zwei verschiedenen Winkeln aufgenommen, die über ein Prisma auf denselben Sensor projiziert werden, was eine Berechnung der dritten z-Geschwindigkeitskomponente ermöglicht. b) Abb. des Aufbaus.

Der Aufbau ist in Abb. 32 gezeigt. Über Spiegel und ein Prisma ermöglicht der Image Doubler eine Abbildung des Lichtschnitts unter zwei verschiedenen Winkeln auf denselben, zweigeteilten

Sensor. Aufgrund der Reaktorgeometrie – beide Strahlengänge müssen über den glatten, optischen Zugang in den Reaktor fallen – ist der Öffnungswinkel zwischen den beiden Aufnahmen auf  $\alpha \approx 15^\circ$  begrenzt.

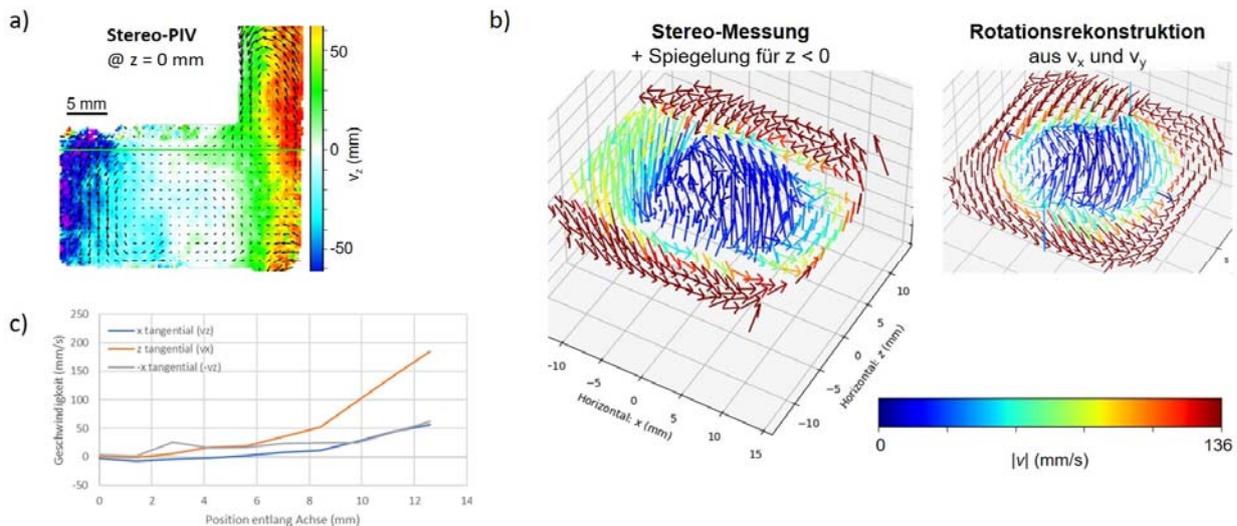


Abb. 33: Bewertung der Strömungsfeldberechnung mittels Image Doubler für Drallströmung mit Wasserfluss von 18 ml/s ohne Argon. a) z-Komponente der Geschwindigkeit in Elektrodenebene. b) Vergleich Stereo-Messung vs 3D-Rekonstruktion. c) Vergleich von Tangentialgeschwindigkeiten der Stereomessung in verschiedene Richtungen.

Eine Bewertung der Stereo-PIV-Methode ist in Abb 33 dargestellt. In der 3D-Auswertung im Lichtschnitt in Elektrodenebene (Abba, z-Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu Lichtschnitt farbkodiert) zeigt sich zunächst ein plausibles Strömungsmuster mit minimaler Geschwindigkeit in der Mitte des Reaktors, und zunehmend negativen / positiven z-Geschwindigkeiten zum rechten / linken Rand hin. Wird aus den unterschiedlichen Lichtschnitten jedoch die horizontale Strömungsebene zusammengesetzt (Abbildung 33b, links, an z=0-Achse gespiegelt), wird die fehlende Rotationssymmetrie im Stereo-Datensatz offensichtlich, vor allem im Vergleich mit der Rotationskonstruktion aus den 2D-Komponenten  $v_x$  und  $v_y$  (rechts).

Die Hauptursache für die mangelnde Rotationssymmetrie lässt sich hierbei in Abbildung 33c erkennen, wo aus dem horizontalen Schnitt in Reaktorebene (wie in Abbildung 33b dargestellt) die Tangentialkomponente der Geschwindigkeit über verschiedene Richtungen gegen den Abstand zur Reaktormitte aufgetragen ist. In anderen Worten ist die Geschwindigkeit in Wirbelrichtung dargestellt, die für die  $\pm x$ -Richtung der Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum Lichtschnitt entspricht ( $\pm v_z$ ) und für die z-Richtung der Geschwindigkeitskomponente in Lichtschnittebene,  $v_x$ . Diese Auftragung zeigt deutlich, dass die Senkrecht-Komponente der Geschwindigkeit in der Stereo-Messung um mehr als einen Faktor 3 unterschätzt wird, wenn diese zum Rand des Reaktors hin zunimmt. Grund dafür ist vermutlich der kleine Öffnungswinkel  $\alpha$  zwischen den Stereo-Aufnahmen. Die Sensitivität für die Geschwindigkeit senkrecht zum Lichtschnitt nimmt zu, je größer  $\alpha$  ist, sodass im Allgemeinen für eine gute 3D-Sensitivität ein Öffnungswinkel von  $\alpha \approx 45^\circ$  empfohlen wird. Der deutlich geringere Öffnungswinkel im Experiment, der gleichzeitig der im Aufbau größtmögliche ist, führt daher zu einer deutlich größeren Unsicherheit in der Messung von  $v_z$  und anscheinend zu seiner deutlichen Unterschätzung.

Als Konsequenz aus dieser Beobachtung wurde der Ansatz der direkten Messung der 3D-Geschwindigkeit über den Image Doubler verworfen und weiterhin die indirekte Rekonstruktionsmethode unter Annahme von Rotationssymmetrie zur Ermittlung des 3D-Strömungsfeldes verwendet.

TP2.2 Konzept Strömungsführung Präkursor (Parallel), (FS2, ZBT)

TP2.3 Konzept Strömungsführung Präkursor (Drall), (FS2, ZBT)

Die Ergebnisse zu beiden Teilvorhaben werden nachfolgend zusammenhängend berichtet, da die Versuchsreihen einen hohen Vernetzungsgrad aufwiesen.

*Strömungsreferenz 0: Strömungsfeld ohne Gaszufuhr*

Zunächst wurde der Einfluss des Flowplates (Drall- oder Parallelströmung), der Flüssigkeitsgeschwindigkeit und der Elektrodenkonfiguration auf die Strömung im Durchflussreaktor mittels PIV-Messungen untersucht. Um ein möglichst großes Volumen des Reaktors zu untersuchen, wurden diese PIV-Messungen in der transparenten PMMA-Version durchgeführt, sodass aufgrund der mangelnden Ethanolresistenz VE-Wasser als Flüssigkeit gewählt wurde. Um die Anzahl der Versuche überschaubar zu halten, wurden nur zwischen zwei Flüssigkeitsraten unterschieden: „niedriger“ Volumenstrom von  $\Phi_W = 5 \text{ ml/s}$  (niedrigster stabil einstellbarer Pumpfluss) und „hoher“ Volumenstrom von  $\Phi_W = 18 \text{ ml/s}$ .

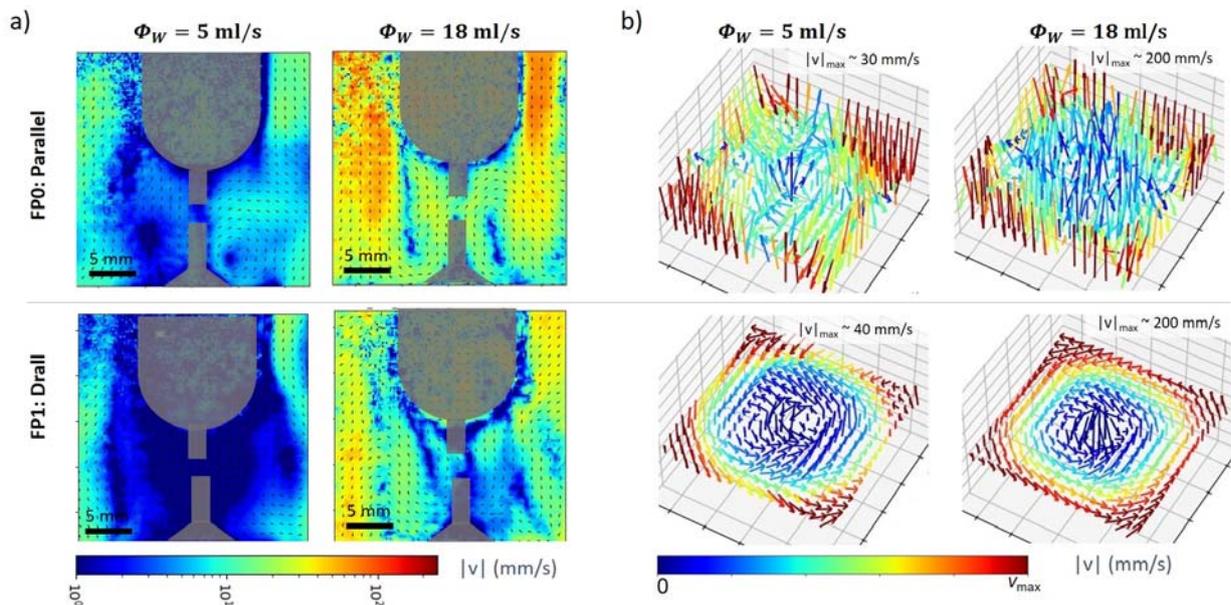


Abbildung 33: Strömungsfelder mit Spitze-zu-Spitze Elektrodenkonfiguration, Variation von Flowplate (obere Zeile: Parallelströmung, untere Zeile: Drallströmung) und Strömungsgeschwindigkeit. a) 2D-Strömungsfeld in vertikaler Lichtschnittebene; b) Rekonstruiertes 3D-Geschwindigkeitsfeld in horizontaler Ebene zwischen den Elektroden.

Die Ergebnisse der Strömungsuntersuchungen für die Spitze-zu-Spitze-Elektrodenkonfiguration sind in Abbildung 33 dargestellt. In den direkten Messergebnissen im Lichtschnitt in der Lichtschnittebene in der Mitte des Reaktors (Abbildung 33a) sind Unterschiede zwischen den

Strömungsmodi und -geschwindigkeiten erkennbar: (1) Die Absolutgeschwindigkeiten sind für höhere Einströmraten deutlich höher; (2) Beide Strömungsmodi zeigen eine beruhigte Zone in der Nähe der Elektroden, für die Drallströmung ist diese jedoch stärker ausgeprägt.

