

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG  
DES DOKTORGRADES  
DER NATURWISSENSCHAFTEN

Entwicklung und Charakterisierung von  
Modellsystemen zur technischen  
Lithiumverbrennung mittels  
spektroskopisch-chemischer Analytik

**Julia Koppmann**

**Bielefeld, 2016**

FAKULTÄT FÜR CHEMIE  
UNIVERSITÄT BIELEFELD



# Danksagung

Diese Arbeit wurde in den Jahren 2013 bis 2016 in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I an der Universität Bielefeld unter der Leitung von Frau Professor Dr. Katharina Kohse-Höinghaus erstellt. Ihr danke ich herzlich für die Aufnahme in ihrer Arbeitsgruppe und die hervorragende experimentelle Infrastruktur.

Bei meinem Doktorvater Herrn apl. Professor Dr. Andreas Brockhinke bedanke ich mich besonders für die Betreuung dieser Arbeit, die Überlassung des vielfältigen Themas und die damit verbundenen Gestaltungsfreiräume sowie die stetige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Professor Dr. Thomas Koop danke ich für die Zweitbegutachtung dieser Arbeit.

Der gesamten Arbeitsgruppe PCI danke ich für das gute Arbeitsklima, geteiltes Leid und viele lustige Unternehmungen. Wenn gar nichts mehr geht, machen wir das mit der Konditorei!

Dr. Regina Brockhinke danke ich für die vielen Tricks und Kniffe bei der Spektrografenkalkulation.

Ein besonderes Dankeschön gilt Pia Kievernagel für die gute Zusammenarbeit während ihres Forschungspraktikums, ihrer Masterarbeit und darüber hinaus.

Vielen Dank an die mechanische Werkstatt unter Leitung von Manfred Hoffmann und die elektrische Werkstatt unter Leitung von Achim Kluck, die auch meine kühnsten Konstruktionen verwirklicht haben.

Wenn gar nichts mehr funktionieren wollte: Harald Waterbör machte es möglich. Danke!

Ich danke Dr. Henning Vieker und Dr. André Beyer, die mir ermöglicht haben, in der Fakultät für Physik HIM-, REM- und EDX-Experimente durchzuführen.

Den Projektpartnern der Siemens AG Erlangen, Dr. Günter Schmid, Dr. Dan Taroata, Helmut Eckert und Renate Kellermann danke ich für die interessanten Besuche ihrer Forschungseinrichtungen sowie die tolle Kooperation beim Aufbau der Brenner.

Auch den Projektpartnern der Ruhr-Universität Bochum vom Lehrstuhl Energieanlagen und Energieprozesstechnik, Professor Dr. Viktor Scherer, Dr. Martin Schiemann, Peter Fischer und Pascal Maas gilt mein Dank für viele kleine Einblicke ins Ingenieurwesen und die Messzeit am Fallrohrreaktor.

---

Mein Computer und ich danken Dr. Raimund Noske für *jalap.py* sowie für die langjährige Bürosymbiose.

Vielen Dank fürs Korrekturlesen dieser Arbeit an Familie Koppmann, Familie Letzgus und Raimund Noske.

Großer Dank gilt meinen Eltern, meiner Familie und Michael Letzgus für ihre liebevolle Unterstützung!

## Publikationen

### Veröffentlichungen

- Andreas Brockhinke, Julia Koppmann, Regina Brockhinke, Renate Kellermann, Helmut Eckert, Dan Taroata, Günter Schmid, *Spectroscopic characterization of lithium combustion*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 1644, 2014, DOI: 10.1557/opl.2014.316.

### Konferenzbeiträge

- Andreas Brockhinke, Julia Koppmann, Regina Brockhinke, *Characterization of lithium combustion for the use as energy carrier in a renewable energy cycle part 1* (Poster), Gordon Research Conference -Laser Diagnostics in Combustion, August 2013, Waterville Valley, USA.
- Dan Taroata, Helmut Eckert, Renate Kellermann, Andreas Brockhinke, Julia Koppmann, Regina Brockhinke, Günter Schmid, *Spectroscopic characterization of lithium combustion* (Poster), MRS meeting, Materials Research Society, Dezember 2013, Boston, USA.
- Julia Koppmann, Regina Brockhinke, Andreas Brockhinke, *Characterization of lithium combustion for the use as energy carrier in a renewable energy cycle part 2* (Poster), 35th International Symposium on Combustion, Combustion Institute, August 2014, San Francisco, USA.
- Julia Koppmann, Regina Brockhinke, Andreas Brockhinke, *Characterization of lithium combustion for the use as energy carrier in a renewable energy cycle part 3* (Poster), Gordon Research Conference -Laser Diagnostics in Combustion, August 2015, Waterville Valley, USA.
- Julia Koppmann, Regina Brockhinke, Andreas Brockhinke, *Characterization of lithium combustion in CO<sub>2</sub> as a renewable source of energy and basic chemicals* (Poster), 36th International Symposium on Combustion, Combustion Institute, August 2016, Seoul, South Korea.

---

## Vorträge

- Julia Koppmann, *Spectroscopic and mass spectrometric characterization of lithium combustion for the use as an energy carrier in a renewable energy cycle*, 25th Graduate School of Chemistry and Biochemistry Workshop, Mai 2014, Bielefeld.

## ENERGIESPEICHER

Forschungsinitiative der Bundesregierung

Teile dieser Arbeit wurden im Rahmen des Projekts „Lithium - die erneuerbare Kohle“, Vertragsnummer: 03EK3007C, erstellt und veröffentlicht. Die Finanzierung erfolgte durch die Förderinitiative „Energiespeicher“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung. Projektbeteiligte unter Leitung der Siemens AG waren die Ruhr-Universität Bochum und die Universität Bielefeld.



# Abstract

The implementation of emission-free energy supply is a challenge influencing the future of mankind and environment. Renewable energies are on the advance worldwide, for example wind and solar power plants. However, as their output fluctuates strongly depending on weather conditions, there is an increasing demand for high-performance energy storage systems. Currently, lithium batteries dominate mobile energy storage applications because of their high energy density and minimum memory effect. As buffer for power plants, batteries do not scale up well to the requirements due to their high mass-to-storage ratios and their limited number of life cycles.

An alternative use of lithium is investigated in the project “Lithium—the Renewable Coal”, which is part of the research initiative “Energy Storage Systems” supported by the German Federal Ministry of Education and Research. In this scientific and industrial cooperative project, combustion of lithium and other metals is considered for future stationary power allocation in a closed-cycle power plant. The combustion of lithium in various atmospheres is the discharging step providing high amounts of thermal energy which may be converted to electricity by means of conventional steam turbine units. The products are solid salts which are easy to store and to recycle to elemental lithium via electrolysis using stranded energy from renewable sources.

This work concentrates on the combustion process of lithium with various gases. Besides the use of atmospheric oxygen, there is special interest in the use of carbon dioxide and nitrogen as an oxidizer. These gases are otherwise of inferior value but allow a range of reactions with lithium. In case of carbon dioxide the formation of syngas and carbides goes along with carbon sequestration. The generation of salts like lithium nitride in a self-sustaining high energy synthesis allows the production of ammonia and other synthesis compounds as an added value besides the energy release.

---

Spectroscopic and mass spectrometric techniques are used to study the combustion behaviour of lithium varying atmosphere, pressure, temperature and stoichiometry. Four different burner types are used, each representing a special feature of a technical combustion process or an approach to fundamental research. A tank reactor is used to achieve a variety of influences on the combustion process of bulk lithium and to obtain large samples for further investigation. In a drop tube burner, lithium particles are handled with methods optimized for the study of coal combustion. A spray burner simulates the combustion zone of a power plant with dispersed lithium spray and excess oxidizer. For a close view at the gas phase reaction intermediates, a lithium gas heat pipe reactor is constructed. Gas consumption, composition of products and formation of gaseous by-products are analysed via mass spectrometry. Chemiluminescence of all species is used to provide time and spatially resolved temperature measurements. Results of all burner types are compared and the fundamental characteristics of the reactions in different gases independent from the burner type are presented in detail. Based on this, an initial combustion reaction mechanism is developed.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Zielsetzung . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Mechanismus der Metallverbrennung</b>	<b>7</b>
2.1	Glassman-Kriterium . . . . .	7
2.2	Pilling-Bedworth-Verhältnis . . . . .	8
2.3	Mechanismus und Reaktionsgeschwindigkeiten . . . . .	8
2.3.1	Geschwindigkeitsgesetze . . . . .	9
2.4	Verdampfbare Metalle . . . . .	10
2.5	Self-propagating high energy synthesis (SHS) . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Lithium</b>	<b>13</b>
3.1	Entdeckung und Darstellung . . . . .	13
3.2	Verwendung . . . . .	14
3.2.1	Reaktion von Lithium mit Luftbestandteilen . . . . .	15
3.3	Verbrennung von Lithium . . . . .	17
3.3.1	Verbrennung in Sauerstoff und Luft . . . . .	18
3.3.2	Verbrennung in Kohlenstoffdioxid . . . . .	19
3.3.3	Verbrennung in Stickstoff . . . . .	20
3.3.4	Sicherer Umgang mit Lithium . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Spektroskopie</b>	<b>21</b>
4.1	Molekülspektren . . . . .	22
4.1.1	Rotationsspektren . . . . .	22
4.1.2	Rotationsvibrationsspektren . . . . .	23
4.1.3	Elektronische Spektren . . . . .	24
4.1.4	Termsymbole . . . . .	24

4.1.5	Einsteinkoeffizienten . . . . .	25
4.1.6	Linienbreiten . . . . .	26
4.2	Schwarzkörperstrahlung . . . . .	26
<b>5</b>	<b>Spektren der Lithiumspezies und Simulation</b>	<b>29</b>
5.1	Atomares Li . . . . .	30
5.2	Das Dimer Li <sub>2</sub> . . . . .	32
5.3	LiO, Li <sub>2</sub> O und LiO <sub>2</sub> . . . . .	34
<b>6</b>	<b>Kalibration des Aufbaus zur spektralen Temperaturbestimmung</b>	<b>37</b>
6.1	Messprinzip . . . . .	37
6.2	Fehlerdiskussion der Temperaturbestimmung . . . . .	39
<b>7</b>	<b>Kalibration der massenspektrometrischen In-situ-Gasanalyse</b>	<b>41</b>
7.1	Messprinzip . . . . .	41
7.2	Fehlerdiskussion der massenspektrometrischen Gasanalyse . . . . .	42
7.3	Methoden zur Nachanalyse . . . . .	44
7.3.1	Titration . . . . .	44
7.3.2	Gaschromatografische HCN-Elementaranalyse . . . . .	45
7.3.3	Heliumionen- und Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	45
<b>8</b>	<b>Entwicklung der Reaktoren</b>	<b>47</b>
8.1	Der Lithiumreaktor . . . . .	47
8.1.1	Aufbau Selbstzündungstest . . . . .	50
8.2	Fallrohrreaktor . . . . .	51
8.3	Der Lithiumspraybrenner . . . . .	53
<b>9</b>	<b>Ergebnisse der Verbrennung im Reaktor</b>	<b>55</b>
9.1	Zugängliche Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit der Zündmethode . . . . .	55
9.2	Verbrennung in Luft . . . . .	58
9.2.1	Zündung mit Hochspannungsentladung . . . . .	58
9.2.2	Selbstzündung . . . . .	63
9.2.3	Chemilumineszenzuntersuchung und Flammentemperatur . . . . .	64
9.3	Verbrennung in CO <sub>2</sub> . . . . .	69
9.3.1	Chemilumineszenz und Flammentemperatur . . . . .	76

9.4	Aerosolpartikel in Luft und CO <sub>2</sub> . . . . .	80
9.5	Verbrennung in N <sub>2</sub> . . . . .	84
9.6	Verbrennung in N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -Mischatmosphären . . . . .	89
9.7	Verbrennung in Luft/CO <sub>2</sub> . . . . .	91
9.8	Diskussion . . . . .	96
<b>10 Ergebnisse der Verbrennung im Fallrohr</b>		<b>99</b>
10.1	Verbrennungsbedingungen . . . . .	99
10.2	Dauer und Ausmaß der Reaktion in CO <sub>2</sub> . . . . .	102
10.3	Spektren . . . . .	105
10.4	Messreihe Lithiumpartikel in CO <sub>2</sub> unter N <sub>2</sub> -Verdünnung . . . . .	107
10.5	Messreihe Lithiumpartikel in Luft unter CO <sub>2</sub> -Verdünnung . . . . .	109
10.6	Diskussion . . . . .	112
<b>11 Ergebnisse der Verbrennung im Spraybrenner</b>		<b>115</b>
11.1	Verbrennungsbedingungen . . . . .	115
11.2	Messung und Spektren . . . . .	117
11.3	Ergebnisse . . . . .	119
11.4	Diskussion . . . . .	127
<b>12 Konstruktion eines Lithiumgasreaktionsrohrs</b>		<b>129</b>
12.1	Aufbau . . . . .	130
12.2	Detektion und Ergebnisse . . . . .	132
12.3	Diskussion und Ausblick . . . . .	135
<b>13 Diskussion und Mechanismus</b>		<b>137</b>
13.1	Verbrennung von Lithium in Luft . . . . .	137
13.2	Verbrennung von Lithium in Stickstoff . . . . .	139
13.3	Verbrennung von Lithium in Kohlenstoffdioxid . . . . .	140
<b>14 Zusammenfassung</b>		<b>145</b>
14.1	Ausblick . . . . .	147
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>151</b>



# 1 Einleitung

In der Öffentlichkeit ist die Idee der Energiegewinnung durch technische Verbrennungsprozesse immer auch mit dem Gedanken an den Ressourcenverbrauch und den daraus resultierenden Emissionen verbunden. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, wie durch Verbrennung emissionsarm Energie und industrielle Rohstoffe gewonnen werden können.

Der Klimawandel wird aktuell durch Wissenschaftler<sup>[1-3]</sup>, Politiker<sup>[4-6]</sup> und Religionsvertreter<sup>[7]</sup> als zentrale Herausforderung für die Zukunft betont. Durch das *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) wird prognostiziert, dass ohne weitere Anstrengungen der anthropogene Treibhauseffekt im Jahr 2100 zu einer Erderwärmung von 3,7 – 4,8 °C führen wird.<sup>[8]</sup> Bei zügigem und umfassendem Einlenken könnte die Erderwärmung bei 1,5 °C angehalten werden und die ökologischen, wirtschaftlichen und sozialen Folgen zumindest eingedämmt werden.

Gleichzeitig führte das Bedürfnis nach Wärme, Elektrizität, Mobilität und der Verfügbarkeit von Gütern im Jahr 2015 in der Bundesrepublik Deutschland zu einem Energieverbrauch von 13 306 Petajoule, entsprechend 454 Mio. Tonnen Steinkohleeinheiten.<sup>[9]</sup> Trotz Energiesparmaßnahmen<sup>[10,11]</sup> ist damit der Energiebedarf seit 1950 unter Berücksichtigung von Wetter- und Konjunkturlauf nicht gesunken.<sup>[9,12]</sup> In Schwellen- und Entwicklungsländern nimmt der Energieverbrauch mit der Industrialisierung überproportional zu<sup>[13]</sup> und mit ihm der Ausstoß von Treibhausgasen wie Kohlenstoffdioxid.

Vor diesem Hintergrund wird in Deutschland und weltweit am Ausbau erneuerbarer Energien gearbeitet.<sup>[14]</sup> Dabei wird für unterschiedliche Anwendungsbereiche verschiedenen Ansätzen nachgegangen: Gerade für den mobilen Sektor steht die Entwicklung alternativer Brennstoffe nicht-fossilen Ursprungs im Vordergrund. Sogenannte *biofuels* werden aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen, wodurch bei der Verbrennung nur die Menge Kohlenstoffdioxid entsteht, welche zuvor

durch die Pflanze gebunden wurde. Dazu wird an der Auslegung von Motoren auf diese Brennstoffe gearbeitet,<sup>[15]</sup> bei denen es sich z. B. um Ethanol oder unter dem Namen Biodiesel bekannte Fettsäureester handeln kann.<sup>[16,17]</sup> Ein Nachteil der *biofuels* ist die Entstehung von Treibhausgasen bei der Düngung, sodass bestenfalls eine Emissionsverringierung gegenüber fossilen Brennstoffen erreicht werden kann.<sup>[18]</sup> Die Verwendung von oxygenierten Spezies kann ebenfalls zu einem großen Spektrum an Schadstoffen wie Formaldehyd<sup>[19]</sup> führen, was neue Mechanismen zur Abgasnachbehandlung erforderlich macht. Ungeklärt ist die ethische Vertretbarkeit des „Treibstoffanbaus“ in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion.<sup>[20]</sup>

Für den stationären Energiebedarf kommen andere, emissionsfreie Energiequellen in Frage, wie die Wind-, Solar- oder Wasserkraft. Die Bedeutung dieser Energiequellen ist regional unterschiedlich.<sup>[21]</sup> Für die Wirtschaftlichkeit einer Solaranlage ist die Sonnenscheindauer und -leistung des Standorts entscheidend. Dabei müssen tages- und jahreszeitabhängige Schwankungen in Kauf genommen werden. Windkraft prägt in Deutschland vor allem im Norden das Landschaftsbild, während in Süddeutschland weniger geeignete Standorte zur Verfügung stehen.<sup>[22]</sup> Diese Faktoren machen ein deutlich flexibleres Stromnetz nötig als zu Zeiten von Kohle-, Gas- und Kernenergiekraftwerken. Die nötige Verteilung von Stromproduzent zu Stromabnehmer deutschlandweit, oder über europäische Grenzen hinaus, war deshalb unter dem Stichwort „Netzausbau“ ein viel diskutiertes Thema im Jahr 2015.

Durch ein leistungsfähiges Stromnetz lässt sich erneuerbare Energie räumlich effizient verteilen.<sup>[23]</sup> Es ist jedoch unmöglich, Energie darin zu konservieren. Kann erzeugter Strom trotz weitläufigem Verteilungsnetz nicht abgenommen werden, muss er gespeichert werden. Zum einen ist die physikalische Speicherung als Lageenergie möglich, wie sie sich unter den passenden geografischen Voraussetzungen durch ein Pumpspeicherwerk realisieren lässt. Ein vielerorts realisierbarer physikalischer Speicher ist ein Schwungrad<sup>[24]</sup>, dass durch magnetische Lagerung verlustarm Bewegungsenergie aufnehmen kann.

Dem gegenüber stehen chemische Speicher: Wird überschüssige Energie genutzt um Wasser elektrolytisch in Sauerstoff und Wasserstoff zu zersetzen, können diese bei Bedarf unter Energiefreisetzung zur Reaktion gebracht werden. Eine Herausforderung ist hierbei die Lagerung großer Mengen Wasserstoff, da es bei unkon-

---

trollierter Freisetzung zur Bildung explosiver Gasgemische kommen kann. Als Alternative zur Druckgaslagerung werden dabei z. B. metallorganische Gerüste (MOF)<sup>[25]</sup> gehandelt, die Wasserstoff adsorbieren können. Die Wirtschaftlichkeit eines solchen Speichers hängt vom erreichbaren Masse-zu-Ladung-Verhältnis ab. Dies ist, neben der erreichbaren Spannung und Anzahl der Ladungszyklen bis zum Verschleiß, auch bei Batterien und Akkumulatoren ein entscheidender Faktor. Lithiumbatterien<sup>[26]</sup> haben sich in diesem Bereich besonders durchgesetzt, da sie über eine Spannung von bis zu 3,7 Volt verfügen und im Gegensatz zu Nickel-Cadmium-Akkumulatoren keinen Memory-Effekt haben. Praktischerweise bietet Lithium aufgrund seiner geringen Kernmasse im Vergleich zu anderen Metallen die höchste Energiedichte. Aktuelle mobile elektronische Geräte von der Smartwatch bis zur Autofähre<sup>[27]</sup> verfügen daher über einen Lithium-Ionen-Akku. Eine Möglichkeit, die herausragenden Eigenschaften von Lithium ohne die Nachteile eines Akkus zu nutzen, ist die Verbrennung von Lithium. Die Umsetzung einer solchen Idee wird unter dem Titel „*Lithium - die erneuerbare Kohle*“<sup>[28]</sup> im Rahmen der Förderinitiative Energiespeicher<sup>[29]</sup> vom Bundesministerium für Bildung und Forschung unterstützt. In Analogie zur Batterie ist die Energiefreisetzung der Lithiumverbrennung dabei der Entladungsschritt, während die Regeneration der Verbrennungsrückstände mit überschüssiger erneuerbarer Energie der Aufladung entspricht. Da die lithiumhaltigen Verbrennungsrückstände als Feststoff vorliegen, sind diese besonders einfach und gefahrenfrei zu lagern. Für die Untersuchung der Lithiumverbrennung ergeben sich dadurch jedoch neue Herausforderungen: Während für die Untersuchung von gasförmigen Brennstoffen, die zu gasförmigen Produkten reagieren, eine Vielzahl an bewährten Untersuchungsmethoden<sup>[30-34]</sup> vorliegen, ist bereits die Kontrolle der Reaktionsbedingungen bei zu verdampfenden Brennstoffen deutlich eingeschränkt.<sup>[35,36]</sup> Bei der Lithiumverbrennung wird ein fester oder flüssiger Brennstoff eingesetzt, es entstehen gasförmige Intermediate und gasförmige und feste Produkte. Ein großer Einfluss geht von Phasenübergängen und Grenzflächen aus. Die in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I der Universität Bielefeld etablierten spektroskopischen und massenspektrometrischen Techniken zur Flammendiagnostik müssen auf ihre Anwendbarkeit für das neuartige Verbrennungssystem überprüft werden. Die Regeneration des Lithiums erfolgt durch Elektrolyse. Dieser Schritt ist bereits bekannt, da das Verfahren seit langem bei der Gewinnung von Lithium aus

seinem natürlichen Vorkommen in Salzseen<sup>[37]</sup> verwendet wird. Daher liegt das besondere Augenmerk der aktuellen Untersuchung auf der Verbrennung des Lithiums, welches gegenüber konventionellen Brennstoffen ein besonderes Verhalten zeigt: Während Kohlenstoffdioxid als Produkt aus der vollständigen Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs hervorgeht, kann es mit Metallen wie Lithium durch Verbrennung gebunden werden. Auch unter den Metallen selten ist die Fähigkeit des Lithiums mit Stickstoff zu verbrennen. Dadurch kann der Hauptbestandteil der Luft genutzt werden. Neben der Energiegewinnung besteht die Möglichkeit, die Reaktionsprodukte in der chemischen Synthese weiter zu verwerten. So könnten Rohstoffe aus einem Speichersystem für erneuerbare Energien gewonnen werden, anstatt Energie für ihre separate Synthese zu verbrauchen. Wird dies möglich, könnte Verbrennung in einem zukunftsfähigen Kraftwerk eine andere Rolle spielen – diesmal als individuelle Lösung zur Ressourcengewinnung und Emissionseinsparung.

### 1.1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Verbrennung von Lithium unter dem Blickpunkt des Einsatzes als Energieträger in einem geschlossenen Stoffkreislauf und als Schritt zur Gewinnung hochwertiger Grundchemikalien bei gleichzeitigem Energiegewinn. Hierzu soll in einer Kooperation mit Siemens und der Ruhr-Universität Bochum eine Brücke zwischen der physikochemischen Grundlagenforschung und den anwendenden Ingenieurwissenschaften geschlagen werden. Dazu werden die im Folgenden aufgeführten Aspekte betrachtet. Untersuchungen, die zur direkten Umsetzung des Projekts *Lithium - die erneuerbare Kohle* durchgeführt oder daraus entwickelt werden, sind mit der Teilarbeitsprojektnummer (TAP) gekennzeichnet. Darüber hinaus werden weitere Experimente entwickelt und die Ergebnisse im Kontext bekannter Daten diskutiert:

**Inbetriebnahme des Reaktors, Ankopplung an die Analytik (TAP 3D) und Parametervariation von Lithiummorphologie, Reaktivgas und Stöchiometrie (TAP 3E) sowie Temperatur und Druck (TAP 3F)**

Der gemeinsam mit Siemens konzipierte Reaktor soll in Betrieb genommen und Lithium unterschiedlicher Form in den Gasen Luft, Kohlenstoffdioxid, Stickstoff,

sowie deren Mischungen untereinander und mit Argon verbrannt werden. Die Grenzen der geeigneten Prozesstemperaturen und -drücke sollen bestimmt werden sowie deren Auswirkungen auf die Reaktion.

**Bestimmung der Konzentration der Hauptkomponenten und Detektion von Intermediaten (TAP 3G), Detektion von Intermediaten mittels spektroskopischer (TAP 3H) und massenspektrometrischer Verfahren (TAP 3I) zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus**

Der Reaktionsverlauf wird durch Chemilumineszenzuntersuchung hinsichtlich Intermediatbildung und Temperatur überwacht. Der Reaktionsverlauf wird *online* massenspektrometrisch detektiert und der Verbrauch und die Entstehung von Gasphasenspezies ermittelt. Die Zusammensetzung des festen Produkts wird nasschemisch, mikroskopisch, massenspektrometrisch und gaschromatografisch bestimmt.

**Inbetriebnahme und Kopplung eines kontinuierlichen Brenners (TAP 6D) und Parametervariation Temperatur und Druck (TAP 6E). Detektion von Intermediaten und Produkten mittels spektroskopischer Verfahren (TAP 6F) und die Prüfung der Eignung von Chemilumineszenzmessungen zur online Überwachung und Prozesskontrolle (TAP 6G)**

Der im Rahmen des Projekts konzipierte und durch Siemens gebaute kontinuierliche Lithiumspraybrenner soll mit verschiedenen Temperaturen und Drücken betrieben werden. Mittels Chemilumineszenzuntersuchung sollen Reaktionstemperatur und Intermediatbildung örtlich aufgelöst untersucht werden. Dabei soll die Chemilumineszenzdetektion hinsichtlich der Realisierbarkeit als Prozesskontrolle in einem Kraftwerk bewertet werden.

**Spektroskopische Partikeltemperatur- und Abbrandzeitmessung in der Einzelpartikelreaktion sowie Detektion von Intermediatsignalen**

Die Einzelpartikelreaktion von brennendem Lithium im Fallrohr wird standardmäßig (TAP 2E) durch Zweifarbenpyrometrie untersucht. In dieser Arbeit sollen zusätzlich vollständige Chemilumineszenzspektren aufgenommen werden, um Intermediatsignale zu detektieren. Mit der Temperaturbestimmung aus einem vollständigen Spektrum soll zusätzlich die Anwendbarkeit der Zweifarbenpyrometrie validiert werden.

### **Konstruktion und Betrieb eines Lithiumgasreaktionsexperiments**

Es soll ein System ohne Verbrennungsumgebung und Produktkondensation entwickelt werden, welches die kontinuierliche Reaktion von gasförmigem Lithium mit Luftbestandteilen bei erhöhten Temperaturen realisiert. Dies soll die spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchung von grundlegenden Schritten des Gasphasenreaktionsmechanismus ohne Störung durch dominante Flammensignale ermöglichen.

### **Umgebungsübergreifende Diskussion der Lithiumverbrennung in verschiedenen Gasen**

Durch die Analyse der Lithiumverbrennung in stark unterschiedlichen Reaktionsumgebungen mit denselben Detektionsmethoden kann eine besondere Vergleichbarkeit der Resultate erreicht werden. So soll ein möglichst wenig von der Umgebung beeinflusster Einblick in den Reaktionsmechanismus gewonnen werden. Dies ist besonders entscheidend für die Extrapolation des Reaktionsverhaltens auf den Kraftwerksmaßstab, in dessen Entwicklung die Ergebnisse einfließen sollen.

## 2 Mechanismus der Metallverbrennung

Bei der Verbrennung von Metallen handelt es sich in vielen Fällen um eine heterogene Reaktion. Hierbei fallen Effekte betreffend Transport und Grenzflächen ins Gewicht, die bei homogenen, vorgemischten Flammen keine Rolle spielen. Im Folgenden sollen einige ausgewählte Mechanismen vorgestellt werden, um anschließend eine Einordnung der experimentellen Ergebnisse der Lithiumverbrennung in diesen Kontext vorzunehmen.

### 2.1 Glassman-Kriterium

Brennt ein Metall, liegt eine Feststoff-Gas-Grenzfläche vor. Ob die Reaktion in der Gasphase oder an der Oberfläche stattfindet, lässt sich mit dem Glassman-Kriterium abschätzen.<sup>[38]</sup> Grundannahme ist, dass die Flammentemperatur nicht die Dissoziationstemperatur des als Produkt gebildeten Salzes übersteigen darf, welche meistens dessen Verdampfungstemperatur entspricht. Liegt die Verdampfungstemperatur des Metalls unterhalb der des Salzes, läuft die Reaktion in der Gasphase ab. Dieses trifft auf Alkali- und Erdalkalimetalle zu. Ist die Verdampfungstemperatur des Salzes niedriger als die des Metalls, kann das Metall nicht durch die Reaktionsenthalpie verdampft werden, sodass eine Oberflächenreaktion stattfindet. Dieses ist z. B. bei Zirkonium der Fall.

## 2.2 Pilling-Bedworth-Verhältnis

Das Pilling-Bedworth-Verhältnis (PBV) ermöglicht die Beurteilung der Schutzeigenschaft einer Korrosionsschicht gegen weitere Korrosion. Es wird aus dem Volumenverhältnis der Elementarzellen des gebildeten Salzes und des Metalls gebildet. Entweder wird keine schützende Bedeckung der Oberfläche erreicht (PBV  $< 1$ ), die Oberfläche wird vor weiterer Oxidation geschützt (PBV 1–3, bekanntestes Beispiel Aluminium/-oxid) oder das Verhältnis ist so groß, dass mechanischer Stress ausgeübt wird und es zu Rissen kommt (PBV  $> 3$ ). Diese Regel kommt jedoch nur zum Tragen, wenn der Oxidationsprozess durch Eindiffusion des Oxidators bestimmt wird. Im Fall einer auswärtsgerichteten Kationendiffusion wird eine mechanische Belastung verhindert.<sup>[39]</sup>

## 2.3 Mechanismus und Reaktionsgeschwindigkeiten

Der Mechanismus der Metalloxidation wurde in der Literatur allgemein beschrieben.<sup>[40,41]</sup> Im Folgenden sind die einzelnen Schritte und ihr Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit am Beispiel einer Oxidation mit Sauerstoff beschrieben:

1. Transport der Sauerstoffmoleküle zur Reaktionsgrenzfläche durch Diffusion oder aktiven Transport. Ist dieser Schritt zu langsam, „verhungert“ die Oberfläche und es findet keine Reaktion statt.
2. Sauerstoffmoleküle werden an der Oberfläche adsorbiert. Dieser Schritt ist wahrscheinlich für viele Metalle, u. a. Magnesium geschwindigkeitsbestimmend und, mit der Ausnahme sehr kleiner Drücke, druckunabhängig.
3. Metallatome werden an der Metall-Salz-Grenzschicht oxidiert. Dieser Prozess ist wahrscheinlich in keinem Fall geschwindigkeitsbestimmend, da Ionisationsraten deutlich schneller sind als Diffusionsraten.
4. Die Elektronen des Metallatoms diffundieren durch das Salzgitter an die Salz-Gas-Grenzschicht.

5. Die Sauerstoffmoleküle dissoziieren und werden ionisiert. Dieser Prozess ist wahrscheinlich in keinem Fall geschwindigkeitsbestimmend.
6. Die Metall- und Oxidionen diffundieren durch das Salzgitter und nehmen einen Platz in der Kristallstruktur ein. Dieser Schritt ist abhängig von der Ionendiffusionsrate im Salz, welche bei niedrigen Temperaturen geschwindigkeitsbestimmend wird. Der Mechanismus der Ionendiffusion kann durch Metallionenüberschuss oder -defizit bestimmt sein (entsprechend einer n- oder p-Typ- Dotierung)<sup>[42]</sup>.

### 2.3.1 Geschwindigkeitsgesetze

Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Produkt und Metall kann die Verbrennungsreaktion nicht über den kompletten Verlauf mit einer Ratengleichung beschrieben werden. Es folgt eine Zusammenfassung der durch Young<sup>[41]</sup> beschriebenen Kinetik zum besseren Verständnis der in dieser Arbeit beobachteten Verbrennungsvorgänge.

#### Lineare Kinetik

Mögliche Reaktionen können entweder in der Produktschicht oder außerhalb dieser stattfinden. Es ist anzunehmen, dass letzterer Fall nicht von der Schichtdicke  $X$  des Produkts beeinflusst wird, jedoch zum Wachstum von  $X$  beiträgt. Daher lässt sich  $X$  durch ein lineares Geschwindigkeitsgesetz beschreiben:

$$\frac{dX}{dt} = k_l \quad \text{integriert: } X = k_l t \quad (2.1)$$

Wenn Phasenübergänge an Grenzschichten der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sind, wird eine solche Kinetik erwartet. Ebenso kann sie vorliegen, wenn die Produktschicht keine Schutzfunktion im Sinne des PBV hat.

### Logarithmische Kinetik

Mit Beginn des Wachstums der Produktschicht zwischen den Reaktionspartnern nimmt der Stofftransport durch diese eine zunehmend wichtige Rolle ein.<sup>[43]</sup> Ist die Bewegung der Elektronen durch das Salzgitter hin zu der Reaktionsfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so wird die Reaktion mit einer logarithmischen Kinetik mithilfe der Konstante  $\tau$  beschrieben:

$$X = k_l \ln \left( \frac{t}{\tau} + 1 \right) \quad (2.2)$$

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist die Bewegung der Ladungsträger, welche aufgrund des elektrischen Feldgradientens zwischen den ionisierten Edukten vorangetrieben wird und von  $X$  abhängig ist. Dies gilt vor allem bei niedrigen Temperaturen. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Bedeutung von tunnelnden Elektronen ab und thermionische Emission<sup>1</sup>, behindert durch Streuung am Salzgitter, wird zum dominanten Transportmechanismus.<sup>[41]</sup>

### Parabole Kinetik

Weist die Produktschicht eine schützende Wirkung auf, wirkt sie auf die Diffusion der Edukte zueinander ein. Dieser Einfluss ist abhängig von  $X$  und somit über die Zeit veränderlich. Er wird über eine parabole Kinetik beschrieben:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{X} \quad \text{integriert: } X^2 = 2k_p t \quad (2.3)$$

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist die Diffusion durch die Produktschicht und ist abhängig von Fehlstellen im Gitter.

## 2.4 Verdampfbare Metalle

An dieser Stelle soll der für diese Arbeit relevante Fall der Verbrennung eines im Sinne des Glassman-Kriteriums verdampfbareren Metalls mit kondensierten

---

<sup>1</sup>Diese ist u. a. Ursache eines Lichtbogens.

Produkten und der damit einhergehenden Gasphasenreaktion beschrieben werden. Für kleine Metallpartikel reicht der Wärmetransfer aus, um einen Tropfen zu erzeugen. Dieser kann vollständig verdampfen und verbrennt in einer Diffusionsflamme. Für größere Partikel reicht der Wärmetransfer dagegen nicht aus, um den Tropfen komplett zu verdampfen, bevor die Reaktion eingesetzt hat. Es entsteht eine Produktschicht, über der eine Diffusionsflamme brennt und durch die Wärmetransport zum festen/flüssigen Tropfen stattfindet. Wird die Verdampfungstemperatur des Metalls erreicht, wird die Produkthülle zerstört und kleinere Metalltropfen brennen als Diffusionsflammen.<sup>[44]</sup>

Brennt die Diffusionsflamme über einem kühleren Metallreservoir, ist davon auszugehen, dass abhängig vom Abstand ein erheblicher Teil des Produkts auf dem Festkörper kondensiert. Der relative Abstand der Diffusionsflamme über dem Metallreservoir ist abhängig von den Edukten. Die Flammenfront kann sich nur so weit in Richtung der nachströmenden Sauerstoffmoleküle ausbreiten, wie die Energierückstrahlung auf den Festkörper weitere Metallverdampfung zulässt. Demnach kann eine Diffusionsflamme umso weiter von der Oberfläche entfernt brennen, desto größer die Verdampfungstemperaturdifferenz von Metall und Metalloxid sind und umso kleiner die Verdampfungsenthalpie ist. Glassman<sup>[45]</sup> nennt Lithium als Beispiel für einen Fall mit großer Verdampfungsenthalpie, während die Magnesiumflamme ein Beispiel für eine große Verdampfungstemperaturdifferenz ist. Daher ist für die Lithiumflamme mit mehr Produktkondensation auf dem Reservoir zu rechnen.

## 2.5 Self-propagating high energy synthesis (SHS)

Verbrennungssynthesen von hochwertigen Materialien werden unter dem von Merzhanov geprägten Namen *Self-propagating high energy synthesis* (SHS) zusammengefasst.<sup>[46]</sup>

Die SHS-Reaktion schreitet räumlich voran; in jeder Zone liegen zunächst die Reaktanden vor. Sie werden erhitzt, bis es zu einer SHS kommt. Dies ist die Zone der größten Wärmefreisetzung. Danach folgt die Produktbildung, deren Ergebnis u. a. von der Abkühlungsrate abhängt. So hat eine langsame Abkühlung wahr-

scheinlicher die Entstehung des thermodynamischen Gleichgewichtsprodukts zur Folge, welches in vielen Fällen kristallin ist.<sup>[47]</sup> Jedoch kommt auch die Bildung von nicht-Gleichgewichtsprodukten in Frage, besonders wenn die starke Wärme-freisetzung über den gesamten Produktbildungsprozess anhält.<sup>[48]</sup> Einige Metall-nitride werden schon standardmäßig durch Verbrennung hergestellt.<sup>[47]</sup>

## 3 Lithium

Lithium ist das Metall mit der geringsten Massendichte und der größten elektrischen Ladungsdichte.<sup>[49]</sup> Aufgrund seiner großen Reaktivität kommt es in der Natur nicht elementar vor, sondern ist eine Beimischung in Mineralien. Größere Vorkommen, welche einen lohnenden Abbau ermöglichen, gibt es in den Salzseen Südamerikas und Chinas.<sup>[50]</sup> Während in der Zeit nach dem zweiten Weltkrieg das Interesse an Lithium durch seine Verwendung in Kernfusionsreaktionen begründet war, findet es heute vielfältigen Einsatz in Batterien und Akkumulatoren, wobei es seine hohe Ladungsdichte zu einem Hoffnungsträger der Elektromobilität macht.<sup>[51,52]</sup>

### 3.1 Entdeckung und Darstellung

Das Alkalimetall Lithium wurde 1817 durch Johan August Arfvedson bei der Untersuchung des Minerals Petalit  $\text{LiAl}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  entdeckt und durch seinen Lehrer Jöns Jacob Berzelius aufgrund seines mineralischen Vorkommens als Lithium (*griech. lithos* = Stein) bezeichnet. Im Jahr 1818 stellte Christian Gottlob Gmelin fest, dass Lithiumsalze eine rote Flammenfärbung erzeugen und die erste schmelzelektrolytische Darstellung aus Lithon<sup>1</sup> gelang durch Humphry Davy. Im Jahr 1855 erfolgte die großtechnische Darstellung durch Robert Wilhelm Bunsen und Augustus Matthiesen aus einer  $\text{LiCl}$ -Schmelze.<sup>[55]</sup> Heute ist die Verwendung eines Eutektikums aus  $\text{LiCl}$  (Smp.  $614^\circ\text{C}$ ) und  $\text{KCl}$  (Smp.  $773^\circ\text{C}$ ) üblich, welches eine Herabsenkung des Schmelzpunktes auf bis zu  $352^\circ\text{C}$  ermöglicht. Das starke

---

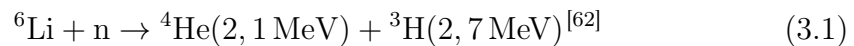
<sup>1</sup>In der frühen Literatur steht der Begriff Lithion zunächst für das Metall, bis sich schnell die lateinisierte Form Lithium durchsetzt, der Begriff Lithon wird für die Lithiumsalze verwendet, etwa das  $\text{Li}_2\text{O}$  oder  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  als kohlen-saures Lithon.<sup>[53]</sup> Dieses mag der Grund für widersprüchliche Angaben über die Darstellung aus  $\text{Li}_2\text{O}$ <sup>[54]</sup> oder  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ <sup>[49]</sup> sein, für  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  spricht jedoch der deutlich niedrigere Schmelzpunkt.

negative Potenzial des Lithiums ( $\varepsilon_0 = -3,045 \text{ V}$ )<sup>[49]</sup> begründet die Elektrolyse als einzige mögliche Quelle reinen Lithiums, gleichermaßen ist es der Grund für seinen frühen Einsatz als Reduktionsmittel.

## 3.2 Verwendung

Die ersten Lithiumorganyle wurden 1917 von Wilhelm Schlenk beschrieben.<sup>[56]</sup> Heute wird eine Vielzahl von Lithiumverbindungen zur organischen Synthese eingesetzt. Weitere Verwendung außerhalb des Labors findet Lithium durch den Einsatz in Schmiermitteln<sup>[57,58]</sup> und als Zusatz bei der Glasherstellung<sup>[57,59]</sup>. Seine Salze werden für die Flammenfärbung in Feuerwerkskörpern verwendet.<sup>[60]</sup>

Lithium besitzt zwei stabile Isotope,  ${}^6\text{Li}$  (7,4 %) und  ${}^7\text{Li}$  (92,6 %). Das  ${}^6\text{Li}$  zeichnet sich durch einen besonders großen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen aus.<sup>[61]</sup> In einem Fusionskraftwerk wird aus  ${}^6\text{Li}$  Tritium erbrütet, welches im Gegensatz zu Deuterium aufgrund seiner Halbwertszeit von 12,3 a nicht in der Natur vorkommt:



Das in der Fusionsreaktion von Deuterium und Tritium freiwerdende Neutron kann wieder mit  ${}^6\text{Li}$  zur Reaktion gebracht werden. Beide Reaktionen sind stark exotherm. Das  ${}^7\text{Li}$  weist einen geringen Einfangquerschnitt auf und eignet sich daher als Kühlmittel. Ein weiterer Vorteil neben seiner hohen Wärmekapazität ist, dass es von 180 bis 1330 °C flüssig ist und somit den größten flüssigen Temperaturbereich aller Alkalimetalle hat. Ein Nachteil ist die hohe Korrosivität gegenüber anderen Metallen. Hierbei ist nicht nur das pure Lithium, sondern vor allem seine Verunreinigungen von Bedeutung. Selbst aufgereinigtes Lithium enthält genug Verunreinigungen durch Nitrid, um Edelstähle zu korrodieren, indem Chrom herausgelöst wird.<sup>[64–66]</sup>

Lithium hat eine geringe Härte und lässt sich mit dem Messer schneiden. An einer frischen Schnittfläche läuft das silbergraue Metall abhängig von der Umgebungsluftatmosphäre mehr oder minder schnell dunkel an. Die Zusammensetzung

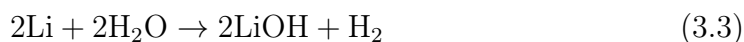
dieser Schicht wurde unterschiedlich beschrieben. Aufgrund der Farbe und der bei Raumtemperatur möglichen Reaktion wurde das  $\text{Li}_3\text{N}$  als Ursache der Korrosionsschicht vermutet.<sup>[67,68]</sup> Andere Untersuchungen wiesen  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{LiOH}$  nach, z. B. durch Elektronenstremethoden an der Oberfläche.<sup>[69]</sup> Da die Anwesenheit von  $\text{LiOH}$  die Reaktion zu  $\text{Li}_3\text{N}$  begünstigt, sollte eine frische Lithiumoberfläche erst durch amorphes  $\text{LiOH}$  anlaufen. Die Lagerung von Lithium unter Paraffinöl verhindert diese Reaktionen.

### 3.2.1 Reaktion von Lithium mit Luftbestandteilen

Lithium reagiert mit allen Luftbestandteilen außer Edelgasen. Ein geeigneter Reaktionspartner sowie Katalysator für die Reaktion mit anderen Luftbestandteilen ist  $\text{H}_2\text{O}$ . Wie alle Alkalimetalle reagiert  $\text{Li}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu seinem Hydroxid unter Abgabe von  $\text{H}_2$ . Im Folgenden wird die Reaktion von Lithium mit den Luftbestandteilen unter Nichtverbrennungsbedingungen diskutiert. Diese Unterscheidung ist sinnvoll, da bei der Verbrennung andere thermodynamische und kinetische Voraussetzungen sowie Transportprozesse eine große Rolle spielen.

#### Reaktion von Lithium mit Sauerstoff

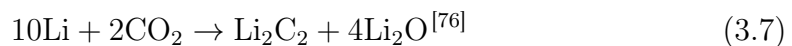
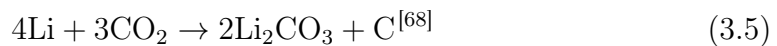
Unter  $\text{O}_2$ -Atmosphäre reagiert es mit steigender Temperatur zunehmend heftig zu  $\text{Li}_2\text{O}$ . Im Gegensatz zu  $\text{Na}$  und  $\text{K}$  neigt es dabei kaum zur Peroxidbildung.<sup>[70,71]</sup>



An Luft sollte die Reaktion mit  $\text{O}_2$  thermodynamisch gegenüber der mit  $\text{N}_2$  bevorzugt sein, jedoch wurden durch verschiedene Experimentatoren widersprüchliche Ergebnisse erzielt<sup>[72]</sup>. Übereinstimmend wird jedoch eine niedrige Temperatur und Luftfeuchtigkeit als hinderlich für die Oxidbildung beschrieben.

### Reaktion von Lithium mit Kohlenstoffdioxid

Wie für Metalle bekannt, zeigt auch Li eine Reaktion mit  $\text{CO}_2$ . Das entstehende  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ist das thermodynamisch stabilste Produkt unter den Lithiumsalzen, weshalb unter Luft gelagertes  $\text{LiOH}$  oder  $\text{Li}_2\text{O}$  auch bei RT durch  $\text{CO}_2$  langsam in  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  übergeht. Dieser Effekt wird u. a. in der Raumfahrttechnik zur Wiederaufbereitung von Atemluft genutzt.<sup>[73]</sup> Das  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  lässt sich beim Schmelzen unter Ausgasen von  $\text{CO}_2$  in  $\text{Li}_2\text{O}$  überführen.<sup>[74]</sup> Bei erhöhten Temperaturen geht die Reaktion von Li mit  $\text{CO}_2$  unter Feuererscheinung von statten. Eine Umsetzung von Li mit elementarem C oder  $\text{CO}_2$  bei  $T = 800^\circ\text{C}$  wird standardmäßig zur Synthese von Lithiumcarbid ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ) eingesetzt.



