

Carbon nanostructures from combustion: morphology, density, and applications

Doctoral Thesis

Author(s):

Skillas, Georgios

Publication date:

1999

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-002058520>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No. 12970

Carbon Nanostructures from Combustion: Morphology, Density, and Applications

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY (ETH)
ZÜRICH

for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
GEORGIOS SKILLAS
Dipl. Phys. ETH
born July 25, 1972
citizen of Rhodes, Greece

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. H.C. Siegmann, examiner
PD. Dr. U. Baltensperger, co-examiner

28th March 1999

Abstract

In this thesis, aerosol produced by the combustion of hydrocarbon fuels is examined. Impaction measurements of particles of a selected mobility diameter are presented. These experiments are conducted with the aim of learning more about the morphology of diesel combustion nanoparticles, by determining a number describing a global attribute of their complex geometry. This number is the fractal-like dimension (d_f). Particles from a diesel engine, with mobility diameters ranging from 55 up to 260 nm, are investigated at various engine loads. The fractal-like dimensions range from 2.1 to 2.9 depending on the engine load. Similar measurements are performed with a spark-ignition engine and yield values of 2.2 or 3.0 depending on how the particles are conditioned.

To better understand the process of nanoparticle formation, the evolution of the size distribution in a regular and in a ferrocene ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) doped laminar diffusion flame is observed. By impacting particles of a selected size, it is possible to calculate their mass. As their size is preselected, the density (ρ), and via d_f the morphology of particles sampled from the laminar diffusion flame is found. Various fuels are used in an attempt to quantify their influence on the combustion process. In the case of methane (CH_4) the flame is doped with ferrocene, a well known additive. The data acquired from the doped flame supports previous studies with ferrocene and enables a further refinement of the theory.

Measurements with different diesel engines and fuel additives permit a characterisation of a diesel engine aerosol under the influence of fuel additives. Combined with chemical analysis and gravimetry, a clear picture of the size range and composition of the emitted particles is obtained. Emission factors computed by gravimetry and coulometry correlate well. A strong correlation is found between the additive concentration needed for the formation of metal oxide particles (stemming from the oxidation of the additive) and the emission factor of the engines. It provides a means for optimising the additive dosage needed to operate self-regenerating diesel exhaust traps.

To find out how much aerosol from internal combustion engines finds its way into buildings, indoor and outdoor concentrations of airborne fine particles from combustion are measured during periods of 24 h and with a time resolution of 10 s. With those time-series, the ventilatory air exchange rate of different rooms is computed using a novel approach to the solution of the mass balance equation.

To account for the initial non-homogeneous distribution of the pollutants in the rooms, a “mixing time” parameter is introduced. It is demonstrated that the method can be used to determine the impact of health-relevant outdoor nanoparticles on the indoor particle concentration. Information on the air circulation in the building can be extracted, which is crucial for dimensioning air conditioning systems.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Messergebnisse der Masse und Dichte von Nanopartikeln, die durch einen Verbrennungsvorgang entstanden sind, vorgestellt. Es wird die Morphologie der Aerosolpartikel, durch die Bestimmung ihrer fraktalähnlichen Dimension (d_f) hervorgehoben. Partikel mit Radien zwischen 55 und 260 nm werden bei verschiedenen Belastungen eines Dieselmotors untersucht. Die berechneten fraktalähnlichen Dimensionen variieren zwischen 2.1 und 2.9, abhängig von der Motorlast. Messungen an einem Ottomotor ergeben Werte von 2.2 oder 3.0, abhängig von der Konditionierung der Nanopartikel.

Um den Prozess der Entstehung der Nanopartikel besser zu verstehen, wird die Evolution der Grössenverteilung in einer gewöhnlichen und einer mit Ferrocen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) versetzten laminaren Diffusionsflamme beobachtet. Indem Partikel mit bestimmten Mobilitätsdurchmessern selektiert werden und durch Impaktion deren Masse gemessen wird, kann die Dichte der Partikel berechnet werden. Mit dieser Information und dem daraus berechneten d_f ist es möglich, die Morphologie und Entstehung der Nanopartikel in einer Flamme zu rekonstruieren. Anhand von Messungen mit verschiedenen Brennstoffen erhält man eine Aussage über deren Einfluss auf den Verbrennungsvorgang. Für Methan (CH_4) wird die Flamme mit Ferrocen, einem bekannten russminderndem Additiv versetzt. Die gemessenen Daten sind mit früheren Messungen der Ferrocenwirkung kompatibel und erlauben eine weitere Verfeinerung der Theorie.

Messungen mit verschiedenen Dieselmotoren und Treibstoffarten mit unterschiedlichen Additiven werden benutzt, um die von den Motoren emittierten Partikel unter dem Einfluss der Treibstoffadditive zu charakterisieren. Kombiniert mit einer chemischen und gravimetrischen Analyse der Emissionen ergibt sich ein klares Bild der Grössenverteilung und Zusammensetzung des Aerosols. Die gravimetrisch und coulometrisch bestimmten Emissionsfaktoren korrelieren gut. Die Additivkonzentration, welche das Erscheinen von Metalloxidpartikeln (die durch die Verbrennung des Additivs entstehen) im Abgasstrom zur Folge hat, korreliert stark mit dem Emissionsfaktor der Motoren. Mit dieser Information kann das Additiv optimal dosiert werden, so dass selbstregenerierende Dieselabgasfilter wirtschaftlich möglich werden.

Aerosol, welches durch Verbrennungsvorgänge erzeugt wurde, kann in Gebäude eindringen. Um genauere Werte über die Partikelbelastung von Räumen her-

auszufinden, wird die Konzentration von Verbrennungsaerosol-Nanopartikeln, innerhalb und ausserhalb von Räumen, über 24 Stunden mit einer Auflösung von 10 s gemessen. Mit diesen detaillierten Zeitreihen kann die Luftaustauschrate verschiedener Räume berechnet werden. Die Rechnung basiert auf einer neuen Idee, wie die Massengleichgewichtsgleichung gelöst werden kann. Ein "Mischzeit"-Parameter wird eingeführt, er erlaubt, die inhomogene Verteilung der Luftschadstoffe in den Räumen zu berücksichtigen. Es wird gezeigt, dass diese Methode geeignet ist für die Abschätzung des Einflusses von gesundheitsrelevanten Nanopartikeln in der Umgebungsluft auf die Partikelkonzentration in einem Gebäude. Dies ermöglicht den Schutz, den ein Gebäude gegenüber Luftschadstoffen bietet, zu quantifizieren. Die ermittelten Luftaustauschraten gewinnen darüberhinaus an Wichtigkeit für die Dimensionierung von Klima- und Gebäudebelüftungsanlagen.