Deutlich offensichtlicher treten die Unterschiede dagegen nach Rekonstruktion des 3D-Geschwindigkeitsfeldes zu Tage (s. Abbildung 33b):

- Für die Drallströmung verläuft die Hauptgeschwindigkeitskomponente in senkrechter Richtung, allerdings nach unten. Da der Gesamtmassenstrom von unten nach oben verläuft und nur ein Teilvolumen des Reaktors vermessen ist, spricht dies für eine noch stärkere Strömung nach oben in weiter außen liegenden Teilen des Reaktors, was sich am Rand des Gesichtsfeldes durch einzelne, nach oben verlaufende Vektoren andeutet.
- Für die Drallströmung wird für beide Massenströme ein deutlich regelmäßigeres, vortexartiges Strömungsfeld beobachtet, das nur in der Mitte, bei sehr geringen Geschwindigkeiten, eine signifikante Vertikalkomponente aufweist.
- Für geringere Flüssigkeitsströme ist im Fall der Parallelströmung die beruhigte Zone bzw. der Geschwindigkeitsgradient von innen nach außen weniger stark ausgeprägt. Für beide Fälle scheint es hier in der Mitte eine vergrößerte Tendenz zu einem Strömungsfluss nach oben zu geben, wobei das Feld insgesamt nicht sehr regelmäßig ist.
- Im Fall der Drallströmung zeigt sich im Fall des höheren Flüssigkeitsstromes eine kleinere beruhigte Zone, d.h. der Wirbel näher an den Elektroden.
- Darüber hinaus zeigen sowohl Parallel- als auch Drallströmung für die höhere Flüssigkeitszufuhr höhere Maximalgeschwindigkeiten, allerdings überproportional vergrößert (Volumenstrom:  $\times 3.6$ , Maximalgeschwindigkeiten:  $\times 5-7$ ). Somit führt die erhöhte Einströmrates in beiden Fällen zu verstärkten Strömungsfeldern.
- Das System verhält sich qualitativ so, wie von den CFD-Simulationen vorhergesagt.

Die Spitze-zu-Spitze-Konfiguration erlaubt hohe Energie-Einträge des Plasmas in den Syntheseprozess. Dagegen dient die Spitze-zu-Platte-Konfiguration einer mildereren Plasmabehandlung im zweiten Syntheseschritt. Von der von oben eingebrachten Plattenelektrode ist eine signifikante Veränderung des Strömungsfeldes zu erwarten, sodass die Strömungsfelder für diesen Fall ebenfalls für verschiedene Strömungsmodi und Flussgeschwindigkeiten vermessen wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 zu sehen.

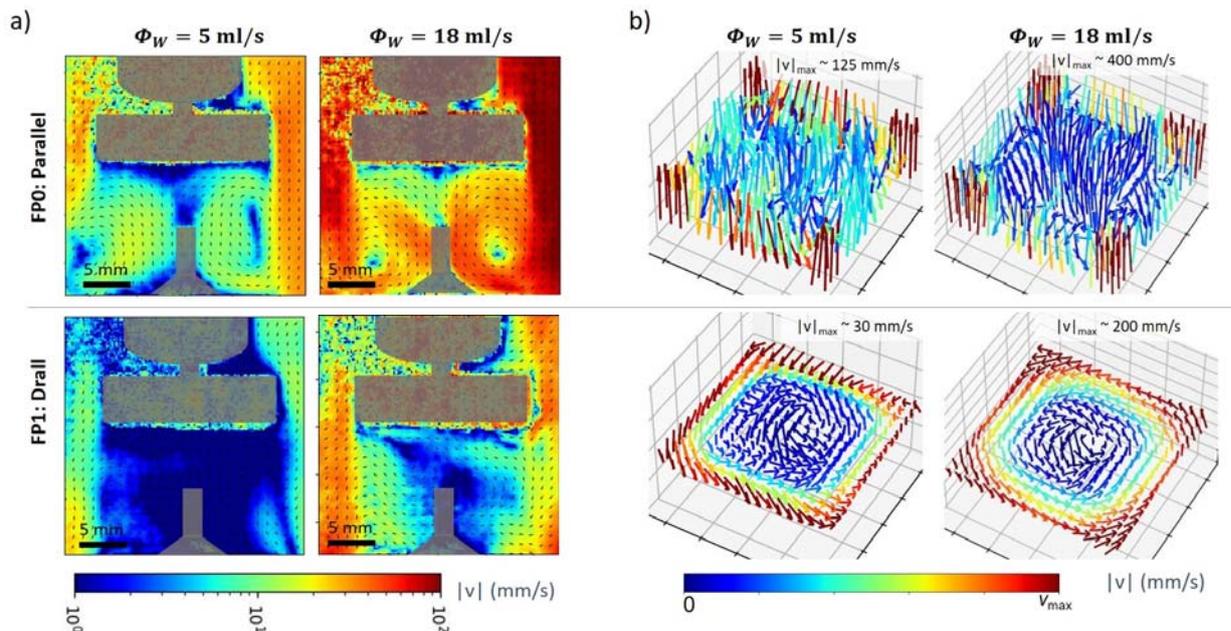


Abbildung 34: Strömungsfelder mit Spitze-zu-Platte-Elektrodenkonfiguration, Variation von Flowplate (obere Zeile: Parallelströmung, untere Zeile: Drallströmung) und Strömungsgeschwindigkeit. a) 2D-Strömungsfeld in vertikaler Lichtschnittebene; b) Rekonstruiertes 3D-Geschwindigkeitsfeld in horizontaler Ebene zwischen den Elektroden.

Im vertikalen Schnitt durch die Elektrodenenebene (Abbildung 34a) zeigt sich im Fall der Parallelströmung, dass sich unterhalb der Plattenelektrode regelmäßige Wirbel ausbilden, deutlich höhere Geschwindigkeiten jedoch neben der Plattenelektrode beobachtet werden wieder mit Hauptgeschwindigkeitsvektor nach unten. Weiter weg von der Elektrodenenebene spaltet sich das Strömungsfeld dann lokal auf in einen Teil in der Nähe der Elektrode mit Hauptvektor nach unten und weiter weg in einen Bereich mit deutlich erhöhter Geschwindigkeit und Hauptvektor nach oben, siehe 3D-Rekonstruktionen. Insofern ist das Strömungsfeld mit Plattenelektrode für die Parallelströmung geordneter als mit Spitzelektrode.

Für die Drallströmung sind die Unterschiede dagegen subtiler. Für hohe Strömungsgeschwindigkeiten ähneln sich die Messungen sehr. Als einziger Unterschied ist zu beobachten, dass sich die ruhige Zone im Zentrum des Wirbels für die Spitze-zu-Platte-Konfiguration möglicherweise etwas weiter ausdehnt als in der Spitze-zu-Spitze-Konfiguration (Vgl. Abbildungb vs Abbildungb). Für geringe Strömungsgeschwindigkeiten scheint der Wirbel jedoch weniger stark ausgebildet: (1) Im vertikalen Schnitt ist ein abrupter Übergang von unterhalb der Plattenelektrode im Vergleich zum äußeren Bereich beobachtbar. (2) Die maximal beobachtete Geschwindigkeit in horizontaler Elektrodenenebene ist geringer als in der Spitze-zu-Spitze-Konfiguration. (3) Der „Wirbel“ erscheint weniger kreisförmig und regelmäßig, wobei eine Vortextendenz nach wie vor erkennbar ist.

### AP3 Charakterisierung der Blasengrößenverteilung

#### TP3.1 In-Betriebnahme Optischer Strömungsreaktor (FS2, ZBT)

#### TP3.2 Charakterisierung Blasengrößenverteilung (FS2, ZBT)

Shadowgraphy-Untersuchungen dienen der Charakterisierung der Blasengrößenverteilung und der Blasenbewegung für die verschiedenen Strömungsszenarien.

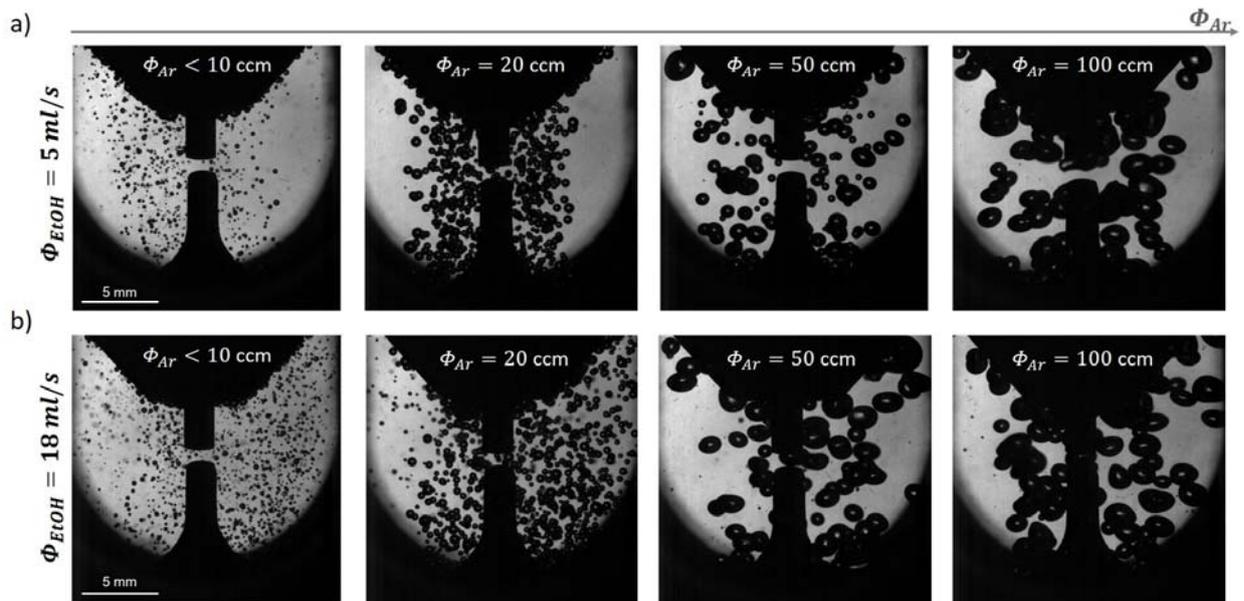


Abbildung 34: Shadowgraphy-Bilder von Argon-Blasen in Ethanol bei verschiedenen Argon-Flüssen. a) Niedriger Ethanolfluss (5 ml/s); b) hoher Ethanolfluss (18 ml/s).

Die Shadowgraphy-Aufnahmen der Blasensäule bei verschiedenen Argonflüssen, Abbildung 34, zeigen einen stark vom Ethanolfluss abhängigen Blasendurchmesser. Aufgrund der hohen Blasendichte, die zu einem starken Überlapp der Blasen führt ist die quantitative Auswertung für  $\Phi_{Ar} \geq 20 \text{ ccm}$  nicht möglich. Dies ist exemplarisch in Abbildung 35 zu sehen, wo die volumetrische Größenverteilung der Blasen in Spitze-zu-Spitze-Konfiguration für die Drallströmung für verschiedenen Ethanol- und Argonflüssen abgebildet ist. Für die geringe Blasendichte,  $\Phi_{Ar} < 10 \text{ ccm}$ , zeigt sich sowohl für einen geringen als auch für einen hohen Ethanolfluss von 5 bzw. 18 ml/s eine regelmäßige Blasengrößenverteilung mit einem mittleren Blasendurchmesser von etwa  $200 \mu\text{m}$  (Volumenquantil von 50% bei  $234 \mu\text{m}$  bzw.  $217 \mu\text{m}$ ). Im Histogramm sind für die unterschiedlichen Ethanolflüsse keine Unterschiede offensichtlich.