### Reaktion von Lithium mit Stickstoff

Lithium ist das einzige Alkalimetall, welches ein Nitrid ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) in einer exothermen Reaktion bildet. Es liegt im amorphen Zustand als rötlich braunes Pulver vor.<sup>[78]</sup> Wird  $\text{Li}_3\text{N}$  hydrolysiert, wird Ammoniak frei und unter Einengen der Lösung  $\text{LiOH}$  erhalten. Im Jahr 1952 wurde durch Soliman<sup>[79]</sup> Lithium als Katalysator für die Ammoniaksynthese diskutiert. Hierbei wurde die Bedeutung der Regeneration des Hydroxids betont, weshalb das Hauptaugenmerk auf der Reaktion des Nitrids mit dem Hydrid lag. McFarlane und Tompkins<sup>[72]</sup> fassten 1962 widersprüchliche Ergebnisse zur Reaktion von Lithium in Stickstoff zusammen, welche von keiner Reaktion unter leicht erhöhter Raumtemperatur in feuchtem  $\text{N}_2$  (ein geringer Wasseranteil in  $\text{N}_2$  wirkt sich positiv auf die Reaktionsfähigkeit aus) bis hin zum Reaktionseintritt bei  $-50^\circ\text{C}$  in trockenem  $\text{N}_2$  reichen. Aktuelle Experimente zeigten auch bei  $90^\circ\text{C}$  keine Reaktion in trockenem  $\text{N}_2$ .<sup>[80]</sup>

Bei der Betrachtung der ratenlimitierenden Prozesse dieser Reaktion müssen verschiedene Faktoren einbezogen werden. Zum einen kommt bei niedrigen Temperaturen die Passivierung der Oberfläche durch das Produkt in Betracht, weshalb

Transportprozesse beachtet werden müssen. Hierzu wurde durch Addison und Davies<sup>[81]</sup> Lithium unter Rühren bei 400 °C einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgesetzt und deren Abnahme betrachtet. Es wurden drei Phasen für die Reaktionsrate beobachtet und gedeutet: Zunächst die lineare, in der das Produkt durch Rühren effektiv von der Oberfläche entfernt wird, die logarithmische, in der durch Reaktionsfortschritt Rühren nicht mehr zu einer kompletten Entfernung des Produkts von der Oberfläche führt, und die parabolische Reaktionsphase, in der eine geschlossene Produktschicht die Absorption von N<sub>2</sub> an der Oberfläche verhindert. Im Kontrast dazu steht die Tatsache, dass Li<sub>3</sub>N in flüssigem Li löslich ist und aufgrund seiner höheren Dichte absinken kann. Beobachtete Abweichungen vom parabolischen Ratengesetz<sup>[82]</sup> wurden zum Teil auf die Löslichkeit des Nitrids zurückgeführt, welche temperaturabhängig mehrere mol% betragen kann.<sup>[83,84]</sup>

## 3.3 Verbrennung von Lithium

Die Verbrennung von Lithium stand bereits unter verschiedenen Voraussetzungen im Fokus wissenschaftlicher Betrachtungen. Zum einen finden sich Beiträge zur Fusionsreaktorsicherheit,<sup>[85,86]</sup> bei denen sein Verhalten im Brandfall untersucht wurde.<sup>[68,87–89]</sup> Hierdurch ist bereits früh eine Reihe geeigneter Löschmittel bestimmt worden. Zum anderen wurden Alkalimetalle als Treibstoff für Verbrennungsmotoren unter N<sub>2</sub>- oder CO<sub>2</sub>-Atmosphären, wie sie auf der Venus bzw. dem Mars vorkommen, diskutiert.<sup>[75,90,91]</sup> Der Rover *Curiosity*, welcher 2012 auf dem Mars landete, wurde jedoch mit einer Radionuklidbatterie ausgestattet.

Die Extrapolation von Reaktionsraten aus der Niedertemperaturreaktion führte in der Vergangenheit zu Unklarheiten.<sup>[92]</sup> Schon die Unterscheidung zwischen festem und flüssigem Metallreservoir zeigt Unterschiede in der Kinetik auf. Daher werden an dieser Stelle Erkenntnisse aus der Verbrennung und SHS getrennt von der Niedertemperaturreaktion diskutiert.

Das Verständnis des Reaktionsverlaufs und der Produktzusammensetzung setzt die Kenntnis einiger thermodynamischer Größen voraus, welche in Tab. 3.1 zusammengefasst werden. So geht aus den Siedepunkten der Salze laut Glassman-Kriterium die maximale adiabatische Flammentemperatur ihrer Bildung in einer Gasphasenreaktion hervor. Da Lithium eine vergleichsweise hohe Verdampfungs-

**Tab. 3.1:** Übersicht über thermodynamische Größen von Lithium und seinen Verbrennungsprodukten.<sup>[78]</sup>

	M	Dichte	Smp.	Sdp.	$\Delta H_f$	$\Delta H_{sm}$	$\Delta H_{sd}$	$C_{p298K}$
	g/mol	g/cm <sup>3</sup>	°C	°C	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	J/Kmol
Li	6,94	0,534	180	1347		3	147,7	24,62
LiOH	23,95	2,54	471	1624	-484,93	49,58	42,8	49,98
Li <sub>2</sub> O	29,881	2,013	1560	2563	-598,73	58,58		54,09
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	73,90	2,11	720	1310 <sup>1</sup>	-1216,04	44,7		96,23
Li <sub>3</sub> N	34,82	1,28	813	k. A. <sup>1</sup>	-164,56			75,28
Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	37,903	1,3	k. A. <sup>1</sup>		-59,5			

<sup>1</sup> unter Zersetzung

enthalpie besitzt, wird für die Verbrennung in O<sub>2</sub> eine Diffusionsflamme nahe der Metalloberfläche vermutet, deren Strahlungsemission zur Verdampfung weiterer Atome beiträgt und die Flamme erhält.<sup>[45]</sup> In Tab. 3.2 werden die Ergebnisse aus Zündexperimenten anderer Autoren zusammengefasst. Die Zündtemperaturen variieren stark, abhängig von der Metallform sowie beeinflusst durch den Wassergehalt der Atmosphäre, der in einigen Versuchen unklar ist. Ein weiterer wichtiger Punkt, welcher Schmelz- und Zündtemperatur beeinflusst, ist die Verunreinigung des Lithiums durch andere Metalle. So bildet Natrium mit Lithium niedrig siedende Eutektika und erhöht die Reaktivität.

### 3.3.1 Verbrennung in Sauerstoff und Luft

Für die Verbrennung in Luft liegen viele technische Beiträge zur Kernreaktorsicherheit vor.<sup>[68,87]</sup> Dabei werden vor allem Poolfeuer im Kilogrammmaßstab betrachtet. Es wurden Brandraten von 24–63 kg/hm<sup>2</sup> gefunden, wobei der Einfluss der sich durch Produktbildung vergrößernden Oberfläche deutlich wurde.<sup>[88]</sup> Da ein Metallbrand mit Sauerstoff in einem Kernkraftwerk kein wahrscheinliches Szenario ist, spielten Verbrennungsstudien in purem Sauerstoff bisher eher eine untergeordnete Rolle. Bekannte Untersuchungen werden in Tab. 3.2 zusammengefasst. Sowohl für Luft als auch Sauerstoff fallen Abweichungen der Zündtemperaturen voneinander auf, deren Ursachen sich nur unzureichend durch die experimentellen Bedingungen klären lassen.

**Tab. 3.2:** Zusammenfassung der Literaturwerte der Zündtemperaturen des Lithiums unter verschiedenen Atmosphären und Bedingungen.

	Zündtemperatur/ °C	Bedingungen	Quelle
Luft	180 – 640	Diverse <sup>1</sup>	Jeppson 1978 <sup>[68]</sup>
	353	100 µm Partikel <sup>2</sup>	Rhein 1967 <sup>[91]</sup>
	720 <sup>3</sup>	Bulk	Yuasa 1989 <sup>[75]</sup>
O <sub>2</sub>	≥ 250	Trocken	Jeppson 1978 <sup>[68]</sup>
	190	Purer O <sub>2</sub>	Grosse 1958 <sup>[93]</sup>
CO <sub>2</sub>	≥ 250	Trocken	Jeppson 1978 <sup>[68]</sup>
	330	100 µm Partikel <sup>2</sup>	Rhein 1964 <sup>[94]</sup>
	340 <sup>3</sup>	Bulk	Yuasa 1989 <sup>[75]</sup>
N <sub>2</sub>	≥ 160	Trocken	Markowitz 1962 <sup>[95]</sup>
	170 – 450	Diverse <sup>1</sup>	Jeppson 1978 <sup>[68]</sup>
	388 / 410	100 µm Partikel <sup>2</sup>	Rhein 1967 <sup>[91]</sup>
	≥ 797	Bulk	Rhein 1964 <sup>[94]</sup>

<sup>1</sup> unterschiedliche Bedingungen und unbekannter Wassergehalt

<sup>2</sup> in Rohrofen, 100 mL/min Fluss

<sup>3</sup> geringste Temperatur, bei der nach mind. 20 min Selbstzündung eintrat

### 3.3.2 Verbrennung in Kohlenstoffdioxid

Da das thermodynamisch stabilste Produkt  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Tab. 3.1) ist, gilt es allgemein als Produkt der Reaktion von Lithium mit  $\text{CO}_2$ . Da sich  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bei etwa  $1300^\circ\text{C}$  zu  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  zersetzt, ist eine Carbonatbildung in einer derart heißen Flammenzone unmöglich und nur als Nachreaktion bei der Partikelabkühlung denkbar. Des Weiteren ist  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nicht als Gasphasenmolekül bekannt, sodass davon auszugehen ist, dass in der Gasphase über dem Bulk ausschließlich  $\text{Li}_2\text{O}$  entsteht, welches als stabiles Gasphasenmolekül gilt.<sup>[96]</sup> Yuasa und Isoda<sup>[75]</sup> untersuchten die Verbrennung von vorgeheiztem Lithium (99% Reinheit), welches mit einem  $\text{CO}_2$ -Strom in Kontakt gebracht wurde. Gleichzeitig wurde die Reaktion mit dem NASA-SP-273 Code<sup>[97]</sup> modelliert. Da es für  $\text{Li}_2\text{C}_2$  keine thermodynamischen Daten gibt, ist dieses in der Simulation nicht berücksichtigt. Es wurde eine Diskrepanz zwischen den hohen CO-Konzentrationen des Modells und den niedrigen des Experiments festgestellt. Diese wird durch den Fund von elementarem Kohlenstoff im Festkörper erklärt. In Kombination mit dem Magne-

siumverbrennungsmodell von Shafirovich<sup>[98]</sup> lässt dieses die Schlussfolgerung zu, dass  $\text{CO}_2$  in der Metallgasschicht über dem Festkörper zu  $\text{CO}$  reduziert wird, wodurch das gasphasenstabile Oxid entsteht. An der Festkörperoberfläche reagiert das Metall mit  $\text{CO}$  zu weiteren Produkten, u. a. elementarem Kohlenstoff. Die vollständige Reduzierung von  $\text{CO}_2$  zu Kohlenstoff ist gegenüber der Bildung von  $\text{CO}$  thermodynamisch bevorzugt.

### 3.3.3 Verbrennung in Stickstoff

Die Verbrennung von Lithium in Stickstoff ist wenig untersucht, da die meisten Experimente in den Niedertemperaturbereich fallen. Es wurden verschiedene Zündtemperaturen (Tab. 3.1) gefunden. Eine Deutung hierfür ist, dass oftmals bereits Lithiumnitridverunreinigungen vorliegen, welche die Nukleation beschleunigen und somit schnellere und kühlere Zündungen ermöglichen.<sup>[95]</sup> Als Einschränkung für die Reaktionstemperatur wird als untere Grenze die Schmelztemperatur des Lithiums und als obere Grenze etwa  $1025\text{ °C}$  angenommen, da sich ab dieser Temperatur die Gleichgewichtskonstante zugunsten der Dissoziation des Nitrids verschiebt.<sup>[87]</sup>

### 3.3.4 Sicherer Umgang mit Lithium

Da Lithium mit  $\text{CO}_2$  reagiert, darf dieses nicht wie üblich als Löschmittel verwendet werden. Im Arbeitsbereich sollten Sandlöscher bereit gehalten werden. Besondere Gefahr geht von den in dieser Arbeit unter anderem verwendeten Lithiumpartikeln aus, da ihre große Oberfläche zu erhöhter Reaktionsbereitschaft führt.

Bei Hautkontakt mit heißem Lithium kommt es neben der Verbrennung auch zur alkalischen Verätzung. Diese Hautpartien werden als Ersthilfemaßnahme gründlich mit Wasser und einer vorbereiteten 0,5 %-igen Essiglösung gespült.

Die Verwendung von flüssigem und gasförmigem Lithium schränkt die Auswahl an Material für den Bau eines Reaktors ein. Glas und Keramik können nicht aufgrund ihres Sauerstoffgehalts verwendet werden, Teflon aufgrund seines Fluorgehalts. Messing und Kupfer würden durch im Lithium enthaltene Verunreinigungen mit Lithiumhalogeniden korrodiert.

## 4 Spektroskopie

Spektroskopische Methoden erlauben die berührungslose Untersuchung molekularer Prozesse. Die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Techniken lassen sich in resonante Methoden wie die laserinduzierte Fluoreszenz und Absorption sowie Chemilumineszenztechniken unterteilen. Bei ersteren werden Moleküle durch Absorption von Strahlung einer Resonanzwellenlänge auf ein energetisch höher gelegenes Energieniveau gebracht. Die Abnahme der Strahlungsintensität beim Durchtritt der Probe lässt sich durch Absorptionstechniken beobachten. Hierbei handelt es sich um *line-of-sight*-Methoden, d. h. das Signal ist über den Absorptionsweg  $d$  integriert. Der Zusammenhang zwischen wellenlängenabhängiger Absorbanz  $A_\lambda$ , Extinktionskoeffizient  $\epsilon_\lambda$  und Konzentration  $c$  wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$A_\lambda = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (4.1)$$

Dabei muss die Ausgangsintensität  $I_0$  der Strahlungsquelle bekannt sein. Spezialfälle dieser Methoden erlauben unter Umständen den Rückschluss auf Molekülkonzentrationen etwa an einen Ort, wie die tomografische Absorption<sup>[99]</sup> oder ohne Kenntnis von  $I_0$ , wie die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie<sup>[100]</sup>. Zur Vermeidung von *line-of-sight*-Effekten müssen experimentell aufwändige nicht-lineare Techniken verwendet werden.<sup>[101]</sup>

Bei der laserinduzierten Fluoreszenz wird das auf die Absorption folgende Fluoreszenzsignal detektiert. Hierbei wird jedoch nicht die Ausgangswellenlänge betrachtet, da diese mit Rayleigh-Streuung durchsetzt ist, sondern die Emission aus umliegenden Energieniveaus. Diese werden durch strahlungslose Prozesse wie dem Vibrations- (VET) und Rotationsenergietransfer (RET) bevölkert. Ein weiterer relevanter Prozess ist das Quenching, bei dem es ebenfalls zu einem strahlungslosen Energietransfer kommt. Ursache sind stets Stöße mit anderen

Molekülen. Die Energieniveaus sind im Gegensatz zur klassischen Mechanik quantelt, es können nur diskrete Zustände eingenommen werden. Ihre Lage kann durch molekülabhängige Konstanten bestimmt werden, welche in Kapitel 4.1 erklärt werden. Eine weitere Möglichkeit, einen angeregten Zustand zu erreichen, ist die Bildung des Moleküls in eben diesem, z. B. durch Stoß mit energiereichen Intermediaten. Der hierdurch ausgelöste Strahlungsübergang wird als Chemilumineszenz bezeichnet. Deren Detektion ist nicht nur berührungslos wie die laseroptischen Methoden, sondern kommt auch ohne Laseranregung der Probe aus.

Bei den hier untersuchten Verbrennungsprozessen spielen auch im Grundzustand höhere Rotations- und Vibrationsniveaus eine Rolle, da auch diese thermisch besetzt werden. Nach der Boltzmann-Statistik ist die Teilchenanzahl  $N_j$ , welche einen thermisch angeregten Zustand bevölkert, abhängig von der Anzahl der Teilchen im Grundzustand  $N_0$ , der Energie des angeregten Zustands  $E_j$ , der Entartung<sup>1</sup>  $g_j$  des angeregten Zustandes sowie der Boltzmann-Konstante ( $k_B = 1,38064 \cdot 10^{-23}$  J/K) und der Temperatur  $T$ :

$$N_j = N_0 \cdot e^{\frac{-E_j}{k_B \cdot T}} \quad (4.2)$$

## 4.1 Molekülspektren

In diesem Kapitel soll die Lage der molekülspezifischen Energieniveaus sowie die Wahrscheinlichkeit für Strahlungsprozesse zwischen ihnen erläutert werden.

### 4.1.1 Rotationspektren

Das reine Rotationspektrum eines Moleküls liegt im Mikrowellenbereich. Voraussetzung ist das Vorhandensein eines permanenten Dipols. Mit dem Trägheitsmoment  $I$  des Moleküls lässt sich die Rotationskonstante  $B$  bestimmen, mit der sich

---

<sup>1</sup>Die Entartung eines Zustandes gibt die Anzahl von energetisch gleichwertigen Zuständen wieder.

abhängig von der Rotationsquantenzahl  $J$  die Lage der Energieniveaus ermitteln lässt:

$$E = hcBJ(J + 1) \text{ mit } B = \frac{\hbar}{4\pi cI} \quad (4.3)$$

Dies gilt für ganzzahlige  $J \geq 0$ . Für den Abstand zwischen zwei benachbarten Energieniveaus gilt der Gleichung entsprechend  $2BJ$ , d. h. der Abstand wird mit zunehmender Quantenzahl größer. Voraussetzung ist die Annahme des Moleküls als starrer Rotator, für ein reales Molekül treten zusätzlich Einflüsse auf. So führt die Zentrifugaldehnung zu einer Vergrößerung des Trägheitsmoments, aus welcher ein zunehmender Abstand der Energieniveaus folgt.

### 4.1.2 Rotationsvibrationspektren

Vibrationspektren werden im Infrarotbereich detektiert. Voraussetzung hierfür ist eine Änderung des Dipolmoments beim Übergang. Aufgrund ihrer geringeren Energie werden Rotationsübergänge mit angeregt, so dass es in der Praxis zu Rotationsvibrationspektren kommt. Die Vibration lässt sich vereinfacht als harmonischer Oszillator darstellen, bei dem zwei Massen mit der reduzierten Masse  $\mu$  und der Kraftkonstante  $k$  schwingen. Die Lage der Vibrationsenergieniveaus lässt sich abhängig von der Vibrationsquantenzahl  $\nu$  bestimmen:

$$E = (\nu + 0,5)\hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.4)$$

Abweichungen liegen darin begründet, dass ein reales Molekül ein anharmonischer Oszillator ist und der Potenzialverlauf besser mit einem Morsepotenzial beschrieben werden kann. Dieses hat zur Folge, dass der Abstand der Energieniveaus für größere  $\nu$  abnimmt sowie dass die Auswahlregel  $\Delta\nu = \pm 1$  nicht mehr streng gilt und Obertöne möglich sind.

Durch den Einfluss der Rotation wird ein Bandenspektrum bestehend aus P-, Q- und R-Zweig detektiert. Der P-Zweig enthält Übergänge mit  $\Delta J = -1$  und wird bei geringeren Energien beobachtet<sup>2</sup>, was sich im Spektrum als Rotverschiebung

<sup>2</sup>Laut Konvention ist das höher angeregte Niveau vorangestellt, sodass  $\Delta J = -1$  gilt, wenn  $J_{\nu+1} < J_{\nu}$ .

auswirkt. Der R-Zweig ist blauverschoben und damit  $\Delta J = +1$ . Für Übergänge mit  $\Delta J = 0$  entsteht der Q-Zweig, dessen Linien sehr nah beieinander liegen. Dieser Übergang ist nicht für alle Moleküle erlaubt.

### 4.1.3 Elektronische Spektren

Elektronische Übergänge verursachen starke Änderungen in der Atom- oder Molekülstruktur und erzeugen Spektren im sichtbaren bis ultravioletten Spektralbereich. Aufgrund der großen Energie des elektrischen Übergangs werden in Molekülen Rotationsschwingungsspektren mit angeregt, sie sind jedoch nur in Gasphasen und mit geeigneten Detektionsmethoden voll auflösbar.

Wichtige Grundlage für die Beschreibung der Spektren ist das Franck-Condon-Prinzip, welches besagt, dass der elektronische Übergang in deutlich geringerer Zeit stattfindet, als die schwereren Kerne für eine Änderung des Kernabstands benötigen, und somit ein sog. vertikaler Übergang von statten geht. Daraus folgt, dass bevorzugt Schwingungsniveaus angeregt werden, bei denen bei gleichem Kernabstand eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Elektron gegeben ist.

### 4.1.4 Termsymbole

Termsymbole haben die Form  $^{2S+1}L_J$  und enthalten eine Vielzahl an Informationen über den elektronischen Zustand eines Moleküls. Die elektronische Bahndrehimpulsquantenzahl  $L$  ergibt sich aus der Anzahl sich nicht kompensierender Bahndrehimpulse. Eine vollständige Kompensation liegt bei abgeschlossenen Schalen vor.

Die Multiplizität  $2S + 1$  wird durch die Gesamtspinquantenzahl  $S$  erhalten, welche abhängig von der Kopplung der Elektronenspins mit je  $s = \frac{1}{2}$  ist. Für eine abgeschlossene Schale wird entsprechend der Multiplizität ein Singulett erhalten. Das Lithiumatom hat ein ungepaartes Elektron, für das sich entsprechend für  $S = \frac{1}{2}$  ein Dublett ergibt.

Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  wird durch den Gesamtspindrehimpuls und

den Gesamtbahndrehimpuls bestimmt. Für die in dieser Arbeit betrachteten Moleküle aus leichten Atomen wird von einer schwachen Spin-Bahn-Kopplung ausgegangen, sodass  $J$  aus  $L$  und  $S$  nach der Russel-Saunders-Kopplung folgendermaßen bestimmt werden kann:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (4.5)$$

In der Spektroskopie sind dem Termsymbol oft lateinische Buchstaben vorangestellt, wobei das  $X$  den Grundzustand eines Moleküls markiert und die angeregten Zustände entsprechend ihres Energieniveaus beginnend mit  $A$  alphabetisch benannt werden. Die in Termsymbolen enthaltenen Angaben über den Drehimpuls lassen direkt erkennen, ob der Übergang zwischen zwei Zuständen spektroskopisch erlaubt ist. Hierfür lauten die Auswahlregeln:

$$\Delta S = 0, \quad \Delta L = 0, \pm 1 \quad \text{wenn} \quad \Delta l = \pm 1 \quad (4.6)$$

$$\text{und} \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{mit} \quad J = 0 \not\leftrightarrow 0 \quad (4.7)$$

Für lineare Moleküle werden zusätzliche Angaben gemacht. So gibt ein hochgestelltes folgendes  $+$  oder  $-$  für  $\Sigma$ -Zustände an, ob sich das Vorzeichen der Wellenfunktion bei einer Spiegelung an einer beide Kerne enthaltenden Achse ändert. Diese Parität muss bei einem Übergang erhalten bleiben. Für die anderen Zustände wird hier nicht unterschieden, da die Energie der Zustände identisch ist.<sup>[102]</sup> Des Weiteren gibt ein nach- und tiefgestelltes  $g$  oder  $u$  für homonukleare Moleküle die Symmetrie bei einer Spiegelung am Inversionszentrum an.

### 4.1.5 Einsteinkoeffizienten

Zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeit eines spektroskopischen Übergangs wurden durch Einstein die Koeffizienten der spontanen Emission  $A_{21}$ , der induzierten Emission  $B_{21}$  und der stimulierten Absorption  $B_{12}$  definiert. Die Koeffizienten sind stoffspezifisch und gelten nur für einen bestimmten Übergang.

Der  $A_{21}$ -Koeffizient ist von Bedeutung für Chemilumineszenzprozesse, da er multipliziert mit der Anzahl  $n$  der Teilchen im Ausgangszustand, die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten spontanen Übergang angibt. Unter Vernachlässigung

von Energietransferprozessen entspricht der Kehrwert der natürlichen Lebensdauer  $\tau$  eines angeregten Zustandes der Summe über alle Einstein- $A$ -Koeffizienten für Übergänge dieses Zustandes in beliebige Grundzustände.<sup>[103]</sup> Die Einstein- $B$ -Koeffizienten spielen eine Rolle bei induzierten Strahlungsprozessen. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang ist das Produkt aus  $B$ -Koeffizient, der Teilchenanzahl  $n$  des Ausgangszustands und der spektralen Energiedichte  $\rho_\nu$ . Der Zusammenhang zwischen den Einsteinkoeffizienten ist:

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \text{ mit } B_{21} = A_{21} \frac{\lambda^3}{8\pi h} \quad (4.8)$$

### 4.1.6 Linienbreiten

Linienbreiten sind charakteristische Merkmale eines Spektrums und werden durch Druck, Temperatur und Lebenszeiten beeinflusst.<sup>[104]</sup> Da die Linienbreiten von Alkalimetallen durch besondere Prozesse stark verbreitert werden und deshalb keinem der genannten Einflüsse als limitierendem Faktor unterliegen, wird an dieser Stelle nicht weiter auf sie eingegangen. Zu den Einflüssen zählen zum einen die durch Spin-Bahn-Kopplung verursachte Aufspaltung zum Dublett (bei Li  $2S \leftarrow 2P$   $^2P_{1/2}$  670,776 nm und  $^2P_{3/2}$  670,791 nm)<sup>[105]</sup>, welches aufgrund seines geringen Abstands meist als ein breites Signal detektiert wird. Zum anderen können diese Energieniveaus durch intermolekulare Wechselwirkungen weiter aufgespalten werden. Da sich die Energieniveaus durch ihren geringen Abstand überschneiden würden, kommt es durch ihre Abstoßung zu einem Maximum, bzw. Minimum im Potenzial.<sup>[106,107]</sup> Dies hat eine asymmetrische Verbreiterung zur Folge, wobei das energetisch niedrigere Niveau im roten Bereich und das Höhere zum blauen hin breiter wird.

## 4.2 Schwarzkörperstrahlung

Schwarze Strahler sind Körper, die einfallende elektromagnetische Strahlung unabhängig von der Wellenlänge vollständig absorbieren. Gleichermaßen emittieren sie ein Spektrum, welches einzig durch die Temperatur des Schwarzkörpers

charakterisiert ist. Dieses geschieht unabhängig vom Material und ist der Idealfall eines thermischen Strahlers. Schwarzkörperstrahlung wird mit zunehmender Temperatur deutlich intensiver. Der Zusammenhang zwischen Energiedichte  $\varepsilon$  im Strahlungsfeld eines Schwarzkörpers und seiner Temperatur wird durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz erfasst:<sup>[108]</sup>

$$\varepsilon = \frac{4}{c} \sigma \cdot T^4 \text{ mit } \sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4} \quad (4.9)$$

Das vollständige Strahlungsspektrum wird am besten durch das Plancksche Strahlungsgesetz wiedergegeben. Hierbei werden die diskreten Energieniveaus berücksichtigt und für die Strahlungsdichte  $\rho$  folgende Abhängigkeit erfasst:

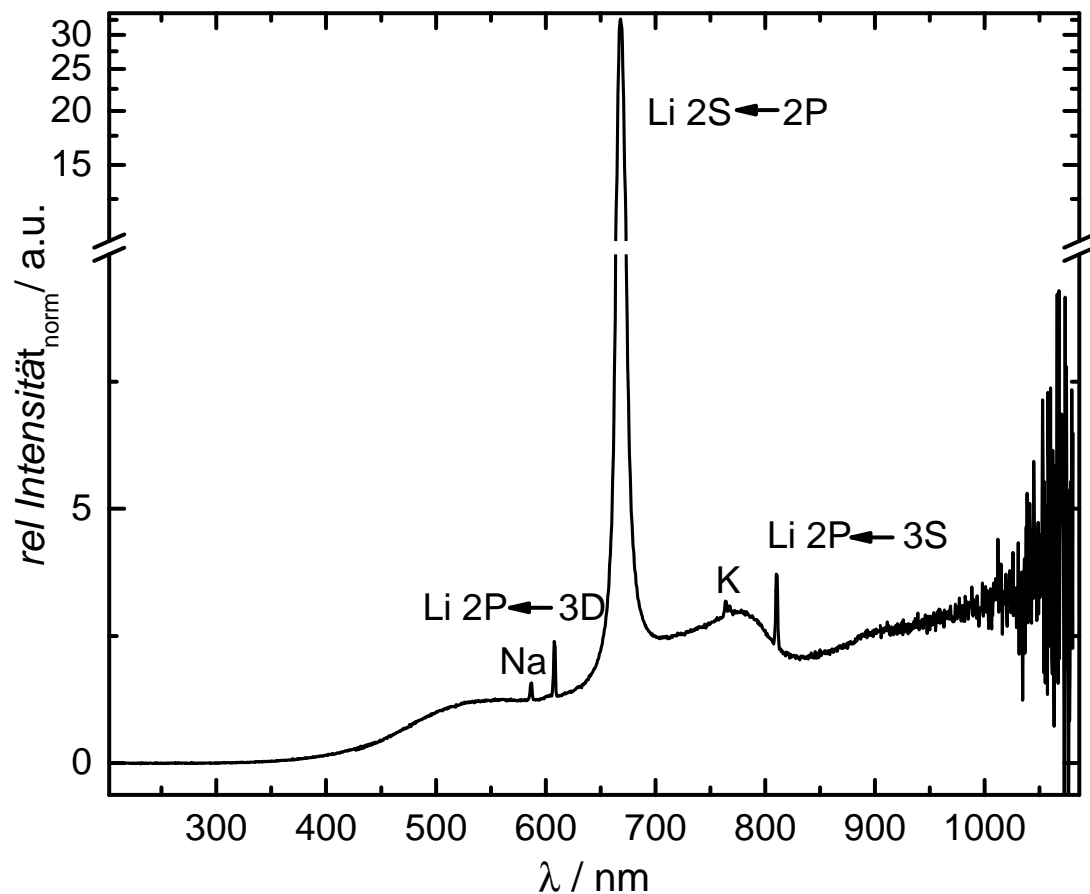
$$\rho \, d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left( \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \right) \quad (4.10)$$

Durch Integration dieser Gleichung über alle Wellenlängen wird das Stefan Boltzmann-Gesetz erhalten.

Körper, deren Absorptionsgrad  $<1$ , jedoch im betrachteten Bereich wellenlängenunabhängig ist, werden als graue Körper bezeichnet. Dieses gilt z. B. für einige Metalloberflächen, deren Absorptionsgrad temperaturabhängig ist.



## 5 Spektren der Lithiumspezies und Simulation



**Abb. 5.1:** Aus drei verschiedenen Messungen zusammengesetztes Übersichtsspektrum der strahlenden Verbrennung von Lithium. Bestandteile sind Atomlinien von Li und Verunreinigungen, Schwarzkörperstrahlung und zwei Bereiche mit Bandenspektren. Im nahen IR nimmt das Signal/Rausch-Verhältnis des verwendeten Detektionssystems zu.

Lithium fand schon früh in der Spektroskopie Beachtung, weshalb viele Informationen aus der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts stammen und später er-

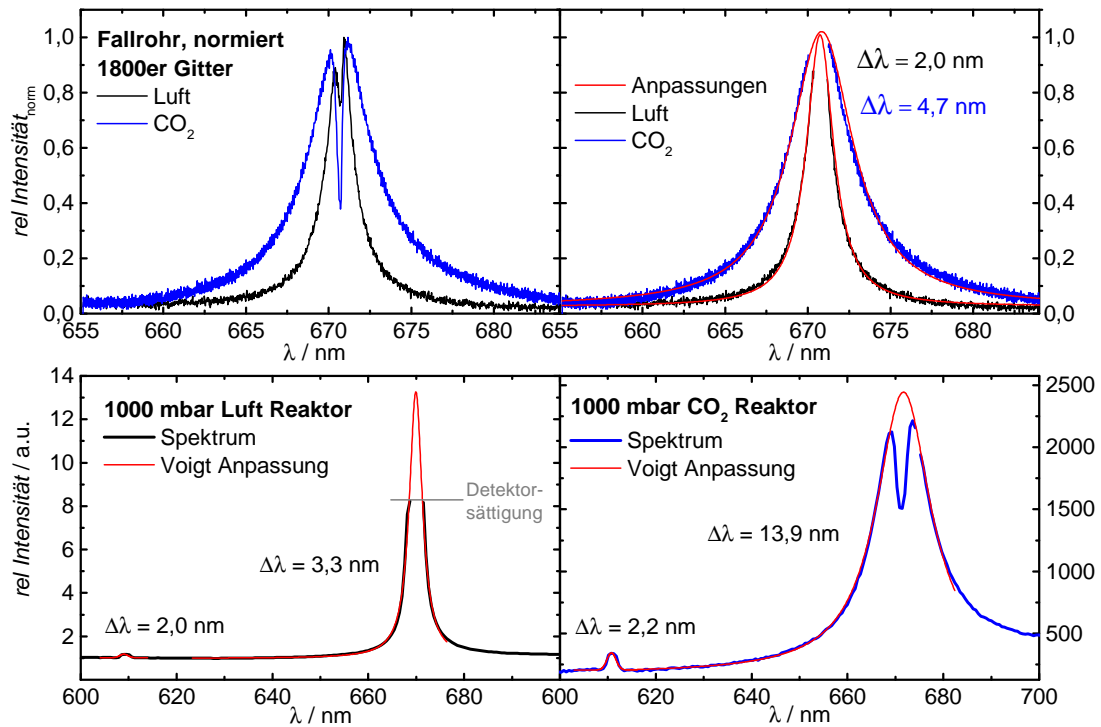
gänzt wurden.<sup>[109–111]</sup> Neben der charakteristischen karminroten Flammenfärbung durch Lithium wurde auch  $\text{Li}_2$  als einfachstes Dimer nach  $\text{H}_2$  ausführlich untersucht.<sup>[112]</sup> In Abb. 5.1 ist beispielhaft ein über mehrere Detektionsbereiche zusammengesetztes experimentelles Spektrum der strahlenden Verbrennung von Lithium dargestellt, welches Atomlinien-, Banden- und Schwarzkörperstrahlung enthält. Zur Aufklärung der Signale wird im Folgenden gezielt auf die Spektroskopie von  $\text{Li}$ ,  $\text{Li}_2$ ,  $\text{LiO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{LiO}_2$  eingegangen, da sie sich als relevante Spezies für die in dieser Arbeit untersuchten Verbrennungsprozesse herausgestellt haben.

### 5.1 Atomares Li

Li-Atomlinien dienten schon zum Nachweis von Lithium in Salzen, bevor eine Aufreinigung gelang (vgl. Kap. 3.1). Aus dem Besetzungsverhältnis der strahlenden Niveaus lässt sich über die Boltzmannverteilung auf die Temperatur schließen (genaue Durchführung Kap. 6). Des Weiteren kann die intensive 670 nm-Atomlinie mittels Linienumkehr<sup>[113–115]</sup> zur Temperaturbestimmung genutzt werden. Ausgehend von der Annahme, dass die Linienemission nicht intensiver als die eines Schwarzkörperstrahlers gleicher Temperatur sein kann, absorbiert der Übergang mehr als er emittiert, wenn das Lithium kälter ist als der SK-Hintergrund. Hierbei käme es zur Linienumkehr. Ist die Lithiumlinie heißer als der SK-Strahler, ist die Linie im Spektrum vor der SK-Emission erhaben.

Wie schon in Kap. 4.1 erwähnt, wirken verschiedene Prozesse auf die Atomlinienform von Alkalimetallen ein, sodass die für herkömmliche Flammenuntersuchungen limitierende, durch den Dopplereffekt verursachte Breite deutlich überschritten wird. Es kann zu Wechselwirkungen zwischen Atomen kommen, welche kurzlebige Cluster<sup>[116]</sup> bilden. Die Potenzialkurven dieser Zustände weichen einander aus. Dieses wird versucht mittels Störungstheorie<sup>[117]</sup> anzunähern.<sup>[106]</sup>

An dieser Stelle soll kurz auf einige in dieser Arbeit gemessenen Spektren vorgegriffen werden, welche noch stärkere Linienverbreiterungen abhängig vom Reaktionsgas zeigen. In Abb. 5.2 werden Li-Atomlinien aus dem Fallrohr (Kap. 10) gezeigt. Diese zeigen sowohl für  $\text{Li}$  in  $\text{CO}_2$  als auch in Luft Selbstabsorption. Da diese durch Lithium in kälteren Schichten verursacht wird, ist sie erwartungsgemäß schmalbandiger als die heiße Emission. Bei Anpassung der nicht reabsor-



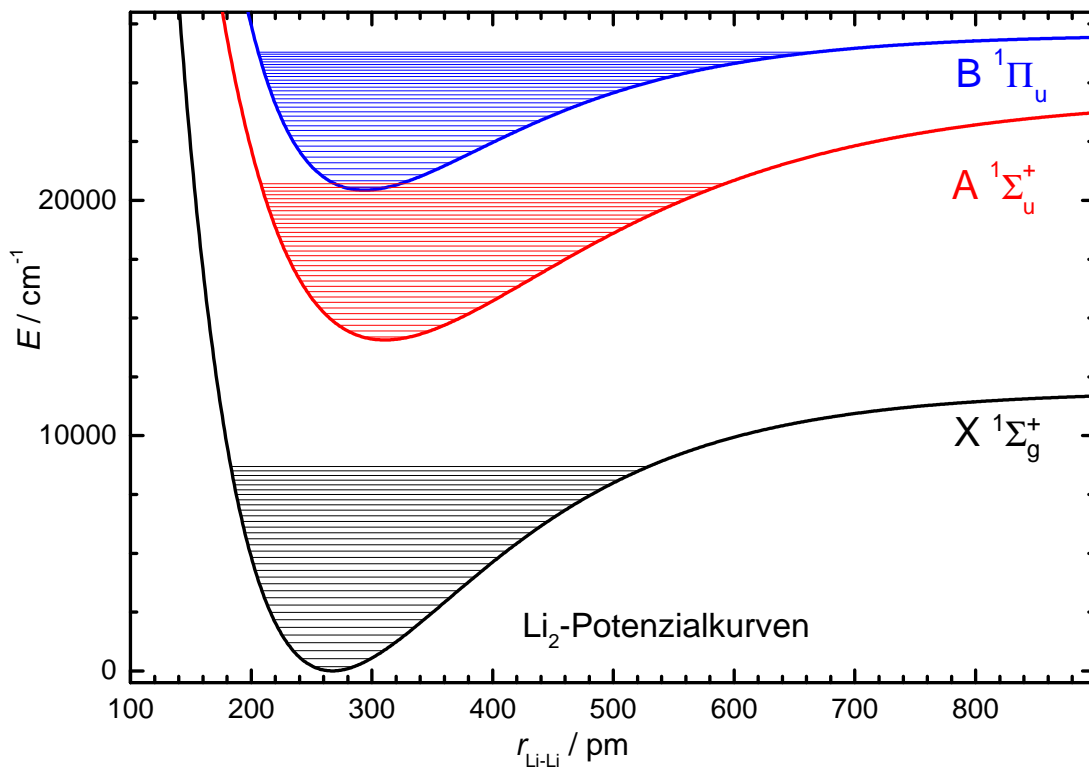
**Abb. 5.2:** Übersicht über verschiedene experimentelle Linienbreiten. *Oben:* Spektren verbrennender Lithiumpartikel im Fallrohr in Luft und  $\text{CO}_2$ , aufgenommen mit dem 1800er Gitter. Deutlich ist die Reabsorption der Linie und die Verbreiterung für  $\text{CO}_2$  mit  $\Delta\lambda = 4,7 \text{ nm}$  entspr.  $\Delta\bar{\nu} = 104 \text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber  $\Delta\lambda = 2,0 \text{ nm}$  entspr.  $\Delta\bar{\nu} = 44 \text{ cm}^{-1}$ . *Unten:* Mit dem 150er Gitter aufgenommene Spektren im Reaktor. Für die höher angeregten Übergänge um 610 nm werden vergleichbare Linienbreiten erhalten, für  $\text{CO}_2$  erreicht die 670-nm-Linie scheinbar eine Halbwertsbreite von  $\Delta\lambda = 13,9 \text{ nm}$  entspr.  $\Delta\bar{\nu} = 300 \text{ cm}^{-1}$ .

bierten Linienbereiche fällt auf, dass die Halbwertsbreite des Voigtprofils für Li in  $\text{CO}_2$  deutlich breiter ist als in Luft. Im Vergleich dazu zeigen Spektren, die im Reaktor (Kap. 9) aufgenommen wurden die gleiche Tendenz. Hier sind auch die Signale eines höher angeregten Li-Übergangs gezeigt, welche jedoch für Luft und  $\text{CO}_2$  eine Halbwertsbreite aufweisen, die etwa der experimentellen Auflösung der verwendeten Detektion entspricht<sup>1</sup>. Im roten Spektralbereich ist der Übergang der Atomlinie in ein Bandenspektrum besonders für  $\text{CO}_2$  sehr ausgeprägt. Auch wenn die Anpassung durch die Reabsorption mit einem nicht abschätzbarem Fehler behaftet ist, wird der Unterschied für die beiden Atmosphären jedoch deutlich. Die zur Linienverbreiterung führenden Effekte scheinen direkt auf die Flammenumge-

<sup>1</sup>Die Kalibration des Systems mit 150er Strichgitter durch eine Hg-Lampe (LOT-Oriel) ergab unter idealen Bedingungen Halbwertsbreiten von 1 nm für diesen Wellenlängenbereich.

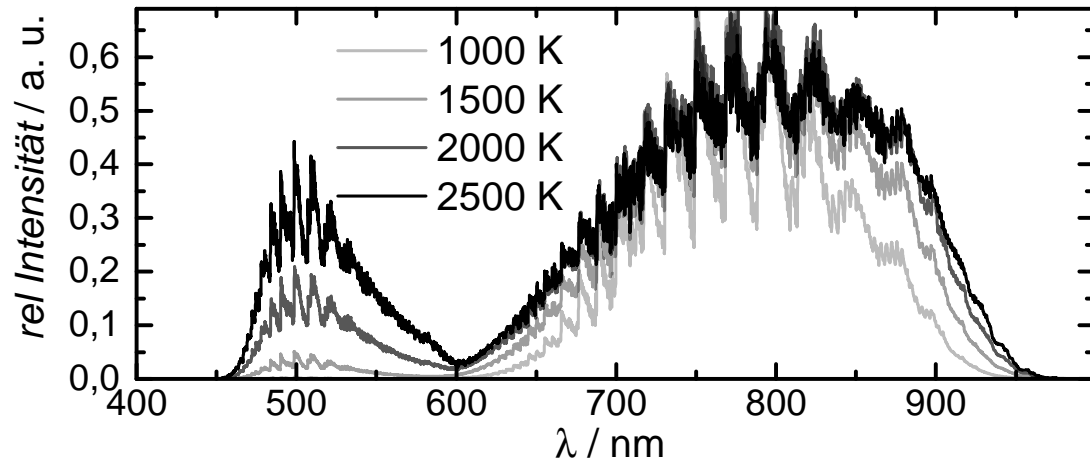
bung des jeweiligen Gases zurückzuführen sein, da sowohl für Emissionsspektren während der Hochspannungszündung als auch Absorptionsspektren (Abb. 12.3) eine Halbwertsbreite von  $\Delta\lambda = 0,15 \text{ nm}$  ( $\Delta\bar{\nu} = 3 \text{ cm}^{-1}$ ) erreicht wird. Aus der Form der Atomlinie kann somit keine Temperaturinformation gewonnen werden, wie sonst u. U. möglich. Da die Verbreiterung jedoch sowohl für das stark verdünnte Medium des Fallrohrs als auch für den Reaktor eintreten, kann diese nicht ausschließlich auf Sättigungsprozesse zurückgeführt werden.

## 5.2 Das Dimer $\text{Li}_2$



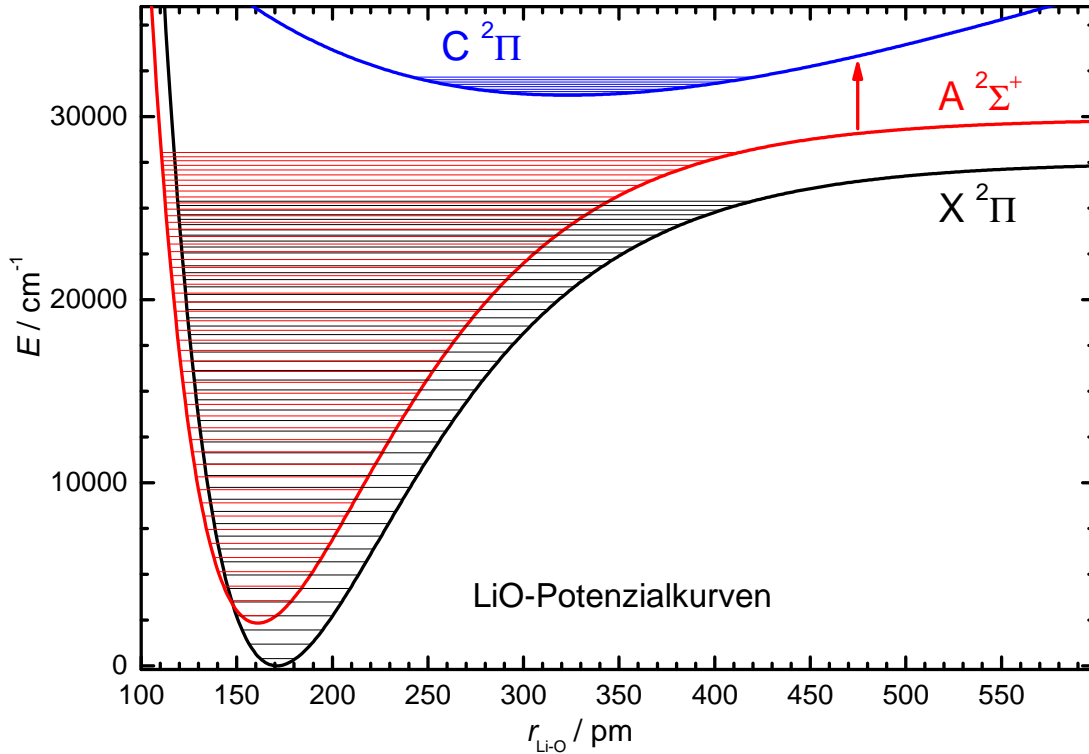
**Abb. 5.3:** Potenzialkurven der drei relevanten Energieniveaus des  $\text{Li}_2$  nach Daten aus Herzberg<sup>[102]</sup>.