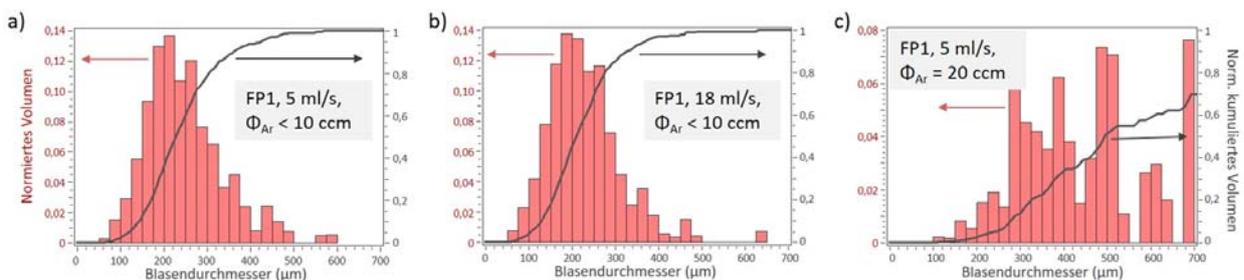


Abbildung 35: Blasengrößenverteilung von Argon in Ethanol für ausgewählte Strömungsparameter (siehe Insets); a) und b) valide Verteilungen; c) fehlerhafte Blasenerkennung aufgrund von Blasenüberlapp.

Bei Erhöhung des Gasflusses auf 20 ccm ändert sich das Bild, siehe Abbildung 35c. Zum einen werden deutlich mehr Blasen mit großen Durchmessern ( $> 400 \mu\text{m}$ ) identifiziert und zum anderen zeigt sich keine regelmäßige Verteilung mehr ab. Die liegt an dem Unvermögen des Algorithmus, überlappende Blasen getrennt voneinander zu analysieren, was zu einer Verzerrung hin zu großen Blasen führt.

Dabei ist anzumerken, dass die genaue Einstellung des Gasflusses in Verbindung mit Ethanolbetrieb des Reaktors nur bedingt möglich war, da sich im Laufe der Zeit zunehmend Undichtigkeiten ausbildeten, die sich nur temporär beheben ließen. Als Konsequenz reduzierte sich der im Reaktor ankommende Blasenfluss bei konstanter Einströmung immer weiter (Undichtigkeit vor Einströmung in Reaktor). Um dennoch eine Vergleichbarkeit der Versuche zu gewährleisten, wurde die Blasengröße als Einstellparameter für eine Abschätzung des Argonflusses ausgewertet.

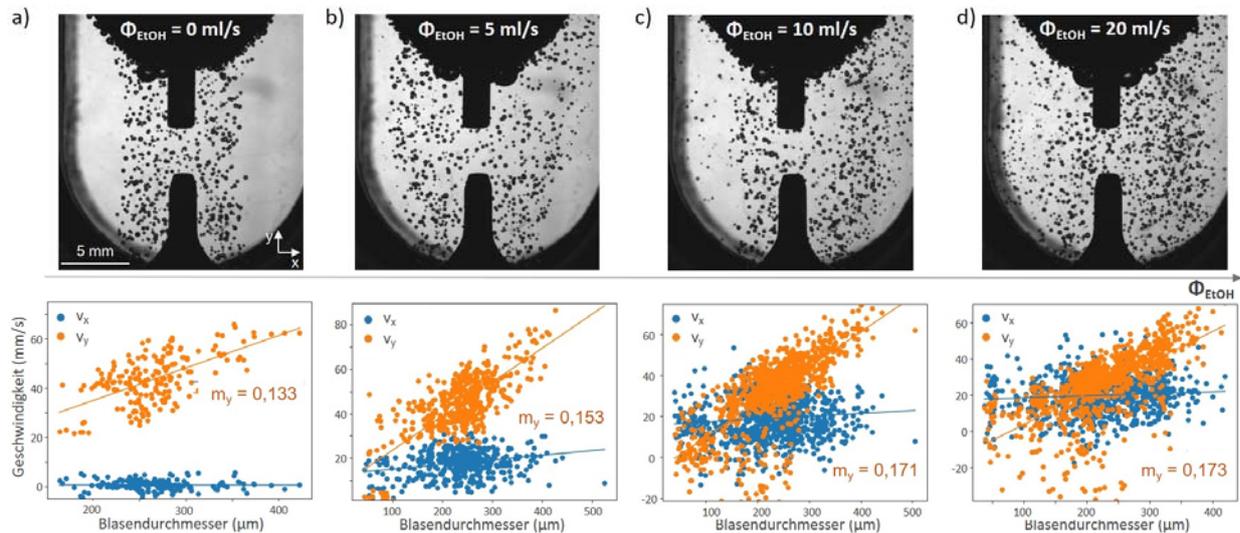


Abbildung 36: Blasencharakterisierung in der Drallströmung in Abhängigkeit des Ethanolflusses; obere Zeile: Shadowgraphy-Aufnahmen, untere Zeile: horizontale (blau) und vertikale (orange) Geschwindigkeit in Abhängigkeit des Blasendurchmessers. a) – d) Ethanolfluss 0 – 20 ml/s.

In Abbildung 36 ist der Einfluss der Flüssigkeitsströmung auf die Blasenverteilung und ihre Geschwindigkeit dargestellt. Die Shadowgraphy-Aufnahmen (obere Zeile) zeigen eine zunehmende Verbreiterung der Blasensäule mit erhöhtem Ethanolfluss, die nur im ruhenden Ethanol einen konstanten Durchmesser von etwa 9 mm aufweist. Diese Verbreiterung der Blasensäule wurde für alle Argonflüsse und Blasengrößen beobachtet. Die Dynamik der Gasblasen wird in der unteren Zeile analysiert, aufgelöst in Horizontal- und Vertikalgeschwindigkeit. Dabei wurde eine Ebene am vorderen Rand der Blasensäule analysiert, um den Einfluss des Wirbels auf die Blasenbewegung isolieren zu können. Es zeigen sich folgende Beobachtungen:

- *Horizontale Geschwindigkeiten:* Für die x-Geschwindigkeit ist für einen zunehmenden Ethanolfluss eine Erhöhung von ca. 0 mm/s bei ruhendem Ethanol auf ca. 20 mm/s für höhere Ethanolflüsse – dann aber unabhängig von der Flussrate. Dies zeigt, dass die Blasen dem Wirbel folgen, es wird jedoch nicht klar, wieso für höhere Ethanolflüsse keine weitere Steigerung der Horizontalgeschwindigkeit auftritt. Die x-Geschwindigkeit ist quasi unabhängig von der Blasengröße.
- *Vertikale Geschwindigkeiten:* Für alle Ethanolgeschwindigkeiten ist eine Korrelation zwischen erhöhter y-Geschwindigkeit und größerem Blasendurchmesser zu beobachten. Diese wird durch eine erhöhte Auftriebskraft mit vergrößertem Blasendurchmesser hervorgerufen. Die Steigung des linearen Fits steigt für höhere Ethanolflüsse leicht an, als würde die Aufwärtsströmung der Blasen durch höhere Ethanolflüsse begünstigt. Aufgrund

der Breite der Verteilung ist jedoch nicht sicher, dass es sich hierbei um einen realen Effekt handelt.

- *Blasengrößenverteilung:* Während der volumetrisch gemittelte Blasendurchmesser konstant bei ca.  $(274 \pm 4)$   $\mu\text{m}$  liegt, nimmt die Anzahl kleiner Blasen für zunehmende Ethanolgeschwindigkeiten zu. Dies wird durch eine größere Blasenabrisskraft an der Keramikfritte erklärt. Ohne Ethanolbewegung ist die Größenverteilung außerdem deutlich schmaler.
- *Blasenanzahl:* Bis zu einem Ethanolfluss von 10 ml/s steigt die beobachtete Anzahl von Blasen stark an (ca. Faktor 4 im Vergleich zu 0 ml/s) und bleibt dann konstant. Vermutlich wird dies durch das Bernoulli'sche Gesetz verursacht, wonach eine höhere Geschwindigkeit mit einer Minderung des Drucks einhergeht, wodurch die ausströmenden Blasen einen geringeren Gegendruck erfahren, wenn sie sich von der Fritte lösen.

Die Verbreiterung der Blasenverteilung mit zunehmender Ethanolströmung steht im Gegensatz zu den Erwartungen von den CFD-Simulationen, wo eine zunehmender Ethanolströmung eine Konzentration der Gasblasen in Elektrodennähe beobachtet wurde. Der Umstand, dass für die Simulation Wasser anstelle von Ethanol als Strömungsflüssigkeit verwendet wurde, wird als nebensächlich erachtet, da für Gasblasen in Wasser experimentell derselbe Effekt beobachtet wurde. Ursächlich für die Abweichungen sind stattdessen vermutlich die vereinfachenden Annahmen, die in der Verwendung des in der CFD-Simulation verwendeten Multi-Phase Moduls getroffen wurden. Anstelle einer Verteilung der Blasengröße wurde ein einziger Blasendurchmesser angenommen. Weder die Vergrößerung der Blasen mit erhöhtem Gasfluss noch eine mögliche Agglomeration von Blasen wurde berücksichtigt. Zudem wurde eine senkrechte Einströmung der Gasblasen an der Frittenposition angenommen, was in dem komplexen Gegenspiel von Oberflächenspannungen, Auftriebskräften sowie horizontalen Abrisskräften nicht gerecht wird.

#### Strömungsreferenz 1: Strömungsfelder mit Gaszufuhr

Die CFD-Simulationen zeigten bei Berücksichtigung einer Blasen Zufuhr eine starke Veränderung des Strömungsfeldes. Inwiefern die Berechnungen das reale Strömungsverhalten wiedergeben, wurde experimentell mittels PIV-Messungen untersucht. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

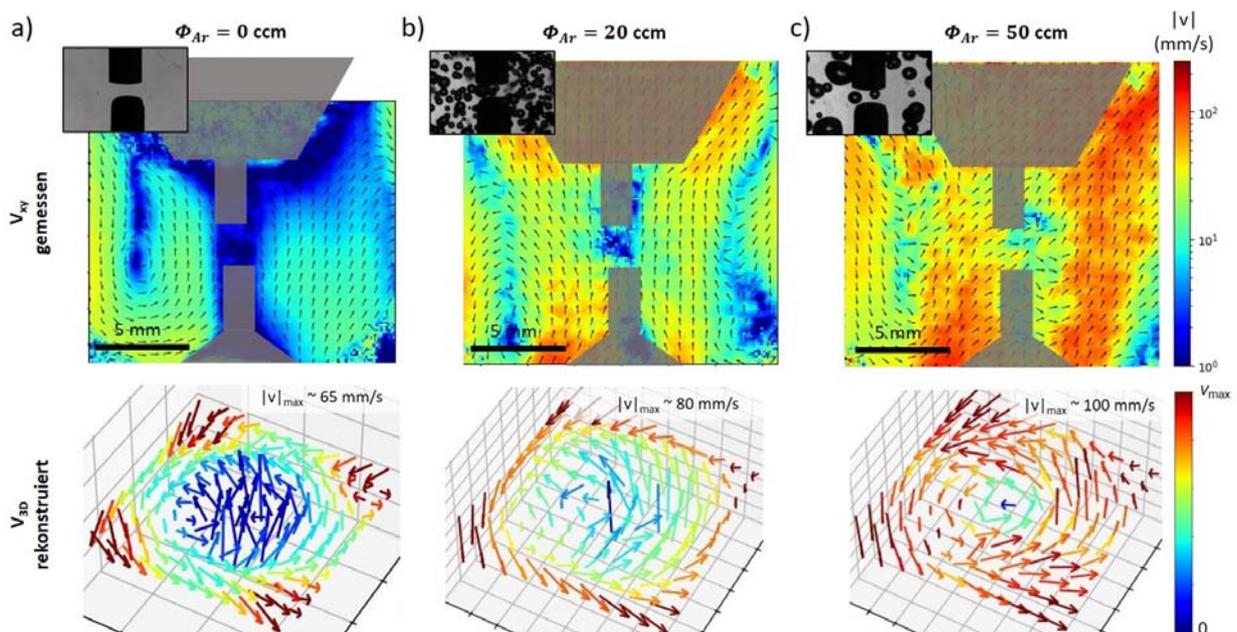


Abbildung 37: Einfluss der Gasblasen auf die Ethanol-Drall-Strömung (18 ml/s) im Reaktor. a) ohne Blasen; b) Argonfluss 20 ccm; c) Argonfluss 50 ccm (siehe Insets für Blasenbild). Obere Zeile: 2D-Geschwindigkeit im vertikalen Schnitt in Elektroden Ebene; untere Zeile: horizontaler Schnitt in Elektroden Ebene für rekonstruierte 3D-Geschwindigkeit.

Abbildung 37 zeigt die mittels PIV gemessene Veränderung des Strömungsfeldes in Reaktornähe mit zunehmendem Argonfluss in Ethanol (Fluss 18 ml/s). Schon die direkt gemessene x- und y-Geschwindigkeiten in der vertikalen Ebene zeigen eine deutliche Erhöhung der Geschwindigkeit – und dabei vor allem der vertikalen Komponente – bei Erhöhung des Argonflusses. Ein umfassenderes Bild ergibt sich aus der rekonstruierten 3D-Geschwindigkeit in horizontaler Elektroden Ebene. Hier fallen mit steigendem Gasfluss drei Veränderungen ins Auge: (1) Während der Wirbel in allen Fällen gut sichtbar erhalten bleibt, erhöht sich die im Gesichtsfeld beobachtete Maximalgeschwindigkeit. (2) Die ruhige Zone im Wirbelzentrum wird kleiner. (3) Unerwarteterweise führt die Blasenbewegung nicht zu einer vergrößerten Senkrechtkomponente des Geschwindigkeitsfeldes, sondern zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit in Wirbelrichtung.

Das experimentell beobachtete Strömungsfeld unterscheidet sich von den Ergebnissen der CFD-Simulation. Da sich schon die Blasenverteilung von der Simulation unterscheidet, war dies jedoch auch nicht erwartet worden und eher als Konsequenz aus der nicht korrekt simulierten Blasenverteilung gewertet.

Der Einfluss der Gasblasen auf die Parallelströmung ist für die Spitze-zu-Spitze-Konfiguration in Abbildung 38 dargestellt. Aufgrund der höheren Vertikalkomponente selbst ohne Gaszufuhr ist der Effekt hier nicht ganz so drastisch wie für die Drallströmung. Dennoch stellt sich auch hier eine Erhöhung der senkrechten Ethanolgeschwindigkeit für einen zunehmenden Gasstrom ein. Die Geschwindigkeitserhöhung macht sich besonders stark in der direkten Elektrodenumgebung bemerkbar (Vergleich Abbildung a und b). Für eine Steigerung des Argonflusses von 20 auf 50 ccm ist der Anstieg der beobachteten Geschwindigkeiten im Gesichtsfeld in etwa proportional.

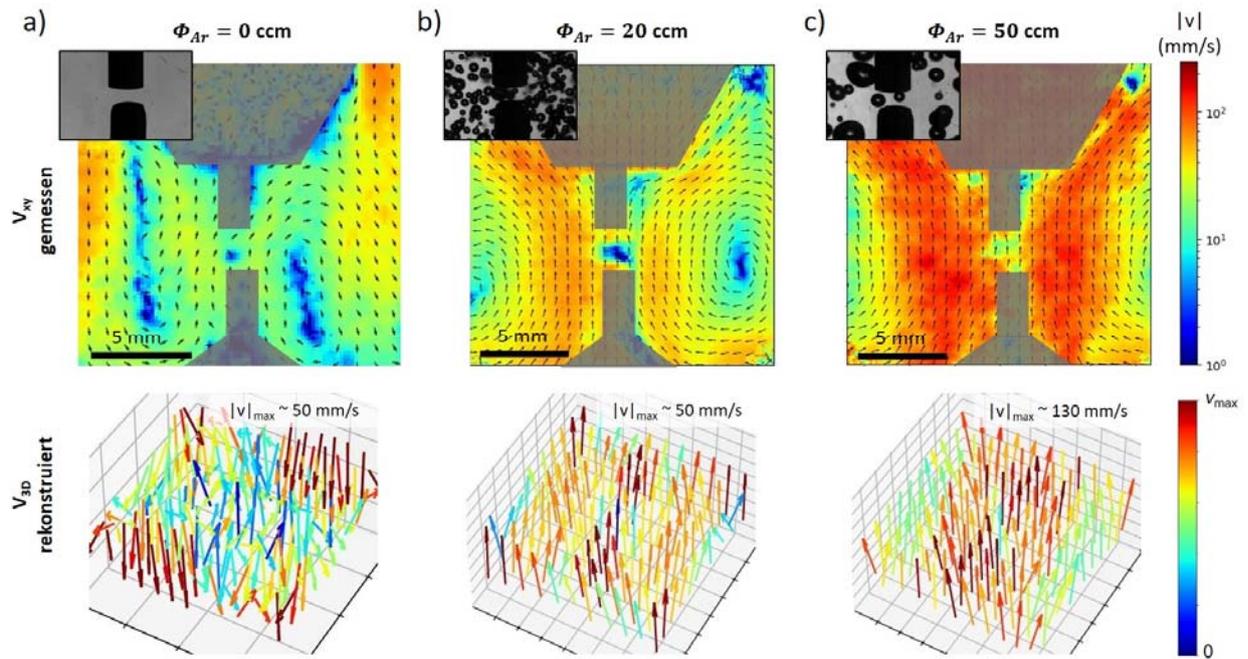


Abbildung 38: Einfluss der Gasblasen auf die Ethanol-Parallel-Strömung (18 ml/s) im Reaktor. a) ohne Blasen; b) Argonfluss 20 ccm; c) Argonfluss 50 ccm.

Die Strömungsfelder mit und ohne Blasen für die Spitze-zu-Platte-Konfiguration sind in Abbildung 39 für die Drallströmung (a und b) und die Parallelströmung (c und d) gegenübergestellt.

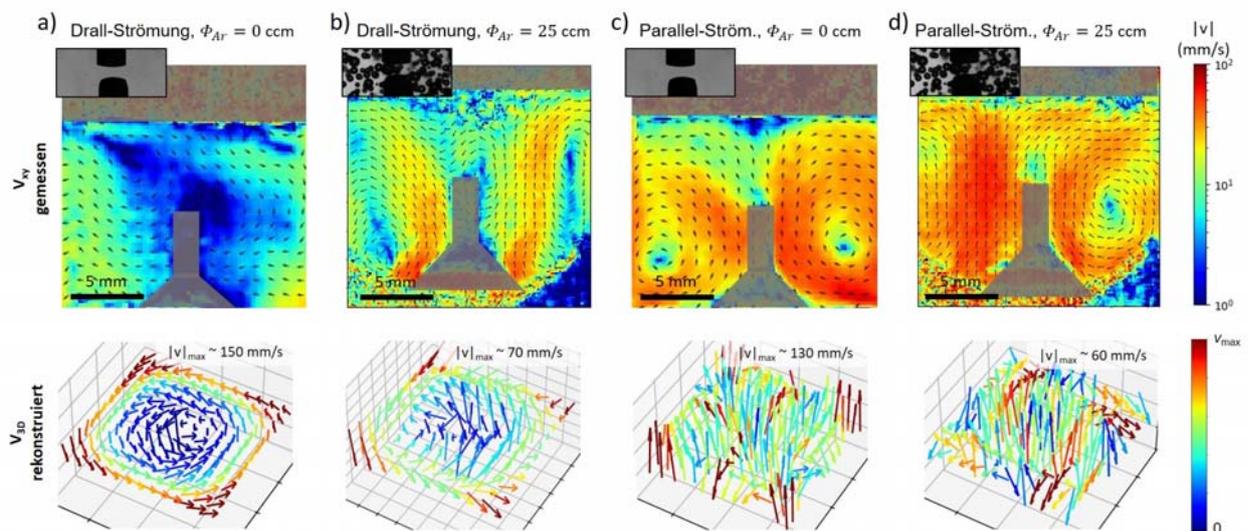


Abbildung 39: Einfluss der Gasblasen auf die Ethanol-Strömung (18 ml/s) im Reaktor mit Spitze-zu-Platte Konfiguration. a) Drallströmung ohne Gasblasen und b) mit Argonfluss 20 ccm; c) Parallelströmung ohne Gasblasen und d) mit Argonfluss 20 ccm.

Für die Drallströmung zeigt sich – ähnlich wie für die Spitze-zu-Spitze-Konfiguration – eine Erhöhung der Vertikalkomponente der Geschwindigkeit im Auge des Wirbels. Für die Parallelströmung ist dagegen im Vertikalschnitt nur ein geringfügiger Unterschied erkennbar und im rekonstruierten Horizontalschnitt in der Elektrodenenebene kein klares Muster, sondern eher eine Ablenkung der Geschwindigkeit aus der dominant senkrechten Strömungsrichtung

bemerkbar. Auffällig ist außerdem die Verringerung der beobachteten Maximalgeschwindigkeit im Gesichtsfeld bei Gaszufuhr jeweils um etwa einen Faktor 2. Eine mögliche Erklärung hierfür sind erhöhte Turbulenzen, was auch die erhöhten Fehler der 3D-Rekonstruktion mit einsetzender Blasenströmung erklären würde (nicht gezeigt). Diese Geschwindigkeitsverringerung bei Argonzufuhr für die Spitze-zu-Platte-Konfiguration steht im Gegensatz ihrer Erhöhung, wie in der Spitze-zu-Spitze-Konfiguration beobachtet wurde (die allerdings für geringe Gasströme auch nicht besonders stark war).

### Blasencharakterisierung im Plasmabetrieb

Zuerst wurden allgemeine Untersuchungen angestellt, um einen Überblick über generelle optisch messbare Effekte im Zusammenhang mit der Plasmaaktivität zu bekommen. Nach Abschluss dieser wurden gezielt die Reaktorzustände vermessen, für die die Produktoptimierung am INP große Unterschiede zeigte, um diese mit den Strömungsvariablen zu korrelieren.

Shadowgraphy stellte sich als geeignete Methode heraus, um einen Überblick über das Plasmageschehen im Reaktor zu bekommen. Die Ergebnisse sind zwar häufig nur qualitativ interpretierbar, dies jedoch einfach, schnell und direkt. So wurde zuerst der Effekt des konkreten Ethanol-Plasmaprozesses im Vergleich zu einem in Wasser gezündeten Plasma untersucht. Danach wurde der Einfluss des Elektrodenabstands auf das Blasenbild untersucht, sowie die Dynamik des Plasmazündens. Darauf folgten die Untersuchungen für die vom INP optimierten Betriebsparameter.

### Voruntersuchungen

Die ersten Voruntersuchungen dienten der Erfahrung, um das charakteristische Verhalten von Ethanolplasma und damit die Universalität der Ergebnisse einschätzen zu können.