Wird Lithium verdampft, befinden sich neben den Atomen auch Dimere bis hin zu kleinen Clustern in der Gasphase.<sup>[121]</sup> Mit zunehmender Temperatur nimmt auch die Bedeutung von geladenen Spezies zu. Für die hier betrachteten Temperaturbereiche ist das Dimer  $\text{Li}_2$  mit einer 100-fach kleineren Konzentration



**Abb. 5.4:** Simulation des Emissionsspektrums von Li<sub>2</sub> nach Daten von Adohi<sup>[118]</sup>, Kusch<sup>[119]</sup> und Hessel<sup>[120]</sup>.

als atomares Lithium spektroskopisch relevant. Aufgrund der beiden Lithiumisotope unterscheiden viele Untersuchungen zwischen <sup>7</sup>Li<sup>7</sup>Li-, <sup>6</sup>Li<sup>6</sup>Li und <sup>6</sup>Li<sup>7</sup>Li-Spektroskopie, oder das Spektrum wird genutzt um das Isotopenverhältnis zu bestimmen.<sup>[122,123]</sup> Die Potenzialkurven der relevanten Übergänge sind in Abb. 5.3 abgebildet. Li<sub>2</sub> ist ein schwach gebundenes Molekül, was durch die große Bindungslänge deutlich wird. Die A-X- und B-X-Übergänge des Lithiumdimers liegen im Detektionsbereich der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente. In Abb. 5.4 ist eine rudimentäre Simulation des Spektrums dargestellt. Sie beruht auf den Dunham-Koeffizienten von Adohi-Krou *et al.*<sup>[118]</sup> welche für <sup>7</sup>Li<sup>7</sup>Li aus eigenen experimentellen Daten bestimmt und für die beiden anderen Isotope errechnet wurden. Bekannte Franck-Condon Faktoren wurden eingesetzt. Für den A-X-Übergang ( $v'' \leq 14, v' \leq 25, J = 0$ ) stammen diese von Kusch und Hessel<sup>[119]</sup>, für den B-X-Übergang ( $(v'' \leq 14, v' \leq 15, J = 0)$ ) von Hessel und Vidal<sup>[120]</sup>. Es wurden Spektren mit gaußförmigen Linien einer Halbwertsbreite von  $10 \text{ cm}^{-1}$  berechnet, was den maximalen experimentellen Atomlinienbreiten entspricht. Der A-X-Übergang zeigt eine breite Bandenemission mit einem Intensitätsmaximum bei 800 nm, die Intensität des B-X-Überganges nimmt mit höheren Temperaturen entsprechend gegenüber dem A-X-Übergang zu, das Maximum des Bandensystems liegt bei etwa 500 nm. Da das gemessene Spektrum im Vergleich zum berechneten Spektrum keine deutliche Struktur aufweist, ist auch hier auf Einflüsse durch Verbreiterungseffekte wie bei den Atomlinienprofilen zu achten.

5.3 LiO, Li<sub>2</sub>O und LiO<sub>2</sub>

**Abb. 5.5:** Potenzialkurven der drei relevanten Energieniveaus LiO-X, -A und -C nach Langhoff<sup>[124]</sup>.

Die Angaben darüber, welche Bedeutung die Spezies LiO, Li<sub>2</sub>O und LiO<sub>2</sub> in der Gasphase haben, variieren. Berkowitz *et al.* ließen Li<sub>2</sub>O sublimieren und untersuchten die Produkte massenspektrometrisch, wobei neben den elementaren Spezies hauptsächlich Li<sub>2</sub>O nachgewiesen wurde, LiO spielte eine untergeordnete Rolle.<sup>[125]</sup> White *et al.* ergänzten massenspektrometrische Untersuchungen mit infraroter Matrixisolationsspektroskopie (Krypton).<sup>[126]</sup> Dadurch wurden thermodynamische Größen der Moleküle bestimmt, Li<sub>2</sub>O wurde aufgrund seines starken ionischen Charakters als linear identifiziert. Andrews führte Experimente mit elementarem Li und O<sub>2</sub> durch, die er in verschiedene Matrizen einschloss.<sup>[127]</sup> Hierdurch identifizierte er LiO<sub>2</sub> als erstes Intermediat in der Li/O-Reaktion. Durch die identischen Kraftkonstanten für beide O-Atome schloss er auf die Form Li<sup>+</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Dieses reagiert mit einem weiteren Li-Atom zum Li<sup>+</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>Li<sup>+</sup>. In Matrixexperimenten wurden Ramanspektren des LiO<sub>2</sub> sowie LiO<sub>2</sub><sup>-</sup> detektiert und die

Struktur als gleichschenkeliges Dreieck bestätigt.<sup>[128]</sup> Durch Grow *et al.*<sup>[129]</sup> wurden Vibrationsfrequenzen berechnet und durch Alexander<sup>[130]</sup> die Potenzialfläche. Mit  $T_e = 40320 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[131]</sup> gemessen in einer Argonmatrix sind die durch Andrews bestimmten Spektren für diese Arbeit nicht relevant, da die experimentellen Spektren im UV keine weiteren Signale aufwiesen.

Kramer *et al.* untersuchten die Gasphasenreaktion von Li mit O<sub>2</sub>, indem LiI verdampft und Li-Atome im Grundzustand durch Photodissoziation hergestellt wurden.<sup>[132]</sup> Es wurde festgestellt, dass die Reaktionsraten zu groß für eine termolekulare Reaktion sind, jedoch eine Reaktion von Li und O<sub>2</sub> zu LiO und O endotherm ist. Einen großen Einfluss hatte dabei das Puffergas: In He kam es ausschließlich zu einem Energietransfer zwischen LiO<sub>2</sub><sup>\*</sup> und M, während in Ar auch die LiO<sub>2</sub>-Bildung über einen Komplex, vereinfacht als LiM dargestellt, eine Rolle spielt. Die Reaktion von Alkalidimeren mit O und O<sub>2</sub> wurde durch Figger *et al.* untersucht. Durch die fehlende O=O-Doppelbindung wurde in der Reaktion  $\text{Li}_2 + \text{O} \rightarrow \text{LiO} + \text{Li}^*$  etwa 1 eV mehr Energie frei, wodurch es zu einem 2P-2S-Übergang durch Li<sup>\*</sup> kam.<sup>[133]</sup>

In CO<sub>2</sub> kann Li nur durch O-Abstraktion zu LiO reagieren, LiO<sub>2</sub> spielt in CO<sub>2</sub>-haltigen Flammen eine untergeordnete Rolle.<sup>[134]</sup> Die elektronischen Zustände des LiO, X<sup>2</sup>Π und A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, unterscheiden sich in der Orientierung des O<sup>-</sup><sup>[135]</sup> und liegen energetisch nah zusammen. Sie schneiden sich bei kurzen Kernabständen, wodurch es zu einer gegenseitigen Störung der Vibrations- und Rotationsbanden kommt.<sup>[136]</sup> Es wurden verschiedene Rechnungen für LiO-X und -A durchgeführt<sup>[137-141]</sup>, durch Langhoff *et al.* wurde auch der eher kovalent gebundene LiO-C-<sup>2</sup>Π-Zustand<sup>2</sup> berücksichtigt.<sup>[124]</sup> Die für den sichtbaren Bereich bedeutsamen Signale entstehen durch A-C- und X-C-Übergänge. Durch Woodward wurden experimentell kontinuierliche LiO-Banden im Bereich von 395 bis 670 nm bestimmt.<sup>[142]</sup> Dazu wurde Li atomisiert und mit N<sub>2</sub>O zur Reaktion gebracht. Auf diese Art wurde LiO auch durch Pugh *et al.* präpariert und durch LIF eine Lebenszeit von etwa 660 ns für die untersuchten Übergänge bestimmt.<sup>[143]</sup> Durch Little *et al.* wurde durch UV-Absorption eine Lebenszeit von etwa 1,7 μs bestimmt.<sup>[144]</sup> Beide kommen zu dem Schluss, dass aufgrund der langen Lebenszeiten Kollisionsrelaxation eine große Rolle bei der Spektrenform spielt.

<sup>2</sup>LiO-B ist ein instabiler Zustand, in anderen Veröffentlichungen wird dieser ignoriert und LiO-C als LiO-B bezeichnet. Hier wird zur Vermeidung von Widersprüchen konsequent LiO-C verwendet.

In Abb. 5.5 sind die Potenzialkurven die Zustände X, A und C des LiO dargestellt. Es wurden die durch Langhoff *et al.*<sup>[124]</sup> ermittelten aktuellsten Molekülkonstanten verwendet.<sup>3</sup> Da  $T_e$  für den A-Zustand sehr gering ist, wird viel Energietransfer zwischen A und X vermutet. Der Potenzialtopf für den C-Zustand ist sehr breit mit längerem Gleichgewichtsabstand, was dazu führen sollte, dass nach Emission tendenziell höhere Vibrationszustände des X- und A-Zustands hieraus bevölkert werden. Für große Kernabstände wurde angenommen, dass die Potenzialkurve des A-Zustandes steiler an die des C-Zustandes heranreicht. Die Morsefunktion wird dem nicht gerecht. Die anschließende Simulation eines Spektrums zeigt wenig Ähnlichkeit mit dem experimentellen Spektrum Woodwards (s. o.), was auf eine hohe Vibrationstemperatur zurückgeführt wird.

Aktuellere Berichte zu Li<sub>2</sub>O betrachten sein Spektrum theoretisch<sup>[145]</sup> und experimentell. Für letztere wurde Li laserverdampft und dampfstrahlgekühlt als Li<sub>2</sub>O im Grundzustand in der Gasphase präpariert.<sup>[146]</sup> Es hat eine lineare Konformation für den Grundzustand, wurde jedoch als halbsteif bezeichnet, da die Energie für gewinkelte Anordnungen nur unwesentlich höher war.<sup>[147]</sup> Für den ersten angeregten Zustand  $^1B_1$  wurde experimentell ein Winkel von 105° bestimmt, die Li-O-Bindung verlängerte sich auf 1,86 Å, gegenüber 1,61 Å im Grundzustand  $^1\Sigma_g^+$ .<sup>[148]</sup> Es wurden auch für Li<sub>2</sub>O Übergänge im Bereich von 500 nm festgestellt,<sup>[147,149]</sup> so dass für die Verbrennungsspektren eine Unterscheidung von den Li<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O und LiO-Signalen nicht möglich ist. Eine Abschätzung darüber, welche Spezies in der Gasphase vorliegen, bietet die Bildungsenthalpie. Entsprechend der JANAF-Tabellen<sup>[150]</sup> ist sie für LiO ab 1700 K negativ, für das Dimer (LiO)<sub>2</sub> ist die Bildungsenthalpie bei jeder Temperatur günstiger, auch als die von Li<sub>2</sub>O<sub>gas</sub>. Erst durch Kondensation wird unterhalb von 2200 K die Bildung von Li<sub>2</sub>O thermodynamisch bevorzugt.

---

<sup>3</sup>Da LiO ein deutlich anspruchsvoller zu berechnendes Molekül als Li<sub>2</sub> ist, unterscheiden sich die Vibrationskonstanten um bis zu 50 cm<sup>-1</sup> von denen anderer Berechnungen<sup>[137]</sup>, während für Li<sub>2</sub> Abweichungen der letzten 50 Jahre nur noch Nachkommastellen betreffen.

# 6 Kalibration des Aufbaus zur spektralen Temperaturbestimmung

Das Spektrum der Lithiumverbrennung gibt Aufschluss über die Anwesenheit bestimmter Spezies in einer Phase sowie über deren Temperatur. Bei Vorexperimenten wurde festgestellt, dass die Anwesenheit eines Thermoelements in der näheren Gasphase entscheidend in die Reaktion eingreift, indem es eine Kondensationsfläche bietet. Bei Reaktionen mit Sauerstoffbeteiligung wurden so große Mengen des Produkts abgeschieden. Thermoelemente (Typ K) im Bulkmaterial hielten die Kombination aus thermischer und chemischer Belastung nicht aus. Somit wird die berührungslose Temperaturbestimmung mittels spektraler Information für unbeeinflusste Temperaturmessungen nötig.

## 6.1 Messprinzip

Der Aufbau besteht aus einem UV-Objektiv (Nikon, Rayfact PF10545MF-UV), einem Spektrografen (Princeton Research 2300i) und einer CCD-Kamera (Princeton Instruments, Pixis,  $1024 \times 256$  px). Mithilfe eines optischen Spalts wird entweder ein Objekt auf dem zweidimensionalen Chip abgebildet (Spalt geöffnet, Gitterstellung 0 nm) oder eine eindimensionale Abbildung spektral aufgespalten (Spalt hier  $100 \mu\text{m}$  falls nicht anders erwähnt, Gitterstellung auf Zentralwellenlänge des betrachteten Bereichs). Mit einer metrischen Justierhilfe wird die abbildende Optik bei geöffnetem Spalt so justiert, dass eine vertikale Linie von der Auflagefläche des Verbrennungsprozess bis in die Gasphase darüber abgebildet

wird und eine Höhenachse bestimmt. Bei verengtem optischem Spalt werden Niederdrucklampen mit einem bekannten Referenzspektrum (Hg, Ne/Ar, LOT Oriol) in den Abbildungsbereich justiert. Die Kalibration erfolgt über die Zuordnung der Lampenemission zu der Pixelposition. Sie erfolgt für sämtliche eingestellte Detektionszentralwellenlängen und verwendete Gitter im Spektrografen (150 und 1800 /mm, größere Strichzahlen bedeuten eine feinere Auflösung und somit einen geringeren Wellenlängenbereich). Die Spaltgröße wird als Kompromiss aus geringerer Linienschärfe und zunehmender Signalintensität gewählt.

Die Qualität einer räumlichen Abbildung ist dabei u. a. von der Schärfentiefe des Objektivs abhängig. Befinden sich bei geringer Schärfentiefe nicht alle abgebildeten Objekte in der scharfen Ebene, nimmt die Ortsauflösung ab. Da mit zunehmender Schärfentiefe die Lichtstärke des Objektivs abnimmt, muss abhängig vom Untersuchungsobjekt auch hier ein Kompromiss aus Signalintensität und Ortsauflösung gewählt werden.

Die Intensität an einer bestimmten Stelle in einem Rohdatenbild ist abhängig von der Detektionseffizienz. Diese ist wellenlängenabhängig und nimmt im nahen IR deutlich ab. Um eine Auswertung der Temperatur zu erlauben, ist eine Korrektur dieser Intensität nötig. Dazu wird eine spektral möglichst lückenlose Referenzemission benötigt, wofür sich ein Schwarzkörperobjekt anbietet. Hier wurde eine kalibrierte Wolframbandlampe (Osram, Wi 17 G) der RUB Bochum verwendet, welche durch ein geeichtes Pyrometer kalibriert wurde. Die Emissivität des Wolframs<sup>[151]</sup> abweichend von einem idealen Schwarzkörper wurde berücksichtigt.

Da der Kamerachip nicht komplett plan in der Abbildungsebene des Spektrografen liegt, kann eine leichte V-förmige Verzerrung des Bildes entstehen. Dieses wird durch eine vom Bildmittelpunkt ausgehende Entzerrungsfunktion entfernt, deren Parameter durch die Abbildung eines geometrischen Objekts bestimmt wurden. Sämtliche Schritte der Bildbearbeitung vom Abziehen des Hintergrundes, der Intensitätskalibration bis zu der Entzerrung werden mit dem Programm SUAP<sup>[152]</sup> durchgeführt.

Die so erhaltenen Spektren werden gegen ihre Wellenlänge  $\lambda$  aufgetragen. Zur Bestimmung der Schwarzkörpertemperatur  $T$  von Feststoffen wird die Plancksche Strahlungsgleichung (Kap. 4.2) in der integrierten Form verwendet, da es sich bei dem experimentellen Spektrum bei jedem Pixelsignal um das Signalintegral eines sehr kleinen Wellenlängenbereiches handelt. Die Temperatur der Gasphase

lässt sich durch die Atomlinientemperatur des Lithiums bestimmen. Sind Chemilumineszenzübergänge bekannt, welche aus unterschiedlichen Energieniveaus stammen, lässt sich durch das Verhältnis der Signalintensitäten  $I$  mittels der Werte aus Tab.6.1 und der folgendermaßen umgestellten Boltzmannverteilung die Temperatur bestimmen:

$$T = \frac{-\Delta E}{k_B \cdot \ln \frac{N_p \cdot g_q}{N_q \cdot g_p}} \quad \text{mit} \quad \frac{N_p}{N_q} \propto \frac{I_p \cdot A_q \cdot \nu_q}{I_q \cdot A_p \cdot \nu_p} \quad (6.1)$$

Für den in dieser Arbeit relevanten Fall entspricht  $\Delta E$  der Energiedifferenz des 3S und 3D-Niveaus, da die betrachteten Übergänge dasselbe Zielniveau haben.

**Tab. 6.1:** Übersicht der beobachtbaren Lithiumatomlinien, Werte nach Wiese<sup>[153]</sup>.

Übergang	$\lambda / \text{nm}$	$E_i / \text{cm}^{-1}$	$E_k / \text{cm}^{-1}$	$g_i$	$g_k$	$A_{ik} / \text{s}^{-1}$
2S ← 2P	670,78	0,0	14903,9	2	6	$3,72 \cdot 10^7$
2P ← 3S	812,64	14903,9	27206,1	6	2	$3,49 \cdot 10^7$
2P ← 3D	610,36	14903,9	31283,1	6	10	$7,16 \cdot 10^7$

## 6.2 Fehlerdiskussion der Temperaturbestimmung

Es wurden verschiedene Bereiche des Verbrennungsspektrums herangezogen, um die Temperatur der beteiligten Komponenten zu bestimmen. Ihnen gemeinsam ist ein Einfluss durch Emission und Absorption durch Teilchen, die sich zwischen dem Fokus und dem Objektiv aufhalten. Da auf den Mittelpunkt der Verbrennung und somit den vermeintlich heißesten Punkt gezielt wird, sollte es sich um den Einfluss kühlerer Teilchen handeln. Kältere Zonen können Teile der Strahlung der heißeren Zonen absorbieren und ein eigenes kühleres Spektrum emittieren. Dieser Einfluss ließe sich weit im IR deutlich feststellen. Bei den hier erfolgten Messungen ließ sich im spektralen Sichtbereich kein Einfluss feststellen, da die Anpassungen eines Schwarzkörperspektrums an die Emission glühender Produkte mit sehr geringem Residuum erfolgen konnte. Dennoch wurde die Probenmenge

ausreichend klein gewählt, um einen repräsentativen Verbrennungsvorgang bei minimalem Aerosolaufkommen in der Brennkammer zu gewährleisten.

Die Bestimmung der Lithiumtemperatur in der Gasphase wurde durch das Linienverhältnis des  $2P \leftarrow 3D$  und  $2P \leftarrow 3S$  Übergangs vorgenommen, da sich hieraus die Besetzungen der angeregten Niveaus nach Gleichung 4.2 bestimmen lassen. Der Einfluss von kühleren, aus der Reaktionszone herausdiffundierenden Lithiumatomen im Sichtbereich sollte mit sinkender Temperatur ebenfalls abnehmen, da der Dampfdruck entsprechend abnimmt. Des Weiteren befinden sich bei niedrigeren Temperaturen bereits mehr Atome im elektronischen Grundzustand ( $2S$ ), sodass weniger Atome aus dem  $2P$  Zustand angeregt werden können. Es wird daher keine Selbstabsorption erwartet (Ausnahme der *Flash*, Kap. 9.3), wie sie in vielen Fällen beim  $2S \leftarrow 2P$  Übergang deutlich wird. Die Linienintensität wird mit der Übergangswahrscheinlichkeit  $A_{ik}$  gewichtet. Diese ist durch Wiese<sup>[153]</sup> inkl. eines Fehlerbereichs angegeben. Werden die maximalen Fehler für die beiden Übergänge berücksichtigt, so würde sich daraus ein maximaler systematischer Fehler der Temperatur von 70 K bei 1400 K und 140 K bei 2200 K ergeben. Fehler in der Bestimmung der Signalfläche würden zu individuellen Temperaturabweichungen führen. Ein Fehler von jeweils  $\pm 5\%$  bei der Bestimmung der Fläche der Signale würde bei 1400 K einen maximalen Fehler von 40 K ergeben, bei 2200 K etwa 90 K.

Die Temperaturbestimmung der Produkte erfolgt durch Anpassung einer Strahlungsfunktion nach Planck an die Schwarzkörperstrahlung. Die absolute Intensität der Strahlung, welche für einen Schwarzkörper ebenfalls definiert ist, wird nicht berücksichtigt, da bei den Messungen die Größen/Oberflächen der emittierenden Objekte im Fokus veränderlich sind. Des Weiteren sind annähernd perfekte Schwarzkörpereigenschaften selten. Daher wird ein präexponentieller Faktor als Variable für die Anpassung gewählt. Dieser ermöglicht gleichzeitig eine korrekte Anpassung, wenn die Objekte Graukörpereigenschaften haben. So ist die Temperaturanpassung einzig von der Form des Spektrums abhängig, nicht jedoch von der Emissivität der Objekte, sofern sich diese nicht im betrachteten Spektralbereich stark wellenlängenabhängig ändert. Dieses sollte jedoch durch das Residuum der Anpassung deutlich werden.

# 7 Quantitative Kalibration der massenspektrometrischen In-situ-Gasanalyse

Das Quadrupolmassenspektrometer (MKS Vac Check RGA) eignet sich zur *on-line*-Detektion der Gaszusammensetzung im Reaktor. Es können Edukte, stabile Intermediate und Produkte im Reaktionsmedium detektiert werden oder separate Experimente bei der Aufarbeitung der festen Reaktionsprodukte durchgeführt werden. Im Folgenden werden die Messmethode und die Bestimmung der Standardabweichung der Ergebnisse erklärt.

## 7.1 Messprinzip

Hierzu wird das Detektionssystem mittels Öldrehschieberpumpe (Leybold, Tri-Vac D4) und Turbopumpe (Leybold, TurboVac 150H) auf einen Vordruck von  $6 \cdot 10^{-7}$  mbar gebracht. Während der Reaktion werden geringe Mengen Gas über ein Nadelventil aus dem Reaktor in das Massenspektrometer geleitet. Die mittels Elektronenstoßionisation (70 eV) erzeugten Fragmente passieren im Quadrupolanalysator entsprechend ihres Masse-zu-Ladung-Verhältnisses ( $m/z$ ) auf einer stabilen sinusförmigen Bahn die Quadrupolstäbe oder kollidieren mit diesen. Jede Quadrupolspannung korreliert mit einem stabilisierten  $m/z$ , wodurch ein Spektrum abgefahren werden kann.

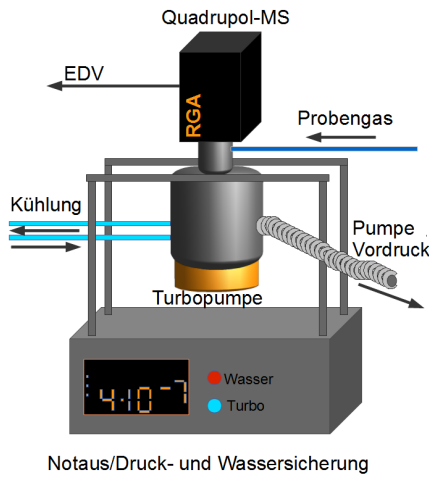
Anhand bekannter Fragmentierungsmuster (NIST Datenbank)<sup>[154]</sup> und Ionisationsquerschnitte wurden die Massenspektren ausgewertet. Zusätzlich wurden gerätespezifische Kalibrationsfaktoren mittels definierter Gasgemische erhalten.

Der lineare Anstieg der Signalintensität mit zunehmender Konzentration wurde für die hier verwendeten Konzentrationsbereiche überprüft. Neben der Verbrennungsreaktionsüberwachung wurden gasförmige Bestandteile, welche z.B. bei der Lösung fester Verbrennungsprodukte entstehen, qualitativ detektiert. Davon abhängig wurde über den Einsatz weiterer quantitativer Detektionsmöglichkeiten entschieden.

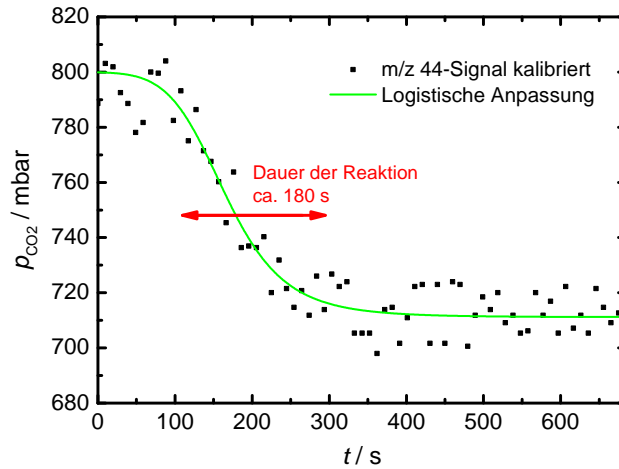
### 7.2 Fehlerdiskussion der massenspektrometrischen Gasanalyse

Die Reaktoratmosphären werden für Quadrupoluntersuchungen mit 200 mbar Argon (Ar) verdünnt. Dadurch lassen sich sämtliche Signale auf Ar ( $m/z = 40$ ) normieren und die Auswirkung von thermischen sowie durch den Reaktionsfortschritt verursachten Druckschwankungen auf die Detektion eliminieren. Die Verwendung von 200 mbar wurde in dieser Arbeit als bester Kompromiss zwischen einer möglichst kleinen Auswirkung der Beimischung (siehe Kap. 9.2.3 und 9.3.1 für die Temperaturveränderungen der Verbrennung durch Ar-Beimischung) und einem deutlichen Signal zur Normierung von Spezies mit großen Partialdrücken gefunden. In Abb. 7.2 ist das durch Ar kalibrierte Signal von  $\text{CO}_2$  im Verlauf einer Verbrennung dargestellt. Für die Detektion von Spezies, welche vor Beginn der Reaktion kontrolliert zugeführt wurden, konnte die Signalintensität direkt mit dem eingestellten Partialdruck korreliert werden. Aufgrund des geringen Volumenstroms wurden Fehler durch die Entnahme der Proben im Betrieb vernachlässigt.

Obwohl das Saugvermögen der Pumpen abhängig von der Molekülmasse ist, wurde in dem hier verwendeten Massenbereich kein Einfluss festgestellt, lediglich die quantitative Detektion von  $\text{H}_2\text{O}$  konnte nicht erfolgen. Es wird bevorzugt an Oberflächen adsorbiert und erreicht das Massenspektrometer nicht in repräsentativer Menge. Daher wurde auf eine ausführliche Analyse dieser Reaktion verzichtet. Die durch die Reaktion verursachte Änderung des Partialdrucks eines



**Abb. 7.1:** Schemazeichnung Quadrupol: Mittels Öldrehschieber- und Turbopumpe wird das MS evakuiert und stetig eine Gasprobe aus dem Reaktor gezogen.



**Abb. 7.2:** Signal  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ) normiert auf  $m/z = 40$  (Ar) und Ionisationsquerschnitte  $\text{CO}_2$  und Ar. Beispiel der Druckabnahme für die Verbrennung von 0,904 g Li in 800 mbar  $\text{CO}_2$  und 200 mbar Ar.

Gases  $\Delta p_x$  sowie der Fehler der Druckänderung  $\Delta(\Delta p_x)$  werden durch folgende Gleichungen angegeben:

$$\Delta p_x = p_x - \frac{S_{\text{End}}}{S_{\text{Anf}}} \cdot p_x \quad (7.1)$$

$$\Delta(\Delta p_x) = \sqrt{\left( \left( 1 - \frac{S_{\text{End}}}{S_{\text{Anf}}} \right) \cdot \Delta p_{\text{gas}} \right)^2 + \left( \frac{p_x}{S_{\text{Anf}}} \cdot \sigma(S_{\text{End}}) \right)^2 + \left( \frac{S_{\text{End}} \cdot p_x}{(S_{\text{Anf}})^2} \cdot \sigma(S_{\text{Anf}}) \right)^2} \quad (7.2)$$

$p_x$  = Partialdruck Reaktionsgas / mbar

$S$  = Signalverhältnis  $m/z$  Reaktionsgas Hauptpeak durch  $m/z = 40$  (Argon)

$\Delta p_{\text{gas}}$  = Fehler beim Befüllen absolut / mbar

$\sigma(S)$  = Standardabweichung der Anpassung des Signals

Für Spezies, welche erst in ausreichender Menge während der Reaktion entstehen (etwa  $\text{CO}$  bei der Reaktion mit  $\text{CO}_2$ ), muss die Kalibration separat erfolgen, was einen größeren Fehlerbereich zur Folge hat. Die Partialdruckänderung des  $\text{CO}$  wird anhand des Signalverhältnisses zu Ar bestimmt. Die Methode wurde anhand einer Kalibrationsgasmischung (Linde, 2 Ar:1  $\text{CO}_2$ :1  $\text{CO}$ :1  $\text{H}_2$ , 2% Unsicherheit) überprüft. Es wurden die gerätespezifischen Ionisationsquerschnitte

verwendet.<sup>[155]</sup> Da das Hauptsignal des CO ( $m/z=28$ ) ein Nebensignal des CO<sub>2</sub> ist, muss dieses in der Auswertung berücksichtigt werden. Dazu wird das vor Reaktionsbeginn verifizierte Nebensignalverhältnis mit dem nach der Reaktion vorhandenen CO<sub>2</sub>-Restdruck gewichtet und von der Signalstärke abgezogen:

$$\Delta p_{\text{CO}} = (S_{28_{\text{End}}} - S_{\text{CO}_2} \cdot F_{\text{Neben}}) \cdot p_{\text{Ar}} \cdot \frac{I_{\text{Ar}}}{I_{\text{CO}}} \quad (7.3)$$

$$\Delta(\Delta p_{\text{CO}}) = \sqrt{\left( (\sigma(S_{28_{\text{End}}}))^2 + (\sigma(S_{\text{CO}_2_{\text{End}}}) \cdot F_{\text{Neben}})^2 + (S_{\text{CO}_2_{\text{End}}} \cdot \Delta F_{\text{Neben}})^2 \right) \cdot (p_{\text{Ar}})^2 + \left( (S_{28_{\text{End}}} - S_{\text{CO}_2_{\text{End}}} \cdot F_{\text{Neben}}) \cdot \Delta p_{\text{Ar}} \right)^2 \cdot \left( \frac{I_{\text{Ar}}}{I_{\text{CO}}} \right)^2} \quad (7.4)$$

$F_{\text{Neben}}$  = Nebenpeakverhältnis

$I_x$  = Ionisationsquerschnitt der Spezies

Für CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischatmosphären wird kein quantitativer CO-Nachweis vorgenommen, da ebenfalls das N<sub>2</sub>-Hauptsignal auf  $m/z=28$  entfällt und so die Summe der Fehler in die Größenordnung des Signals reicht.

## 7.3 Methoden zur Nachanalyse

Neben der massenspektrometrischen Analyse von Produkten wurden die folgenden Techniken für die qualitative und quantitative Untersuchung von Feststoffen genutzt.

### 7.3.1 Titration

Die Titration bietet eine einfache Möglichkeit den Carbonatanteil der Probe aus einer wässrigen Lösung heraus zu bestimmen. Während die Salze Li<sub>2</sub>O, LiOH und, unter Entweichen von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, auch das Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub> Hydroxidionen bilden, liegt Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in

basischer Lösung als Carbonat vor. Unter Titration einer Produktlösung mit einer Säure wird bis zum ersten Äquivalenzpunkt des Carbonats/Hydrogencarbonats bei  $\text{pH} = 8,3$  das Hydroxid und ein halbes Äquivalent Carbonat umgesetzt. Bis zum Äquivalenzpunkt des Hydrogencarbonats/Kohlensäure bzw.  $\text{CO}_2$  bei  $\text{pH} = 4$  wird ein ganzes Äquivalent des eingesetzten Carbonats umgesetzt. Hierdurch ist der Anteil des Carbonats und der Hydroxidionen bildenden Spezies zu bestimmen. Eine Unterscheidung zwischen elementarem Li, LiOH und  $\text{Li}_2\text{O}$  ist nicht möglich, sondern kann u. U. gravimetrisch oder per HCN-Analyse durchgeführt werden.

Für die Titration wurde folgendes Verfahren etabliert: Es werden etwa 60 mg zerkleinertes Verbrennungsprodukt eingewogen und in ca. 30 mL entgastem Reinstwasser (Millipore) gelöst. Die Probe wird mit 0,1 N HCl (Titrinorm, VWR) titriert. Der pH-Wert wird mit einer Elektrode (Mettler-Toledo MP 225) bestimmt. Die Titration erfolgt unter Ar-Atmosphäre zur Verhinderung der Eindiffusion von atmosphärischem  $\text{CO}_2$ . Die Titration wurde mit reinen Lithiumsalzen kalibriert. Für die Titration von reinem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Alfa Aesar, 99,998 %) wurden wiederholt bis zum ersten Äquivalenzpunkt 95 mol% des Einsatzes bestimmt, bis zum Zweiten 98 mol%. Dieselbe Genauigkeit wird bei der Probe angenommen.

### 7.3.2 Gaschromatografische HCN-Elementaranalyse

Die Bestimmung des Wasser-, Kohlen- und Stickstoffanteils einer Probe erfolgt mit einem kommerziellen Elementaranalysesystem (Euro EA Analyser). Die eingewogene Probe wird in einem Trägergasstrom verbrannt, die Gaskomponenten chromatografisch getrennt und über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt. Die Kalibrierung wird anhand eines Standards überprüft. Der Probenumfang beträgt wenige mg, weshalb die Fehlergrenzen der Methode geringer sind, als durch die Heterogenität des i. d. R. über 2 g schweren Produkts nötig.

### 7.3.3 Heliumionen- und Rasterelektronenmikroskopie

Für die mikroskopische Untersuchung der Produkte wurde das Heliumionenmikroskop (HIM)<sup>[156]</sup> und ein Rasterelektronenmikroskop (REM) der Physikalischen Fakultät der Universität Bielefeld verwendet. Die dreidimensionale Ausdehnung

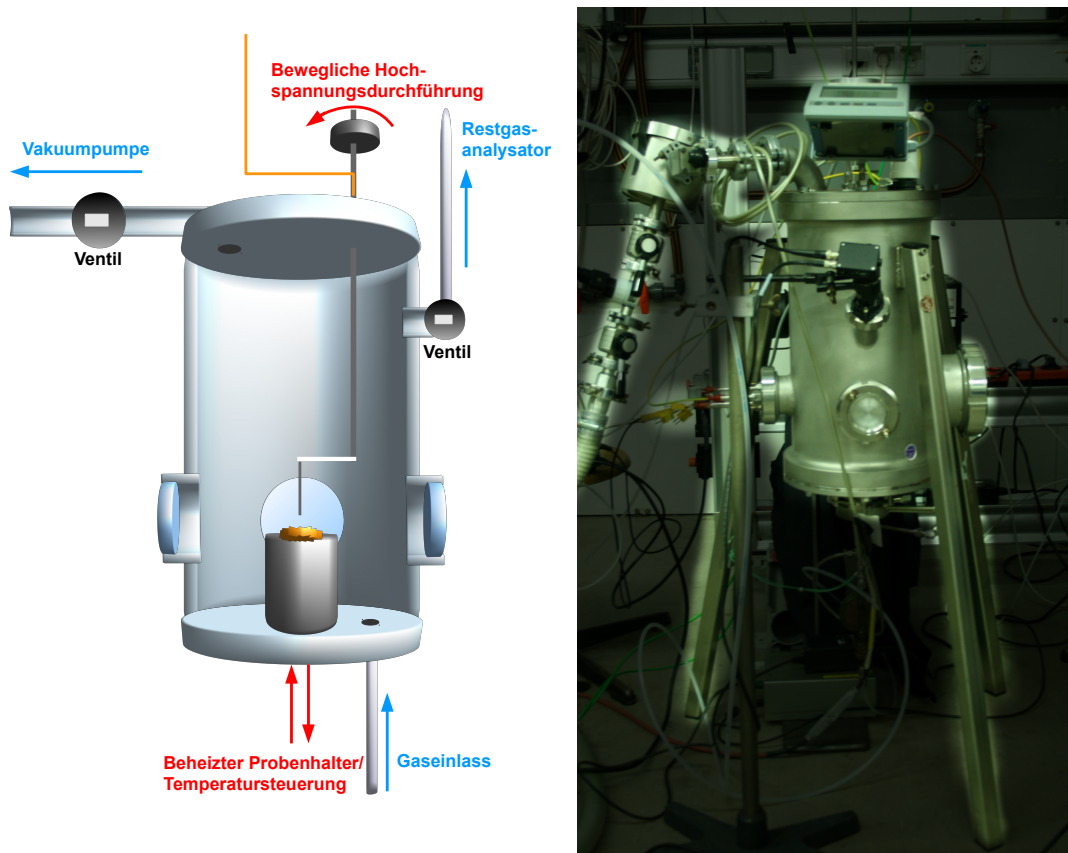
der Probe macht die Untersuchung mit einem Lichtmikroskop mit nur einer scharfen Ebene unmöglich. Das HIM bietet zusätzlich gegenüber einem REM den Vorteil des größeren Eindrucks von Schärfentiefe und der Oberflächensensitivität.<sup>[157]</sup> Die Verbrennungsprodukte wurden direkt auf einem Edelstahlträger umgesetzt, welcher anschließend in das HIM/REM eingeschleust wurde. Die Aerosolproben wurden auf einem hochreinen Siliziumwafer abgeschieden.

# 8 Entwicklung der Reaktoren

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen an verschiedenen Reaktoren durchgeführt. Die große Reaktivität von Lithium schloss viele Standardbauteile aus üblichen Komponenten aus. Daher wurde zu Beginn ein bereits durch Hofstätter<sup>[158]</sup> verwendeter Edelstahlreaktor zur Gasphasenabscheidung von Silizium verwendet. Dieser wurde entsprechend den Anforderungen des Lithiumexperiments von der Siemens AG Erlangen umgebaut. Weitere Ergänzungen und Umbauten wurden durch die Werkstätten der chemischen Fakultät der Universität Bielefeld durchgeführt. Ziel des Reaktors war die Charakterisierung des diskontinuierlichen Verbrennungsvorgangs größerer Lithiumstücke unter verschiedenen Atmosphären. Während der Untersuchungen stellte sich die Relevanz der Entfernung des Produkts aus der Reaktionszone heraus, was durch die Gasphasenumsetzung von Lithiumspray realisiert werden sollte. Hierfür wurde ein Reaktor zur kontinuierlichen Lithiumverbrennung entwickelt und durch die Siemens AG ausgeführt. Dieser sollte im verkleinerten Maßstab den Bedingungen der technischen Verbrennung von Lithium in einem Kraftwerk entsprechen. Des Weiteren wurde eine Reaktorzelle gebaut, in welcher langfristig kontinuierliche Bedingungen eingestellt werden konnten, um so unter idealen Bedingungen die spektroskopische Charakterisierung der Lithiumverbrennung zu ermöglichen.

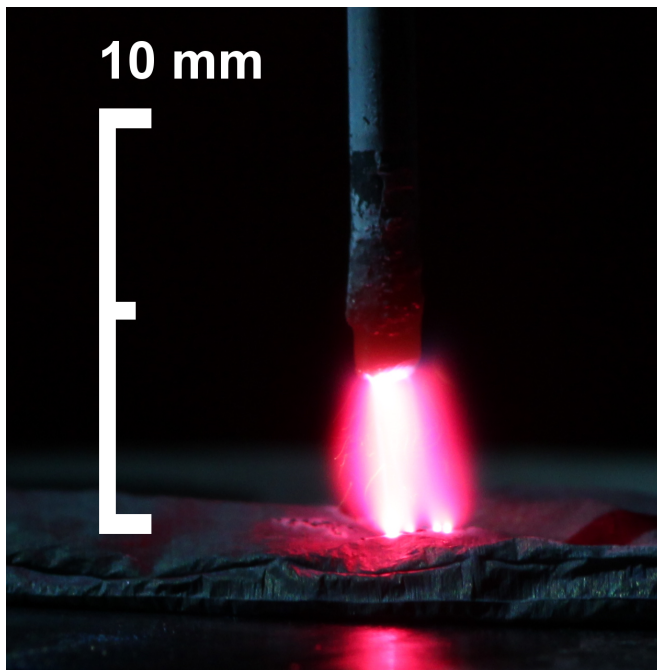
## 8.1 Der Lithiumreaktor

Der Lithiumreaktor (Abb. 8.1) ist ein Edelstahlbehälter mit 13,6 L Gasvolumen. Auf einem beheizbaren Sockel ( $d = 6$  cm, G. Maier Elektrotechnik GmbH, Reutlingen) wird die Lithiumprobe bei einer maximalen Heizelementtemperatur von 350 °C auf max. 270 °C erhitzt. Die Temperatur des Heizblocks wird über



**Abb. 8.1:** *Links:* Schematische Darstellung des Lithiumreaktors mit beheizbarer Probenauflagefläche und optionaler Hochspannungszündung. *Rechts:* Foto des Lithiumreaktors mit zusätzlichem Gesamtchemilumineszenzdetektor (schwarz). Der im Bild linke optische Zugang wird für Thermoelementdurchführungen und die leistungsstärkere Heizung genutzt, der große rechte Zugang als Probenschleuse. Im Bild hinten die Chemilumineszenzdetektion, der vordere Zugang kann für Absorptionstechniken hinzugezogen werden.

zwei Thermoelemente Typ K gemessen. Mit einem PID-Regler (Watlow, F4DH-CACA-22RG) wird die Leistung der 250 W Widerstandsheizung geregelt, ein Grenzwertregler (Watlow, E-zone, PM Regler Express) schützt die Apparatur vor Überhitzung im Falle eines Fehlers im Regelkreis. Die eingewogene Probe wird möglichst zügig unter der Laborluft (rel. Luftfeuchtigkeit  $< 40\%$ ) gehandhabt und auf dem heizbaren Sockel positioniert. Der Reaktor wird über einen Vakuumregler (Vacubrand, CVC 2<sup>II</sup>) evakuiert, mit dessen Hilfe anschließend die Reaktionsatmosphären gemischt und kontrolliert werden ( $\Delta p = \pm 2$  mbar). Nach dem Abkühlen der Reaktionsprodukte und vor dem Öffnen wird der Reaktor erneut evakuiert und mit Luft gefüllt. Die Abgase werden zum Schutz der



**Abb. 8.2:** Foto der elektrischen Entladung zwischen beweglicher Elektrode und auf dem Probenhalter liegender Lithiumfolie zur lokalen Erhöhung der Temperatur. Die Reaktoratmosphäre besteht aus 1000 mbar  $\text{CO}_2$ . Die Farbe der Entladung entsteht durch die dominante Lithium-Atomlinienemission von in die Gasphase übertretenden Lithiumatomen/-ionen.

Öldrehschieberpumpe (Leybold TriVac) vor Partikeln durch ein Molsieb gefiltert und abgesaugt.

Die Temperatur der Probe reicht nicht für eine Selbstentzündung aus, daher werden mithilfe einer elektrischen Entladung die Temperatur lokal erhöht und ionische Spezies erzeugt (Abb. 8.2). Dazu wird mittels Hochspannungszündeinrichtung (Satronic ZT 931, 14 kV<sup>1</sup>, 40 mA) eine Spannung generiert. Über eine bewegliche Durchführung kann die Elektrode frei über der Probe positioniert werden. Die leitende Probe liegt auf einem als Gegenelektrode geschalteten Probenhalter. Aufgrund der freiwerdenden Energie wurde die Probe weiter erwärmt und komplett umgesetzt.

Alternativ zur HV-Zündung wurden in dieser Arbeit auch Zündungen mit einem starken Strom durchgeführt. Diese Methode ist jedoch nicht berührungsfrei. Ein hierzu verwendeter Stahlstift lässt sich nicht entfernen, ohne große Mengen geschmolzenen Lithiums inkl. der noch festen Korrosionsschicht mitzureißen. Es zeigte sich, dass ein in der Probe verbleibender Stahlstift sichtlich Einfluss auf den Reaktionsverlauf und die Produkte nimmt. Unter Luft tritt eine gelbe und

<sup>1</sup>Die maximale Spannung von 14 kV gilt für die Betriebsbedingungen in einem Gasgebläsebrenner. Niedrigere Drücke und die hier zum Teil verwendeten Atmosphären mit Argon, sowie Partikelverunreinigungen<sup>[159]</sup> führen zu einer niedrigeren Durchschlagsspannung als unter Standardbedingungen (Paschen-Gesetz), sodass der Energieeintrag für verschiedene Versuchsbedingungen nicht zu vergleichen ist.

graue Verfärbung des Produkts auf. Graues Produkt ist auch bei Subramani und Jayanti zu sehen,<sup>[160]</sup> da sie mit Thermoelementen auf die Flamme einwirken. Die Hochspannungszündung ist somit der Zündung durch einen starken Strom vorzuziehen, auch wenn hierbei besonders großer Wert auf die Erdung gelegt werden muss und viele Detektionsgeräte aufwendig entstört werden müssen.

Der Reaktor verfügt über verschiedene Zugänge, welche variabel zur optischen Detektion der Reaktion oder zur Einbringung von Thermoelementen und Manipulatoren verwendet werden. Aufgrund des Reaktionsverlaufes, bei dem mehr Gas verbraucht wird als entsteht, wird nur eine thermische Druckerhöhung erwartet. Trotzdem werden standardmäßig Borosilikatgläser verwendet, welche für Drücke bis 16 bar ausgelegt sind und die Umgebung mit einem Splitterfang aus Kunststoff geschützt. Für spektroskopische Anwendungen werden Quarzgläser eingesetzt.

Im Reaktor werden Messreihen zur Verbrennung unterschiedlicher Lithiummengen durchgeführt. Die Größe der Lithiumprobe ist nach oben durch die Größe des Proben Tellers sowie die Gasmenge im Reaktor begrenzt, welche i. d. R. überstöchiometrisch sein sollte. Während der Reaktion wurde kein Gasaustausch zugelassen. Die für die komplette massenspektrometrische Untersuchung entnommene Menge Gas ist vernachlässigbar. Die Zeitstruktur der Messung wird hauptsächlich durch die Gasmischung innerhalb des Reaktors und die Länge des Messintervalls des Gerätes beeinflusst, da die Zuleitung vom Reaktor zur Messeinheit ebenfalls evakuiert wird und der Austausch damit sehr schnell erfolgt.

### 8.1.1 Aufbau Selbstzündungstest

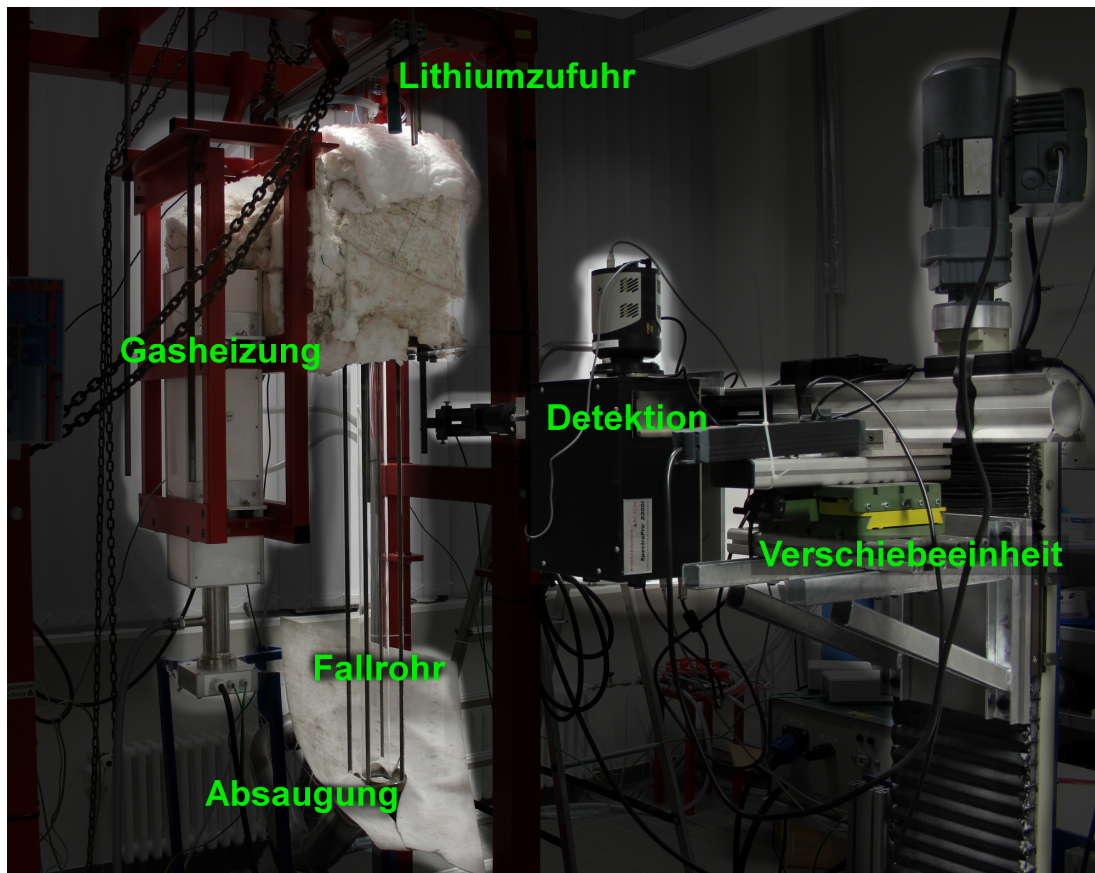
Da durch die Hochspannungszündung und eine maximale Heizelementtemperatur von 350°C (entspr. 270°C Proben teller) viele Reaktionsbedingungen nicht zugänglich waren, wurde der Reaktor als Bestandteil der vorliegenden Arbeit mit einem leistungstärkeren Heizelement ausgestattet (Bach, 300 Watt, max. Heizelementtemperatur 900°C) als das durch Siemens verbaute. Das Heizelement wird mittels eines Thermoelements Typ K durch einen Leistungsregler (Horst HT 30) geregelt. Dieses wurde für die Option einer Hochspannungszündung bei hoher Temperatur mit einer geerdeten Edelstahlplatte bedeckt. Die Heizplatte wurde mit einer Keramik umgeben, um den Unterbau thermisch zu isolieren.

Das Lithium wird auf einem Edelstahlprobenträger eingebracht, an welchem mit einem Thermoelement die Temperatur des Lithiums gemessen wird. Weitere Thermoelemente wurden in der näheren Gasphase positioniert und die Daten mit einem Analog-Digitalwandler (Meilhaus Electronics, RedLab USB-Temp) ausgelesen und gespeichert (Meilhaus Electronics, Tracer DAQ). Durch die Ermittlung der Heiztemperatur an mehreren Messstellen konnten für die verschiedenen Versuchsbedingungen Heizrampen ermittelt werden, welche sich asymptotisch der Zündtemperatur nähern. So konnte sichergestellt werden, dass sich die Messstelle am Probenträger und die Probe annähernd im thermischen Gleichgewicht befinden. Für die Hochspannungszündung stehen nicht alle Messstellen zur Verfügung. Zur exakten Bestimmung des Reaktionsstart- und -endpunkts wird ein transimpedanzverstärkter Fotodetektor (Thorlabs, PDA 100 A, 340 – 1100 nm) verwendet, da die Lumineszenz der Verbrennung hierfür ein deutlich besserer Indikator als die Wärmerückstrahlung der Reaktion ist.

## 8.2 Fallrohrreaktor

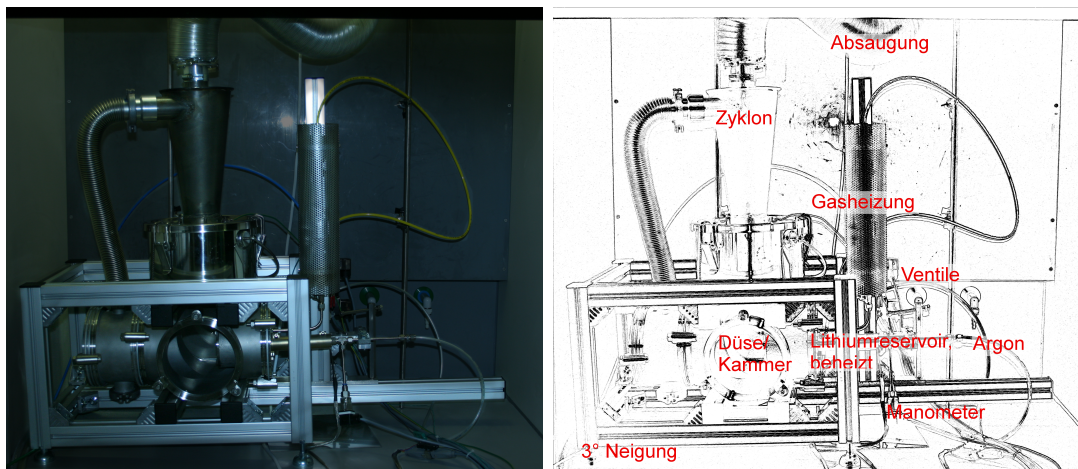
Der Fallrohrreaktor ist ein Standardexperiment zur Untersuchung von festen Brennstoffen wie Kohlepartikeln und Holzpellets.<sup>[161–163]</sup> Er wird unter anderem an der Rhein-Ruhr Universität Bochum am Lehrstuhl für Energietechnik und Anlagenbau Prof. Dr. Victor Scherer eingesetzt. Der Aufbau ist in Abb. 8.3 dargestellt. Vorgeheiztes Gas (60 slm) wird in ein 1 m langes Quarzglasrohr geleitet. Über der Röhre befindet sich eine Förderschnecke, von der Lithiumpartikel, zur Vermeidung von Verklumpen von einem schwachen Argonstrom umflossen, in den Gasstrom gerieselert werden. Bei ausreichender Temperatur kann im Glasrohr die Zündung der Partikel beobachtet werden. Über einen Schrittmotor wird das Detektionssystem reproduzierbar bewegt, sodass Höhenprofile gemessen werden können.

Die Herstellung der Lithiumpartikel ist sehr aufwändig, weshalb nur vergleichsweise kleine Mengen gewonnen werden. Durch die Projektpartner der Siemens AG Erlangen wird stangenförmiges Lithium in Vaseline bei 200 °C extrudiert, die Vaseline abdestilliert und die Partikel in Cyclohexan gewaschen und getrocknet.



**Abb. 8.3:** Aufbau der Chemilumineszenzdetektion am Fallrohrexperiment in Bochum.

Der Vorteil dieses Experiments liegt in der Möglichkeit, über einen längeren Zeitraum eine konstante Verbrennung zu untersuchen und eine gute Mischung von Brennstoff und Oxidator zu gewährleisten. An einem Fallrohrreaktor werden standardmäßig Ausbrandzeiten und Verbrennungstemperaturen von Partikeln mittels Zweifarbenpyrometrie bestimmt. Hierbei liegt die Annahme eines Schwarzkörperstrahlers zugrunde. Da bekannt ist, dass Lithium Linienemissionen hat, werden in dieser Arbeit vollständige Spektren im sichtbaren Spektralbereich aufgenommen und ausgewertet. Dadurch lässt sich die Anwendbarkeit der Zweifarbenpyrometrie validieren. Ebenso sollen die Flammensignale mit denen anderer Reaktortypen verglichen werden, da die Einbringung kalter Lithiumpartikel in heißeres Gas ein Alleinstellungsmerkmal unter den hier verwendeten Systemen ist.

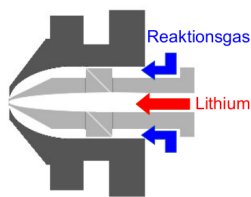
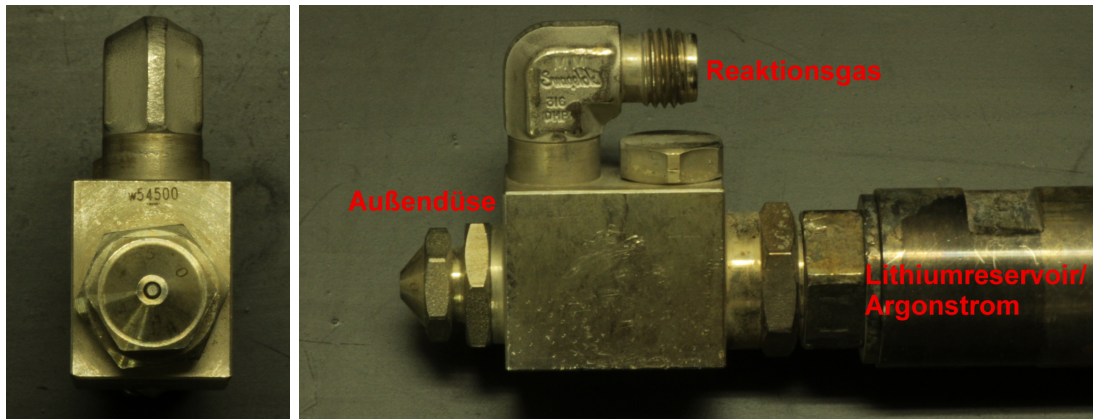


**Abb. 8.4:** *Links:* Foto des Spraybrenneraufbaus in der Universität Bielefeld. *Rechts:* Beschriftung der Komponenten des Experiments.

## 8.3 Der Lithiumspraybrenner

Der durch die Siemens AG Erlangen konzipierte und gebaute Lithiumspraybrenner (Abb. 8.4) verdüst flüssiges Lithium in einer Zweistoffdüse mit verschiedenen Reaktionsgasmischungen. In die Entwicklung flossen die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zum Poolfeuer ein, sodass eine kontinuierliche Eduktmischung gewährleistet werden konnte, wie sie für die Auslegung eines Kraftwerks nötig ist. Die optischen Untersuchungen dieses Systems wurden ebenfalls in dieser Arbeit vorgenommen.

Die Sprüheinheit besteht aus einer Lackierdüse (Abb. 8.5, Schlick, Vollkegeldüse zur externen Mischung, Typ 970). Diese besteht aus einer inneren Düse mit 0,3 mm großer Öffnung, durch die das flüssige Lithium entweicht. Umschlossen wird sie von einer Kegeldüse, durch die der mit einem Drall versehene Gasstrom tritt, wodurch das Lithium durch den Venturi-Effekt mitgerissen und zerstäubt wird. Der Abstand zwischen der innenliegenden Lithiumdüse und der äußeren Düse lässt sich verändern, wodurch die Durchtrittsgröße verändert wird und damit die Gasgeschwindigkeit und Form des Austrittskegels. Das Gemisch wird in einen optisch zugänglichen Reaktorraum gesprüht, wo es sich im geheizten Gasstrom thermisch selbst entzündet. Produktpartikel schlagen sich im Reaktorraum nieder oder werden gegebenenfalls durch einen Ventilator (Wallair, NW 100) in einen Zyklon getragen und dort abgeschieden. Stangenförmiges Lithium wird in



**Abb. 8.5:** *Links oben:* Frontalansicht der verstellbaren gasführenden Außendüse mit innerer lithiumführender Düse (0,3 mm Auslass). *Rechts oben:* Seitenansicht des Düsenkörpers mit oberem Reaktionsgasanschluss und Lithiumreservoir/Argonstrom (im Experiment von Heizwendeln umgeben). *Links:* Schemazeichnung der Kegeldüse und der inneren Düse mit Stofffluss.

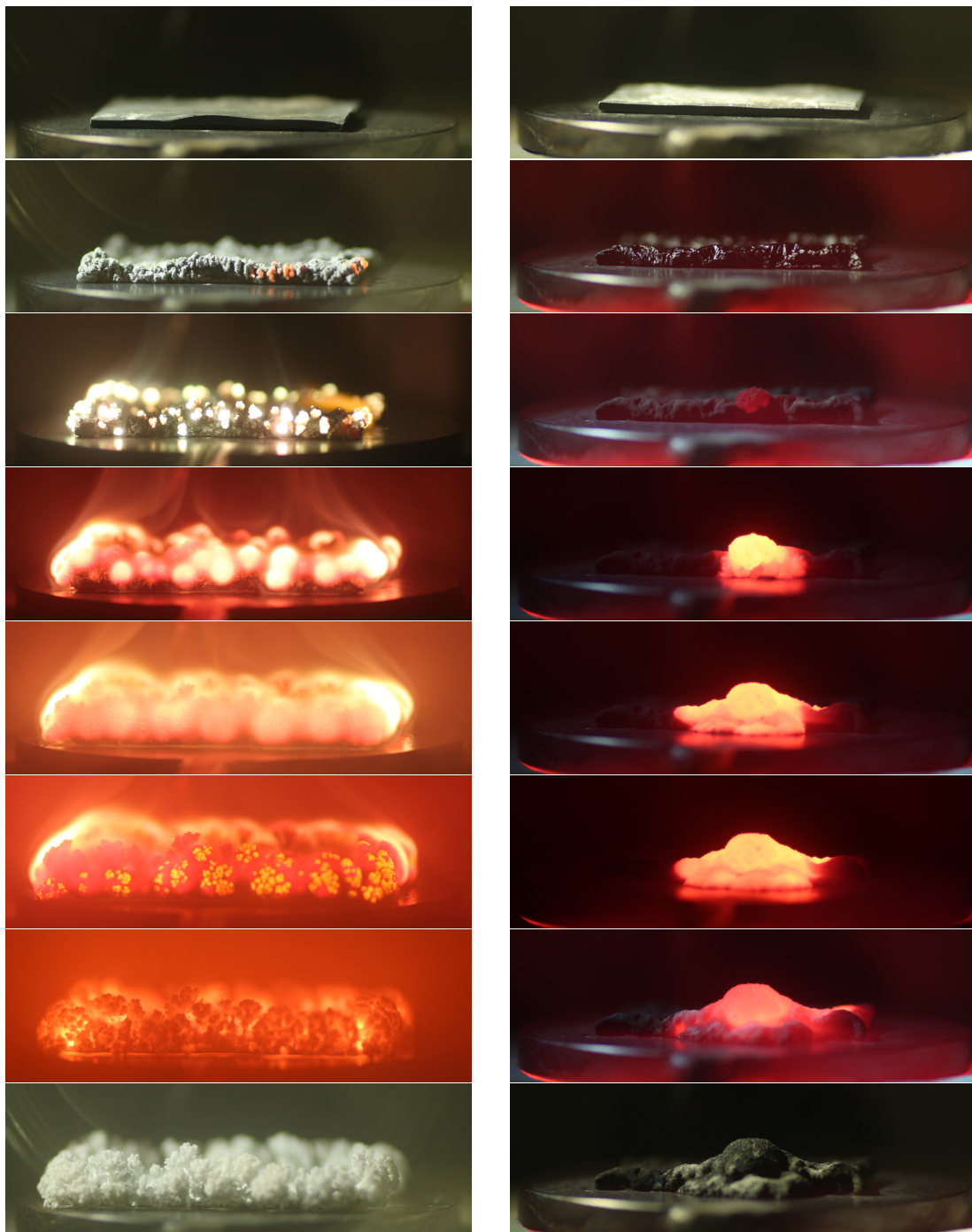
einer Glove-Box unter Argonatmosphäre gereinigt, in den Injektorkörper gegeben und dieser mit der Sprüheinheit verschraubt. Der Injektorkörper wird mit einer Heizwendel umschlossen und mit den Gasanschlüssen verschraubt. Anschließend wird ein ca. einstündiges Programm gefahren, bei dem die Heizungen automatisch durch einen PID-Regler (Watlow, F4) betrieben und die Ventile entsprechend gestellt werden. Der Reaktionsgasstrom wird durch die Gasheizung vorläufig auf max. 450 °C erhitzt. Dabei muss dieser bereits durch die Düse treten, weshalb das Lithium in der Gasheizphase durch einen Argonstrom geschützt wird. Anschließend wird das Lithiumreservoir in der Heizwendel auf 600 °C erhitzt. Da sich das Lithium in diesem Schritt verflüssigt und durch den Argonstrom bereits vorzeitig aus der Düse gedrückt würde, anstatt von ihm vor dem Reaktionsgas geschützt zu werden, muss der Argonstrom unterbrochen werden. Deshalb werden ebenfalls der Reaktionsgasstrom und dessen Heizung unterbrochen. Zur Zündung werden zusätzlich zur Lithiumheizung Reaktionsgasstrom und -heizung gestartet, sodass der mittlerweile auf etwa 80 °C abgekühlte und im Betrieb wieder wärmer werdende Gasstrom das flüssige Lithium aus der Düse mitreißt. Zur Unterstützung der Flussrichtung wird der Aufbau zur Düse hin leicht abschüssig gestellt, ein unterstützender Argonstrom ist jedoch nicht sinnvoll, da so Lithium pastenartig herausgedrückt würde, anstatt durch den Venturi-Effekt mitgerissen zu werden.

# 9 Ergebnisse der Verbrennung im Reaktor

Der Lithiumreaktor dient der ersten Festkörperverbrennungsuntersuchung der Arbeitsgruppe und der Festlegung einiger grundlegender Reaktionsparameter. Es werden dem Poolfeuer<sup>[88,164]</sup> ähnliche Reaktionsbedingungen geschaffen. Diese erlauben ortsabhängige Untersuchungen in einem größeren Umfang als Spray- und Fallrohrexperimente. Des Weiteren wird eine vergleichsweise große Menge durchreagiertes Produkt erhalten, welches weiteren Analysen zugeführt werden kann. Eine Durchmischung von nicht reagiertem Li und Produkten wird für die hier vorgestellten Messungen ausgeschlossen. Im Folgenden werden zunächst die als zündfähig festgestellten Reaktionsbedingungen vorgestellt, anschließend wird auf die Ergebnisse der Verbrennung in unterschiedlichen Atmosphären eingegangen.

## 9.1 Zugängliche Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit der Zündmethode

Mit der Hochspannungszündung (HV) und der thermischen Selbstzündung (TS) wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen geschaffen, welche nicht nur Einfluss auf die Produktzusammensetzung, sondern auch auf die Zündbarkeit in verschiedenen Atmosphären hatten. Durch die lokale Energieerhöhung war in vielen Fällen die Auslösung der SHS-Reaktion bei Temperaturen möglich, die nicht für eine TS-Zündung ausreichten. Besonders in Luftatmosphären beeinflusste die HV-Zündung das Aussehen des Produktes stark, da flüssiges Li zum Startpunkt des



**Abb. 9.1:** Von oben nach unten dargestellter Ablauf einer Verbrennung in Luft/Ar (*links*) und CO<sub>2</sub>/Ar (*rechts*) ausgelöst durch Selbstzündung.

**Tab. 9.1:** Übersicht der untersuchten Gasmischungen und Zündmethoden.

Gasgemisch	Drücke	Mischungsverhältnis	HV	TS
Luft	200 mbar – atm		ja	ja (atm)
Luft/N <sub>2</sub>	atm	20 – 100 %	ja	ja (atm)
CO <sub>2</sub>	300 mbar – atm		ja	ja (atm)
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	atm	20 – 100 %	ja	ja (atm)
N <sub>2</sub>	atm		nicht möglich	ja (atm)
Luft/N <sub>2</sub>	atm	20 – 100 %	ja	ja (atm)

Brandes floss. Im geringeren Maße galt diese Ortsfestigkeit auch für Verbrennungen in CO<sub>2</sub>-Atmosphären, bei welchen die Flammenfront erst zu einem späteren Zeitpunkt durch das restliche Material wanderte. Diese Eigenschaft wurde für die Bestimmung der Flammentemperatur genutzt, indem die Chemilumineszenzuntersuchungen an HV-Experimenten durchgeführt wurden.

In Abb. 9.1 sind die Verläufe von Selbstzündungen in Luft- bzw. CO<sub>2</sub>-Atmosphären gegenübergestellt. Deutlich ist für Luft die großflächige Reaktion mit gleichmäßigem Fortschritt zu erkennen. In CO<sub>2</sub> ist durch die um 50 °C erhöhte Auflagetemperatur schon vor Beginn der offenen Verbrennungsreaktion eine starke Veränderung der Probe zu erkennen (Bild 2, gewellte schwarz glänzende Oberfläche), der Reaktionsfortschritt ist weniger gleichmäßig als in Luft.

In den Grenzen des ersten Versuchsaufbaus (max. Auflagetemperatur 270 °C) war eine HV-Zündung in Luft in seltenen Fällen bis zu 200 mbar erfolgreich, in CO<sub>2</sub> erfolgte die HV-Zündung auch bei Atmosphärendruck nicht zuverlässig. Durch den Umbau des Reaktors wurden Vorheiztemperaturen von etwa 500 °C möglich. Dadurch waren sowohl zuverlässigere HV-Zündungen in weniger reaktiven Atmosphären, als auch deutlich mehr Selbstzündungsexperimente, wie die Zündung in N<sub>2</sub>, möglich. In Tab. 9.1 ist eine Übersicht der in der Arbeit realisierten Reaktionsbedingungen gegeben.

In der Literatur wird ein Zusammenhang zwischen Luftfeuchtigkeit und Zündtemperatur erwähnt.<sup>[68,87]</sup> Dieser konnte bei den Experimenten zu dieser Arbeit ebenfalls festgestellt werden. Da jedoch durch die adhäsiven Eigenschaften von Wassermolekülen an Oberflächen keine Quantifizierung möglich war, wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet und alle Messungen in technischer Luft sowie Gasen mit geringer Restfeuchte durchgeführt. Der geringe Wassergehalt des Re-

aktionsgases ist nicht nachweisbar, da er durch den vielfach höheren Wassergehalt kleiner Mengen Umgebungsluft maskiert wird, welche an Verbindungsstücken in den Hochvakuumbereich der Gasanalytik eindringt. Hierdurch sind auch Achsenabschnitte ungleich null im Verbrauch anderer Gasbestandteile begründet.

## 9.2 Verbrennung in Luft

Die Verbrennung in Luft lässt sich mit den niedrigsten Vorlagetemperaturen verwirklichen. Anhand der Reaktion in Luft werden die Zündmethoden ausführlich dargestellt sowie der Einfluss von Temperatur und Verdünnung beschrieben.

### 9.2.1 Zündung mit Hochspannungsentladung

Eine Verbrennung von Li unter Luft (wasserfrei) durch Hochspannungszündung konnte ab einer Oberflächentemperatur von 220 °C gestartet werden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur beschleunigte die Auslösung der selbstständig fortbestehenden Reaktion und hatte zusätzlich Einfluss auf die Produktzusammensetzung.

Das Produkt der Reaktion lag als farblose, locker gebildete, spröde brechende Koralle vor (Abb. 9.2), die am Mittelpunkt der Reaktion mit der Auflagefläche verbunden war. Die nähere Umgebung war dicht mit Aerosol belegt, welches in geringerem Maße auch in der Gasphase zirkulierte. Es wurde der Sauerstoff- und Stickstoffverbrauch der Verbrennungsprobe ermittelt (Abb. 9.3 und 9.4). Andere Gasspezies, wie etwa Stickoxide, wurden nicht gebildet, sodass der Gasverbrauch komplett durch Umsatz von einem O<sub>2</sub>-Molekül mit vier Li-Atomen oder einem N<sub>2</sub>-Molekül mit sechs Li-Atomen bedingt war. Durch die ermittelten Umsätze von  $(0,109 \pm 0,006)$  mol O<sub>2</sub>/mol Li und  $(0,099 \pm 0,026)$  mol N<sub>2</sub>/mol Li wurde festgestellt, dass Li<sub>2</sub>O und Li<sub>3</sub>N für diese Reaktionsbedingungen im Rahmen des Fehlers im Verhältnis 3:2 gebildet werden. Dieses wurde gravimetrisch bestätigt. Durch HCN-Analysen und Titration wurde die farblose Koralle als reines Li<sub>2</sub>O sowie die rot/bräunliche Unterseite nahe der Kontaktfläche als Li<sub>3</sub>N identifiziert.

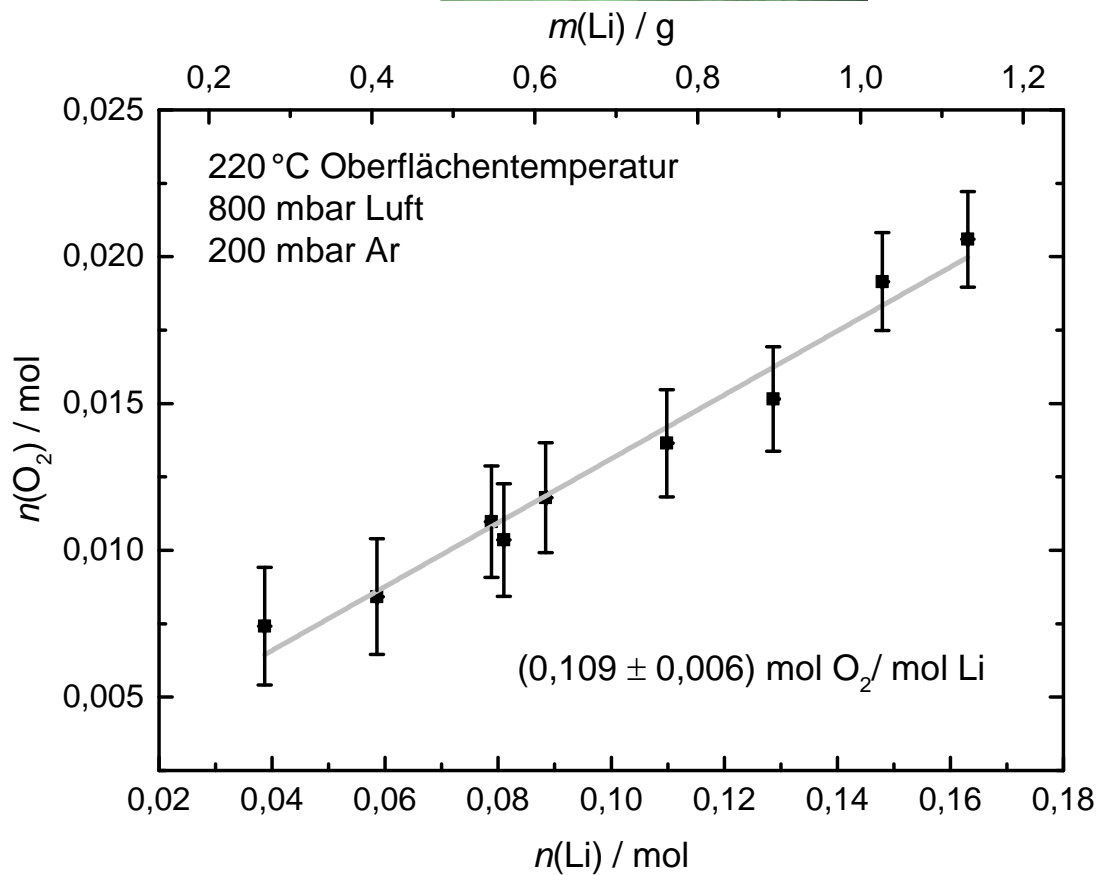
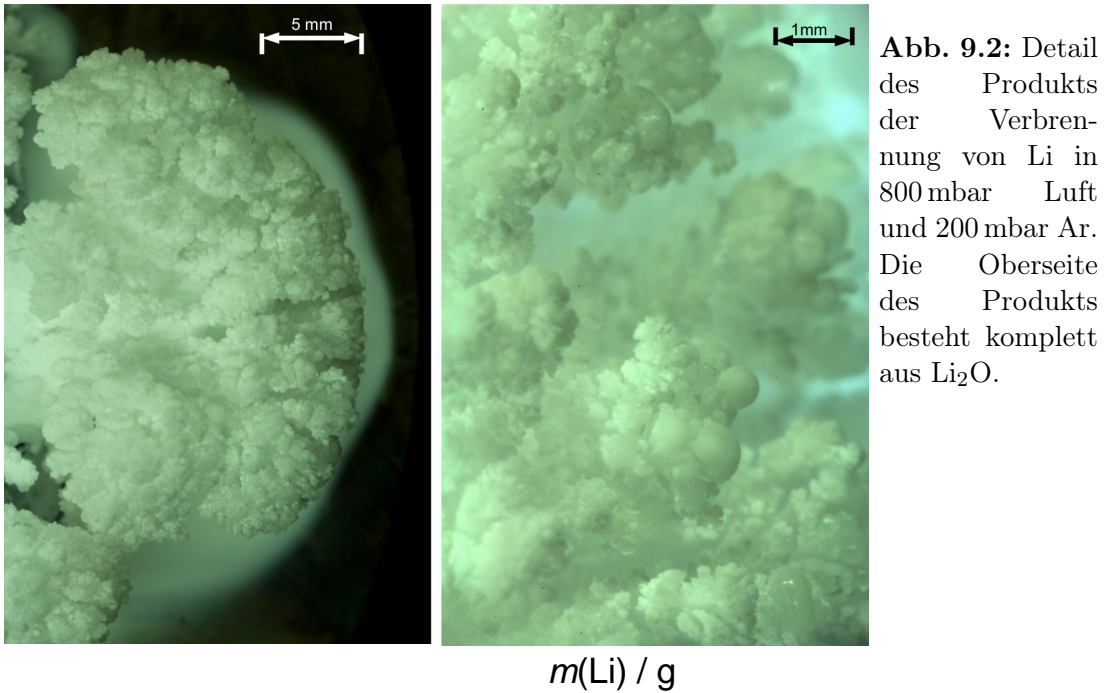


Abb. 9.3:  $\text{O}_2$ -Verbrauch bei der Verbrennung von Lithiumfolie unterschiedlicher Stoffmengen in Luft, ausgelöst durch HV-Zündung.

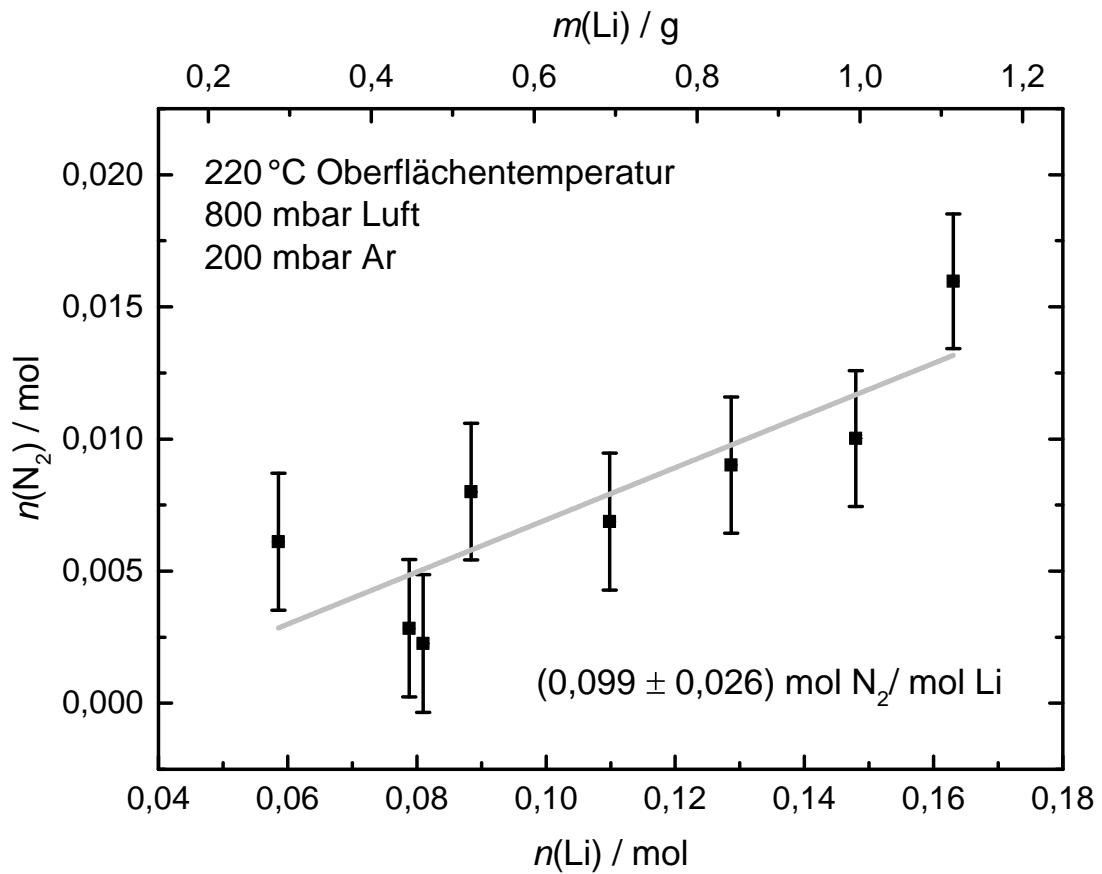


Abb. 9.4:  $\text{N}_2$ -Verbrauch bei der Verbrennung von Lithiumfolie unterschiedlicher Stoffmengen in Luft, ausgelöst durch HV-Zündung.

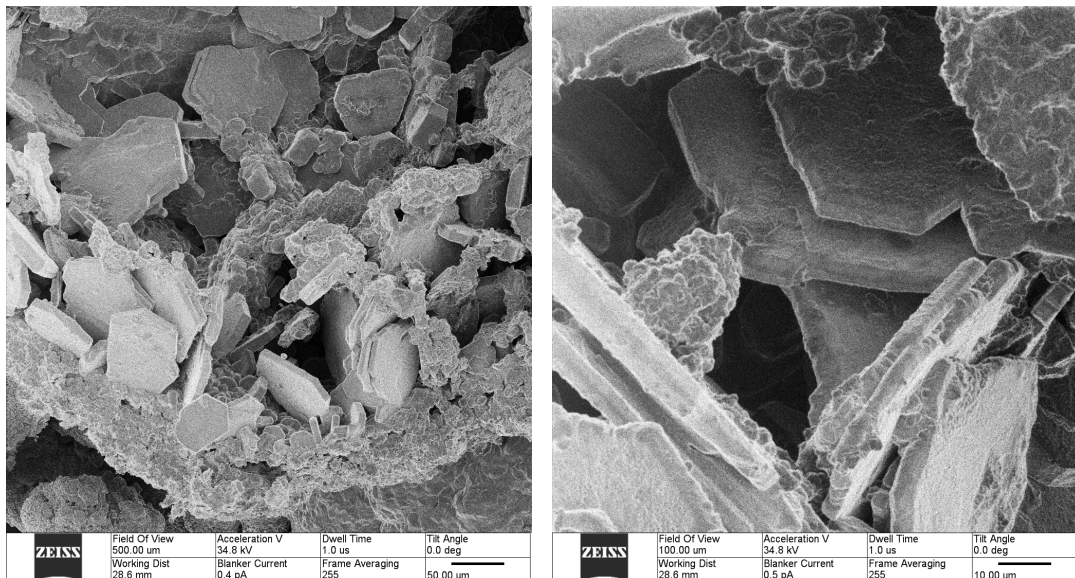
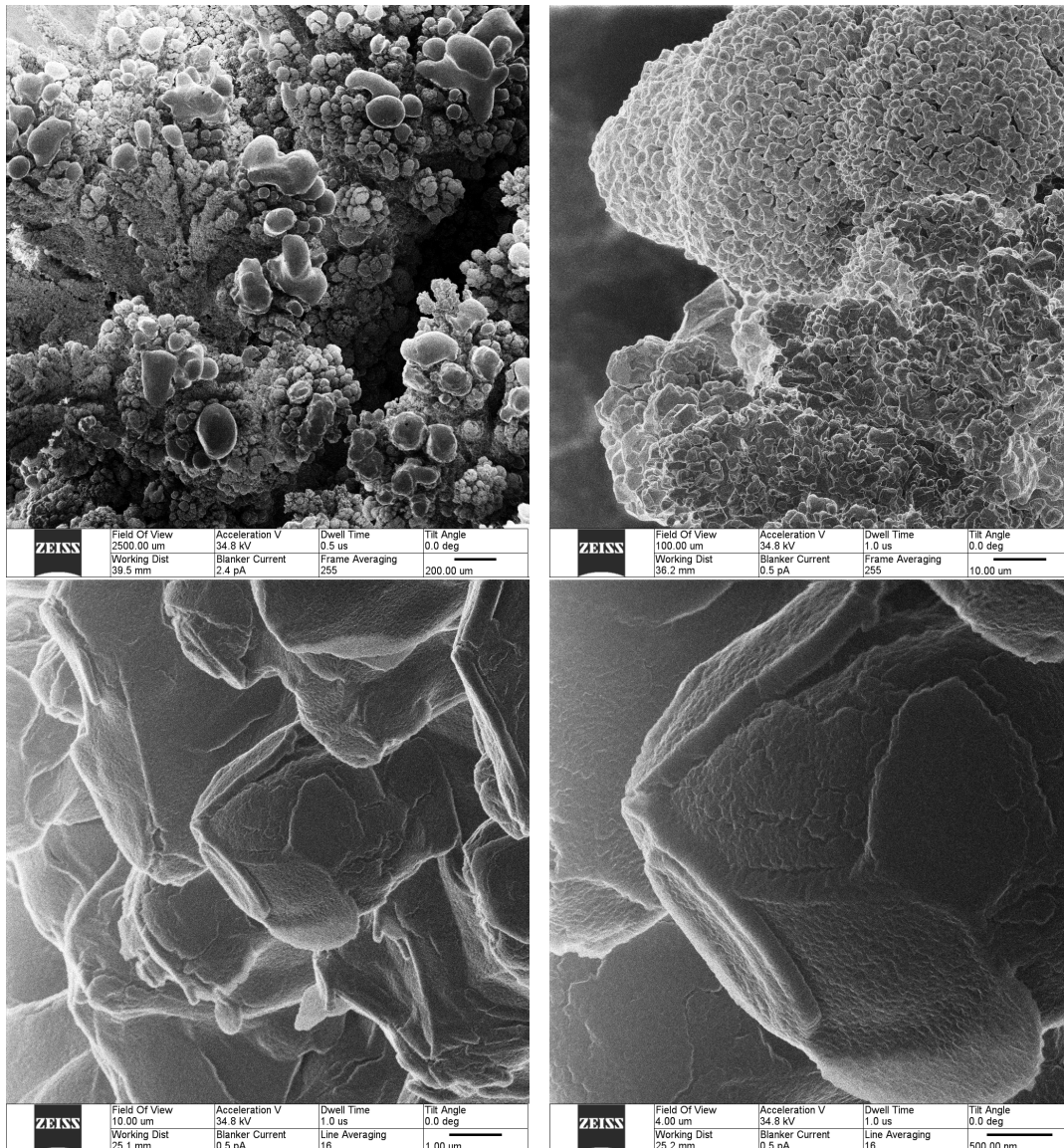
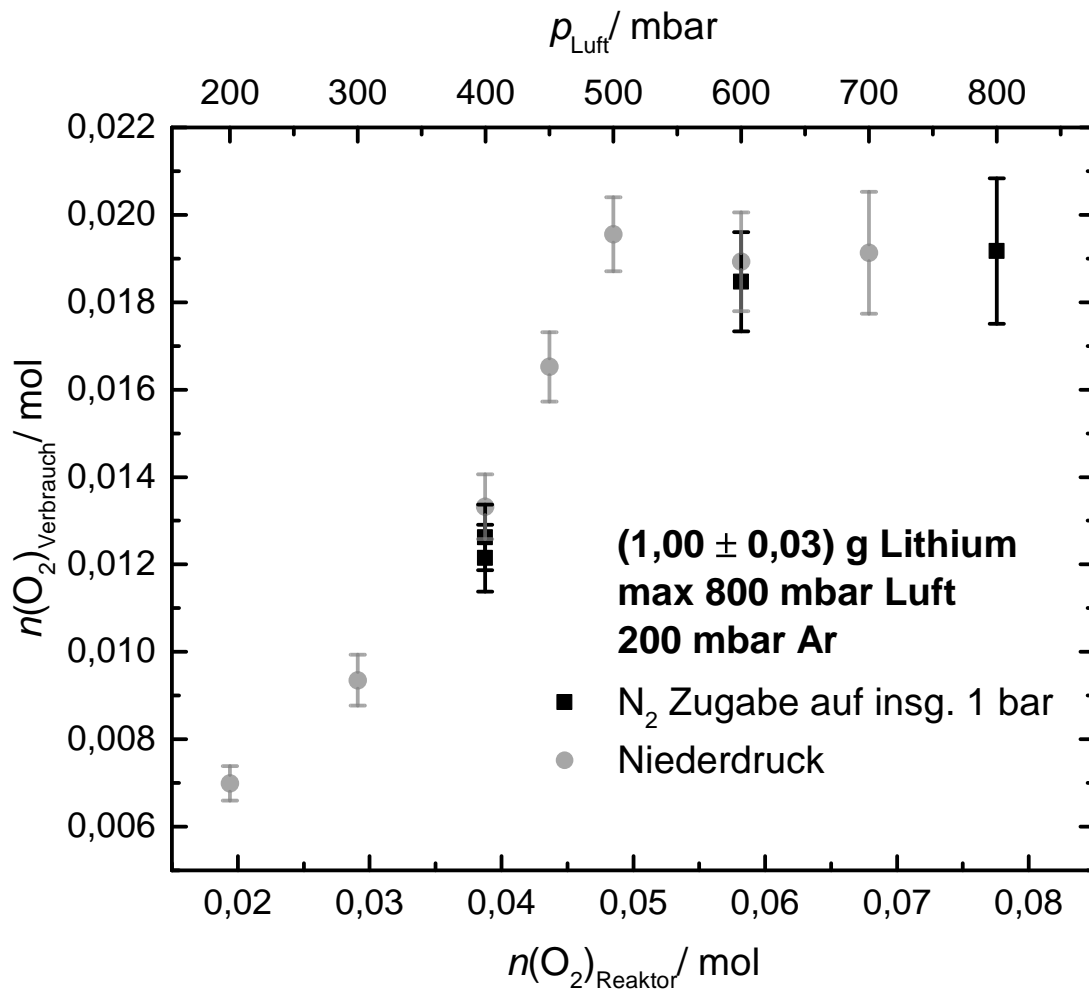


Abb. 9.5: Heliumionenmikroskopaufnahme von  $\text{Li}_3\text{N}$ -Kristallen auf der Unterseite des Verbrennungsprodukts in Luft.



**Abb. 9.6:** Heliumionenmikroskopaufnahmen des Verbrennungsprodukts von Li in Luft. Vergrößerungen der Produktoberseite wie in Abb. 9.2 dargestellt.

In Abb. 9.5 ist die Heliumionenmikroskopaufnahme der Unterseite des Verbrennungsprodukts in Luft dargestellt. Das rötlich braun bis schwarze  $\text{Li}_3\text{N}$  bildet laut Literatur<sup>[49]</sup> hexagonale Kristallschichten. Die Kristallinität dieser durch Verbrennung erhaltenen Probe ist vergleichbar mit der einer durch das Czochralski-Verfahren erhaltenen Probe<sup>[165]</sup>, es konnten aber auch Proben mit amorphen Bereichen gefunden werden. Beim Lösen des Produkts in Wasser wurde massenspektrometrisch Ammoniak nachgewiesen. In Abb. 9.6 sind Detailaufnahmen der



**Abb. 9.7:** Sauerstoffverbrauch der Verbrennung von  $(1,00 \pm 0,03)$  g Li ( $0,144 \pm 0,004$ ) mol abhängig vom Luftpartialdruck und Stickstoffbeimischungen ausgelöst durch eine Hochspannungsentladung.

Li<sub>2</sub>O-Koralle dargestellt. Die Struktur setzt sich auf mikroskopischer Ebene fort, an den Dendritenspitzen sind z. T. amorphere Bereiche zu erkennen, bei denen es sich um kondensiertes Aerosol handeln könnte. Die Spitzen erscheinen locker aus einzelnen Platten aufgebaut. Dieser Zustand könnte durch das schichtweise Wachstum während der Reaktion bedingt sein. Versuche mit alternativen Kondensationsflächen über der brennenden Lithiumfolie zeigten eine große Mobilität des Produkts, sodass deutlich wird, dass für die O<sub>2</sub>-Verbrennungsreaktion zumindest ein Reaktionsschritt hauptsächlich in der Gasphase stattfindet.