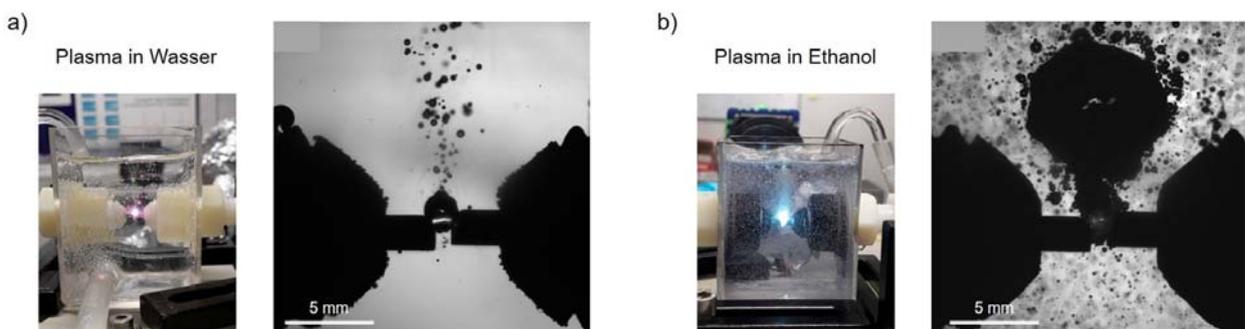


Abbildung 40: Vergleich von Plasma ohne Gaszufuhr in a) Wasser und b) Ethanol.

Abbildungen 40 und 41 zeigen Wasserplasma im Vergleich zum Ethanolplasma, mit ähnlichen Betriebsparametern (Pulswiederholungsrate 100 kHz, Pulsspannung 4 kV, Pulsbreite variiert, Elektrodenabstände ca. 0,5 mm). Die Unterschiede sind offensichtlich:

- Schon visuell leuchtet das Wasserplasma in einer anderen Farbe, die auf die atomaren Anregungs- bzw. Relaxationsprozesse schließen lässt. Außerdem ist die Flüssigkeit im Ethanolplasma deutlich bewegter mit viel mehr Blasenbildung.
- Im Wasserplasma bilden sich kleine Blasen zwischen den Elektroden, innerhalb derer der Plasmabogen zwischen den Elektroden überspringt und darüber steigen noch kleinere Blasen senkrecht auf. Im Ethanolplasma bildet sich dagegen eine gesamte Blasenwolke

zwischen und oberhalb der Elektroden und Plasma-Lumineszenz ist sowohl direkt zwischen den Elektroden als auch in der Blasenwolke darüber beobachtbar (siehe Abbildung 40b). Darüber hinaus sind kleine Bläschen im gesamten Reaktorvolumen verteilt.

- Im Fall von Wasser lässt sich die Plasma- und Blasenentwicklung gut über den Energieeintrag (in diesem Fall die Pulsbreite  $T$ ) kontrollieren. Bei steigendem Energieeintrag werden die beobachteten Blasen größer und die Lumineszenz intensiver, siehe Abbildung a.
- Für Ethanolplasma sind die Unterschiede dagegen deutlich subtilerer Natur, wie in Abbildung 41b zu sehen: Da die Blasenentwicklung schon direkt nach Zünden des Plasmas fulminant ist, ist eine Tendenz für höhere Energieeinträge nur schwach, wenn überhaupt, auszumachen. Zudem zeigt der Vergleich zweier Bilder, die im zeitlichen Abstand von 66 ms aufgenommen wurden, dass das Blasenbild höchst dynamisch, was durch den Blasenaufltrieb auch die Dynamik der Flüssigkeitsströmung beeinflussen wird.

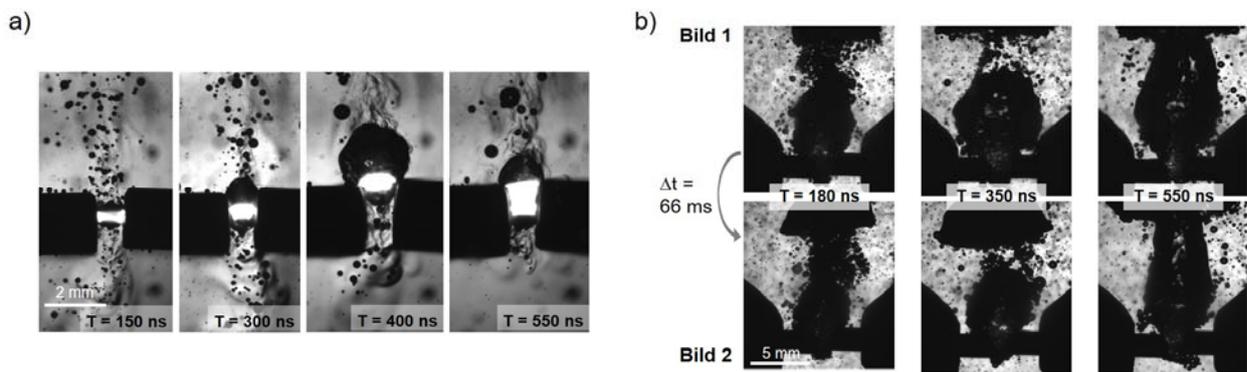


Abbildung 41: Vergleich der Blasdynamik beim Plasmabetrieb von a) Wasser und b) Ethanol bei verschiedenen Pulsbreiten  $T$ .

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass keine Übertragbarkeit von Experimenten im Wasserplasma auf Ethanolplasma besteht. Darüber hinaus ist zu erwarten, dass die optische Vermessung von Ethanolplasma aufgrund der größeren Streuoberfläche (Anzahl und Volumen der Blasen) sowie der höheren Dynamik sehr viel anspruchsvoller ist als die von Wasserplasma.

Die Shadowgraphy-Aufnahmen von Ethanolplasma weisen eine Überlagerung von mehreren Effekten auf, die ohne Vorkenntnisse schwer voneinander trennbar sind. Für ein besseres Verständnis wurde daher der Zündprozess im Plasma mittels eines Shadowgraphy-Videos beobachtet, währenddessen die Pulsbreite ( $\propto$  Energieeintrag) kontinuierlich erhöht wurde, bis das Plasma durchgezündet hatte, siehe Abbildung 42. Aus dieser Beobachtung lassen sich mehrere Aspekte der Shadowgraphy-Aufnahme identifizieren: (1) Die Schlieren in der Flüssigkeit sind unabhängig von der Blasenentwicklung und vermutlich auf Temperaturgradienten, die einen Gradienten im Brechungsindex und der Dichte mit sich ziehen, zurückzuführen. Diese Temperaturgradienten, die folglich auch zu Strömungseffekten führen, sind die ersten Anzeichen für einen Energieeintrag in den Präkursor durch Anlegen der gepulsten Hochspannung. (2) Im nächsten Schritt scheint eine spontane Bildung von Blasen in der Nähe der spannungsführenden Elektrode zu stattfinden. Es ist allerdings unklar, ob in diesen Blasen Plasma-Lumineszenz

beobachtet wird oder ob es sich bei dem Licht um reine Linseneffekte handelt.

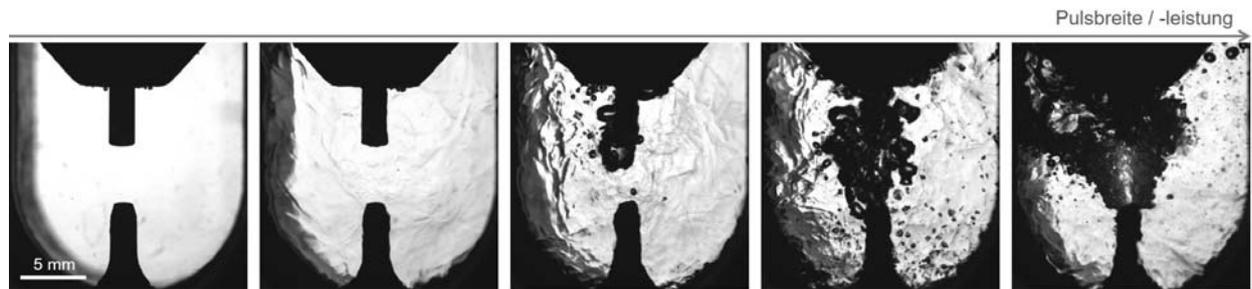


Abbildung 42: Zündprozess im Ethanolplasma mit Elektrodenabstand 4,5 mm. Von links nach rechts wird bei konstanter Spannung (4 kV) die Pulsbreite und damit der Leistungseintrag von 0 bis zur Zündung des Plasmas erhöht.

(3) Bei weiterer Erhöhung der Pulsbreite nimmt die Blasenanzahl und -dichte zu, auch sind Blasen in größerer Entfernung von den Elektroden zu sehen. Einzelne Bogenentladungen sind zu sehen, die jedoch nicht stabil aufrechterhalten werden können. Unter diesen Bedingungen scheinen die Temperaturgradienten und spontane Blasenentwicklung maximal zu sein. (4) Die stabile Plasmazündung ist davon klar abzugrenzen, da nun die Schlieren deutlich abnehmen, die Blasenentwicklung konzentrierter in Elektrodennähe ist und sich eine Hauptblase formt, die den gesamten Zwischenraum zwischen den Elektroden Spitzen ausfüllt. Innerhalb dieser Hauptblase sind teilweise (aber nicht immer) intensive Bogenentladungen beobachtbar.

Die Erfahrung am INP zeigte, dass der Abstand der Elektroden einen großen Einfluss auf den Reaktionsprozess und die Qualität des Syntheseprodukts hat. Aus diesem Grund wurde der Plasmaprozess für verschiedene Elektrodenabstände  $d_E$  mittels Shadowgraphy verglichen, siehe Abbildung 43.

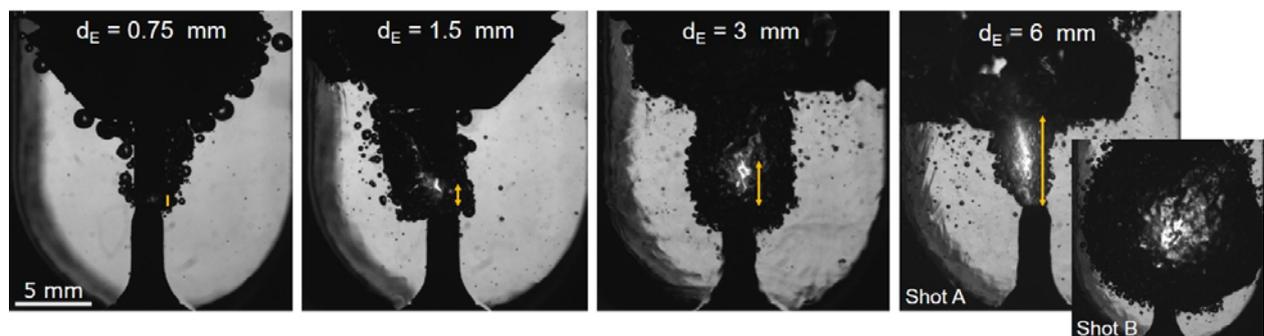


Abbildung 43: Einfluss des Elektrodenabstands  $d_E$  (von links nach rechts zunehmend, auch in gelb eingezeichnet) auf das Plasma-Schattenbild.

In der Tat zeigt sich eine starke Veränderung der Plasmacharakteristik mit zunehmendem Elektrodenabstand: Die vom Plasma ausgehende Lumineszenz wird stärker und das Gesamtblasenvolumen vergrößert sich, wobei hier aufgrund der Dynamik große Unterschiede zwischen Einzelbildern auftreten (siehe ganz rechts für  $d_E = 6$  mm). Beides lässt darauf schließen, dass das Plasma mit zunehmendem Elektrodenabstand energiereicher wird, was auch dadurch gestützt wird, dass die erforderliche Pulsbreite zum Zünden des Plasmas sich mit steigendem  $d_E$  erhöhte.