Um zu überprüfen, ob der äquimolare Verbrauch von O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> auf lokale, transportbedingte Mangelatmosphären oder etwa auf das O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Verhältnis in

Luft zurückzuführen ist, wurde eine konstante Menge Li bei unterschiedlichen Atmosphären verbrannt (Abb. 9.7). Hierfür wurden sowohl Luftatmosphären im Niederdruck verwendet als auch  $N_2$  hinzugefügt. Die Vorheiztemperatur entsprach für hohe Sauerstoffanteile wie zuvor  $220^\circ\text{C}$  (Oberfläche), ab 400 mbar Luft wurde unter diesen Umständen die Zündung deutlich langsamer ausgelöst, weshalb  $270^\circ\text{C}$  Vorheiztemperatur verwendet wurden. Unterhalb von  $p_{\text{Luft}} = 200$  mbar konnte mit diesem experimentellem Aufbau keine Verbrennung mehr ausgelöst werden.

Der  $O_2$ -Verbrauch nimmt nicht proportional mit seiner Verfügbarkeit ab. Bis  $p_{\text{Luft}} = 500$  mbar bleibt der  $O_2$ -Verbrauch konstant, für geringere Drücke nimmt er linear ab. Dies wird nicht durch  $N_2$ -Beimischung beeinflusst, was auf einen teilweise von Konkurrenz unabhängigen Prozess hindeutet. In weiteren Versuchen mit stangenförmigem Li wurde gezeigt, dass auch das Volumen/Oberfläche-Verhältnis nicht maßgeblich ist, denn die Koralle wird am Startpunkt beginnend über die Gasphase aufgebaut. Da die Konvektion der heißen Li-Atome nach oben gerichtet ist, wo sich auch die Reaktion mit  $O_2$  abspielt, kann ein kühleres Li-Reservoir am Auflagepunkt bestehen. Weil die Temperatur auch durch Wärmeaustausch mit der Heizplatte unter dem Zersetzungspunkt von  $Li_3N$  bleibt, läuft in dieser  $O_2$ -verarmten Atmosphäre die Reaktion zu  $Li_3N$  trotz geringer Bildungsenthalpie ab.

### 9.2.2 Selbstzündung

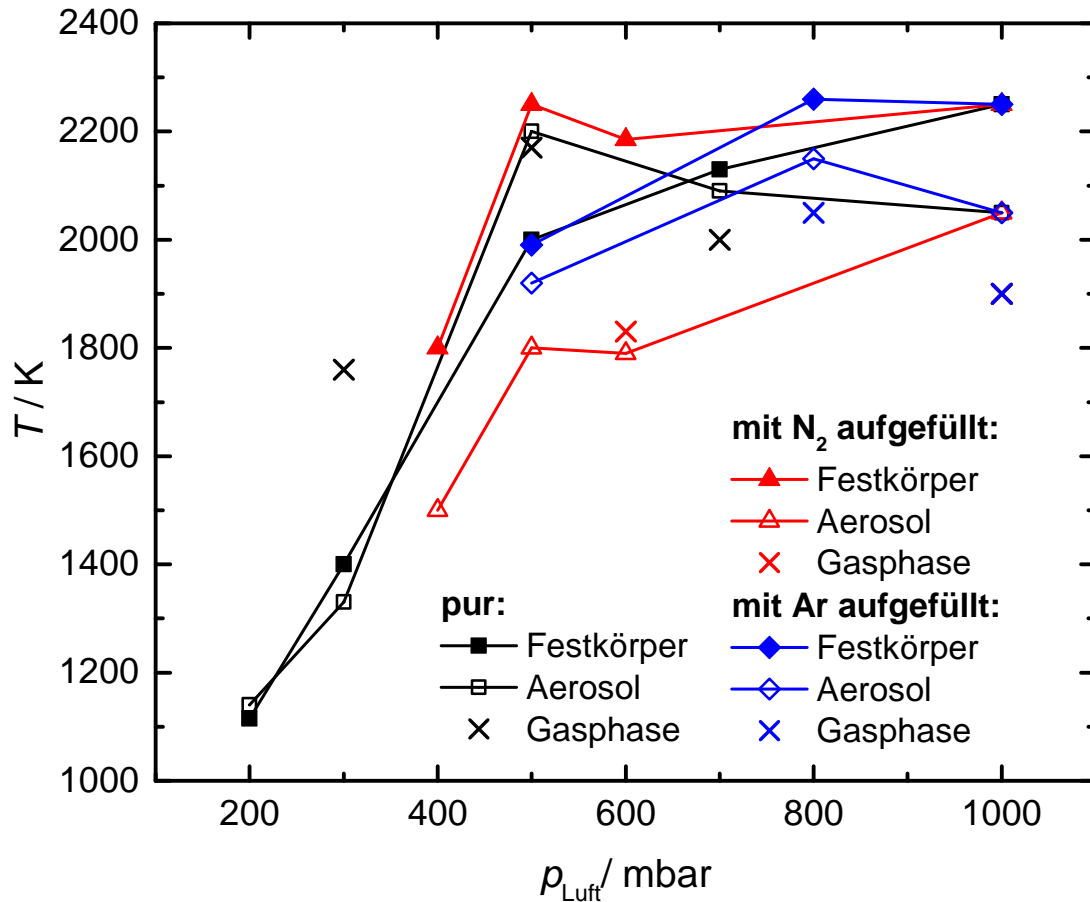
Analog zur Messreihe unter Hochspannungszündung wurde der  $O_2$ - und  $N_2$ -Verbrauch bei thermischer Selbstzündung abhängig von der Masse des Li massenspektrometrisch bestimmt. Hierbei ergab sich mit  $(0,132 \pm 0,018)$  mol  $O_2$ /mol Li ein erhöhter Verbrauch gegenüber der Hochspannungszündung. Es wurde die geringstmögliche Heizleistung ermittelt, bei der sich eine Gleichgewichtstemperatur der Lithiumauflagefläche einstellt, die zur Zündung führt. Hieraus wurde die Selbstzündungstemperatur von Li in einer mit 200 mbar Ar verdünnten Luftatmosphäre als  $(317 \pm 22)^\circ\text{C}$  bestimmt. Die im Vergleich zur HV-Zündung fast  $100^\circ\text{C}$  höhere Edukttemperatur hatte somit einen größeren Einfluss auf die Produktzusammensetzung als Oberflächenverhältnis und  $N_2$ -Beimischung. Zwar ist

$\text{Li}_2\text{O}$  zum einen das thermisch stabilere Produkt, zum anderen ist die Reaktion zum  $\text{Li}_3\text{N}$  weniger exotherm. Sie sollte von einer größeren Vorlagentemperatur profitieren, solange der Zersetzungspunkt nicht überschritten wird (vgl. Kap. 9.5). Den größten Einfluss sollte der erhöhte Dampfdruck des Li haben, der die Umsetzung zu  $\text{Li}_2\text{O}$  begünstigt, während in der Reaktion zu  $\text{Li}_3\text{N}$  keine Gasphasenspezies bekannt ist.

### 9.2.3 Chemilumineszenzuntersuchung und Flammentemperatur

Anhand der Chemilumineszenzuntersuchung wurde die Flammentemperatur der Reaktion höhenabhängig bestimmt. Es konnte so die Schwarzkörpertemperatur des Bulks von der der Aerosolpartikel unterschieden werden. Die höchsten Feststofftemperaturen wurden meist nahe der Gasgrenzfläche erreicht, der zeitliche Verlauf hatte jedoch ebenso Einfluss wie der örtliche. In Abb. 9.8 sind die Maximaltemperaturen der Reaktionen angegeben. Beginnend mit purer Luft wird eine Festkörpertemperatur von über 2250 K erreicht, die Aerosoltemperatur liegt bei über 2050 K. Die Temperatur der Li-Atome in der Gasphase ist mit 1900 K deutlich geringer. Für Niederdruckatmosphären fällt die Feststofftemperatur, da die Reaktionsraten an der Oberfläche abnehmen, die Aerosoltemperatur steigt jedoch durch die gute Li-Verfügbarkeit in der Gasphase. Dies zeigt sich auch in der Atomlinientemperatur des Lithiums in der Gasphase. Unter 300 mbar ist die Reaktionsrate an der Oberfläche so gering, dass durch die geringe Temperatur der Dampfdruck zurückgeht und sich kaum noch Atome in der Gasphase detektieren lassen.

Die Beimischung von 200 mbar Ar hat kaum Auswirkungen auf die erreichten Festkörpertemperaturen, was die Aussagekraft der massenspektrometrischen Untersuchungen untermauert. Die maximale erreichte Aerosol- und Gasphasentemperatur ist etwa 100 K höher als in purer Luft. Ein möglicher Grund hierfür ist eine erleichterte Intermediatsbildung durch ein *bound complex*-Modell mit Argon, welches aus der Reaktion via Photodissoziation bekannt ist.<sup>[132]</sup> Eine weitere Verdünnung hat einen kühlenden Effekt, da Ar nicht als Reaktionspartner zur Verfügung steht und Energie aufnimmt. Durch eine Zugabe von  $\text{N}_2$  wird bis 500 mbar kein Einfluss auf die Festkörpertemperatur festgestellt. Dies stimmt mit



**Abb. 9.8:** Unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erreichte Maximaltemperaturen von Reaktionsmischungen mit Luft bei Atmosphärendruck oder in purer Luft bei Niederdruckbedingungen. Für den Festkörper und das Aerosol wurden die Temperaturen aus der Graukörperemission bestimmt, für die Gasphase durch das Li-Linienverhältnis.

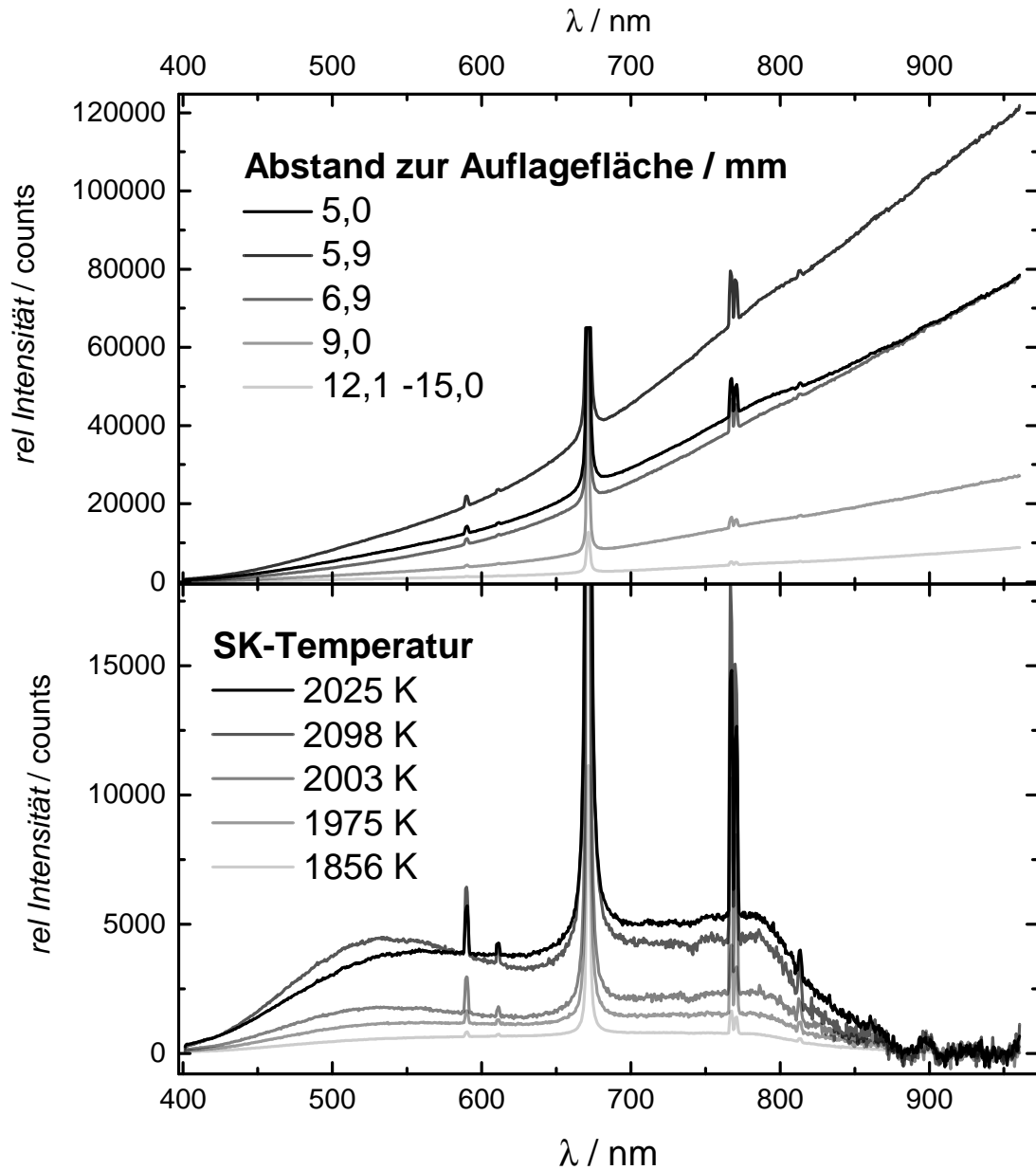
der Beobachtung im O<sub>2</sub>-Umsatz überein, der sich von einer solchen Beimischung nicht beeinflussen ließ. Die Aerosoltemperatur sinkt hingegen, da N<sub>2</sub> nicht für eine Gasphasenreaktion zur Verfügung steht und als zweiatomiges Gas effizienter als Ar kühlt.

Bei der Verbrennung im Reaktor ist immer sehr viel Edukt oder Produkt im Fokus der optischen Detektionseinheit, deshalb resultiert die im detektierten Spektralbereich in der Hauptverbrennungszone abgestrahlte Energie zu über 90 % aus SK-Strahlung bei einer atmosphärischen Verbrennung. In Abb. 9.9 sind Spektren bei verschiedenen Abständen von der Auflagefläche dargestellt. Nach Abziehen des SK-Untergrunds, wird die Struktur des Bandenspektrums deutlicher. Tendenziell nimmt mit abnehmender Temperatur auch die Intensität der Bandenemission ab.

Jedoch zeigt sich der rote Bandenbereich mehr durch den Abstand beeinflusst. Die Signalstärke ist also nicht nur thermisch bedingt, sondern die emittierenden Moleküle sind bei geringen Abständen zahlreicher vertreten. Der Anteil der Bandenemission beträgt für geringe Abstände zur Auflagefläche 22 % und sinkt mit zunehmender Höhe. Der Anteil an über Atomlinien ausgestrahlter Energie übersteigt nie 4 % der Strahlungsleistung im Detektionsbereich. In Niederdruckatmosphären verläuft die Produktbildung langsamer, sodass für die Reaktion in 300 mbar Luft der Anteil an SK-Strahlung nur noch 70 % ist. Die Bandenemission bleibt unter 30 % Anteil und die Atomlinienemission unter 8 %.

Erreicht die atmosphärische Flamme ihre maximale Leistung, ergibt sich das in Abb. 9.10 dargestellte Bild. Es wird das Chemilumineszenzsignal der rechts im Bild liegenden Flammenseite aufgenommen. Die Zone der höchsten Temperatur liegt im Vergleich zur bereits erreichten Korallenhöhe im unteren Bereich der maximalen Ausdehnung, dies gilt sowohl für SK- als auch für Atomlinientemperatur. Weiter oben dominiert das Signal des aufsteigenden Aerosols. Die Atomlinientemperatur fällt auf die Verdampfungstemperatur des Li, bevor die Signalintensität zu gering wird.

Der Atmosphäre mit dem geringsten Druck, in der eine Flamme realisiert werden konnte, war 200 mbar Luft. Die Reaktion verlief deutlich langsamer und war reproduzierbar in drei den ganzen Bulk betreffende Stationen zu unterteilen, während Flammen bei höheren Drücken gleichmäßiger fortschreitend mit örtlich individuellen Verläufen brannten. Die Stationen der Niederdruckflamme sind in Abb. 9.11 dargestellt: Zunächst eine glühende Phase, welche  $< 1$  min anhielt, die Durchzündung, welche wenige Sekunden dauerte, gefolgt von einer strahlenden Flamme ( $< 1$  min). Erst bei letzterer setzten Gasphasenemissionen ein. Die Li-Atomlinie dominiert das Gasphasenspektrum, die karminrote Farbe ist deutlich erkennbar. Aufgrund der verringerten Reaktionswahrscheinlichkeit kann elementares Li weit in den Gasraum eindringen. Zwischen den drei Reaktionsphasen liegt nur eine Differenz von  $\Delta T = 150$  K, sodass es sich hierbei um einen kritischen Temperaturbereich handelt. Aufgrund des ab 1000 K stark ansteigenden Lithiumdampfdrucks, geht der deutliche Einfluss auf die zunehmende Bedeutung der Gasphasenreaktion zurück, welcher sich auch im Spektrum widerspiegelt.



**Abb. 9.9:** Spektren der Verbrennung von Li in 1000 mbar Luft bei verschiedenen Abständen von der Auflagefläche. Zeitpunkt vor dem Temperaturmaximum der Verbrennung. Wird der Schwarzkörperuntergrund abgezogen, wird unabhängig von der Temperatur eine Abnahme der Bandenemission mit dem Abstand von der Auflagefläche deutlich. Die 670 nm-Atomlinie ist überbelichtet.

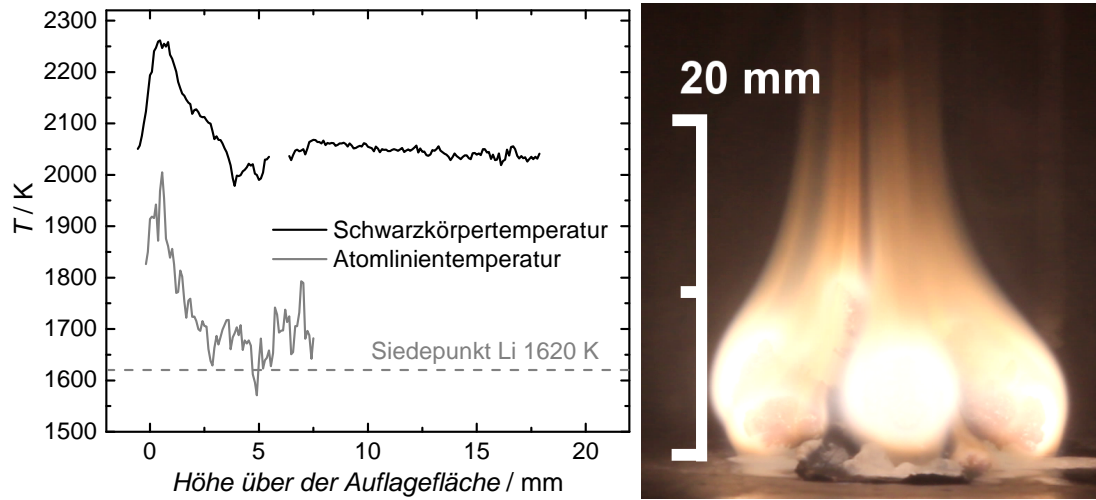


Abb. 9.10: Höhenprofil der Verbrennungstemperatur von Li in 1000 mbar Luft beim Erreichen der maximalen Temperatur.

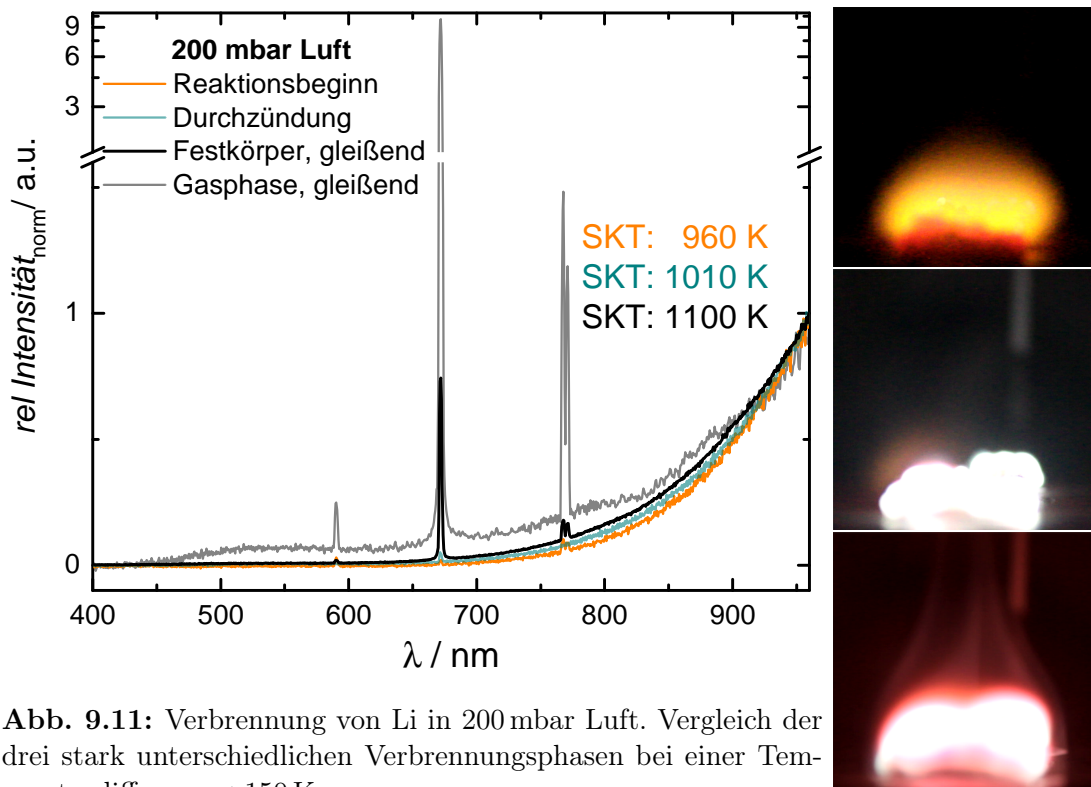


Abb. 9.11: Verbrennung von Li in 200 mbar Luft. Vergleich der drei stark unterschiedlichen Verbrennungsphasen bei einer Temperaturdifferenz  $< 150$  K.

## 9.3 Verbrennung in CO<sub>2</sub>

Bei der Entzündung von Li in CO<sub>2</sub> mittels Hochspannungsentladung wurde standardmäßig 270 °C als Oberflächentemperatur gewählt, um eine zuverlässige Zündung zu gewährleisten. Die Reaktion begann glühend an der Einschlagstelle der Hochspannungsentladung und arbeitete sich durch das Lithiumstück, ein Hinfließen zur Reaktionszone wie in Luft wurde nicht beobachtet. Zonen, welche bereits geglüht hatten, konnten erneut von einem stärkeren Glühen ergriffen werden, welches zu offenem Feuer werden konnte. Das Produkt war hauptsächlich schwarz/anthrazit, hart und spröde. Unter der Einschlagzone der Hochspannungsentladung befand sich eine größere Gasblase, entweder zwischen Produkt und Auflagefläche oder seltener im Produkt eingeschlossen. Weitere kleine Gasblasen fanden sich im Produkt verteilt (Abb. 9.12).

Der CO<sub>2</sub>-Verbrauch der Reaktion wurde durch Verbrennung verschiedener Produktmengen in einer Atmosphäre aus 800 mbar CO<sub>2</sub> und 200 mbar Ar bestimmt. Hierbei wurden  $(0,265 \pm 0,016)$  mol CO<sub>2</sub>/mol Li umgesetzt (Abb. 9.13). Gleichzeitig wurde die Entstehung von  $(0,038 \pm 0,005)$  mol CO/mol Li detektiert (Abb. 9.14). Es lässt sich feststellen, dass nicht das thermodynamisch stabile Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> das Hauptprodukt der Reaktion sein kann: Hierfür müsste CO<sub>2</sub> äquimolar verbraucht und CO halbäquimolar gebildet werden. Durch Titration wurde stets ein Carbonatanteil von 15 mol% in der löslichen Probe gefunden, 11 wt% der Probe sind unlöslich. Der Gesamtkohlenstoffanteil der Probe wurde mittels HCN-Analyse auf 14 wt% bestimmt. Für die Selbstzündungstests wurde auf die gleiche Weise ein CO<sub>2</sub>-Umsatz von  $(0,237 \pm 0,016)$  mol CO<sub>2</sub>/mol Li bei einem

**Tab. 9.2:** Übersicht über die massenspektrometrisch ermittelten Elementzusammensetzungen des Verbrennungsprodukts von Li in CO<sub>2</sub> bei Hochspannungs- und Selbstzündung.

Element	Hochspannungszündung		Selbstzündung	
	Anteil		Anteil	
	mol%	wt%	mol%	wt%
Li	58,2	39,6	60,8	42,2
C	13,2	15,5	12,4	14,9
O	28,9	44,9	26,8	42,9

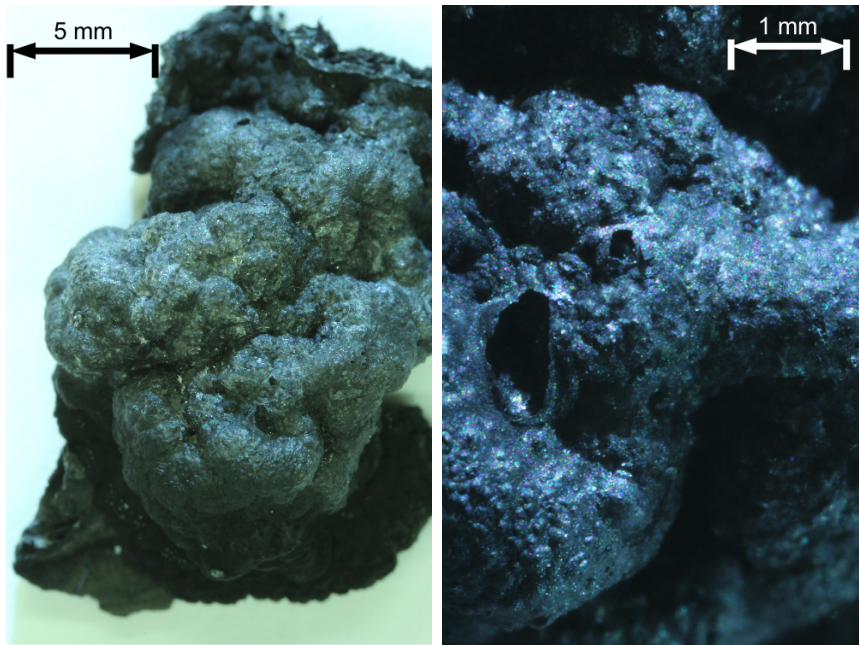


Abb. 9.12: Produkt und Produktdetail aus der Verbrennung von Li in 800 mbar CO<sub>2</sub> und 200 mbar Ar.

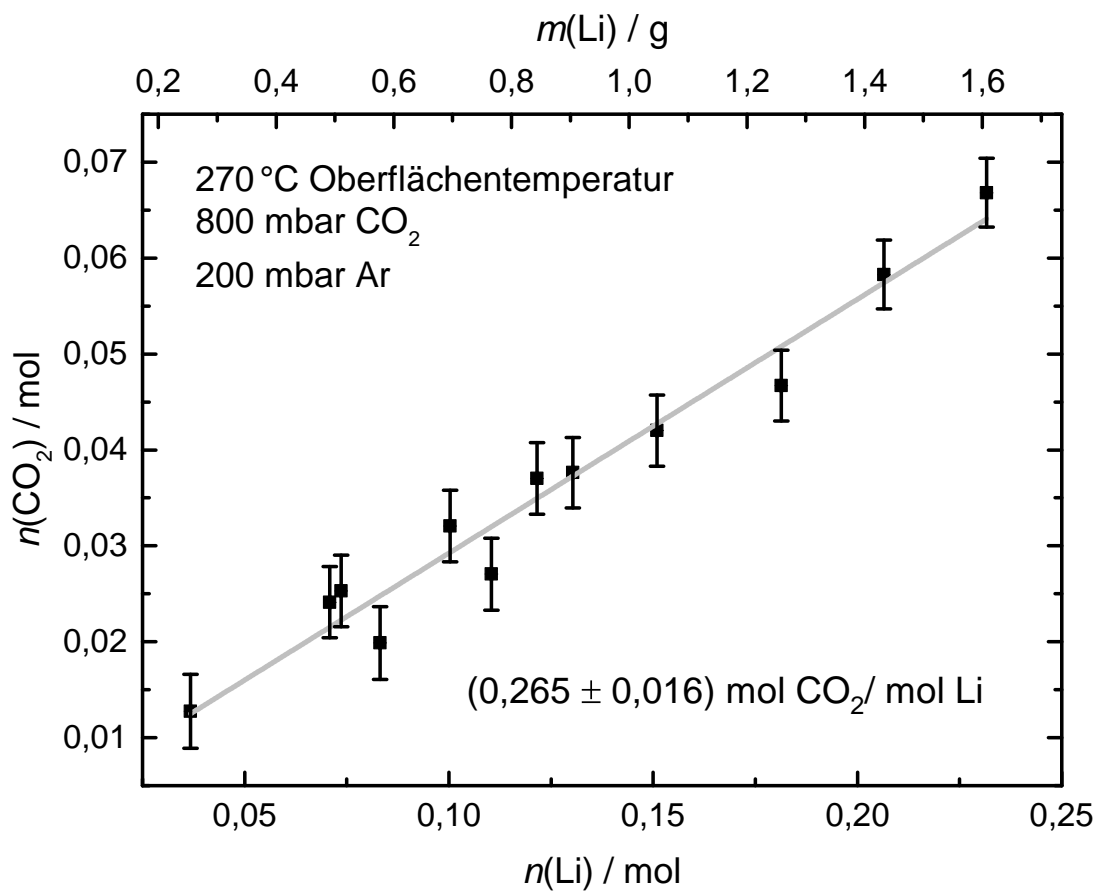
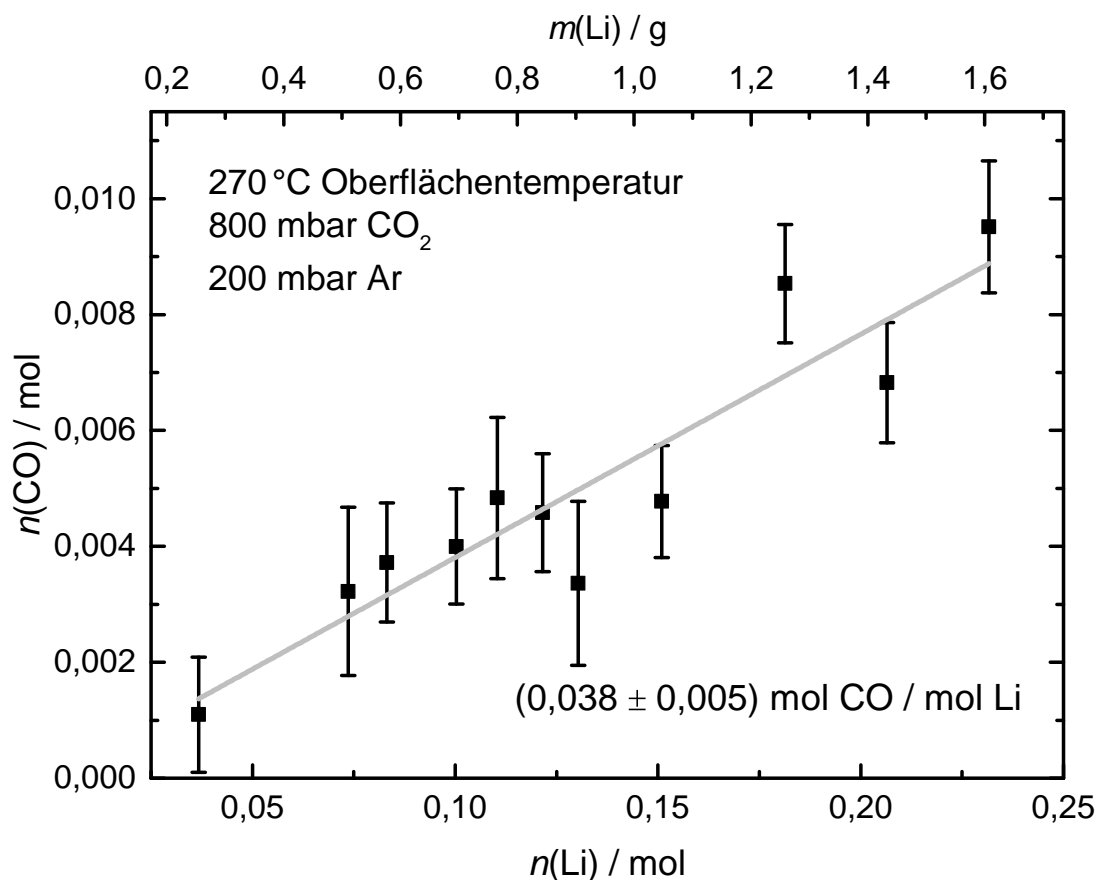


Abb. 9.13: CO<sub>2</sub>-Verbrauch bei der Verbrennung mit Li (200 mbar Ar).



**Abb. 9.14:** CO-Gewinn bei der Verbrennung von Li mit CO<sub>2</sub> (200 mbar Ar Beimischung).

Gewinn von  $(0,033 \pm 0,007) \text{ mol CO/mol Li}$  bestimmt. Der Kohlenstoffanteil der Probe lag im Schnitt bei 13 wt%, der Carbonatanteil der löslichen Probe bei 12 mol%. In Tab. 9.2 ist die Elementarzusammensetzung des Produkts aus der Restgasanalyse bestimmt. Es fällt die gute Übereinstimmung des Kohlenstoffanteils im Vergleich zum Ergebnis der unabhängigen HCN-Analysen auf.

Aus dieser Elementarzusammensetzung lässt sich auf die in der Probe enthaltenen Verbindungen schließen. Der Carbonatanteil wurde bereits direkt durch Titration zu 15 mol% (bzw. 12 mol%) der löslichen Probe bestimmt. Durch eine massenspektrometrische Untersuchung des gasförmigen Hydrolyseprodukts wurde das charakteristische Massenspektrum des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> qualitativ nachgewie-

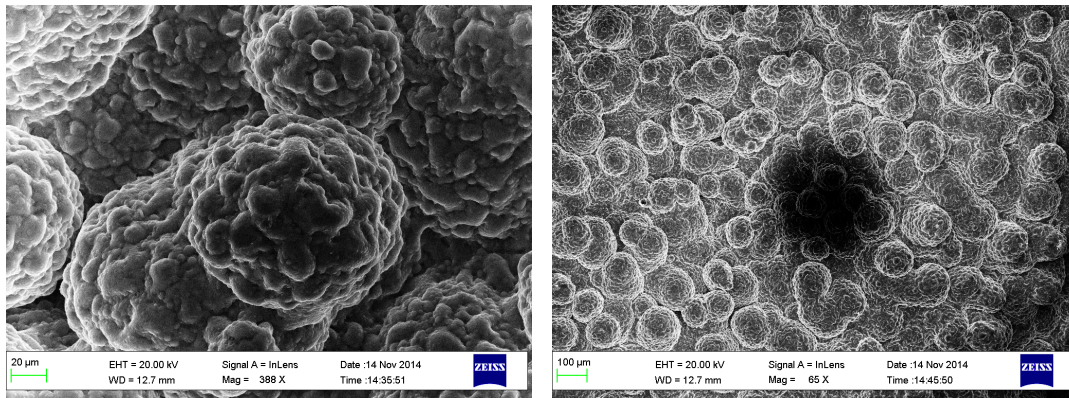
**Tab. 9.3:** Übersicht über die Produktzusammensetzung der löslichen Probe mit maximalem Fehler.

Produkt	Hochspannungszündung		Selbstzündung	
	Anteil/ mol%	$\Delta$ mol%	Anteil/ mol%	$\Delta$ mol%
Li <sub>2</sub> O	84,9	2,5	87,8	2,0
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	14,5	0,8	12,0	0,8
Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	0,6	1,8	0,2	1,2

sen. Dieses zeigt die Anwesenheit von Carbid (Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>1</sup> in der Probe an. Eine weitere C-haltige Spezies ist ein unlösliches schwarzes Produkt, welches im Mittel 11 wt% des gesamten Produkts ausmacht. Dies besteht zu 80 wt% aus C, mittels Atomabsorption wurden geringe Eisen- und Nickelbeimischungen detektiert. Diese stammen aus der durch das heiße Lithium angegriffenen Edelstahl-Auflagefläche. Obwohl sich Produktbereiche z. T. makroskopisch unterschieden, etwa durch Farbe und Porosität, wurde keine lokale Abweichung in der Produktzusammensetzung nachgewiesen. Durch Kombination der Analysemethoden lässt sich auf die in Tab. 9.3 zusammengefasste Produktzusammensetzung schließen, welche bei der Verbrennung von Li in einer überstöchiometrisch vorliegenden Atmosphäre aus 800 mbar CO<sub>2</sub> und 200 mbar Ar erzielt wurde. Bei Betrachtung der Reaktionsenthalpie der in diesen Experimenten erhaltenen Produktmischung fällt auf, dass  $\Delta H_r = -264,7$  kJ/mol Li beträgt, für die vermeintlich vorzuziehende Umsetzung zu purem Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter größerem CO<sub>2</sub>-Verbrauch und CO-Bildung hingegen  $\Delta H_r = -270,3$  kJ/mol Li. Durch die vollständige Reduktion des C ist also eine Reaktion zu Li<sub>2</sub>O als ähnlich energetisch günstig anzusehen. Dieses deutet auf einen unter Berücksichtigung der einfachen Ladung des Li ähnlichen Mechanismus hin, wie ihn Shafirovich für Mg<sup>[98]</sup> vorschlägt.

Neben den oberflächlich unterschiedlichen Produktzonen wies das Produkt auch auf mikroskopischer Ebene unterschiedliche Strukturen auf, bei denen es jedoch keine klare räumliche Trennung wie beim Produkt der Verbrennung in Luft gab. Mit den in Abb. 9.15 gezeigten REM-Aufnahmen wurden Bereiche identifiziert, die wie eine kompaktere Form der Li<sub>2</sub>O-Kristalle in Luft aussehen. Daneben gibt es mehrere Kristallformen (Abb. 9.16), die sich sowohl in einem HIM-Bild

<sup>1</sup>Für Lithiumcarbid gibt es neben der geläufigen Strukturformel Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub> auch Li<sub>4</sub>C<sub>4</sub> und Li<sub>6</sub>C<sub>6</sub>. Eine Unterscheidung fand in dieser Arbeit nicht statt. Für die Mol-Anteile wird daher mit dem Molekül Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub> gerechnet



**Abb. 9.15:** Produktzonen im Verbrennungsrückstand der Reaktion in CO<sub>2</sub> ähnlich dem Rückstand der Verbrennung in Luft, welcher dort als Li<sub>2</sub>O identifiziert wurde.

einer HV-gezündeten Probe, als auch im REM-Bild einer TS-gezündeten Probe wiederfinden lassen. Abb. 9.17 zeigt ein HIM-Bild einer plattenförmigen Produktzone, welche der REM-Aufnahme einer käuflichen Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Vergleichsprobe ähnlich ist. Alle Strukturen haben gemeinsam, dass das durch EDX-bestimmte C/O-Verhältnis 1:3 ist und damit dem des Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entspricht. Aufgrund der geringen Masse des Li-Atoms, kann es mittels EDX nicht bestimmt werden und somit nicht abschließend geklärt werden, ob evtl. Produktmischungen vorliegen, deren C/O-Verhältnis zufällig dem des Carbonats gleicht. Am wahrscheinlichsten ist jedoch, dass die Probenoberfläche während des Transfers aus dem Reaktor in einen Behälter mit Ar-Atmosphäre und von dort in die Schleuse des EDX mit dem atmosphärischem CO<sub>2</sub> reagiert hat. Da die Eindringtiefe des EDX etwa 1 µm beträgt, würde eine Oberflächenalterung dieser Größenordnung keine anderen Analysen beeinträchtigen.

Durch Selbstzündung gestartete Reaktionen verbrauchten weniger CO<sub>2</sub>, was sich entsprechend in der Produktzusammensetzung zeigt. Die Selbstzündung in der Ar-verdünnten CO<sub>2</sub>-Atmosphäre setzte bei einer Gleichgewichtstemperatur der Auflagefläche von (363 ± 6) °C ein. Analog zur Verbrennung in Luft ist damit auch hier die Selbstzündungstemperatur etwa 100 °C höher als diejenige, bei der zuverlässig eine HV-Zündung ausgelöst werden kann. Ebenso beeinflusst die höhere Temperatur die Produktzusammensetzung zu Gunsten des Li<sub>2</sub>O. Auch bei der Reaktion mit CO<sub>2</sub> entstehen in der Gasphase nur sauerstoffhaltige Li-Spezies, sodass deren vermehrtes Vorkommen ebenso wie bei der Reaktion in Luft durch erhöhten Dampfdruck erklärbar ist. Starke Veränderungen des

## 9 Ergebnisse der Verbrennung im Reaktor

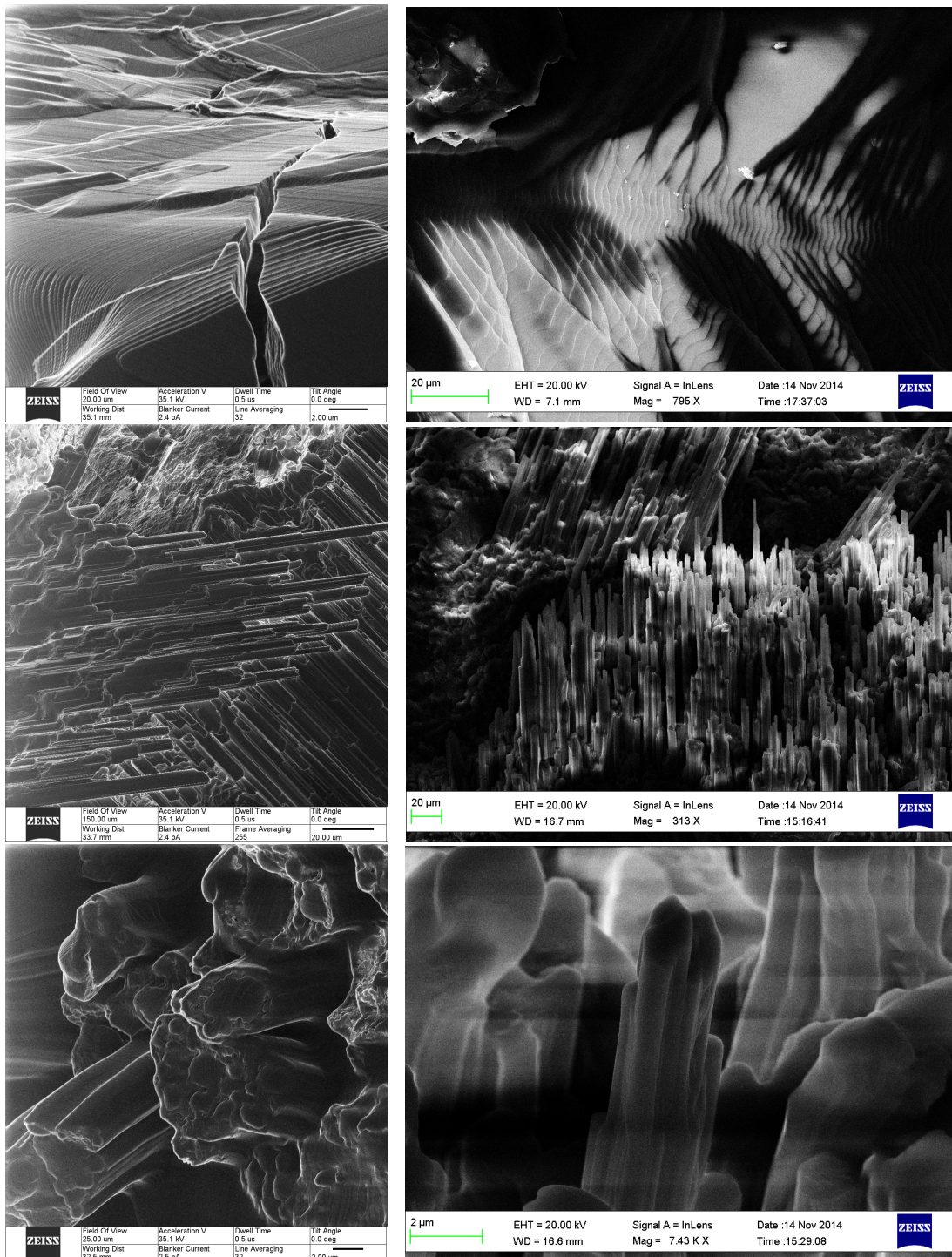
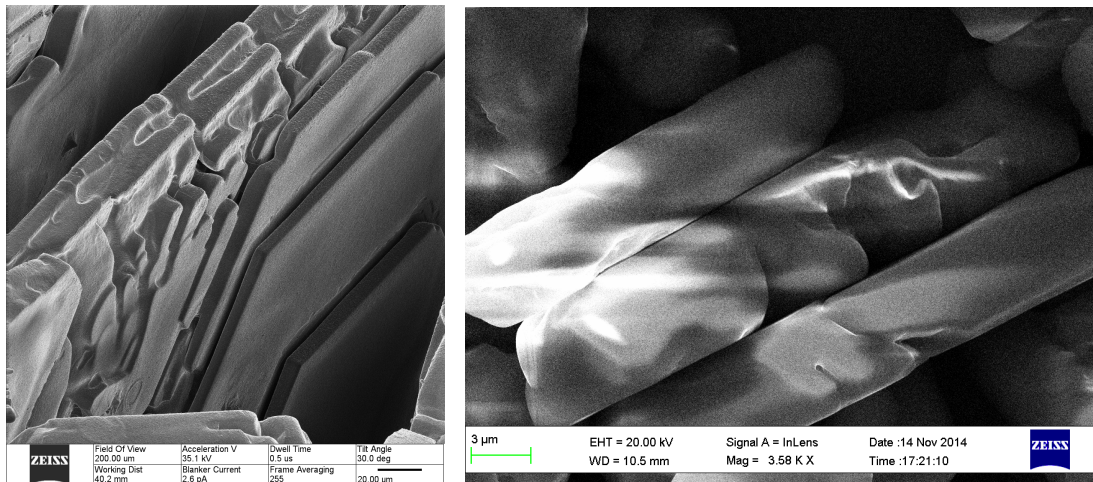
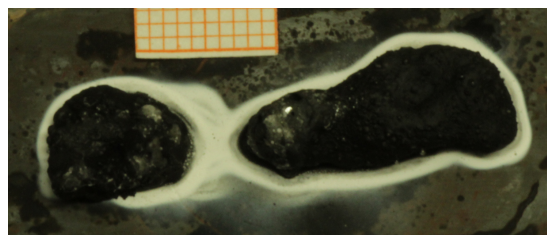


Abb. 9.16: Heliumionenmikroskopaufnahmen des Verbrennungsprodukts in  $\text{CO}_2$  im Vergleich mit Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines wiederholten Experiments.



**Abb. 9.17:** Produktdetail der Verbrennung von Li in CO<sub>2</sub> (*links*, HIM) und Aufnahme von purem Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (*rechts*, REM, Alfa Aesar 99,95 %).

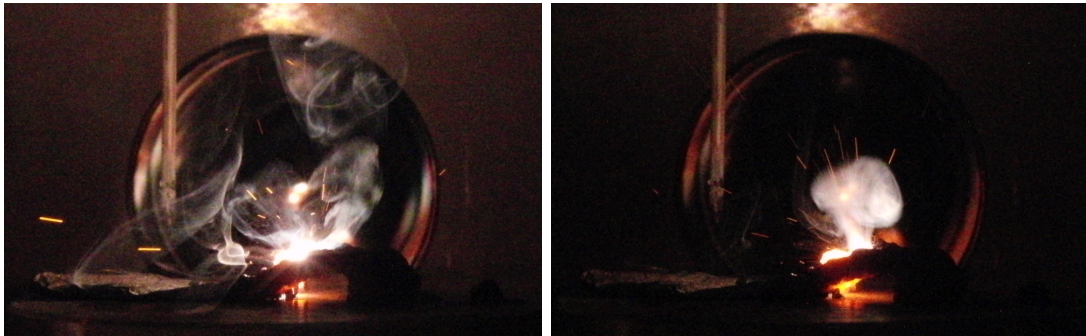


**Abb. 9.18:** Aerosolring durch Flash bei 500 mbar CO<sub>2</sub>.

Volumen/Oberfläche-Verhältnis hatten auch in CO<sub>2</sub> keinen nachweisbaren Einfluss auf die Produktzusammensetzung.

### Der *Flash*

In einigen Fällen ereignete sich ein im Folgenden als *Flash* bezeichnetes Ereignis, bei dem plötzlich eine Gasphasendurchzündung stattfand, welche eine Dauer < 1 s aufwies. Hierbei wurden große Mengen Aerosol pro Zeit frei, welches zu großen Teilen nah am Produkt kondensierte (vgl. Abb. 9.18). Ein *Flash* trat nicht bei jeder Verbrennung auf, oder konnte nur in bestimmten Zonen auftreten. Er konnte direkt nach der Zündung starten oder bei bereits deutlich sichtbar gebildetem Produkt. Dieses konnte in letzterem Fall während des *Flash*s flüssig werden und anschließend als sehr flach verteiltes schwarzes Produkt ohne Gaseinschlüsse vorliegen ( $\leq 5\%$  der Fälle). Die Wahrscheinlichkeit für einen *Flash* nahm durch

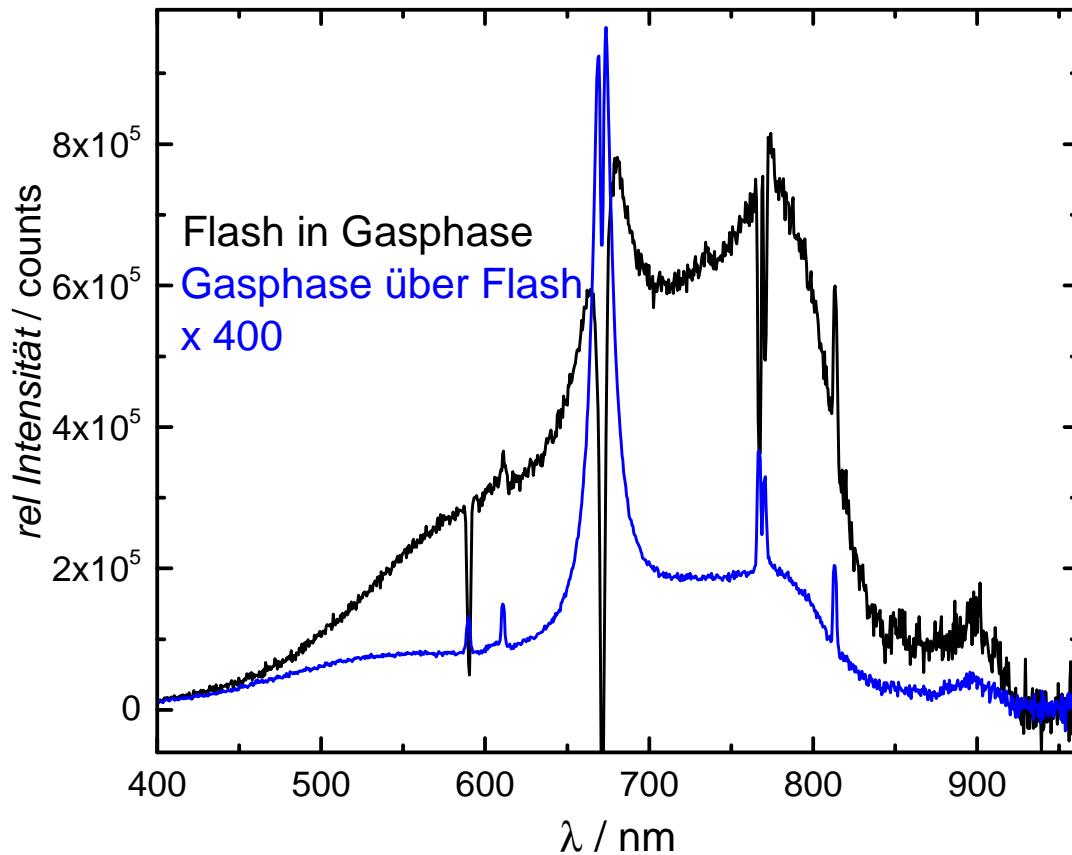


**Abb. 9.19:** Fotos eines Flashes in 800 mbar  $\text{CO}_2$  und 200 mbar Ar. Belichtungszeit 1/500 s, ISO 3200.

Verdünnung mit anderen Gasen ab, was darauf hindeutet, dass die Mechanismen, welche zu einem solchen Durchzünden führen, direkt mit den Oberflächenreaktionseigenschaften des  $\text{CO}_2$  zusammenhängen. Diese werden durch alternative Reaktionswege mit anderen Gasen unterdrückt, z. B. durch geringere Reaktionswärme. Ebenso kann eine Produktdurchmischung die Oberfläche durchlässiger für eingeschlossenes Lithium machen, sodass eine plötzliche Entspannungsverdampfung beim Riss der Oberfläche verhindert wird. Die Intensität dieses Ereignisses war so stark, dass die Dynamik der Kamera mit 16 Bit nicht gleichzeitig den restlichen Reaktionsverlauf in zufriedenstellender Signalstärke und ein nicht übersättigtes Signal des *Flash*s abbilden konnte. Es wurde ein Neutraldichtefilter 3 (entspr. 0,1 % Durchlässigkeit) eingesetzt und der *Flash* in Einzelereignissen detektiert. Fotos eines kleineren *Flash*s wurden mit einer Kamera mit Hochgeschwindigkeitserienbildfunktion (Casio, EX-FH 25) aufgenommen (Abb. 9.19). Es ist deutlich die lokal erhöhte Aerosolbildung sowie von der erhitzten Oberfläche weggesprühtes Produkt zu erkennen. Auf die so erzeugten Partikel wird ausführlich in Kap. 9.4 eingegangen.

### 9.3.1 Chemilumineszenz und Flammentemperatur

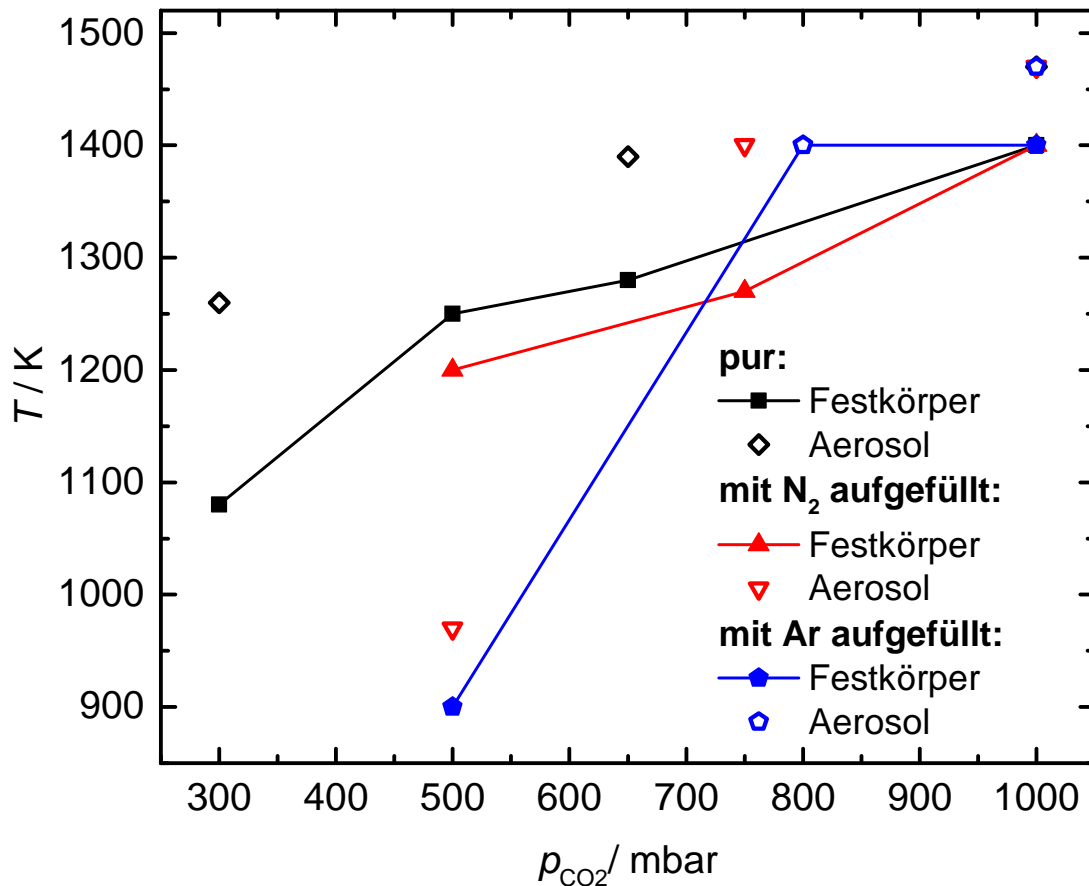
In Abb. 9.21 ist eine Übersicht über die in verschiedenen  $\text{CO}_2$ -Mischatmosphären erreichten Maximaltemperaturen gegeben. Hierbei wird zwischen Festkörpertemperatur auf der Auflagefläche und der Temperatur von Partikeln in der Gasphase unterschieden. Für 1000 mbar  $\text{CO}_2$  wird eine maximale Festkörpertemperatur von 1400 K ermittelt, für das Aerosol 1470 K. Diese Temperaturen wurden auch in Re-



**Abb. 9.20:** Vergleich zweier Spektren mit abgezogenem Schwarzkörperhintergrund: Das Gasphasenspektrum eines durchzündenden Flashs neben dem um Faktor 400 weniger intensiven Spektrum einer Gasphase über einem Flash.

aktionsverläufen ohne *Flash* gefunden. Das bei diesem Temperaturbereich feste Hauptprodukt Li<sub>2</sub>O sollte der Grund für die gefundenen Gaseinschlüsse sein.

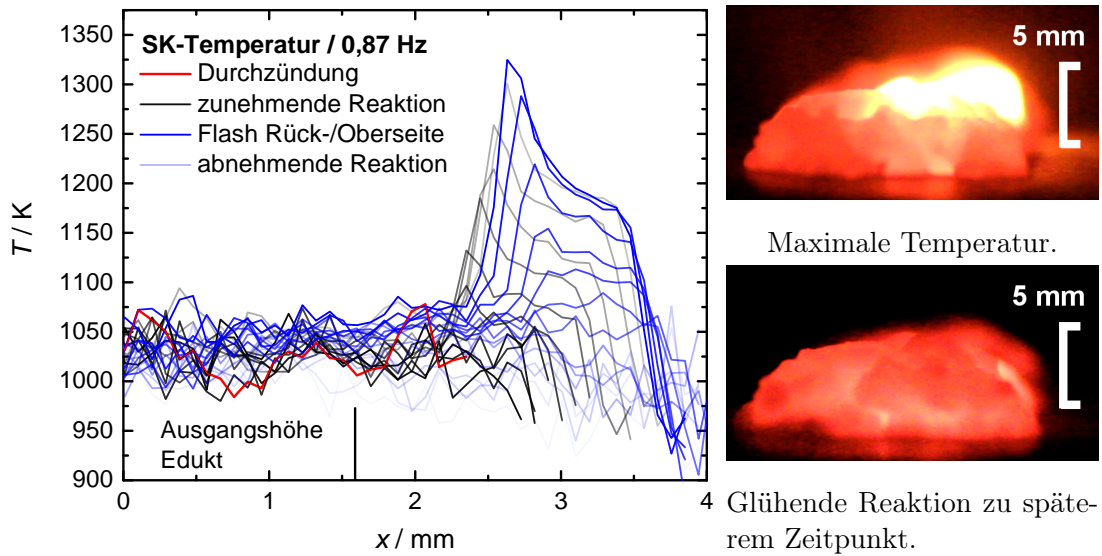
Weite Teile der Reaktion in CO<sub>2</sub> verliefen ohne Linienemissionen des Li, sodass keine Gasphasentemperatur bestimmt werden konnte. Während des *Flashs* konnte keine Temperaturbestimmung erfolgen, da es durch die starke Emission zu Reabsorption kam. (Abb. 9.20) In der Gasphase über einem *Flash* wurde eine maximale Temperatur von 1775 K ermittelt, die auch min. 13 mm über dem Festkörper vorhanden war (Flashereignis in 800 mbar CO<sub>2</sub> und 200 mbar Ar: 1836 K) und somit deutlich weiter in die Gasphase reichte als die langanhaltende Atomlinienemission bei Verbrennung in Luft. Die Emissionsintensität eines kompletten Gasphasen*flashs* war deutlich größer, was neben dem Problem der Reabsorption und der kurzen Dauer dazu führte, dass die Temperatur dieses Ereignisses gesondert durch ein Linienumkehrexperiment bestimmt werden musste. Hieraus konnte



**Abb. 9.21:** Übersicht über die durch Schwarzkörperstrahlung ermittelten Maximaltemperaturen in verschiedenen  $CO_2$ -Mischungen. Für Niederdruckreaktionen nimmt die Aerosoltemperatur in einem geringeren Maße ab als für Reaktionen, die mit Ar als Inertgas oder  $N_2$  als nicht gasphasenreaktivem Gas (siehe Kap. 9.5) aufgefüllt sind.

ermittelt werden, dass während des *Flash*s auch Temperaturen um  $2100^\circ C$  erreicht werden können, jedoch um  $1800^\circ C$  das Gasphasensignal beim Abkühlen nach dem *Flash* wieder erlischt.<sup>[166]</sup> Dieser Temperaturbereich scheint daher die Grenztemperatur zu sein, in der sich die Gasphasenreaktion selbstständig mit der Verdampfung aus dem Reservoir erhalten kann. Da für die Linienumkehr andere Atomliniensignale verwendet wurden als für die Chemilumineszenzuntersuchung, konnte dieser entscheidende Temperaturbereich mit größerer Sicherheit bestimmt werden.

Für die massenspektrometrische Analyse wurden standardmäßig 200 mbar Ar zur Gasphase gegeben. Dieses hat nahezu keine Auswirkung auf die maximale Feststofftemperatur, die Aerosoltemperatur sinkt leicht. Daraus sollte keine Auswir-



**Abb. 9.22:** Darstellung des Temperaturverlaufs einer Reaktion in 1000 mbar CO<sub>2</sub>. Rechts: Abbildung des Produkts zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur und beim Glühen. Spektren werden orthogonal zum Foto von rechts aufgenommen.

kung auf die Produktzusammensetzung und den Gasverbrauch resultieren, da das Aerosol nur einen minimalen Produktanteil in CO<sub>2</sub>-Atmosphären ausmacht. Grund für die sinkende Aerosoltemperatur bei Ar-Verdünnung ist seine Wärmeaufnahme, während es nicht als Reaktionspartner zur Verfügung steht. In einer Mischung aus 500 mbar Ar und 500 mbar CO<sub>2</sub> sinkt die Reaktionsrate so stark, dass nur maximal 900 K erreicht werden, es findet keine detektierbare Gasphasenreaktion statt, bzw. die Gasphase liegt zu dicht an der Feststoffoberfläche. Für CO<sub>2</sub>-Niederdruckatmosphären wird mit abnehmendem Druck durch die geringere Reaktionsrate eine geringere Festkörper- und Aerosoltemperatur bestimmt, jedoch bleibt unverändert die Aerosoltemperatur über der Feststofftemperatur, da kein Inertgas erwärmt wird. Für 500 mbar CO<sub>2</sub> konnte keine Aerosoltemperatur ermittelt werden, da die Gasphasenreaktion zu dicht an der für diesen Druck noch intensiven Oberflächenreaktion stattfand.

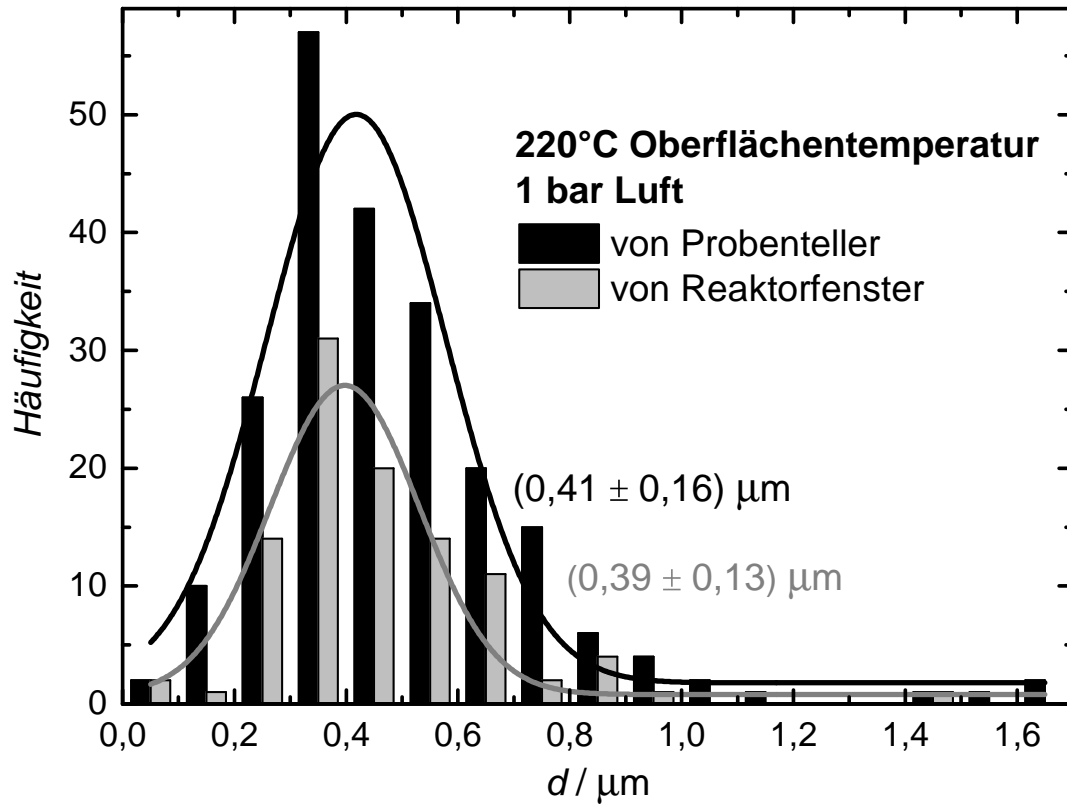
Wurde Li in Atmosphären verbrannt, welche mit N<sub>2</sub> auf 1000 mbar aufgefüllt wurden, so fiel die Festkörpertemperatur zunächst deutlicher als in Ar-Verdünnung, da hier ein Gas zur Verfügung stand, welches ebenfalls mit Li reagieren kann, was jedoch eine geringere Wärmefreisetzung zur Folge hat (vgl. Tab. 3.1). Die Gasphasenreaktion erfolgt mit CO<sub>2</sub>, es findet jedoch eine Kühlung durch N<sub>2</sub> statt.

## 9.4 Aerosolpartikel in Luft und CO<sub>2</sub>

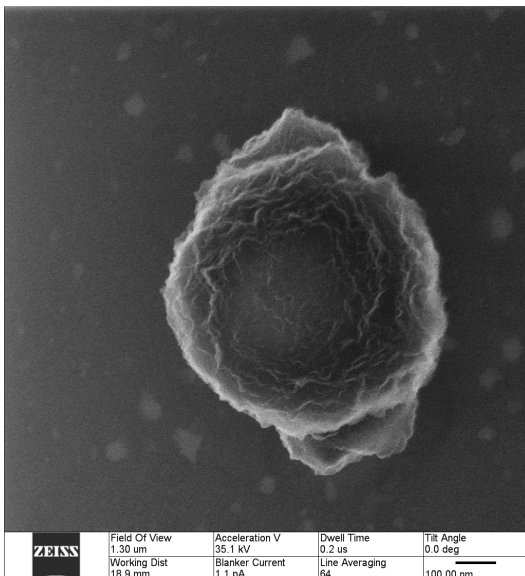
Besonders bei der Reaktion in Luft werden große Mengen Aerosol gebildet, welches in der Reaktoratmosphäre schwebt und sich auf Wänden, Fenstern und in Ventilen absetzt. Aufgrund der großen Relevanz solcher Störfaktoren für die technische Umsetzung eines Lithiumverbrennungskraftwerks, wurden die Aerosolpartikel eingehender untersucht. Sowohl die in Luft als auch in CO<sub>2</sub> entstehenden Partikel bestehen aus Li<sub>2</sub>O. Die Aerosole in CO<sub>2</sub> schlagen sich unweit des Produkts auf dem Probensteller nieder und sind teils von Produktspritzern durchsetzt. Diese Aerosole verbinden sich zu kompakten Schichten. Bereiche, welche nur locker mit Partikeln belegt wurden, konnten mit dem HIM untersucht werden, um eine Größeninformation zu erhalten. Die Aerosole erwiesen sich als nahezu rund<sup>2</sup>, sodass sie markiert und mit dem Programm Image Tool<sup>[168]</sup> analysiert werden konnten. Die Partikelstatistik (Abb. 9.23) vergleicht die Partikelgrößen an einem Reaktorfenster (25 cm Entfernung) und am Rande des Probenstellers (1,5 cm). Es zeigt sich, dass auf einem gleich großen Bildausschnitt am Probensteller mehr Partikel eingefangen werden als am Fenster. Die Größenverteilung der Einzelpartikel ist nahezu identisch mit einem Maximum von  $(0,41 \pm 0,16) \mu\text{m}$  für die Partikel vom Probensteller und  $(0,39 \pm 0,13) \mu\text{m}$  für die Partikel vom Reaktorfenster. Die Aerosole am Fenster bildeten jedoch öfter lose Ketten. Aerosolketten mit Partikeln dieser Größe wurden auch durch Allen *et al.* bei der Spraysynthese von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gefunden.<sup>[169]</sup> In Abb. 9.24 und 9.25 ist der Vergleich zwischen einem im Reaktor auf den Probenträger herabgesunkenen Partikel und einem in einem Experiment an Umgebungsluft direkt über der Flamme eingefangenen Partikel zu sehen. Das mutmaßlich heißere Partikel aus der Flammenzone hat einen Strahlenkranz aus Produkt, welches entweder in der Gasphase um das Partikel gebildet wird und im Reaktionsverlauf anschließend auf dem Partikel kondensieren würde oder aufgrund der hohen Temperatur beim Kontakt mit dem kühleren Träger emittiert wurde. Aufgrund der feinen Verteilung des Aerosols im Reaktorraum konnte die Masse nicht für jedes Experiment separat bestimmt werden, sie lag jedoch bei  $< 2\%$  der Produktmasse, wobei der Aerosolanteil mit der Temperatur zunahm, bei geringen Drücken die Aerosolfahne jedoch höher aufstieg.

---

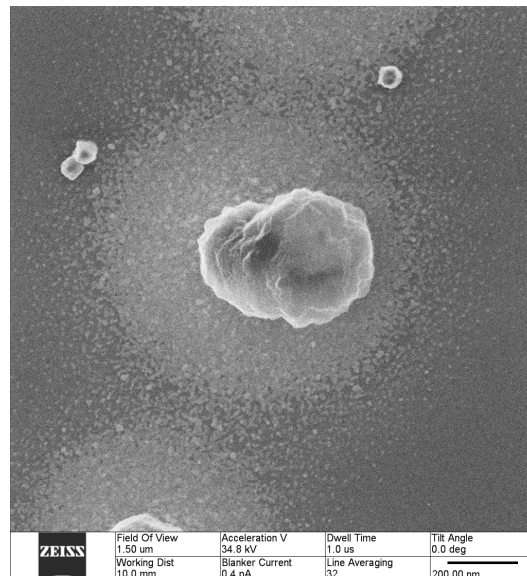
<sup>2</sup>Dieses ist keine selbstverständliche Eigenschaft von Partikeln und Aerosolen, Ruß als Beispiel ist kleiner und deutlich unregelmäßiger geformt.<sup>[167]</sup>



**Abb. 9.23:** Auswertung der Partikelgrößen des in Verbrennung in Luft entstandenen Aerosols.



**Abb. 9.24:** Aerosol setzte sich an Reaktoroberfläche ab.



**Abb. 9.25:** Aerosol wurde direkt über der Reaktionszone eingefangen.

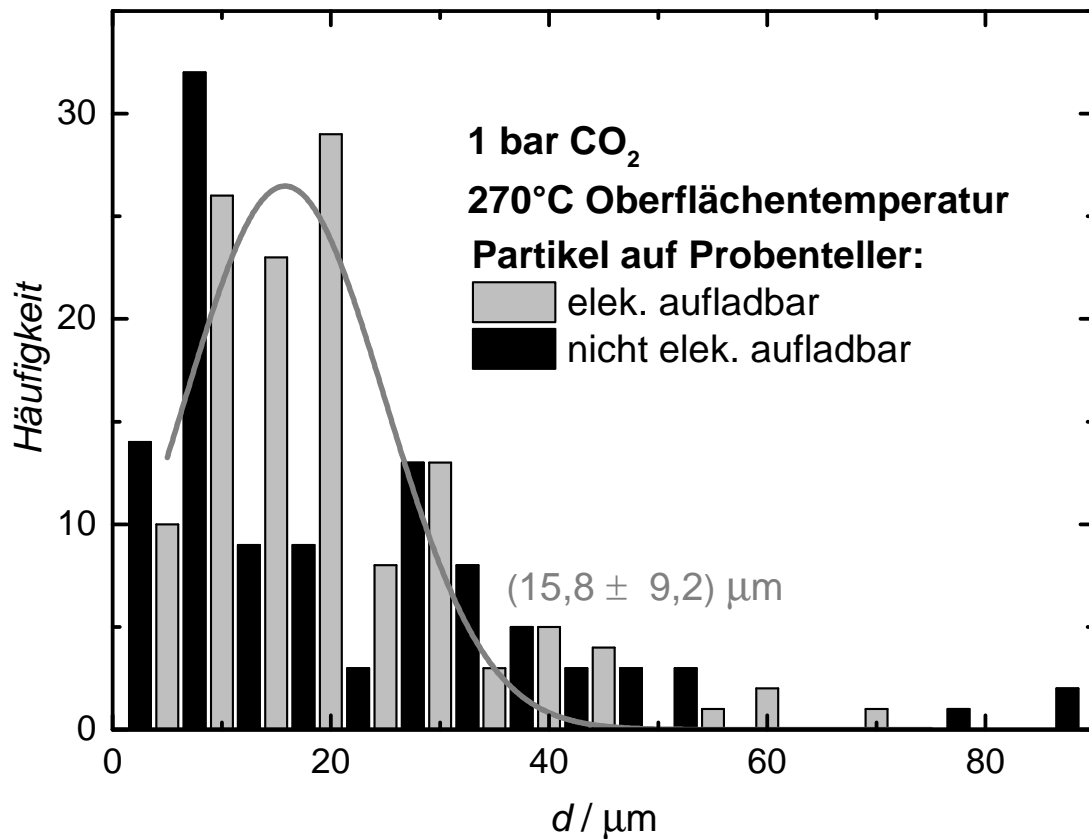
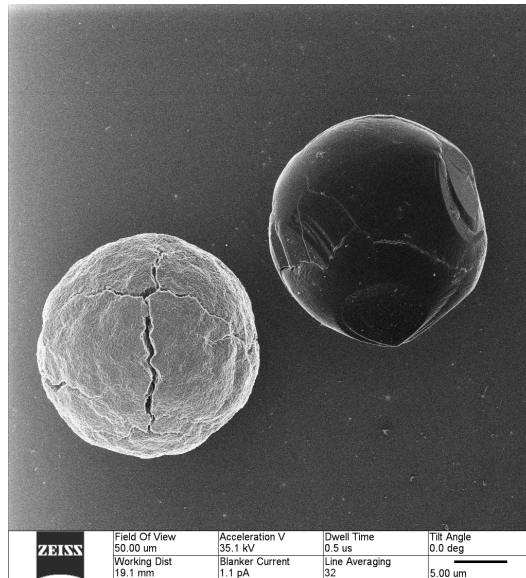
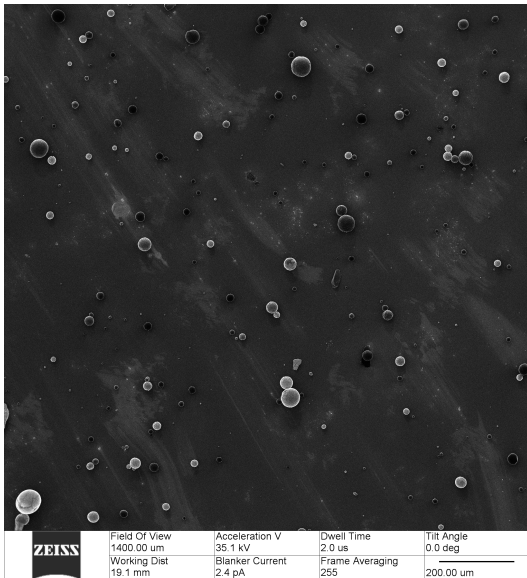


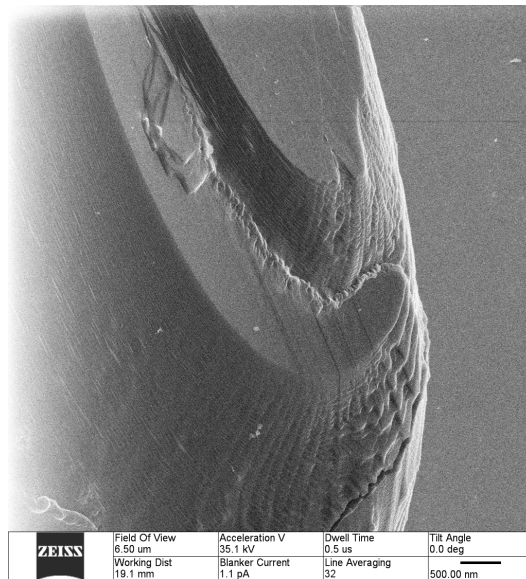
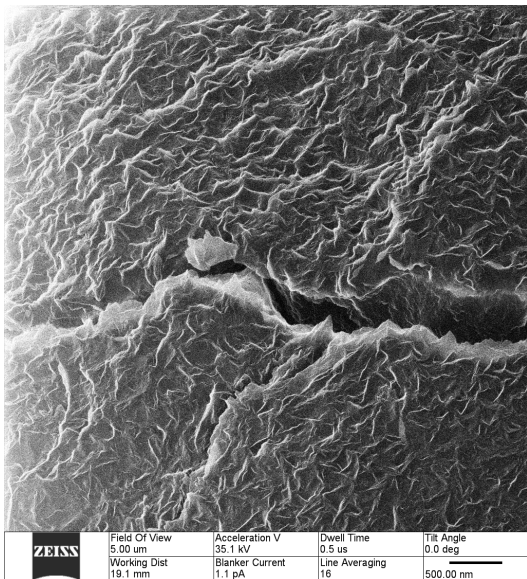
Abb. 9.26: Auswertung der Partikelgrößen aus Bild 9.27a.

Bei der Verbrennung in CO<sub>2</sub> wurden deutlich weniger Aerosole gebildet als in Luft und kaum auf dem Fenster abgeschieden. Das Aerosol auf dem Probenhalter (Abb. 9.27) wurde näher (0,5 cm) an der Probe abgeschieden als unter Luft. Beim Reaktionsverlauf konnte makroskopisch beobachtet werden, dass Partikel auf den Siliziumwafer „gesprüht“ wurden. Bei Reaktionsverläufen ohne *Flash* konnte die Aerosolbildung nahezu ausbleiben. Eine größere Aerosolmenge wurde per HCN-Analyse untersucht, bei der kein Kohlenstoff gefunden wurde. Da aufgrund der ermittelten Temperaturen nur Li<sub>2</sub>O in der Gasphase gebildet werden kann, hätte eine Carbonatbildung anschließend während der Alterung der Partikel stattfinden können, was hier nicht in einem nachweisbaren Ausmaß eingetreten ist. In der HIM-Aufnahme konnten aufgrund unterschiedlicher Aufladbarkeit zwei Arten von Partikeln identifiziert werden. Die weniger aufladbaren Partikel zeigen große Ähnlichkeit zu den amorphen Strukturen der Partikel aus der Verbrennung in Luft. Die aufladbaren Partikel bekommen einen schwarzen Bildeindruck, wenn



a) Übersicht der Partikelgrößen und -

b) Zwei unterschiedlich aufladbare Partikel ähnlicher Größe.



c) Details des nicht-aufladbaren Partikels (Farbloser Bildeindruck).

d) Details des aufladbaren Partikels (Schwarzer Bildeindruck).

**Abb. 9.27:** Bei der Verbrennung in CO<sub>2</sub> direkt neben der Lithiumfolie abgesetzte Aerosolpartikel, betrachtet mit einem Helium-Ionenmikroskop ohne Ladungsausgleich. Die aufladbaren Partikel weisen eine andere Struktur auf als die nicht-aufladbaren.

die Ladung nicht wie üblich durch das HIM ausgeglichen wird. In der Vergrößerung zeigen sich hier kristallinere Schichten, welche auch an der Oberfläche des Bulkmaterials beobachtet wurden. Da nur das Oxid als Aerosol nachgewiesen wurde, ist es denkbar, dass es sich bei den amorphen Partikeln um vollständig über die Gasphase aufgebaute Strukturen handelt, wie es unter Luft auch bei der Feststoffkoralle der Fall ist. Die kristallineren Partikel könnten im Feststoff durch gleichmäßiges Abkühlen entstanden sein und anschließend beim *Flash* weggeschleudert worden sein. Die Häufigkeit beider Partikelsorten auf der Probe ist ähnlich. Die Größenverteilung zeigt für die amorphen Partikel ein Maximum von  $5\ \mu\text{m}$ , für die kristallineren ein Maximum von  $15\ \mu\text{m}$ . Damit würden die Partikel in unterschiedliche Feinstaubklassen fallen und aufgrund der unterschiedlichen Gefahren anderen Grenzwerten unterliegen. Partikel mit einem Durchmesser kleiner  $10\ \mu\text{m}$  dringen bis in die Nase ein, ab  $2,5\ \mu\text{m}$  wird von einer Bronchiengängigkeit ausgegangen und ultrafeine Partikel kleiner  $0,1\ \mu\text{m}$  gelten als gewebebegängig.<sup>[170]</sup> Somit ist eine Abgasnachbehandlung nötig, etwa durch Zyklone oder elektrostatische Partikelabscheider. Erfahrungen mit alkali- und erdalkalihaltigen Aschen können dabei aus der bereits weiter fortgeschrittenen Forschung zur Verbrennung von Biomasse gewonnen werden.<sup>[171–173]</sup>

### 9.5 Verbrennung in $\text{N}_2$

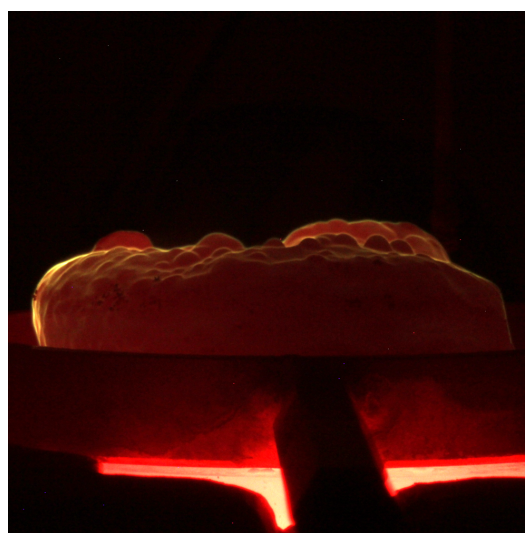
Die Verbrennung von Li in  $\text{N}_2$  unter Bildung von  $\text{Li}_3\text{N}$  hat die geringste Reaktionsenthalpie der betrachteten Verbrennungsprozesse. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten gelang die Zündung in einem  $\text{N}_2/\text{Ar}$ -Gemisch erst nach Erhöhung der Heizleistung des Reaktors und der Verwendung von Lithium in Stangen- statt Folienform (Abb. 9.28 und 9.29). Eine Auslösung der Reaktion durch HV-Zündung konnte zu keiner Zeit festgestellt werden. Ein Deutungsansatz hierfür ist die relativ geringe freiwerdende Reaktionswärme, die nicht zur Auslösung einer SHS reicht, oder dass der Mechanismus dieser Verbrennungsreaktion nicht durch Ionenbildung unterstützt wird. Der letzte Befund ist mit dem von Addison<sup>[81]</sup> vorgeschlagenen Mechanismus vereinbar, wobei  $\text{N}_2$  durch Chemisorption an Oberflächenatome des Li bindet und ein Elektronentransfer aus dem Leitungsband des Li stattfindet.

Wurde die Reaktion durch eine ausreichende Vorheiztemperatur ausgelöst, so setzte sich diese glühend durch das Lithium fort. Aufgrund der hohen Schmelztemperatur der Korrosionsschicht und der großen Oberflächenspannung von Li behielt das flüssige Lithium während der Reaktion annähernd seine Form. Nur große Stücke, welche aufrecht in einen Tiegel gestellt wurden, kollabierten und führten zu einer kompakten Füllung des Tiegels mit Produkt. Offene Flammen, Flashereignisse oder Aerosolbildung, wie sie unter anderen Atmosphären üblich waren, wurden nicht beobachtet, was darauf hindeutet, dass keine Reaktion in der Gasphase stattfindet. Auch dies ist mit den oben genannten Reaktionsmechanismen konform, ebenso wie die Tatsache, dass das Glassman-Kriterium für Li/Li<sub>3</sub>N nicht zutrifft.

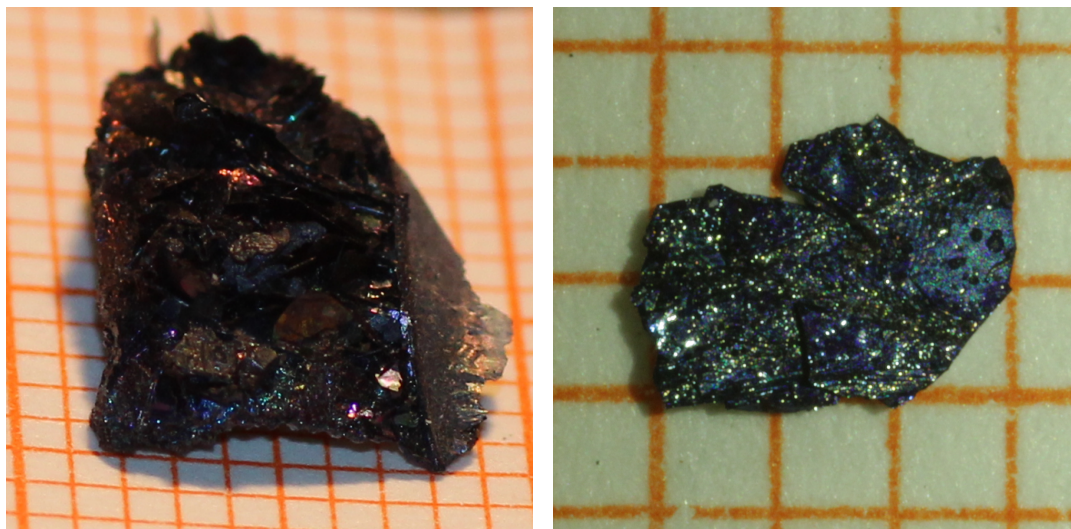
In der in Kapitel 3.2.1 gegebenen Zusammenfassung des Kenntnisstands zur Reaktion von Li mit N<sub>2</sub> wird die Löslichkeit von Li<sub>3</sub>N in flüssigem Li beschrieben. Durch verschiedene Experimentatoren<sup>[88]</sup> und in dieser Arbeit wurde bei Versuchen in Luft Li<sub>3</sub>N als Produkt an der Auflagefläche an der von der Gasphase abgewandten Seite gefunden, was für ein Absinken des Li<sub>3</sub>N innerhalb des Reaktionsgemisches spricht, da es eine größere Dichte als Li<sub>2</sub>O und flüssiges Li besitzt. Ebenso fand sich das Produkt der Reaktion in purem N<sub>2</sub> kompakt an der Unterseite, während die Korrosionsschicht zum Teil im Ausmaß des zuvor



**Abb. 9.28:** Reaktion von 2,5 g Li in 800 mbar N<sub>2</sub> und 200 mbar Ar in einem beheizten Tiegel. Belichtungszeit 30 s.



**Abb. 9.29:** Reaktion von 4,1 g Li in 800 mbar N<sub>2</sub> und 200 mbar Ar auf einer beheizten Platte. Belichtungszeit 18 s.

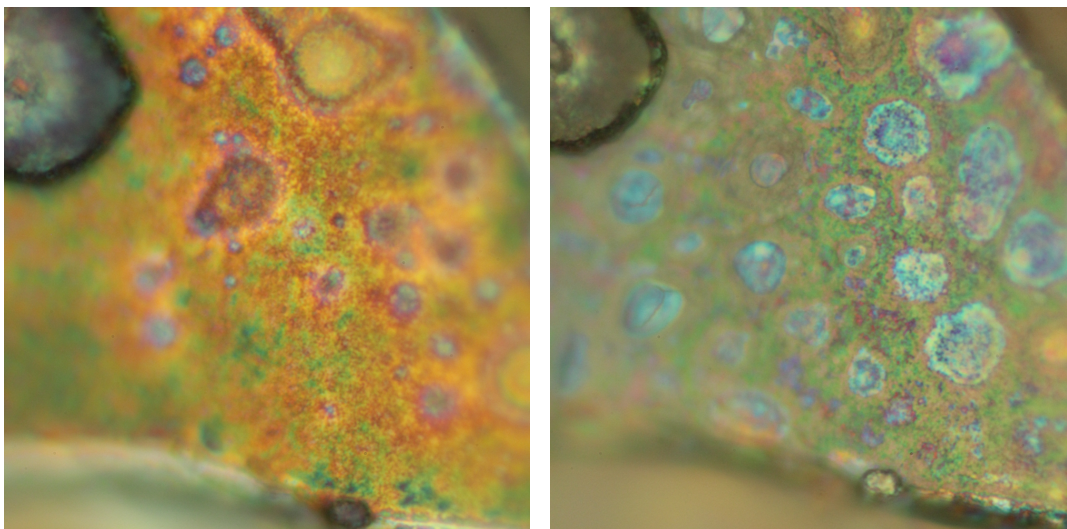


**Abb. 9.30:** Produktdetail aus der Reaktion von Li in einer Atmosphäre aus 800 mbar  $N_2$  und 200 mbar Ar. Amorphes Produkt ist rot/braun im Gegensatz hierzu sind die kristallinen Produkte abhängig vom Lichteinfall blau.

eingeschlossenen Li stehen blieb. Das Produkt konnte dabei amorph, spröde und rot/braun vorliegen oder als bläulich glänzende Kristalle, die zu Schuppen zerbrechen (Abb. 9.30). Kristalline Produkte wurden bevorzugt bei Reaktionsverläufen mit zügigem, unterbrechungslosem Aufheizen und gleichmäßiger Abkühlung erhalten.

Mit dem Produkt durchgeführte HCN-Analysen wiesen einen  $Li_3N$ -Anteil von 90 % in einem amorphen Produkt nach. Auch die erfolgreiche Verbrennungssynthese von kristallinem  $Li_3N$  wies maximal 93 % Produkt auf. Dieses ist auf die große Empfindlichkeit gegenüber Luftbestandteilen zurückzuführen, denen das Produkt bei der Bearbeitung ausgesetzt ist. In Abb. 9.31 ist eine Probe abgebildet, die unter Laboratmosphäre gehandhabt wurde. Das zweite Bild zeigt die Probe 30 s später unter dem Einfluss von Umgebungsluft und der Wärme ausstrahlenden Mikroskopbeleuchtung.

In Abb. 9.32 wird der  $N_2$ -Verbrauch durch eine Reaktion mit flüssig in einem Tiegel vorliegenden Li betrachtet, deren Eingangstemperatur möglichst niedrig gehalten wurde. Es wird deutlich, dass die Reaktion nicht vollständig abläuft. Erst eine weitere Temperaturerhöhung beendete die Reaktion bei 90 % Umsatz. Gründe hierfür können die in diesem Bereich deutlich mit der Temperatur abnehmende Viskosität und Oberflächenspannung des Li sowie die zunehmende Konvektion

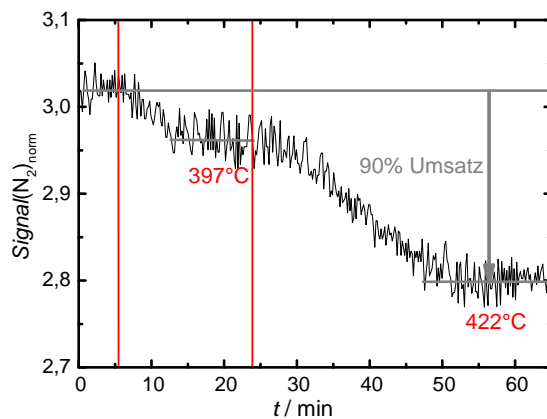


**Abb. 9.31:** Auflichtmikroskopaufnahme des Verbrennungsprodukts aus Li in 800 mbar N<sub>2</sub> und 200 mbar Ar, 500-fache Vergrößerung.