Gleichzeitig zeigen die Beobachtungen die technischen Grenzen der optischen Untersuchungen im Strömungsreaktor auf: Für große Elektrodenabstände füllen die Blasen einen großen Anteil des Gesichtsfeldes aus, sodass – auch in Anbetracht der starken Dynamik – keine sinnvollen Strömungsuntersuchungen mittels PIV denkbar sind. Auch eine quantitative Blasenanalyse mittels Shadowgraphy ist unmöglich, da die relevanten Blasen keine sphärische Form haben und unklar ist, welche Parameter überhaupt sinnvoll zu untersuchen sind.

### Shadowgraphy für ausgewählte Plasmabedingungen

Unter den in den Voruntersuchungen ermittelten Randbedingungen wurde am INP eine Plasma- und Produktoptimierung vorgenommen, wie in Kapitel 3.2 beschrieben. Hieraus ergaben sich fixierte Plasmaparameter (Pulswiederholrate 50 kHz, Pulsspannung 5 kV,  $d_E = 0,75$  mm, Pulsbreite 300 ns), für die im nächsten Schritt die Strömungsparameter im Durchflussreaktor anhand von der Produktausbeute und seiner Qualität optimiert wurden. Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse findet sich in Abbildung a und b, aus denen relevante Parametersets für optische Untersuchungen abgeleitet wurden. Die Parametersets wurden ausgewählt, um Effekte aller Kontrollparameter (Flowplate, Argonfluss und Ethanolfluss) bei maximalen Syntheseproduktunterschieden zu beobachten, und sind in Abbildung 44c aufgelistet. „StrPar A“ bezeichnet dabei den Parametersatz mit höchster Ausbeute und bester Graphenqualität, „StrPar B“ den für relativ niedrige Ausbeute mit guter Graphenqualität, wohingegen „StrPar C“ und „StrPar D“ laut Raman-Spektren die schlechteste Graphenqualität aufwiesen mit mittlerer Ausbeute (D) bzw. aufgrund von Plasma-Instabilität nicht ermittelbarer Ausbeute (C).

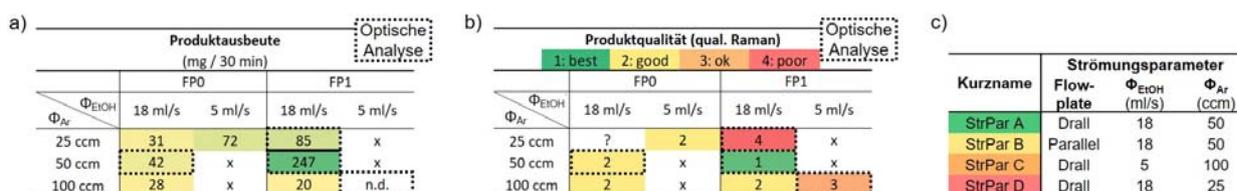


Abbildung 44: Zusammenfassung der Plasmaoptimierungsergebnisse vom INP. a) Produktausbeute und b) Produktqualität als Funktion der Strömungsparameter; c) Auswahl von Parametersets für optische Untersuchungen.

Für diese Parametersets wurden Shadowgraphy-Untersuchungen durchgeführt, wie in Abbildung 45 dargestellt. Um die Blasen aus dem Plasmaprozess von der Ar-Einströmung zu differenzieren, ist zudem für StrPar A noch eine Referenzaufnahme ohne Ar-Einströmung abgebildet. Daraus zeigt sich, dass die meisten Blasen ohne Kontakt zu den Elektroden extern zugeströmt wurden. Aufgrund der zusätzlichen Blaseneinströmung ist leider das konkrete Plasma-Blasenvolumen schwer auszumachen. Wie aus den Voruntersuchungen zu erwarten, war auch hier aufgrund des großen Blasenüberlapps keine quantitative Shadowgraphy-Auswertung möglich. Unter Berücksichtigung der hohen Varianz von Bild zu Bild lässt sich somit aus den Shadowgraphy-Aufnahmen kein Unterschied im Blasenverhalten für die verschiedenen Parametersets ableiten.

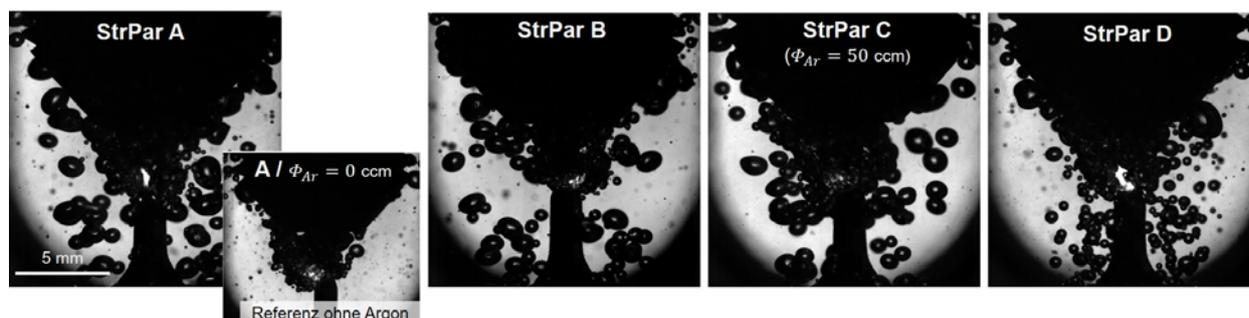


Abbildung 45: Shadowgraphy-Aufnahmen für ausgewählte Plasmabedingungen. Abweichungen von den Standardparametern sind im Bild angegeben.

### Strömungsfeld in Plasmanähe

Die beobachtete Blasenentwicklung in Plasmanähe sowie die Plasmalumineszenz erschwert die Auswertung der PIV-Daten. Mithilfe geeigneter, software-integrierter Filter ist eine Auswertung dennoch möglich, wie Abbildung 46 zeigt. Um den direkten Effekt des Plasmas beurteilen zu können, sind hier in der oberen bzw. unteren Zeile vergleichbare Strömungsbedingungen ohne und mit Plasma gegenübergestellt. Für Strömungsparameter C fehlen hierbei aufgrund einer Reaktorundichtigkeit die Referenzmessungen ohne Plasma.

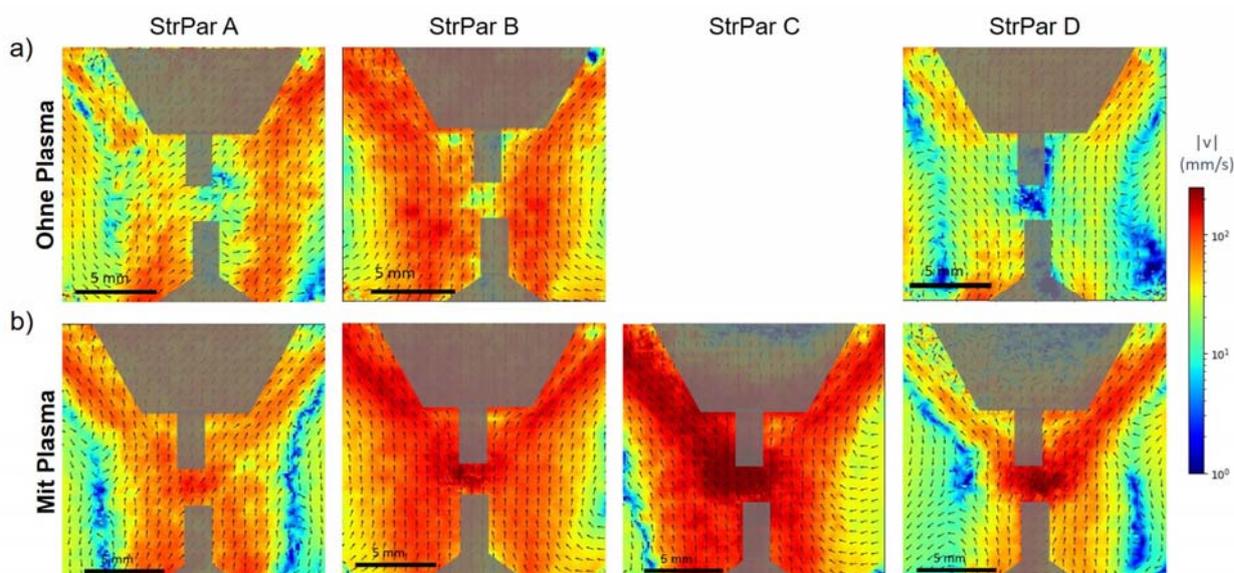


Abbildung 46: Einfluss des Plasmas auf die direkt gemessene 2D-Strömung im Spitze-zu-Spitze Reaktor. a) Referenzen der Strömungsfelder ohne Plasma; b) Strömungsfelder bei eingeschaltetem Plasma.

Dabei wird deutlich erkennbar, dass der Plasmabetrieb unter den gegebenen Bedingungen die Strömung nur lokal, d.h. vor allem in der Nähe der Elektroden spitzen, beeinflusst. Dort kommt es zu erhöhten Geschwindigkeiten, insbesondere in vertikaler Richtung. Aufgrund der Blasenentwicklung und dem damit verbundenen Auftrieb scheint dies Plausibel, ebenso wie die Fortsetzung der erhöhten Geschwindigkeiten oberhalb der Reaktionszone. Anders als bei den Shadowgraphy-Untersuchungen zeigen die PIV-Ergebnisse Unterschiede in der Reaktionszone für die verschiedenen Strömungsparameter. So ist das beobachtete Geschwindigkeitsmaximum in den unterschiedlichen Beispielfällen verschieden groß und auch der Geschwindigkeitsgradient variiert. Die geringste Geschwindigkeit in der Reaktionszone zeigen dabei Strömungsparameter A und B, für die die beste Produktqualität beobachtet wurde.

Der Einfluss des Plasmas auf die Gesamtströmung in der Ebene zwischen den Elektroden ist in Abbildung 47 dargestellt. Dabei wurde für StrPar C zum Vergleich eine Referenz eingefügt, die zwar ebenfalls in der Spitze-zu-Spitze-Konfiguration mit dem Drall-Flowplate und einem Ethanolfluss von 5 ml/s aufgenommen wurde, die anders als StrPar C jedoch nur einen Argonfluss von 20 ccm aufwies, nicht von 100 ccm.

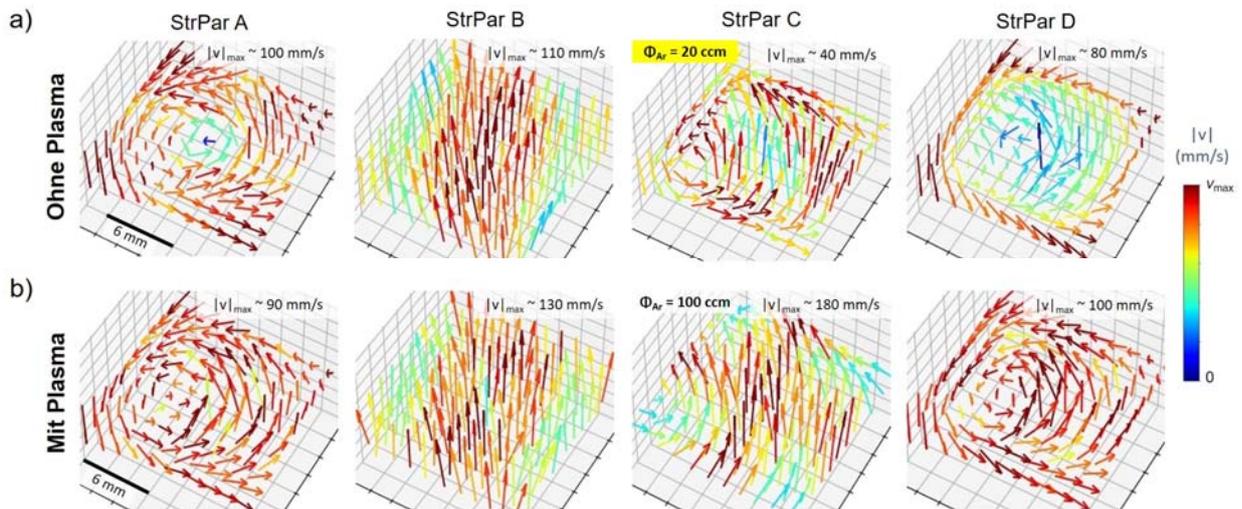


Abbildung 47: Einfluss des Plasmabetriebs auf rekonstruierte 3D-Strömungsfelder in horizontaler Ebene zwischen den Elektroden. a) Referenz-Strömungsfelder ohne Plasma; b) Strömungsfelder bei eingeschaltetem Plasma.