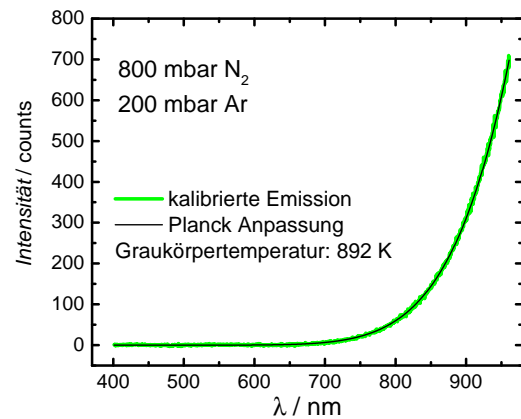
und Löslichkeit des Li<sub>3</sub>N sein. Die Ergebnisse zur N-Löslichkeit in Li mit unterschiedlichen Messmethoden<sup>[174,175]</sup> wurden durch Borgstedt<sup>[176]</sup> zusammengefasst, dabei konnte schwer zwischen in Li gelöstem N/N<sub>2</sub> und Li<sub>3</sub>N unterschieden werden. Die maximale Löslichkeit entsprach jedoch immer dem Atomverhältnis von Li<sub>3</sub>N. Laut Addison *et al.* versechsfacht sich die Löslichkeit von N<sub>2</sub> in Li im Temperaturbereich zwischen 350 und 400 °C. Hierin ist der Grund für die starke Auswirkung von 25 °C Temperaturunterschied im Experiment zu sehen.

In Abb. 9.34 ist ein Experiment gezeigt, bei dem ab max. 760 K Auflageflächentemperatur die SHS startet, was ebenfalls auf diesen Temperaturbereich als reaktionsbestimmend hindeutet. Da die hier bestimmte Oberflächentemperatur der Reaktion sowie die Auflageflächentemperatur unterhalb des Schmelzpunkts von Li<sub>3</sub>N liegen, besteht die Möglichkeit des Niederschlags schon während der anhaltenden Reaktion, sodass Li<sub>3</sub>N aus der Reaktionszone entfernt würde. Dies spricht dafür, dass die temperaturabhängige Löslichkeit des Stickstoffs kein geschwindigkeitsbestimmender Schritt in der sich selbstständig erhaltenden Reaktion sein muss. Aus Messungen mit Probengrößen von 1,3 – 3,5 g wurde die Geschwindigkeit der Reaktion ermittelt. Die Reaktionsdauer war dabei unabhängig von der Masse, jedoch leicht abhängig von der Größe der exponierten Oberfläche des Li. Dies unterstützt den durch Adsorption bestimmten Reaktionsmechanismus.

Da bei der Reaktion keine Linienemission stattfindet, eignet sich eine Anpassung



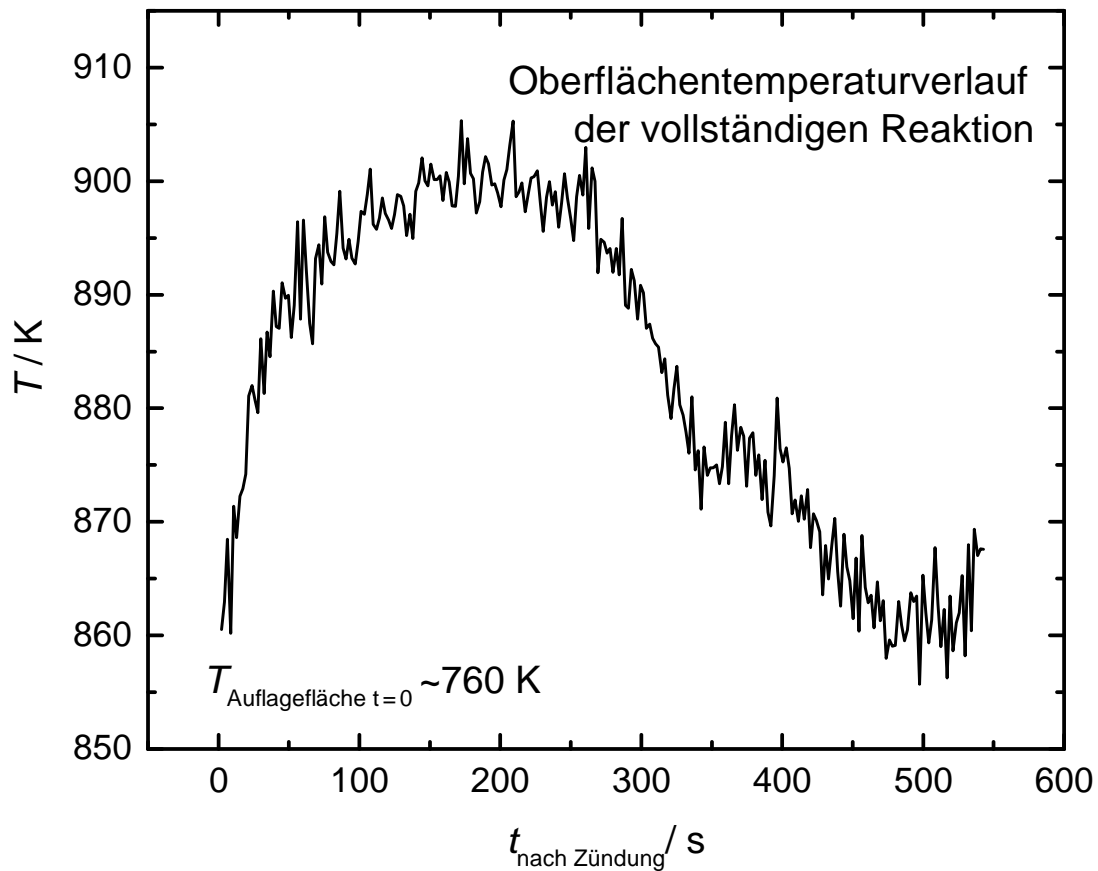
**Abb. 9.32:**  $\text{N}_2$ -Gehalt der Reaktoratmosphäre während der Reaktion. Die roten Striche zeigen die Zeitpunkte der Änderung der Heizleistung an, die Temperaturen sind die Gleichgewichtstemperaturen, die auf der Auflagefläche erreicht werden.



**Abb. 9.33:** Anpassung einer Planckschen Strahlungsfunktion an die Emission der Verbrennung einer Lithiumstange in einer  $\text{N}_2/\text{Ar}$ -Atmosphäre.

der Schwarzkörperstrahlung nach Planck im kompletten Vis-Bereich zur Temperaturbestimmung. Der Fokus der Detektion lag auf der Oberfläche der Lithiumstange. In Abb. 9.33 ist die Emission einer solchen Reaktion und die Anpassung der Schwarzkörperstrahlung gezeigt. Der zeitliche Verlauf der Proben temperatur (Abb. 9.34) zeigt, dass eine konstant etwa 900 K heiße Reaktion für 200 s abläuft. Laut Merrill<sup>[177]</sup> muss für die Modellierung eines Lithiumfeuers in Luft eine Reaktionswahrscheinlichkeit bei Stoß von 0,3 für  $\text{N}_2$  angenommen werden,<sup>3</sup> um die experimentellen Daten wiederzugeben. Dies könnte der Grund für die langsam aber gleichmäßig ablaufende Oberflächenadsorptionsreaktion sein. Weiterhin ist anzumerken, dass die Korrosionsschicht zum Teil durchlässig für  $\text{N}_2$  sein muss, womit dieser Reaktionsweg auch für die Nitridbildung in Luft offen steht.

<sup>3</sup>definiert für  $180^\circ\text{C} < T < 1600^\circ\text{C}$

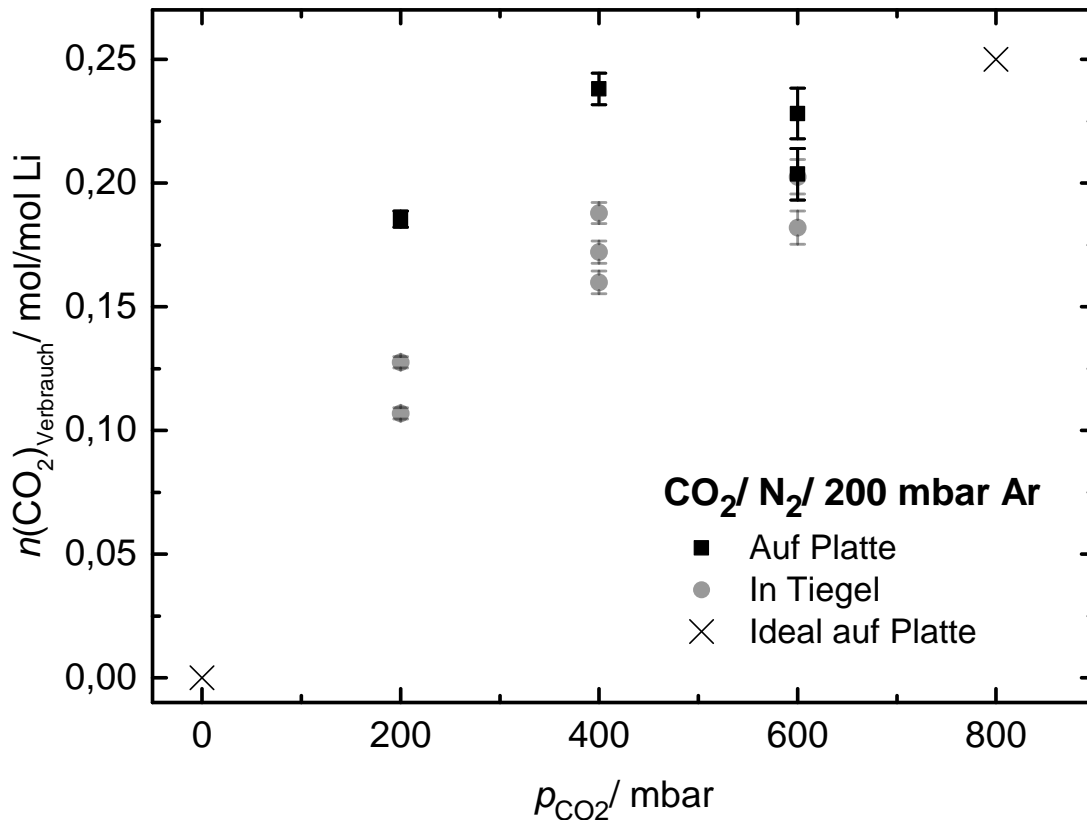


**Abb. 9.34:** Temperaturverlauf einer vollständigen Reaktion von Li in 800 mbar N<sub>2</sub> und 200 mbar Ar. Die Selbstzündung bei  $t = 0$  erfolgte bei einer max. Auflagetemperatur von etwa 760 K.

## 9.6 Verbrennung in N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Mischatmosphären

Bei der Verbrennung in purem N<sub>2</sub> wurde festgestellt, dass die Reaktion nicht direkt durch eine HV-Zündung ausgelöst werden kann. Die rege Li<sub>3</sub>N-Bildung in Luft kann auf den N<sub>2</sub>-Überschuss sowie die von der Reaktion mit O<sub>2</sub> freiwerdende Energie zurückgeführt werden. Zur Untersuchung der Konkurrenzreaktion zwischen den beiden kinetisch weniger bevorzugten Reaktionspartnern wurde daher die Selbstzündung von stangenförmigem Li gewählt. Zur Untersuchung des Einflusses von lokalen Mangelatmosphären wurde die Reaktion in einem Tiegel und auf einer Platte durchgeführt, wobei die Platte eine vollständigere Rückdurchmischung der Gasphase bieten sollte.

In Abb. 9.35 ist der CO<sub>2</sub>-Verbrauch dieser Verbrennungen abhängig von seinem



**Abb. 9.35:**  $\text{CO}_2$ -Verbrauch abhängig von der  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Zusammensetzung der Atmosphäre und der gemeinsamen Grenzfläche mit dem Li.

Partialdruck aufgetragen. Deutlich ist, dass der individuelle Reaktionsverlauf auch bei gleichen Bedingungen Ergebnisse liefert, die weiter auseinander liegen als der Fehlerbereich der Analyse. Gründe hierfür sind in variierender Qualität der Kontaktfläche zwischen Heizblock und Lithium zu suchen, die ein Durchschmelzen des Edukts bei unterschiedlichen Auflagetemperaturen verursacht. Ist das Lithiumstück leicht gewellt, wird die Auflagetemperatur an manchen Stellen um bis zu  $60^\circ\text{C}$  geringer, die Reaktionsoberfläche jedoch etwas größer. Trotzdem wird gerade für geringe  $\text{CO}_2$ -Beimischungen ein Einfluss durch die Verbrennung im Tiegel deutlich, welcher die Lithiumoberfläche im geschmolzenen Zustand grob auf ein Drittel verringert. Ist die Oberfläche zugänglicher, so wird überproportional viel  $\text{CO}_2$  umgesetzt,  $\text{N}_2$  trägt wenig zu der Reaktion bei. Dies deutete sich auch schon im Temperaturvergleich an (Abb. 9.21), da die maximal erreichten Temperaturen in einer  $\text{N}_2$ -verdünnten Atmosphäre über weite Bereiche bis auf 100 K an die Temperatur der unverdünnten  $\text{CO}_2$ -Niederdruckatmosphäre herankam.



**Abb. 9.36:** Foto des Verbrennungsprodukts von 1 g Li in einer 400 mbar Luft/400 mbar CO<sub>2</sub>/200 mbar Ar-Atmosphäre.

## 9.7 Verbrennung in Luft/CO<sub>2</sub>

Die Verbrennung von Li in Luft/CO<sub>2</sub>-Mischatmosphären stellte analytisch die größte Herausforderung dar, weil drei Spezies an der Anionenbildung beteiligt sind. Die massenspektrometrische Detektion des N<sub>2</sub>-Verbrauchs wird wieder von der CO-Bildung gestört. In Abb. 9.36 ist das Foto des Verbrennungsprodukts aus einer halbverdünnten Luft/CO<sub>2</sub>-Atmosphäre abgebildet. Es zeigt die typische Form eines Produkts aus reinen CO<sub>2</sub>-Bedingungen und hat die typischen schwarzen Bereiche. Die Oberfläche ist von einigen farblosen Kristallen und gläsernen Zonen überzogen. Die durch HV-Zündung ausgelöste Reaktion beginnt mit einem korallenförmigen Produkt wie in Luft. Der weitere selbstständige Reaktionsverlauf entspricht eher der wandernden Reaktionszone in CO<sub>2</sub>. Der O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Verbrauch der Reaktion ist abhängig von der Gaszusammensetzung in Abb. 9.37 dargestellt. Es konnte kein Einfluss der Zündmethode auf den Umsatz festgestellt werden, die Abweichungen von Umsätzen in gleichem Reaktionsgemisch über die Fehlergrenzen hinaus liegen am individuellen Verlauf der Reaktionen. Der O<sub>2</sub>-Verbrauch nimmt proportional mit dem Partialdruck gleichmäßig ab, was bei N<sub>2</sub>-Verdünnung in Luft nicht der Fall ist (vgl. Abb. 9.7). Dies deutet darauf hin, dass Li oder ein Intermediat mit CO<sub>2</sub> eine Konkurrenzreaktion eingeht, die im Gegensatz zur Reaktion mit N<sub>2</sub> nicht nur in Mangelatmosphären an Bedeutung gewinnt. Der CO<sub>2</sub>-Verbrauch nimmt bei Verdünnung überproportional zu. Die Ursache hierfür könnte die einfachere Bildung von LiO und Li<sub>2</sub>O aus O<sub>2</sub> sein, welches dann mit CO<sub>2</sub> reagieren kann. In einem solchen Fall

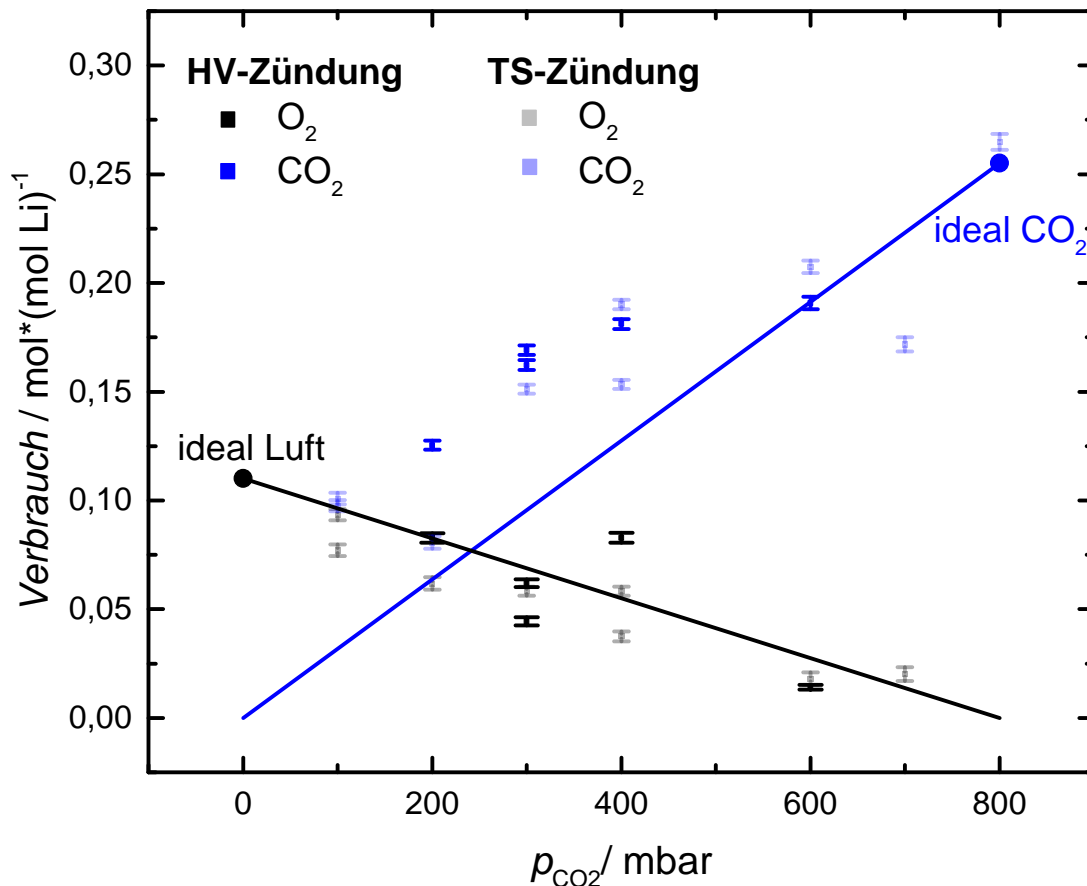
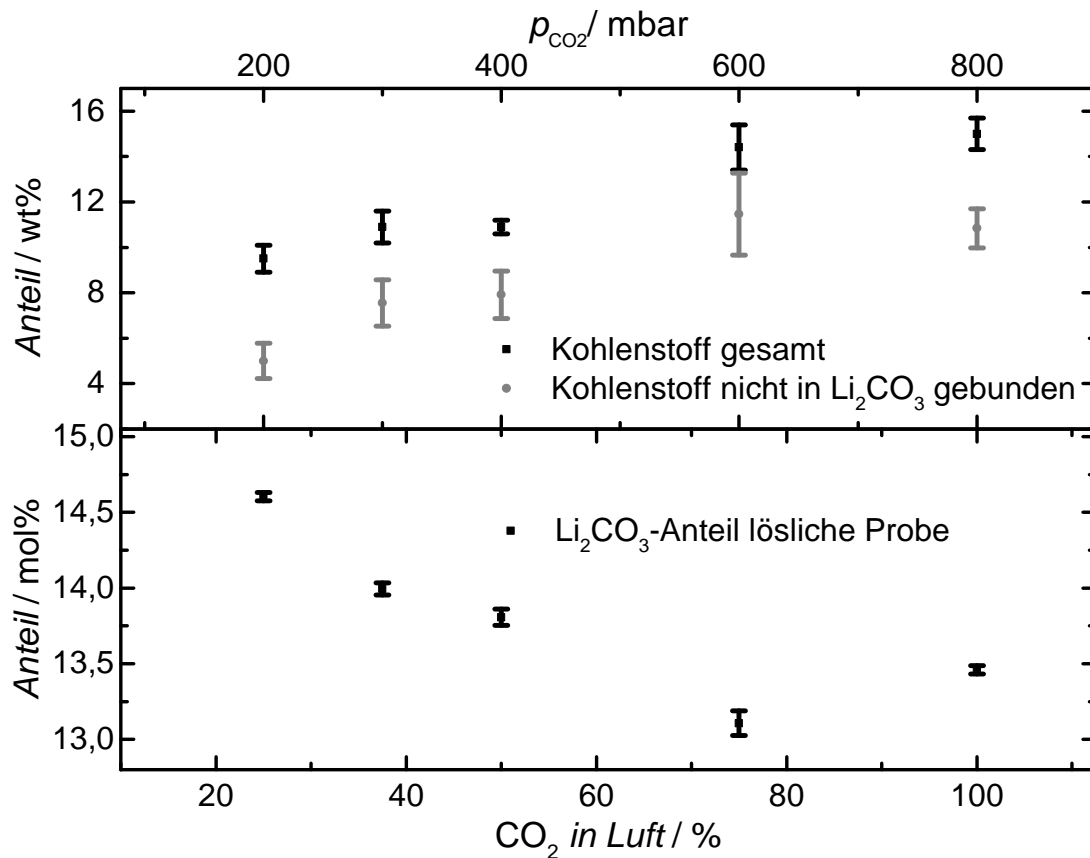


Abb. 9.37: Verbrauch der Edukte  $O_2$  und  $CO_2$  abhängig von der Gaszusammensetzung der Verbrennungsumgebung und der Zündmethode.

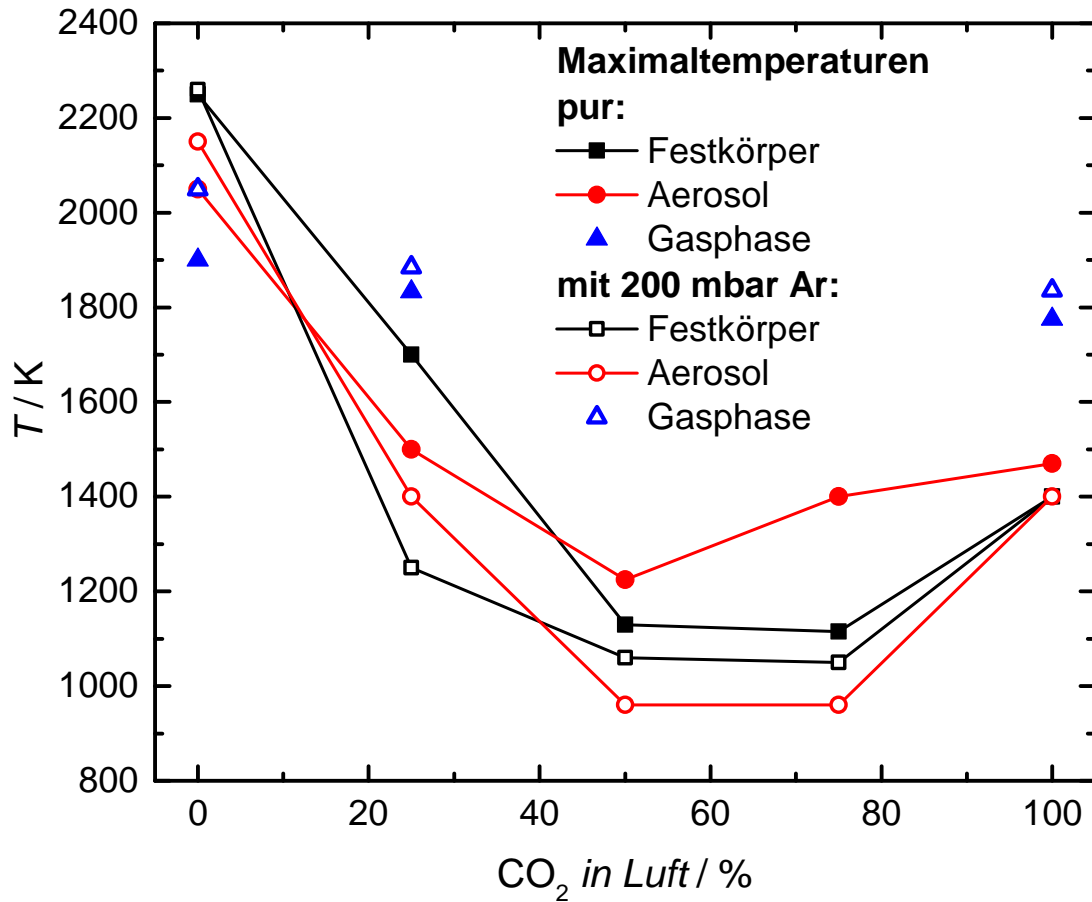
würde kein CO gebildet. Durch Titration und HCN-Elementaranalysen wurden die in Abb. 9.38 dargestellten Produktzusammensetzungen mittels eines Gleichungssystems unter Vernachlässigung einer möglichen  $Li_2C_2$ -Bildung ermittelt. Tatsächlich steigt der Carbonatanteil der Probe bei zunehmender Verdünnung mit Luft ab  $p_{CO_2} = 600$  mbar überproportional zum Erwartungswert für eine nur vom  $CO_2$ -Anteil abhängige Reaktion an. Der Gesamt-Kohlenstoffanteil der Probe liegt für Verdünnungen mit Luft über dem theoretischen Erwartungswert. Auch unter Berücksichtigung der starken Carbonatbildung liegt noch überproportional viel Kohlenstoff in elementarer Form oder als  $Li_2C_2$  gebunden vor. Durch den hohen Kohlenstoffanteil der Proben konnte gezeigt werden, dass aus dem großen  $CO_2$ -Verbrauch nicht direkt ein größerer CO-Gewinn folgen muss. Der  $Li_3N$ -Anteil sinkt proportional mit dem Luftanteil der Atmosphäre.

Abb. 9.39 zeigt die maximal erreichte Temperatur der Verbrennung in Luft/ $CO_2$ -



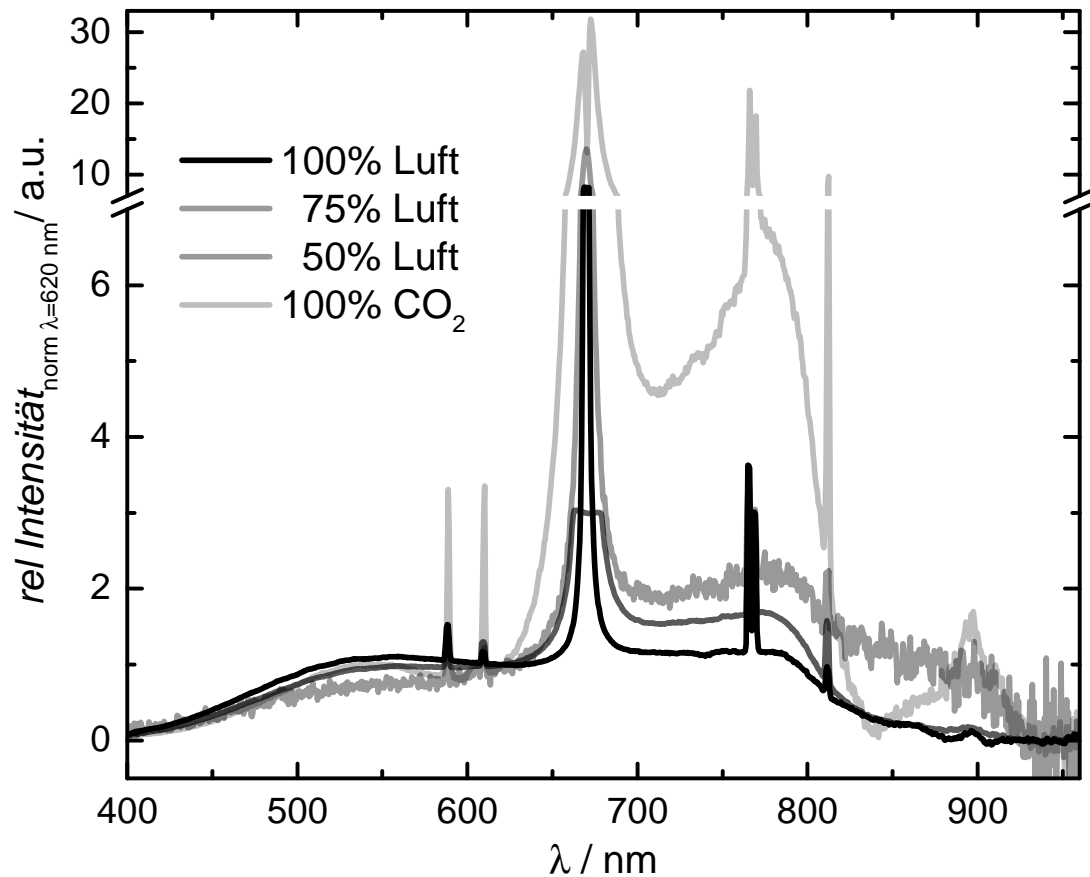
**Abb. 9.38:** Carbonat- und Kohlenstoffanteil der Probe in Abhängigkeit von der Atmosphärenzusammensetzung.

Mischungen unter optionaler Verdünnung mit Ar. Die Temperaturen der puren Atmosphären wurden bereits ausführlich in den vorhergehenden Kapiteln diskutiert. Auffällig ist, dass die mehrfach gemessenen Temperaturen nicht einfach hin zu größeren CO<sub>2</sub>-Beimischungen abfallen, sondern ein Minimum bei der halbverdünnten Mischung existiert. Auch das Signal von Gasphasenspezies ist hier deutlich geringer, sodass hier zwar  $T = 1876 \text{ K}$  für die halbverdünnte Flamme bestimmt wurde, was gut mit der Temperatur in purem CO<sub>2</sub> übereinstimmt, der maximale Fehler jedoch dreimal größer ist als für die in der Abbildung dargestellten Temperaturen (vgl. Kap. 6.2). Für die 25 % Luft-Flamme konnte keine Linienemission festgestellt werden. Ein Deutungsansatz für das Temperaturminimum ist, dass unter Vernachlässigung des unbekanntes CO-Gewinns für die verdünnten Lösungen die Bildungsenthalpie für die Produktmischungen aus der Verbrennung in  $p_{\text{CO}_2} = 600 \text{ mbar}$  am geringsten ist, da nicht überproportional



**Abb. 9.39:** Abhängigkeit der Maximaltemperaturen von Festkörper, Aerosol und Gasphase bei der Verbrennung in einer Atmosphäre unterschiedlicher Luft- und CO<sub>2</sub>-Anteile und optionaler Ar-Beimischung.

viel thermodynamisch bevorzugtes Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gebildet wird, jedoch die Bildung von elementarem Kohlenstoff aus dem energetisch niedriger liegendem CO<sub>2</sub> erfolgt. In Abb. 9.40 sind die Spektren von Flammen mit Gasphasenemission bei ihren jeweiligen Maximaltemperaturen dargestellt. Zum Vergleich der Spektralform wurden diese auf ihren Wert bei  $\lambda = 620 \text{ nm}$  normiert. Obwohl für die halbverdünnte Flamme das Gasphasensignal deutlich schwächer und das Signal/Rausch-Verhältnis geringer ausfällt, ist eine Zunahme der roten Bandenstruktur gegenüber der blauen mit dem CO<sub>2</sub>-Anteil deutlich. Aufgrund des zuvor beschriebenen Temperaturminimums, lässt sich ein Temperatur- und daraus folgender Konzentrationsunterschied als Ursache für diesen Trend ausschließen. Ein weiteres Merkmal ist die zunehmende Ausprägung eines Signals um 900 nm. Durch Wood-



**Abb. 9.40:** Vergleich des Banden- und Linienspektrums bei maximaler Reaktionstemperatur für verschiedene Luft/CO<sub>2</sub>-Atmosphären, normiert auf  $\lambda=620$  nm.

ward<sup>[142]</sup> wurde dies als LiO gedeutet.

Durch die geringe Temperatur ist das Produktgemisch weiter vom thermischen Zersetzungspunkt des Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entfernt, welches durch seine hohe Reaktionsenthalpie lokal deutlich auf die Temperatur einwirkt. Es sei vorweggenommen, dass für Versuche im Fallrohr kein Temperaturminimum in der Verdünnungsreihe gefunden wird, weshalb nicht ausschließlich mit dem Mechanismus argumentiert werden kann. In Kombination mit dem großen Lithiumreservoir, das eine vergleichsweise kleine Gas/Feststoff-Grenzfläche bietet, könnte eine besonders effiziente Abreaktion durch die O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Reaktionsfolge verhindern, dass die Flammenfront Abstand von der Feststoffgrenzfläche gewinnt. Damit könnte die Reaktion langanhaltend kühler ablaufen und es würde keine Durchzündung wie bei dem *Flash* in CO<sub>2</sub> provoziert werden.

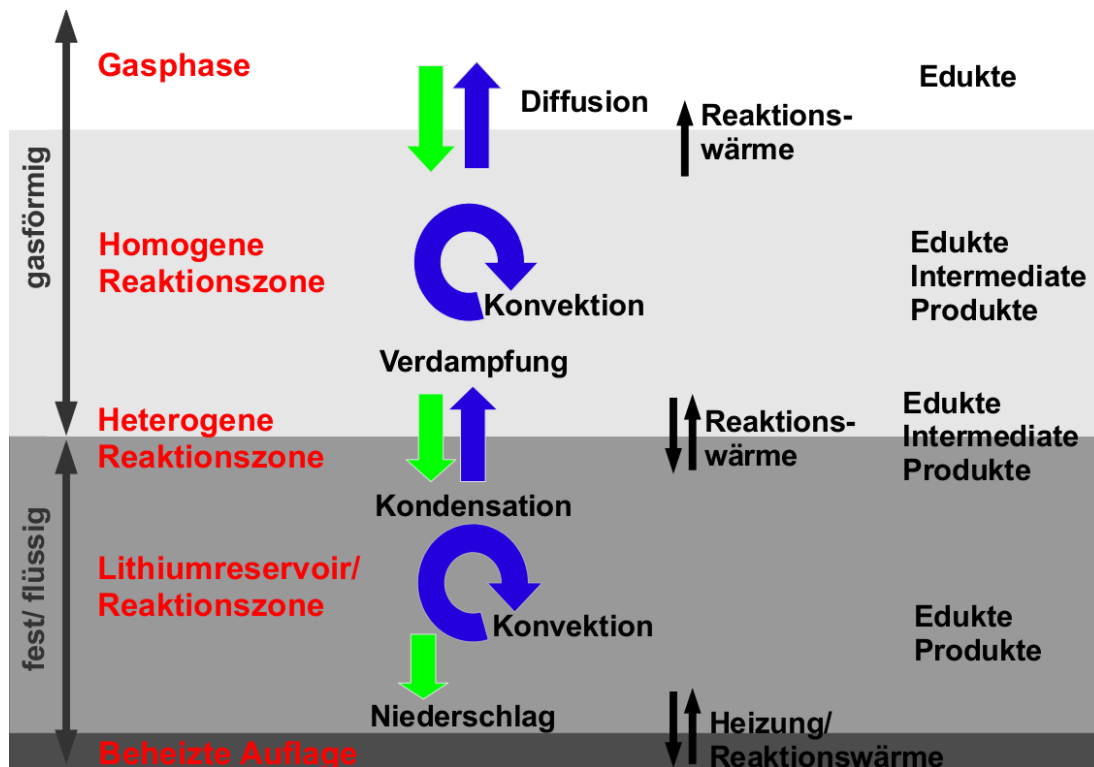


Abb. 9.41: Schematische Darstellung von Stoff- und Energietransportprozessen der Fest-/Flüssigphase, der Grenzfläche und der Gasphase bei der Verbrennung von Lithium in verschiedenen Atmosphären.

## 9.8 Diskussion

Mit dem Reaktor wurde eine umfangreiche Untersuchung zu Produkten und Verbrennungstemperaturen verschiedener Gasmischungen mit Li durchgeführt. Es konnten dabei Festkörperverbrennungsprozesse beobachtet werden, deren Ausbildung abhängig von der Atmosphäre unterschiedlich stark war (Abb. 9.41). In allen Fällen liegt ein vorgeheiztes Lithiumreservoir vor. Im Laufe der Reaktion wird jedoch das Produkt heißer als die Vorlagetemperatur, sodass es zu einem Wärmetransport in entgegengesetzter Richtung kommt. Es koexistieren das Edukt Li in flüssiger Form sowie flüssige und feste Produkte. Es kommt zu Konvektion, in deren Folge Produkt als Niederschlag ausfällt, zum Beispiel  $\text{Li}_3\text{N}$  in Luft- und  $\text{N}_2$ -Atmosphären. Li wird zur Oberfläche transportiert. An dieser Grenzfläche können heterogene Prozesse ablaufen: Li verdampft aus dem heißen Reservoir und Zwischenprodukte kondensieren unter Produktbildung auf der Grenzfläche. Dies ist

besonders deutlich bei der  $\text{Li}_2\text{O}$ -Bildung in Luft. Durch Wärmetransport wird sowohl die Gasphase durch die heiße Vorlage erwärmt als auch die Oberfläche durch die Strahlung der Gasphasenreaktion weiter erhitzt, wodurch z. B. wie beim *Flash* in  $\text{CO}_2$ , eine heftige Gasphasenreaktion durch plötzliche Durchzündung stattfindet. In der homogenen Reaktionszone können Gasbestandteile mit verdampftem Li reagieren und Intermediate und Produkte bilden, wofür das detektierte LiO ein Beispiel ist. Durch Konvektion wird die Zone teilweise durchmischt, Gas kann ein- und ausdiffundieren, es findet Wärmetransport statt. Abhängig von der Reaktionsrate und Temperatur hebt die homogene Verbrennungszone weiter von der Grenzfläche ab. Zusätzlich, zur Vereinfachung nicht grafisch dargestellt, können sich innerhalb der Gasphase durch Kondensation Aerosole bilden, welche weitere Grenzflächen bieten und am Wärmetransport teilhaben. Dies ist besonders in Luft bedeutend.

Es wurden die Änderung der Gaszusammensetzung der Reaktionskammer und anschließend die Zusammensetzung des Produktes analysiert. Unter den Bedingungen des Reaktors wurden in  $\text{CO}_2$  die wertvollen Beiprodukte Kohlenstoff, CO und  $\text{Li}_2\text{C}_2$  gewonnen. In  $\text{N}_2$  konnte in einem Prozess ohne Gasphasenreaktionsbeteiligung  $\text{Li}_3\text{N}$  mit max. 93 % Reinheit gewonnen werden. Durch Chemilumineszenzuntersuchungen konnten separate Reaktionstemperaturen für Feststoff, Aerosol und Gasspezies bestimmt werden. Besonders hervorzuheben ist die Verbrennung von Li in Luft/ $\text{CO}_2$ -Mischungen, da die Gasmischung starken Einfluss auf die Produktzusammensetzung nahm und unerwartet hohe  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Gewinne mit der Luftverdünnung erzielt wurden. Dies ist besonders attraktiv für die Verwendung eines Lithiumbrenners unter Einsatz von Verbrennungsabgasen. In einem kombinierten Kraftwerk mit einer vorgeschalteten Gasturbine kann aus diesem Prozess die  $\text{CO}_2$ -Sequestrierung erfolgen.

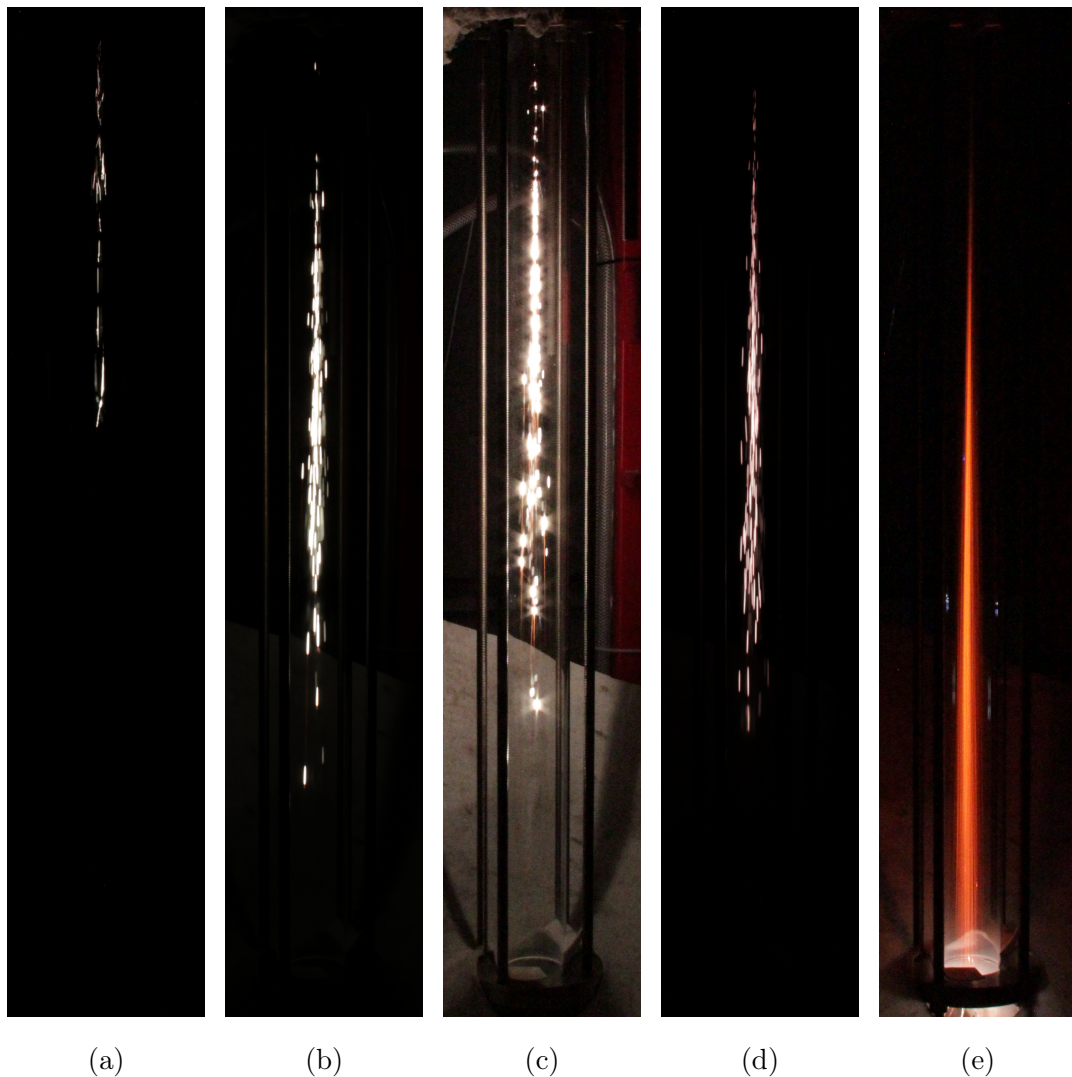


# 10 Ergebnisse der Verbrennung im Fallrohr

Die Untersuchung der Verbrennung von Li im Fallrohr wurde am Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozesstechnik unter Leitung von Herrn Prof. Dr. V. Scherer durchgeführt. Die grundlegenden Untersuchungen zu Umsatz und Partikeleigenschaften wurden durch Fischer *et al.*<sup>[178]</sup> vorgenommen. In dieser Arbeit erfolgt die Chemilumineszenzuntersuchung der Lithiumverbrennung in verschiedenen Atmosphären im Fallrohr.

## 10.1 Verbrennungsbedingungen

In Abb. 10.1 sind Fotos der Flammen dargestellt. Für die verschiedenen Gasgemische zeigt sich nicht nur eine unterschiedliche Strahl- und Glühintensität, sondern auch eine Änderung der Hauptverbrennungszone. An der variierenden Belichtungszeit wird die Wahrscheinlichkeit einer chemilumineszenzbegleiteten Reaktion deutlich. Während sich im Reaktor leichter eine Reaktion in Luft einstellte, verringert hier die Beimischung von Luft oder N<sub>2</sub> die Intensität der Emission. Die Betrachtung von Einzelpartikeln (Abb. 10.2) zeigt den Verlauf von reiner Luft hin zu reinem CO<sub>2</sub>: Die Reaktion in Luft ist unwahrscheinlicher jedoch heftig, das strahlende Partikel platzt und Einzelpartikel reagieren weiter. Mit der CO<sub>2</sub>-Beimischung nimmt die Reaktionswahrscheinlichkeit zu, die Intensität des Reaktionsverlaufs nimmt ab. Für pures CO<sub>2</sub> werden keine platzenden Partikel beobachtet. Bei Verdünnung von CO<sub>2</sub> mit N<sub>2</sub> nimmt die Reaktionsdauer zu, die Intensität nimmt ab. Für eine halb verdünnte Mischung lässt sich der Übergang von zunächst strahlenden in rein glühende Ereignisse beobachten.



**Abb. 10.1:** Erscheinungsbild der Partikelstrahlen verschiedener Gaszusammensetzungen (a) 100 % Luft, 10 s Belichtung, (b) 50 % Luft/50 % CO<sub>2</sub>, 1 s Belichtung, (c) 100 % CO<sub>2</sub>, 1 s Belichtung, (d) 50 % N<sub>2</sub>/50 % CO<sub>2</sub>, 5 s Belichtung, (e) 90 % N<sub>2</sub>/10 % CO<sub>2</sub>, 10 s Belichtung.

Die Größe der Partikel beträgt im Mittel  $(110 \pm 33) \mu\text{m}$  (Abb. 10.3), durch die heterogene Reaktion ist zu erwarten, dass das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche eine Rolle bei der Reaktion spielt. Die Gastemperaturen variieren leicht, in den betrachteten Messbereichen übersteigt die Variation jedoch nicht 50 K für die bekannten Gasmischungstemperaturen (Abb. 10.4). Die Fallgeschwindigkeiten der Partikel variieren leicht mit der Atmosphäre zwischen 1,1 und 1,3 m/s.