Auch hier sieht man abhängig von den Strömungsparametern eine verschieden starke Veränderung des Strömungsfeldes durch den Plasmabetrieb. Die geringsten Unterschiede werden für das Parallel-Flowplate (StrPar B) beobachtet, da dort auch ohne Plasma die Hauptbewegung in Elektrodennähe vertikal ist. Hier erhöht sich die maximale Geschwindigkeit im Gesichtsfeld leicht ( $< 20\%$ ). Die drei Parametersets mit Drallströmung zeigen jeweils in Elektrodennähe eine deutliche Erhöhung der Senkrechtkomponente im Strömungsfeld. Für die Drall-Strömung mit geringem Ethanolfluss (StrPar C, 5 ml/s) zeigt sich mit Plasma kaum noch ein Wirbel; dieser ist mit deutlich geringeren Geschwindigkeiten als im Zentrum nur im äußersten Rand des Gesichtsfeldes angedeutet. Allerdings zeigt der Vergleich mit der Referenz, dass der Wirbel bei den geringen Ethanolflüssen selbst bei einem um Faktor 5 geringeren Argonfluss schon gestört und deutlich weniger ausgeprägt ist als für hohe Ethanolflüsse. Somit ist die starke Schwächung des Wirbels für StrPar C vermutlich durch den hohen Gasfluss verursacht, wird aber vermutlich durch die Plasma-ausgelöste Blasenbildung weiter verstärkt.

Die beiden Sets mit hohem Ethanolfluss (StrPar A und StrPar D) zeigen dagegen auch mit Plasma eine gute Ausprägung des Wirbels mit erhöhter Vertikalkomponente in Elektrodennähe. Trotz des größten Qualitätsunterschiedes sind die Strömungsfelder hier sehr ähnlich. Wie in Abbildung zu sehen, treten die Strömungsfeld-Unterschiede vor allem unter- und oberhalb der Elektroden Ebene auf, sodass daraus gefolgert werden kann, dass die Präkursor-Zu- und Abfuhr in die Reaktionszone einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Graphen- bzw. Graphenoxidsynthese hat.

## TP3.3 Verweilzeitanalyse (FS2, ZBT)

Das Ziel für die Entwicklung des Strömungsreaktors lag darin, über die Strömung des Präkursors in die Reaktionszone möglichst gute Kontrolle über den Syntheseprozess zu bekommen. Die Reaktionszone wurde aus Shadowgraphy-Aufnahmen vom Plasmabetrieb als das Volumen abgeschätzt, innerhalb dessen Plasmabögen beobachtet wurden. Aus den in Abbildung dargestellten Untersuchungen ergibt sich somit eine in etwa Reaktionszone mit einem Durchmesser von in etwa 3 mm.

Um die verschiedenen Plasmaszenarien quantitativ miteinander vergleichen können, wurde daher die Verweilzeit in der Reaktionszone ermittelt (TP 3.3 des Projektantrags). In Annahme einer nicht beschleunigten Bewegung kann die Verweilzeit  $t_V$  aus dem Durchmesser der Reaktionszone,  $s_{RZ} \approx 3$  mm, und der Geschwindigkeit innerhalb der Reaktionszone,  $v_{RZ}$ , abgeschätzt werden:

$$t_V = \frac{v_{RZ}}{s_{RZ}}$$

Da für StrPar B und D die Hauptkomponente vertikal ist und die horizontalen Komponenten für StrPar A und C nur für eine Umströmung, nicht jedoch für eine Durchströmung der Reaktionszone sorgen, wurde hierfür rein die vertikale Geschwindigkeitskomponente über die veranschlagte Reaktionszone gemittelt. Die Ergebnisse dazu finden sich in Tabelle 7.

Tabelle 7: Gegenüberstellung der Strömungsparameter, Produktanalyse und Verweilzeitabschätzung in der Reaktionszone für ausgewählte Parametersets.

Kurzname	Strömungsparameter			Ausbeute (mg / 30 min)	Qualität (qual.)	Referenz ohne Plasma		Mit Plasma	
	Flow- plate	Ethanol- fluss	Argon- fluss			Verweilzeit	Relative Unsicherheit	Verweilzeit	Relative Unsicherheit
StrPar A	Drall	18 ml/s	50 ccm	247	1	100 ms	1,1	70 ms	0,42
StrPar B	Parallel	18 ml/s	50 ccm	42	2	660 ms	1,2	41 ms	0,38
StrPar C	Drall	5 ml/s	100 ccm	n.d.	3	?		24 ms	0,33
StrPar D	Drall	18 ml/s	25 ccm	85	4	580 ms	1,2	48 ms	0,53

Der Vergleich der Verweilzeiten in der Reaktionszone mit und ohne Plasma zeigt zweierlei. Zum einen führt der Plasmabetrieb in allen Fällen zu einer Verringerung der Verweilzeit. Die relative Unsicherheit der Messungen, abgeschätzt aus der Standardabweichung der Geschwindigkeitsverteilung in der Reaktionszone, verringert sich auch, was damit erklärbar ist, dass durch den plasmainduzierten Blasenauftrieb eine stärkere Präferenzrichtung vorgegeben wird. Zum anderen ist kein direkter Zusammenhang zwischen der Verweilzeit ohne Plasma und mit Plasma bei ansonsten gleichen Strömungsbedingungen erkennbar. Dies deutet daraufhin, dass die Wechselwirkung zwischen dem Gesamtströmungsfeld und der Plasmaumgebung ein komplexer Prozess ist. Allerdings weisen die Verweilzeiten im Plasmabetrieb keine große Wertespanne auf (24 bis 70 ms), sodass möglicherweise innerhalb der Reaktionszone die Reaktorströmung nur einen begrenzten bzw. nur unter manchen Bedingungen einen Einfluss auf die Verweilzeit hat.

Aus der Gegenüberstellung der Produktparameter (Ausbeute und Qualität) mit der Verweilzeit (mit Plasma) ergibt sich eine Korrelation zwischen Verweilzeit und Produktausbeute. Dies zeigt, dass das angestrebte Ziel, den Syntheseprozess mit einer Kontrolle der Strömungsparameter im Reaktor zu beeinflussen, erfolgreich war. Wie die große Spannweite der mittels Raman beurteilten Produktqualität deutlich macht, wird auch die Qualität von den Strömungsparametern stark beeinflusst. Jedoch liegt kein systematischer Zusammenhang zu den untersuchten Größen vor, sodass im Rahmen der im Projekt angestellten Untersuchungen die Einflussgröße auf die Produktqualität nicht isoliert werden konnte.

### Optische Untersuchungen in Spitze-zu-Platte-Konfiguration mit Plasma

Unter den vom INP optimierten Bedingungen in der Spitze-zu-Platte Konfiguration wurden auch Untersuchungen mit Plasma angestellt, siehe Abbildung 48.

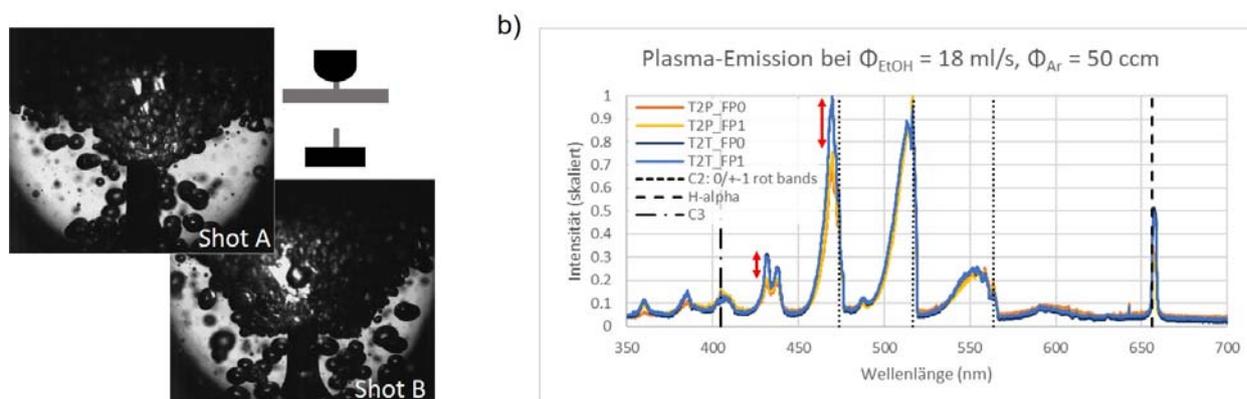


Abbildung 48: Optische Untersuchungen in der Spitze-zu-Platte-Konfiguration. a) Shadowgraphy; b) Plasmaemissionsspektren für die Spitze-zu-Platte (T2P) und Spitze-zu-Spitze (T2T) Konfiguration im Vergleich mit Parallel- und Drall-Strömung (FP0 bzw. FP1). Rote Pfeile weisen auf Unterschiede zwischen den Konfigurationen hin.

In Shadowgraphy-Untersuchung bestätigt sich die bei der Spitze-zu-Spitze-Konfiguration beobachtete große Dynamik des Plasmaprozesses. Zudem ist aufgrund des höheren Elektrodenabstandes und der anderen Elektrodengeometrie die Blasenentwicklung zwischen den Elektroden deutlich stärker als für die optimierten Spitze-zu-Spitze-Bedingungen. Deswegen war eine PIV-Untersuchung nicht möglich.

Aufgrund der beobachteten Hinweise des Einflusses des Spitze-zu-Platte-Prozesses auf die kristalline Produktqualität wurden des Weiteren spektrale Untersuchungen an der Plasmaemission vorgenommen, wie in Abbildung 48b dargestellt. Die unterschiedlichen Peaks (mit gestrichelten Linien gelabelt) bzw. deren Intensität geben Aufschluss über die Reaktionsprozesse im Plasma. Die Graphik zeigt Spektren mit verschiedenen Elektrodenkonfigurationen (Spitze-zu-Platte: gelb / orange; Spitze-zu-Spitze: blau) und Flowplates (die Parallelströmung ist jeweils in dunklerer Schattierung gekennzeichnet) bei ansonsten gleichen Strömungsparametern, wobei die Spektren der Spitze-zu-Spitze-Konfiguration StrPar A und B entsprechen. Die Gegenüberstellung zeigt Folgendes:

- Alle Spektren der Plasma-Emission zeigen qualitativ die gleichen Merkmale, von denen einige bekannten Übergängen zugeordnet sind.

- Obwohl der Strömungsmodus die Produktausbeute und Qualität beeinflusst, lassen sich für verschiedene Flowplates (unterschiedliche Farbschattierung) keine Unterschiede in den Spektren erkennen. Dies war für alle vermessenen Parameter (StrPar A-D) der Fall, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit nur zwei abgebildet sind.
- Für unterschiedliche Elektronenkonfigurationen zeigen sich andere Gewichtungen der Emissionsbänder. Dies bestärkt die Beobachtung aus den Qualitätsuntersuchungen des Syntheseprodukts, dass die beiden Elektrodenkonfigurationen mit den sehr verschiedenen Plasma-Bedingungen zu einer anderen Chemie innerhalb des Plasmas führen.

## 4 Verwendung der Zuwendung

### 4.1 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die meisten der von den beiden Forschungsstellen im Rahmen des Projekts durchgeführten Arbeiten können den Arbeitspaketen des bewilligten Antrages direkt zugeordnet werden (siehe Kapitel 0), und waren insofern angemessen und notwendig.

Allerdings kam es zu Verzögerungen und es waren zusätzliche Arbeiten nötig, um unvorhergesehene Probleme wie die Laserstörung durch das Plasma zu lösen, sodass sich die Gewichtung der eingesetzten Personenmonate teilweise anders darstellte als beantragt. Diese Anpassungen im Personaleinsatz waren allerdings notwendig, um mit der Projektbearbeitung fortfahren zu können und im Umfang angemessen.

Ebenso wurden teilweise in geringem Umfang ergänzende Untersuchungen wie beispielsweise die spektralen Plasmaemissionsmessungen durchgeführt. Diese waren zwar nicht im Projektantrag angedacht, dienen aber dem Projektziel eines erweiterten Verständnisses des Plasma-Syntheseprozesses und waren somit ebenfalls angemessen.

### 4.2 Forschungseinrichtung 1: INP

#### 4.2.1 Personaleinsatz

Für die durchgeführten Arbeiten wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A) eingesetzt.

- HPA-A, beantragt: 30 PM; eingesetzt: 31,6 PM

Ein leicht erhöhter Personaleinsatz von 1,6 Personenmonaten war erforderlich, da auf Grund von nicht hervorsehbarer Material-Unverträglichkeiten und Dichtungsproblemen ein erhöhter Aufwand bei der Ableitung einer geeigneten Konstruktion für die Module des Strömungsreaktors erforderlich waren. Dies wurde rechtzeitig angezeigt.

#### 4.2.2 Geräte

Im Rahmen des Projekts wurden keine Geräteanschaffungen beantragt und auch keine Geräte beschafft.

#### 4.2.3 Leistungen Dritter

Im Rahmen des Projekts wurden keine Leistungen Dritter beantragt.

## 4.3 Forschungseinrichtung 2: ZBT

### 4.3.1 Personaleinsatz

Die Aufgaben verteilen sich die Arbeiten auf mehrere wissenschaftliche bzw. studentische Kräfte. Dabei lag der Fokus der wissenschaftlichen Arbeit auf der Simulation, Fehleranalyse, Systemverbesserung und Datenauswertung, wohingegen die studentischen Kräfte sich mit Datenakquise und Systemumbauten beschäftigten.

Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A) sowie studentische Hilfskräfte (HPA-F) eingesetzt.

HPA-A, beantragt: 24 PM; eingesetzt: 24,64 PM

Aufgrund der unvorhergesehenen Laserstörung und der daraus resultierenden, erforderlichen Fehlersuche und Störungseindämmung wurde insgesamt etwas mehr Personal benötigt als beantragt, wie auch im Nachweis detailliert dokumentiert ist:

### 4.3.2 Geräte

Im Rahmen des Projekts wurden keine Geräteanschaffungen beantragt und daher auch keine Geräte beschafft.

### 4.3.3 Leistungen Dritter

Im Rahmen des Projekts wurden keine Leistungen Dritter beantragt.

## 4.4 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Die im Rahmen des Vorhabens erzielten Ergebnisse zur Entwicklung des Strömungsreaktors sind von Nutzen für KMU und Industrie, deren Produktpalette die Produktion von 2D Nanomaterialien wie Graphen umfasst und die funktionelle Materialien, beispielsweise für die Energieerzeugung und -speicherung, Wasseraufbereitung und -entsalzung, Elektronik, Luftfahrt, Filtration und Membrantechnik sowie Sensorik, vertreiben. Diese Unternehmen sind in der Lage, wettbewerbsfähige Komponenten und Systeme für den Markthochlauf von Technologien für die Energiewende zu entwickeln.

So können die PiL Produkte in Brennstoffzellen, Elektrolyseuren und Batterien für Elektroden, Bipolarplatten oder als Membrankomponente eingesetzt werden, um Leistungsfähigkeit und Lebenszeit dieser Technologien zu verbessern. Die in diesen Technologiebereichen tätigen KMU profitieren von den kostengünstig erzeugten 2D Materialien und der im Rahmen des Projektes erarbeiteten Prozessführung zur Steuerung der Produkteigenschaften. Des Weiteren sind Anlagen- und Reaktorbauer, Vertreiber von Plasmaquellen sowie Unternehmen, die Komponenten für Reaktoren fertigen, an den zukünftigen Anwendungspfaden beteiligt.

## 5 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

### 5.1 Durchgeführte Transfermaßnahmen

#### *Durchgeführte spezifische Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit*

<b>Maßnahme</b>	<b>Nr.</b>	<b>Ziel</b>	<b>Rahmen</b>	<b>Datum / Zeitraum</b>
Hannover-Messe	3	Information eines breiten Fachpublikums zu den Zielen und Ergebnissen des Projektes	Informationsmaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT	April, 2022
Campfire Partnermeeting	4	Verwendung des modularen Reaktors für Katalysatoren	Vortrag. Informationsmaterial für KAAP. INP	Juli, 2023
Global conference on advanced nanotechnology and nanomaterials	5	Information eines breiten Fachpublikums zu die Ergebnissen des Projektes	Vortrag über synthetisiertes Graphenoxid, INP	Sep. 2023
INP Kolloquium	6	Information eines breiten Fachpublikums zu die Ergebnissen des Projektes	Vortrag über Elektrodenschäden im Syntheseprozess	Sep. 2023
Information und Beratung interessierter Unternehmen	8	Direkter Know-How-Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu den Zielen und Ergebnissen des Projektes	Gezieltes Ansprechen und Information von interessierten Unternehmen außerhalb und innerhalb des PA	fortlaufend
Vorträge und Poster	9	Information von nicht durch die anderen Maßnahmen erreichbaren Firmen zu Zielen und Ergebnissen des Vorhabens	Nat. und intern. Fachvorträge zu dem Vorhaben, z.B. GALA (Deutschland), ECS, GRAPHENE, E-MRS.	fortlaufend
Information von Verbänden und Netzwerken	10	Know-How-Transfer an interessierte Firmen durch Verbände: Deutsche Physikalische Gesellschaft, Netzwerk Brennstoffz. u. Wasserstoff NRW, CAMPFIRE Bündnis	Gezieltes Informieren der Repräsentanten der Verbände zum Stand der Arbeiten; Übersenden von Projektübersichten	fortlaufend
Projektbegleitender Ausschuss	11	Kontinuierliche Diskussion von Ausrichtung, Stand der Arbeiten und Detailergebnissen durch die Mitglieder des PA	PA1: Vorstellung des Projektes und der Ziele PA2: Vorstellung erster Resultate und Festlegung des weiteren Vorgehens PA3: Abschlusspräsentation der Ergebnisse	05.11.2020 20.05.2022 23.03.2023

## 5.2 Geplante Transfermaßnahmen

Maßnahme	Nr.	Ziel	Rahmen	Datum / Zeitraum
Information und Beratung interessierter Unternehmen	1	Direkter Know-How-Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Gezieltes Ansprechen und Information von interessierten Unternehmen außerhalb und innerhalb des PA	fortlaufend
Information von Verbänden	2	Know-How-Transfer an interessierte Firmen durch Verbände: NOW, Netzwerk Brennstoffz. u. Wasserstoff NRW, VDMA, IVAM, IKAM	Gezieltes Informieren der Repräsentanten der Verbände zum Stand der Arbeiten; Übersenden von Projektübersichten	fortlaufend
Mitarbeit in Netzwerken	3	CAMPFIRE Partnernetzwerk, BalticNet – PlasmaTec, Plasma Germany, NRW Brennstoffzellennetzwerk	Vorträge	Ende des Projekts
ZIM-Projekte (BMWi-Programm) <i>oder</i> KMU-innovativ (BMBF-Programm)	4	Ergebnistransfer in KMU mittels geeigneter Förderprojekte für <ul style="list-style-type: none"> <li>- Syntheseprozesse</li> <li>- Entwicklung von Leitfähigkeitszusatz und Diffusionsbarriere für Anwendungen in der Brennstoffzellentechnik</li> <li>- Entwicklung druckbarer, leitfähige Tinten</li> <li>- Entwicklung gasdichter, hochfester und elektrisch leitfähiger Klebstoffe</li> </ul>	Programmausschreibung	Ende des Projekts

## 5.3 Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzepts

Die Aussichten für die Realisierbarkeit des Transfers werden als sehr gut eingeschätzt. Das neue Verfahren punktet vor allem durch die hohe Wirtschaftlichkeit und Flexibilität. Seit der Antragsstellung für das Vorhaben haben sich die Verwertungschancen dafür stetig verbessert. Die dringende Notwendigkeit von neuen Materialien und kostengünstigen Herstellungsmethoden für diese begründet sich aus den Anforderungen der Energiewende zur Erfüllung der europäischen Nachhaltigkeitsziele und Realisierung von wirtschaftlichen Energietechnologien für die emissionsfreie Zukunft. Neue Geschäftsmodelle für Graphen entwickeln sich rapide – in der Anwendung als Elektrodenmaterial, Diffusionsbarriere oder Korrosionsschutz in Elektrolyse, Brennstoffzelle oder Batterie. Andere sich stark entwickelnde Märkte sind die Wasserentsalzung, Filtration und Membrantechnik sowie Sensorik, Öl und Schmiermittel. Für die Projektergebnisse ist aus diesem Grund mit einem hohen Interesse von KMU Partnern und der Industrie zu rechnen, die sich ein neues nachhaltiges Produktportfolio in Form von neuen Fertigungsverfahren, Nanopartikeln, Komponenten und Systemen aufbauen.

Im Projekt wurden wegweisende Korrelationen für die Upskalierung und industrielle Prozesskontrolle erarbeitet. Im nächsten Schritt soll mit den Unternehmen im PbA eine weitere Optimierung der Strömung und Upskalierung des Reaktors für die Erhöhung der Ausbeute und Verbesserung der Prozessführung im Rahmen eines geförderten Projektes erfolgen. Innerhalb von 3 Jahren wird eine laborskaliges Funktionsmuster des Strömungsreaktors aus mehreren Modulen aufgebaut und auch für Graphen-basierte Hybridmaterialien, beispielsweise Metall-Metalloxid-Graphen-basierte Katalysatoren eingesetzt. In Zusammenarbeit mit der Industrie wird dieser Reaktor im nächsten Schritt als Demonstrationsanlage umgesetzt, wobei mit einem Markteintritt ab in 5 Jahren zu rechnen ist.

## 6 Literaturverzeichnis

1. Raffel, M. *et al.* *Particle Image Velocimetry* (Springer International Publishing, Cham, 2018).
2. Ojrzynska, M. *et al.* Study of optical properties of graphene flakes and its derivatives in aqueous solutions. *Optics express* **28**, 7274–7281; 10.1364/OE.382523 (2020).
3. Mayerhöfer, T. G., Höfer, S. & Popp, J. Deviations from Beer's law on the microscale - nonadditivity of absorption cross sections. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **21**, 9793–9801; 10.1039/c9cp01987a (2019).