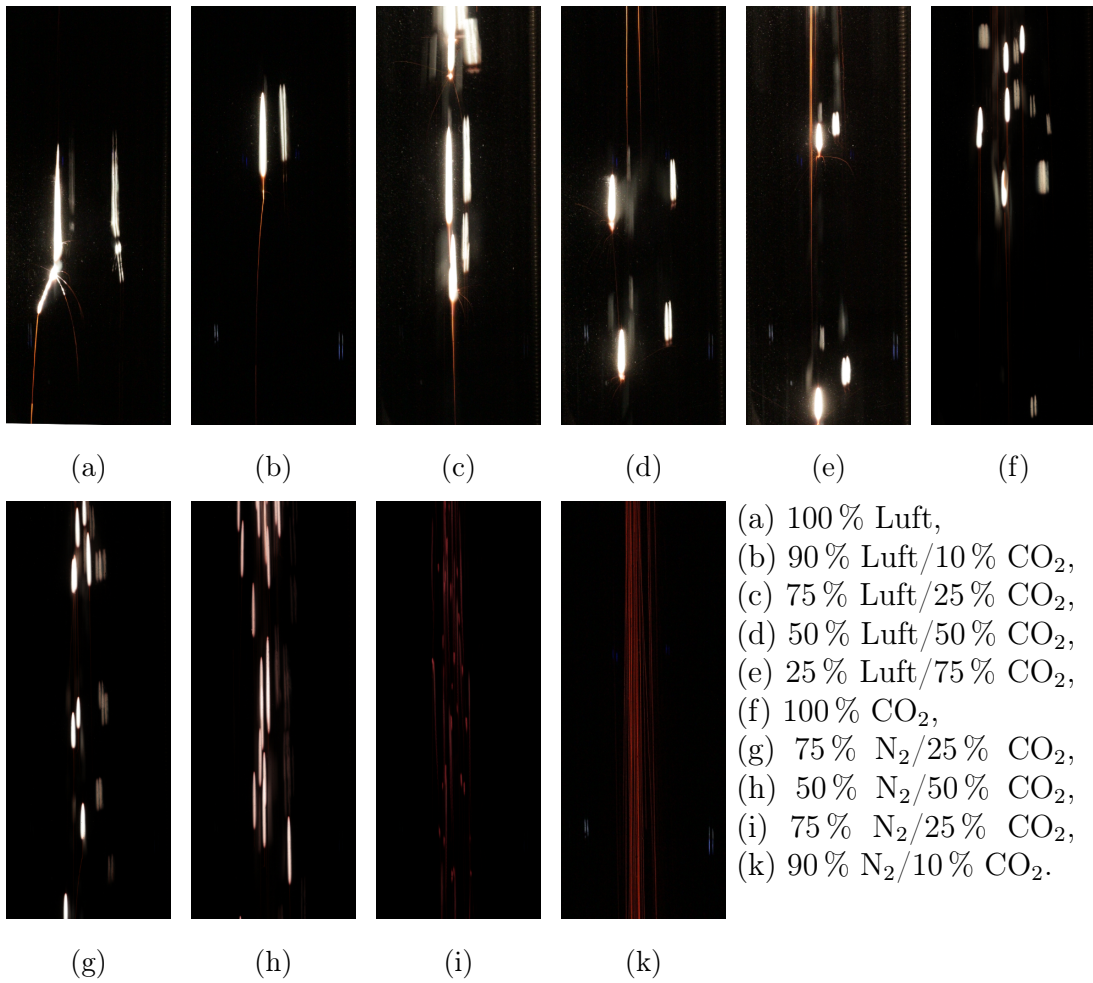


Abb. 10.2: Einzelpartikel, je 1 s Belichtung, 15 cm Bildausschnitt.

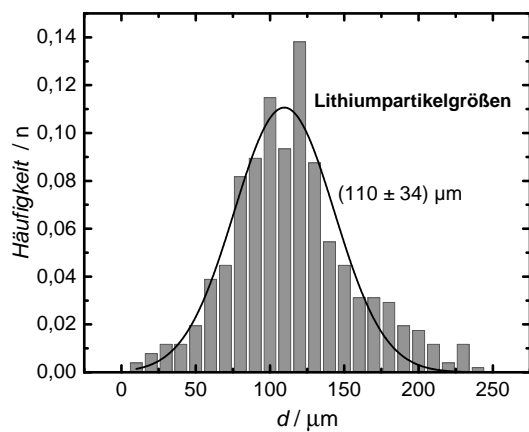


Abb. 10.3: Partikeldurchmesser der verwendeten Charge, Mittel und Standardabweichung  $(110 \pm 34) \mu\text{m}$ . [179]

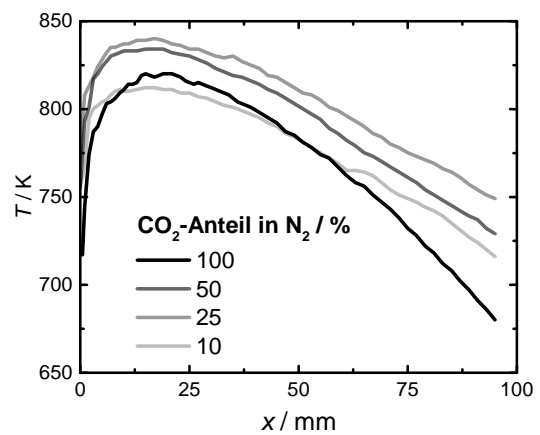
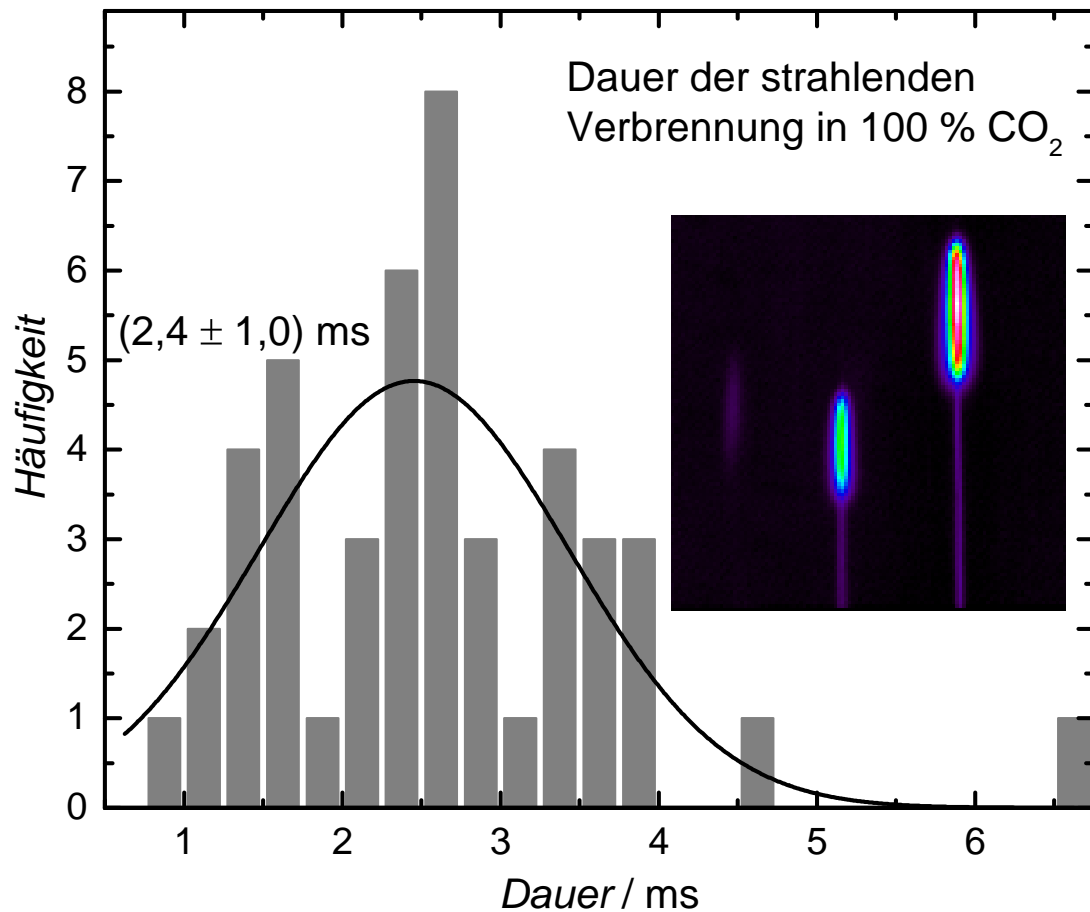


Abb. 10.4: Temperaturverlauf verschiedener Gasmischungen entlang des Fallrohrs. [178]

## 10.2 Dauer und Ausmaß der Reaktion in CO<sub>2</sub>

Die Reaktionsdauer ist für die Simulation des Systems von entscheidendem Interesse, da so bestimmt wird, wie schnell die Wärmefreisetzung erfolgt. Die Dynamik des Detektionssystems wurde genutzt, um strahlende und glühende Ereignisse gleichzeitig ohne Überbelichtung abzubilden. Mit der bekannten Fallgeschwindigkeit der Partikel von 1,1 m/s in CO<sub>2</sub><sup>[178]</sup> konnte über die strahlend zurückgelegte Fallstrecke die Ausbrandzeit der Partikel ermittelt werden. Die Statistik der Ergebnisse ist in Abb. 10.5 dargestellt. Das Mittel der Verteilung liegt bei 2,4 ms, die Standardabweichung beträgt 1,0 ms. Im Bild sind zwei solcher Ereignisse dargestellt, welche im Detektionsbereich zu strahlen beginnen, anschließend übergangslos in die Glühphase übergehen und danach den Detektionsbereich verlassen. Links im Bild ist die Spiegelung des strahlenden Reaktionsbereichs des mittleren Partikels in der Fallrohrrückwand zu erkennen.

Der Durchmesser der Flamme wurde für den strahlenden und den glühenden Fall bestimmt. Da die Intensität über die Breite der Emission zu den Flanken hin sehr stark abfiel, konnte die Halbwertsbreite einer Gaußverteilung als Maß für den Durchmesser gewählt werden. Die Verteilung der Ergebnisse ist in Abb. 10.6 für beide Fälle dargestellt. Das Verteilungsmaximum liegt für die strahlende Verbrennung bei 0,52 mm, für die Glühende bei 0,19 mm. Die Standardabweichung beträgt 0,11 bzw. 0,10 mm. Da die Partikelsträhne innerhalb des Fallrohrs wandern kann, befinden sich die Partikel nicht zwingend immer gleich weit weg vom Objektiv. Der hierdurch entstehende zufällige Fehler in der Größendarstellung der Partikel beträgt maximal 8 % für die gewählte Abbildungsoptik (Blende 5,4). Unter Berücksichtigung der Größenverteilung der Lithiumpartikel aus Abb. 10.3 wird die Größe der Hüllflamme deutlich, d. h. wie weit Lithiumatome in die Gasphase vordringen, bevor sie abreagieren. Für die glühende Phase ist der Durchmesser deutlich kleiner und befindet sich in der Größenordnung der durch Fischer *et al.*<sup>[178]</sup> aufgefangenen Produktpartikel. Dies ist mit der Annahme konform, dass die glühende Phase aus der Schwarzkörperemission des Festkörpers besteht.



**Abb. 10.5:** Statistik über die Länge der strahlenden Verbrennungsphase in 100% CO<sub>2</sub> mit einer mittleren Dauer von 2,4 ms bei einer Standardabweichung von 1,0 ms. Falschfarbenbild: Fallende Partikel, die von strahlender in die glühende Phase übergehen, Bildausschnitt 11 × 11 mm entsprechend 10 ms Fallzeit.

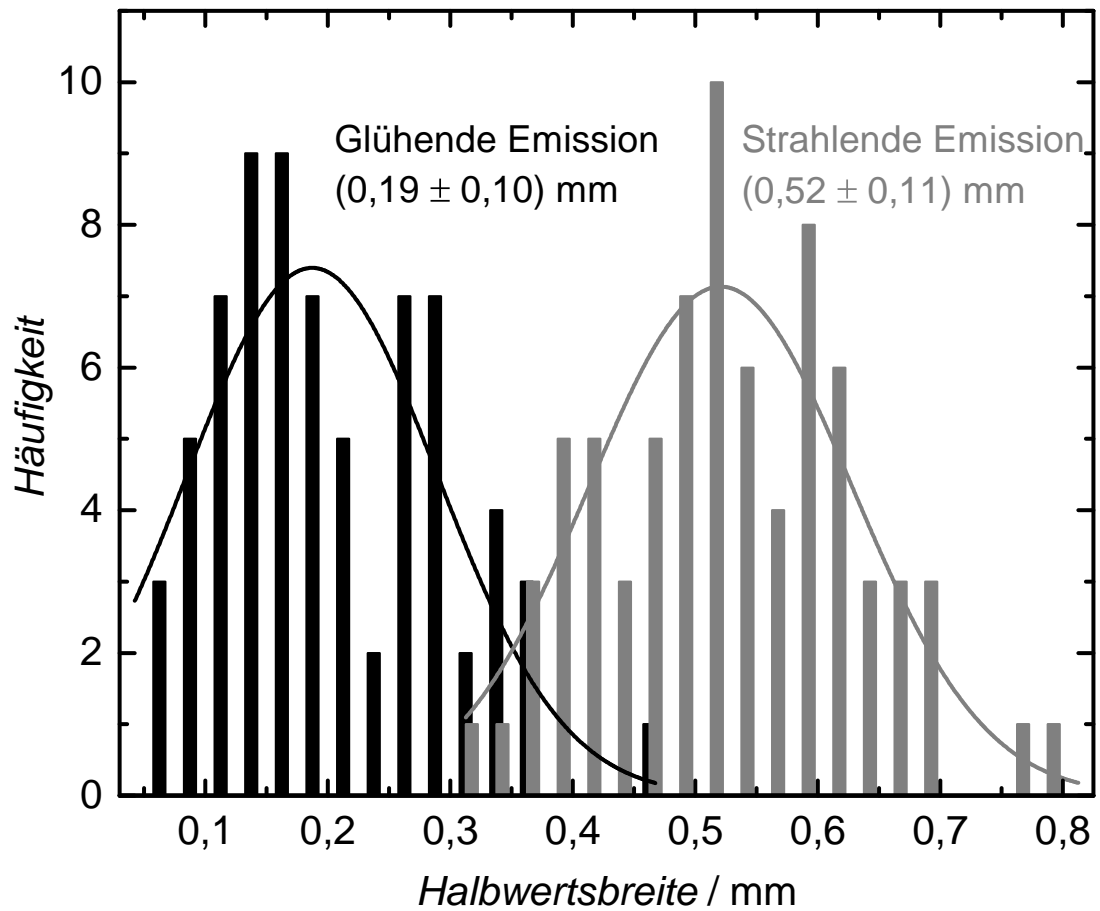


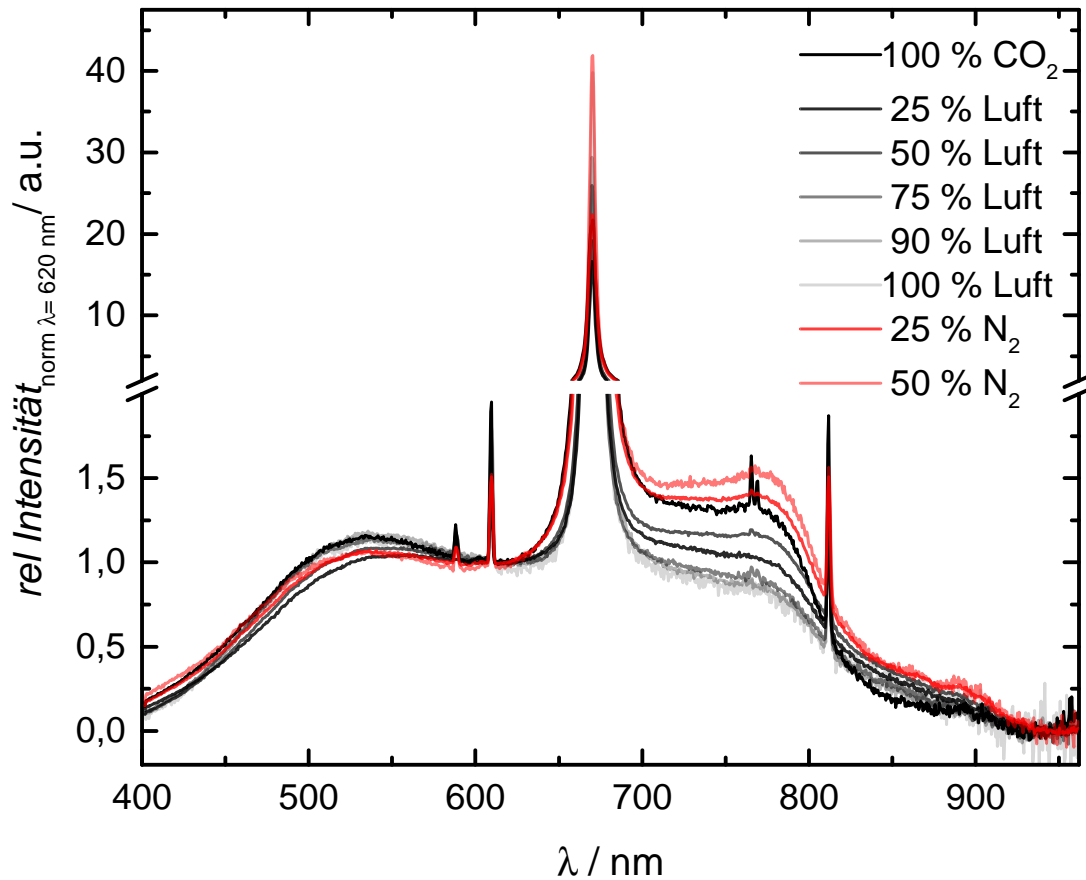
Abb. 10.6: Statistik der Flammendurchmesser von Lithiumpartikeln in 100% CO<sub>2</sub>-Atmosphäre. Angegeben sind der Mittelwert und die Standardabweichung der Verteilung für strahlende und glühende Partikel.

## 10.3 Spektren

Da das Signal des fallenden Partikels in einer nicht ortsfesten Strähne sehr schwach ist, wird das Partikel mit geringer Schärfentiefe ohne weitere Ortsauflösung detektiert. Das Spektrum eines Partikels wird daher über die komplette Breite seines Signals gemittelt. Es ist zwar von kälteren Randzonen auszugehen, jedoch nimmt deren Gesamtintensität entsprechend der geringeren Temperatur und der damit einhergehenden geringeren Dichte emittierenden Materials ab. So ist die Charakteristik des Schwarzkörperspektrums durch die heißeste Emission bestimmt.

In Abb.10.7 sind für verschiedene Atmosphärenmischungen intensive strahlende Ereignisse zusammengestellt. Es wurde der Schwarzkörperhintergrund abgezogen, da trotz des Fehlers der Temperatur der Effekt auf das Differenzspektrum vernachlässigbar ist, sowie die Intensität bei  $\lambda = 620 \text{ nm}$  normiert. Es fällt auf, dass die Intensität des Signals des langwelligeren Bandensystems mit der Luftverdünnung im Vergleich zum kurzwelligeren Bandensystem abnimmt. Für  $\text{N}_2$ -Verdünnungen werden sie jedoch noch intensiver als in purem  $\text{CO}_2$ . Hierfür käme ein Einfluss der entstehenden Intermediate sowie der Temperatur in Frage (siehe Temperatureauswertung), da in den durchschnittlich kälteren Flammen die energieärmeren Übergänge bevorzugt wären. Die Intensität des 670 nm-Atomlinienübergangs nimmt im gleichen Maße zu, was sich nicht durch einen solchen Temperatureffekt erklären lässt. Ein Einfluss durch die Anzahl der Lithiumatome in der Hüllflamme ist möglich, da das Abreagieren in der Gasphase durch eine hohe Verfügbarkeit von Sauerstoffatomen gefördert werden sollte, also durch  $\text{CO}_2$  und besonders  $\text{O}_2$  die zügige Intermediatbildung begünstigt wird.

Es wurde die durch SK-Strahlung, Linien- und Bandenemission im Detektionsbereich abgestrahlte Energie verglichen. Für die halb  $\text{N}_2$ -verdünnten Flammen ist die Strahlungsleistung der Atomlinien mit 25 % am größten, sie fällt bis zu 10 % der Leistung bei 25 %-Verdünnung mit Luft und steigt bis zur puren Luftatmosphäre wieder auf 20 %. Der Energieanteil der Bandenemission ist mit knapp 60 % für die Flamme mit 75 % Luftanteil am größten, fällt aber nicht unter 40 %. Die Schwarzkörperemission hat den größten Anteil bei den  $\text{N}_2$ -haltigen Flammen mit 40 %, für die stark luftverdünnten Atmosphären beträgt sie noch über 25 %. Aufgrund des geringeren Anteils an SK-Signal im Vergleich zum Reaktor, wurde

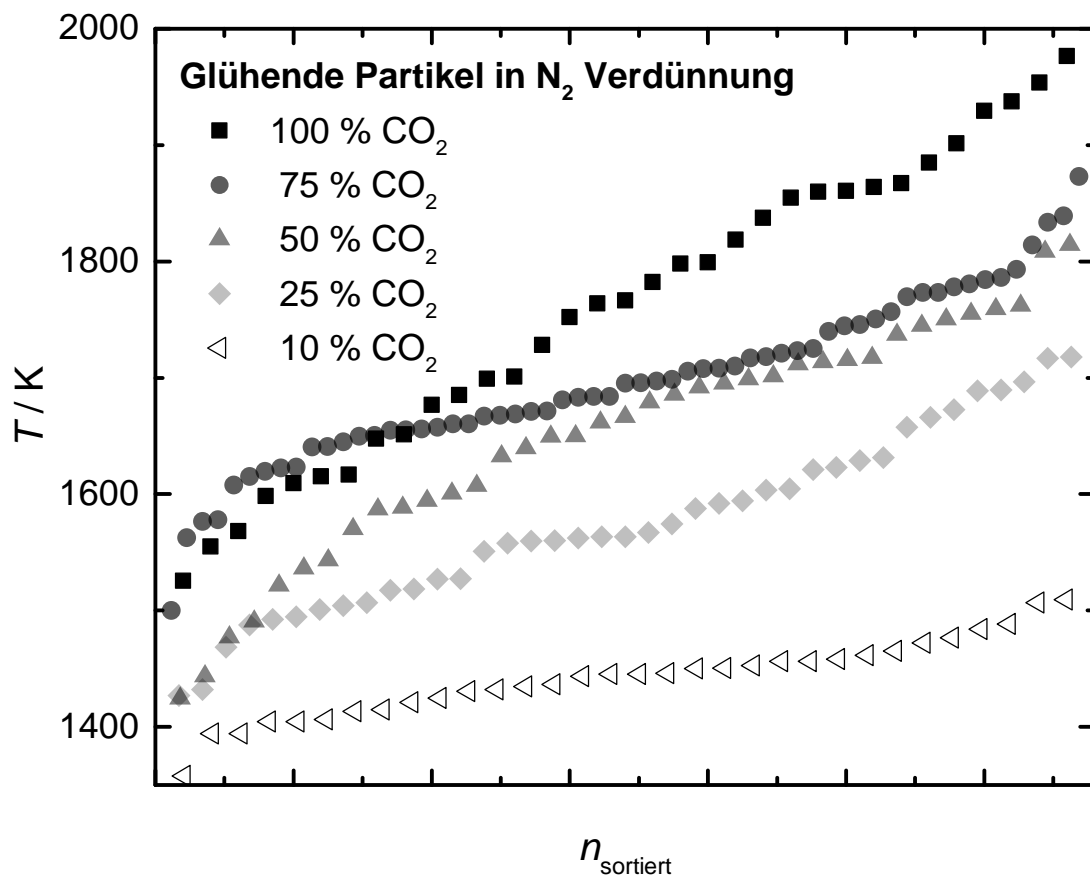


**Abb. 10.7:** Beispiel für typische strahlende Spektren von Partikeln in verschiedenen CO<sub>2</sub>-haltigen Atmosphären. Das Schwarzkörperspektrum wurde abgezogen und die Intensität bei  $\lambda = 620$  nm normiert, um den Atomlinien- und Bandenanteil zu vergleichen.

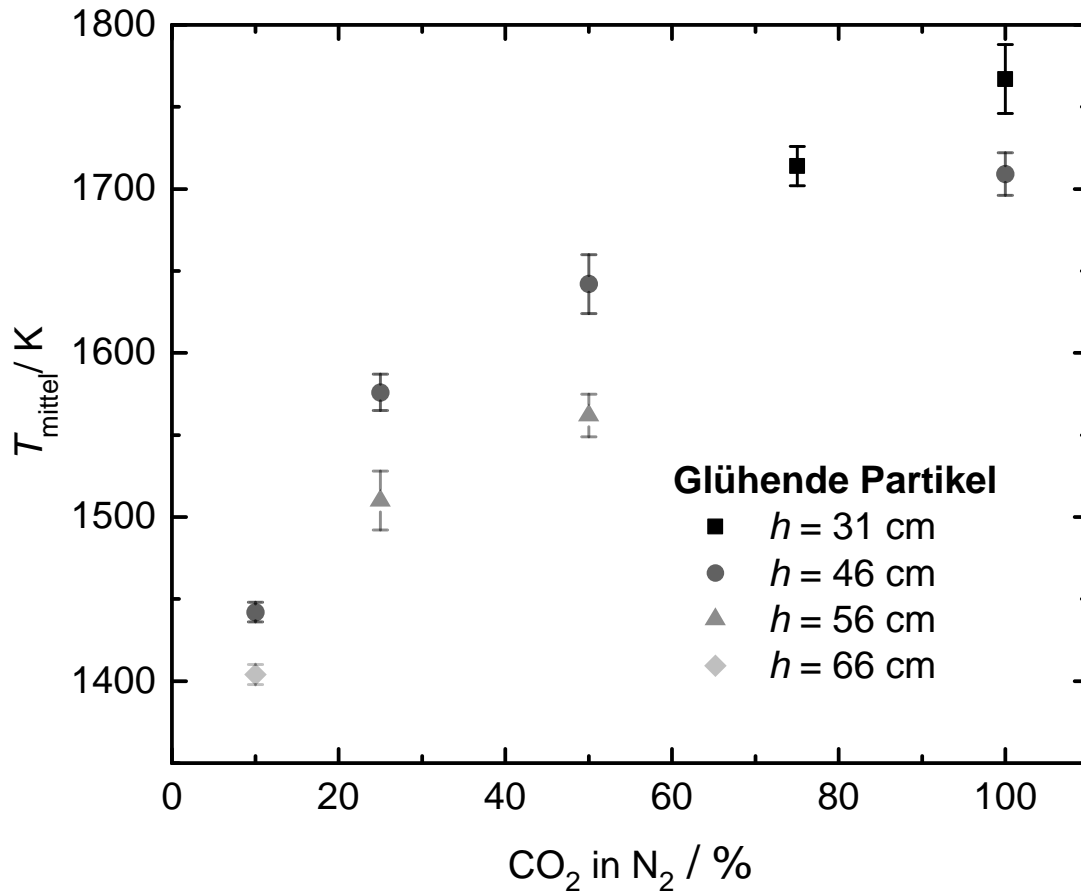
für Partikel, welche strahlend detektiert wurden, keine Schwarzkörpertemperatur bestimmt. Da die breite Linien- und Bandenemission weite Teile des Schwarzkörperspektrums überdeckt, wie es besonders bei den stark CO<sub>2</sub>-haltigen Atmosphären oder in Verdünnung mit N<sub>2</sub> zu sehen war, wäre die SK-Temperatur aufgrund des schmalen Anpassungsbereichs mit einem uneinschätzbaren, zufälligen Fehler behaftet. So ist hier i. d. R. die Schwarzkörpertemperatur des Partikels für glühende Detektionsereignisse angegeben, für Strahlende nur die Atomlinientemperatur der sich in der Gashülle befindlichen Lithiumatome.

## 10.4 Messreihe Lithiumpartikel in CO<sub>2</sub> unter N<sub>2</sub>-Verdünnung

Lithiumpartikel wurden in purem CO<sub>2</sub> sowie in 25, 50 und 90% Verdünnung mit N<sub>2</sub> verbrannt, in purem N<sub>2</sub> fand keine Zündung statt. In Abb 10.8 sind die Temperaturen glühender Partikel dargestellt, die in ihrer Hauptreaktionszone detektiert wurden. Die Breite der Temperaturverteilung nimmt mit zunehmender N<sub>2</sub>-Verdünnung ab, ebenso wie die Durchschnittstemperatur des Ereignisses. Für alle Messreihen ist erkennbar, dass auch mit dem Abstand zum Auslass die Durchschnittstemperatur abnimmt, obwohl entsprechend Abb. 10.1 auch die Haupttre-



**Abb. 10.8:** Übersicht über die Temperaturen glühender Partikel in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Atmosphären. Aufgetragen sind die Werte für 100 % CO<sub>2</sub> und 75 % CO<sub>2</sub> bei  $h = 31$  cm und bei  $h = 46$  cm für größere Verdünnungen, deren Hauptreaktionszone weiter unten im Reaktor lag.



**Abb. 10.9:** Durchschnittstemperaturen und deren Standardfehler für Lithiumpartikel in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischungen bei verschiedenen Höhen im Fallrohr.

aktionszone tiefer einsetzt. Ebenso scheint die Temperaturvarianz mit der Verdünnung abzunehmen. Die mittlere Temperatur ist abhängig von der Verdünnung in Abb. 10.9 dargestellt. Sie nimmt sowohl mit der Verdünnung als auch mit der Entfernung vom Auslass ab. Ihr Standardfehler hängt mit von der zuvor gezeigten Breite der Verteilung ab, eine Aussage über die Abhängigkeit von Höhe und Gasmischung ist mit der beschränkten Menge an Messungen nicht möglich.

Strahlende Ereignisse wurden nur bis zu einer halbverdünnten CO<sub>2</sub>-Atmosphäre detektiert, hier werden deutlich weniger Temperaturunterschiede zwischen den verschiedenen Atmosphären detektiert. Im Gegenteil, für die am stärksten verdünnte Atmosphäre treten öfter heißere Ereignisse auf (Abb. 10.10). Dies ist zunächst unintuitiv, da mit N<sub>2</sub> keine Gasphasenspezies gebildet werden und eine weitere Verdünnung die Gasphasenreaktion zum Erliegen bringt. Da die Diffe-

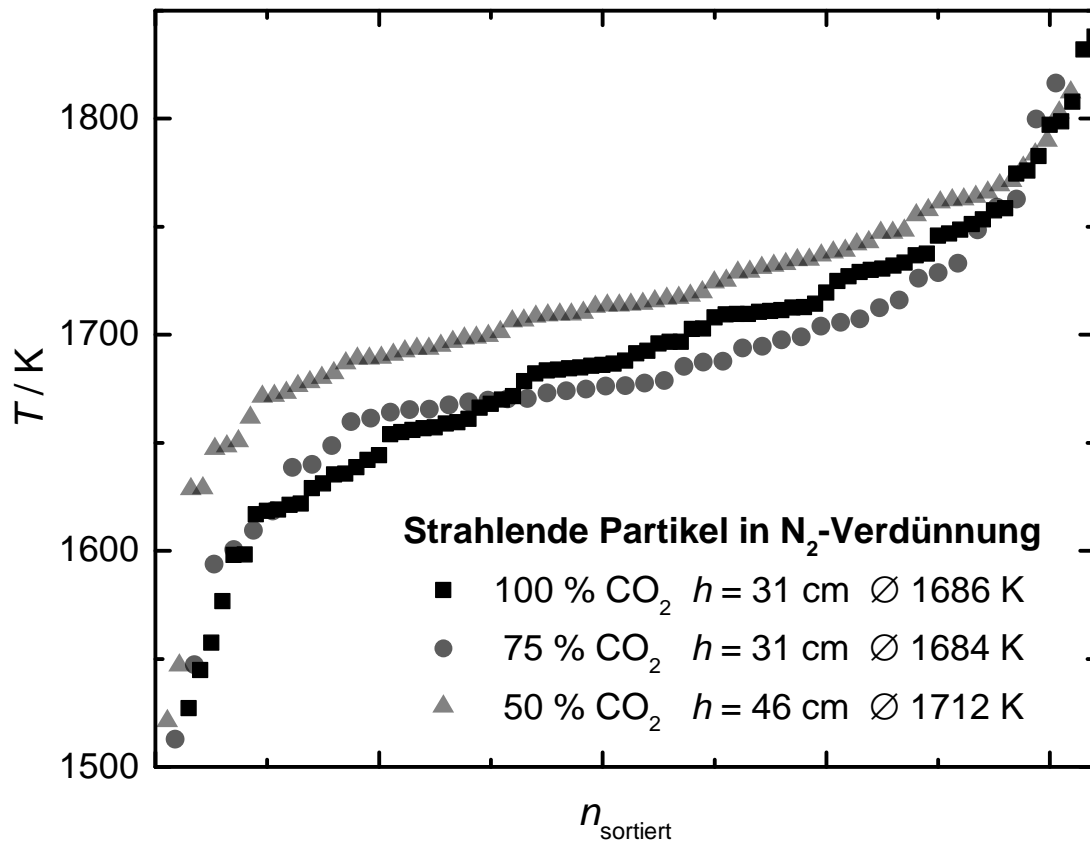


Abb. 10.10: Atomlinientemperaturen strahlender Partikel in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischungen.

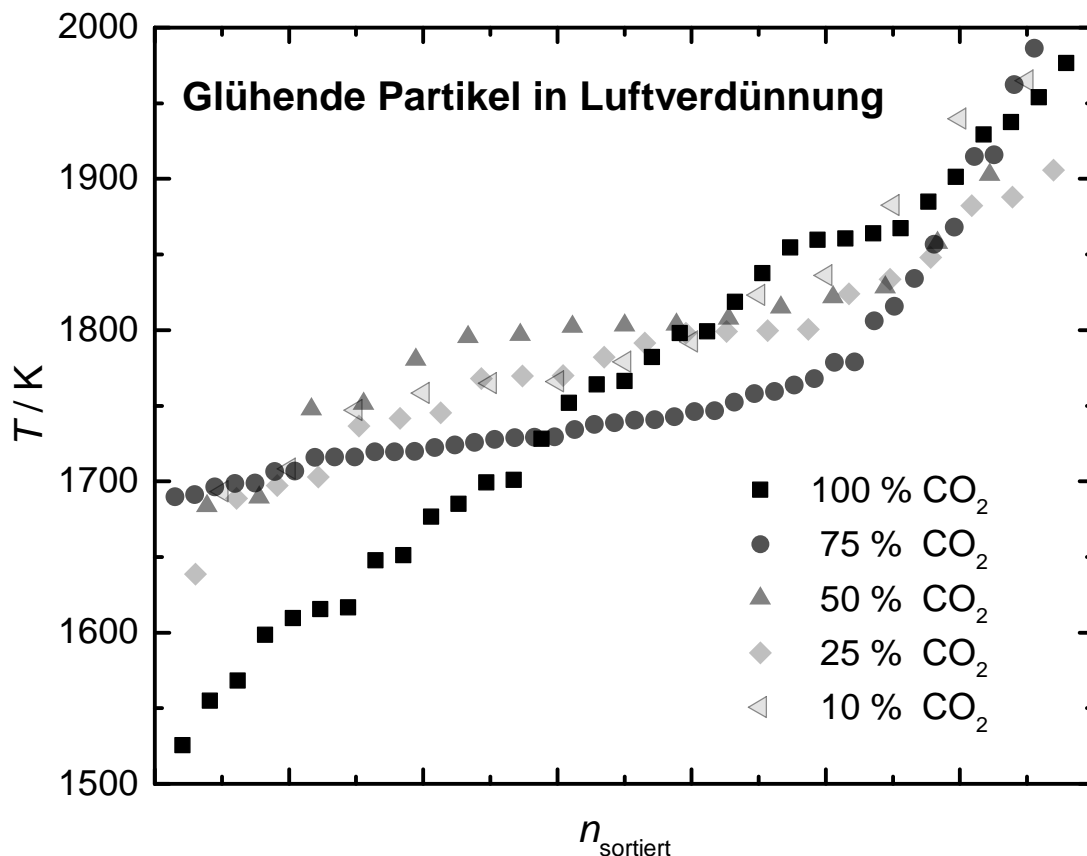
renz im Mittel jedoch unter 30 K liegt, ist davon auszugehen, dass in diesem System der Einfluss der Wärmefreisetzung von Li/CO<sub>2</sub> in der Hauptreaktionszone größer ist als der der verdünnten Gasmischung. Dies wäre denkbar, wenn in jedem der drei Systeme die Verfügbarkeit des CO<sub>2</sub> kein ratenlimitierender Schritt ist. Für größere Verdünnungen reicht durch die geringere Partikeltemperatur die Verdampfung von Li nicht aus, um die Diffusionsflamme aufrecht zu erhalten.

## 10.5 Messreihe Lithiumpartikel in Luft unter CO<sub>2</sub>-Verdünnung

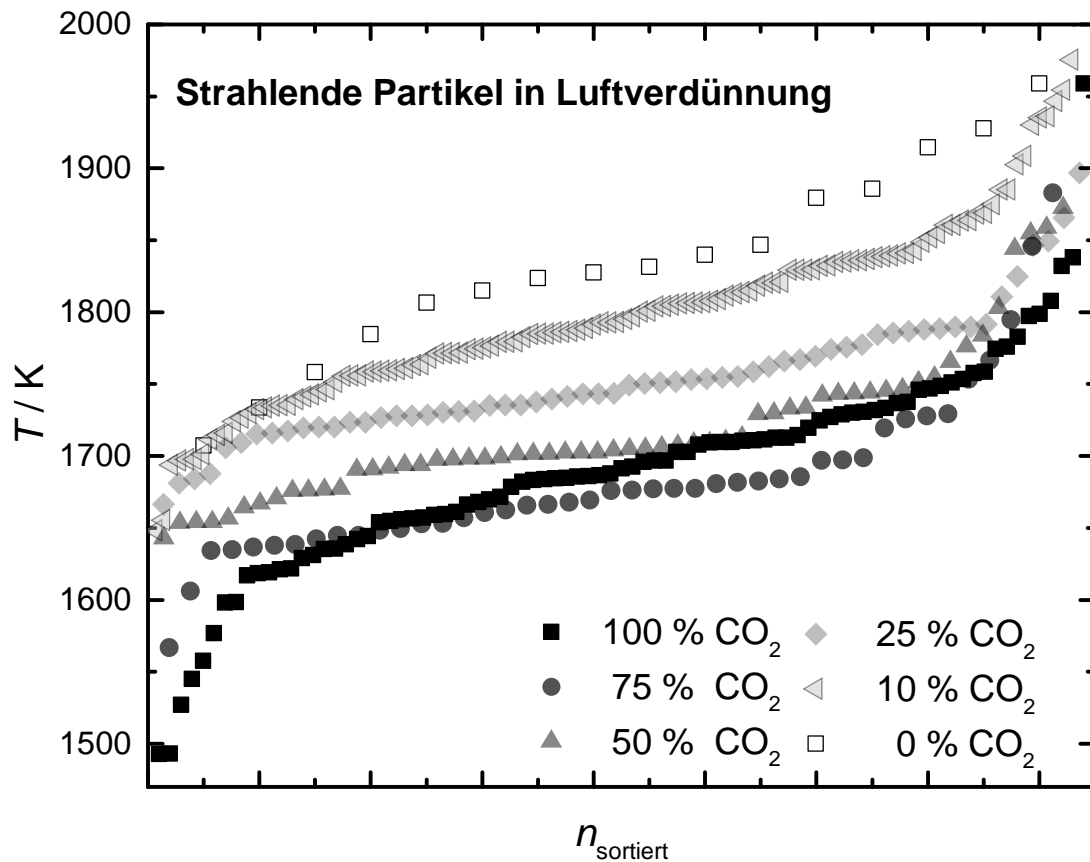
Lithiumpartikel wurden in purer Luft und Verdünnungen mit 10, 25, 50 und 75 % CO<sub>2</sub> verbrannt. Die Ergebnisse für die Einzelpartikelanalyse wurden in Abb 10.11 dargestellt. Für pure Luft konnten keine glühenden Ereignisse detektiert werden.

Da in Abb. 10.2 deutlich zu erkennen ist, dass auch die Verbrennungen in Luft einen glühenden Anteil haben, ist dieses auf die geringe Intensität, verbunden mit der Richtungsänderung beim Platzen, zurückzuführen. Es fällt auf, dass im Vergleich zu purem  $\text{CO}_2$  kaum ein Partikel unter 1700 K liegt, während ähnliche Maximaltemperaturen erreicht werden. Dadurch ist die Flamme im Durchschnitt heißer.

Strahlende Ereignisse konnten für alle Atmosphären aufgenommen werden. Ihre Einzelpartikeltemperaturen sind in Abb. 10.12 dargestellt. Die geringe Anzahl an Datenpunkten für pure Luft fällt auf, obwohl etwa dreimal länger gemessen wurde. Trotz der großen Gasphasenverbrennungstemperatur ist die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten der Verbrennung schon im Vergleich zu 10%  $\text{CO}_2$ -Beimischung deutlich herabgesetzt.

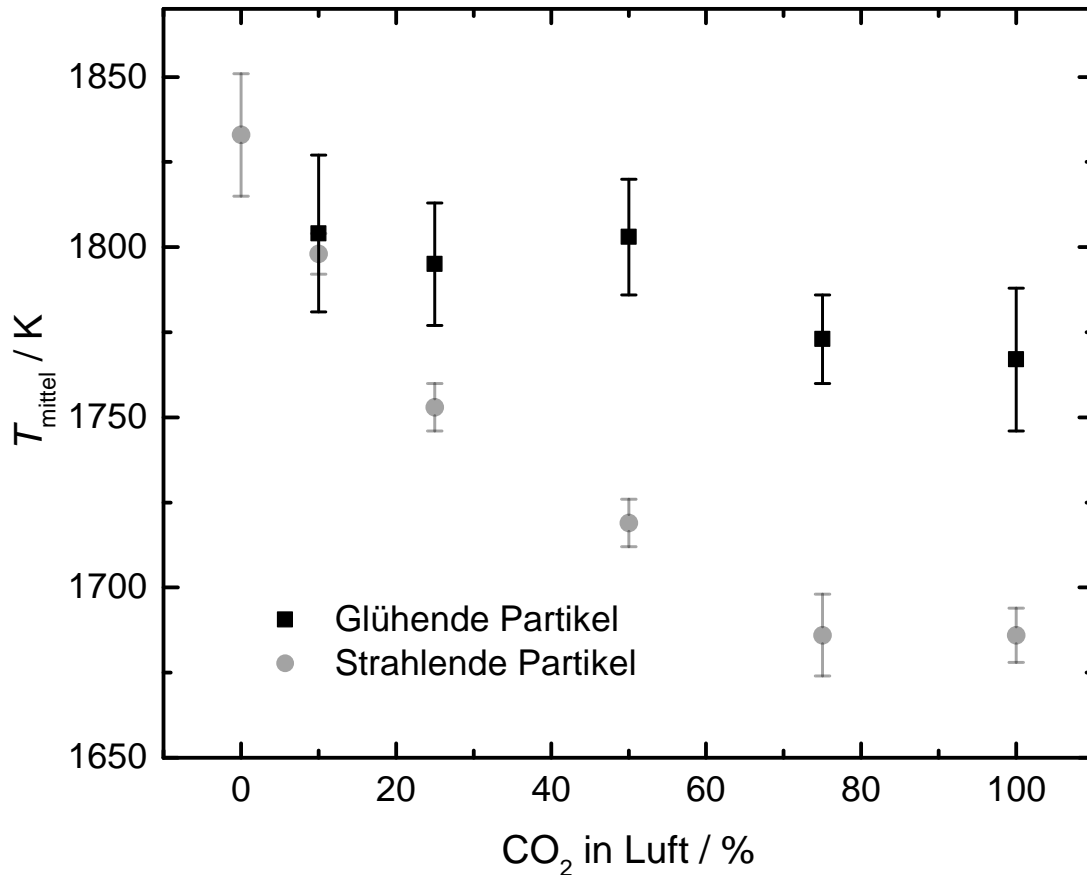


**Abb. 10.11:** Übersicht über die Temperatur glühender Partikel in  $\text{CO}_2$ /Luft-Mischungen. Partikel wurden bei  $h = 31$  cm detektiert, für pure Luft wurden keine glühenden Ereignisse detektiert.



**Abb. 10.12:** Übersicht über die Temperaturen strahlender Partikel in CO<sub>2</sub>/Luft-Mischungen. Partikel in purer Luft wurden bei  $h = 15$  cm detektiert, Messungen mit CO<sub>2</sub>-Anteil bei  $h = 31$  cm.

Mit zunehmender Verdünnung sinken die häufigsten Temperaturen zunächst deutlich, für pures CO<sub>2</sub> liegen die häufigsten Temperaturen wieder höher. Die Verteilung ist zu den Rändern hin deutlich breiter als für die Mischatmosphären. In Abb. 10.13 sind die Durchschnittstemperaturen glühender und strahlender Partikel in Luft-Atmosphären dargestellt. Es fällt auf, dass sich die Glühertemperaturen deutlich weniger voneinander unterscheiden als die Strahlungstemperaturen, auch wenn die Varianz innerhalb der Glühertemperaturen einer Atmosphäre größer ist. So unterscheiden sich die Glühertemperaturen für pures CO<sub>2</sub> und 25%-Luftbeimischung im Rahmen des Standardfehlers nicht mehr, obwohl sich in Abb. 10.11 eine stark unterschiedliche Verteilung zeigte. Für strahlende Partikel sank die mittlere Temperatur von 1833 K für pure Luft auf 1686 K für stark CO<sub>2</sub>-haltige Atmosphären. Dies fällt besonders auf, da die N<sub>2</sub>-verdünnten Atmo-



**Abb. 10.13:** Mittelwerte und Standardabweichungen der Temperaturen strahlender und glühender Partikel in CO<sub>2</sub>/Luft-Mischatmosphären. Partikel in purer Luft wurden bei  $h = 15$  cm detektiert, Messungen mit CO<sub>2</sub>-Anteil bei  $h = 31$  cm.

sphären wenig Einfluss auf die Atomlinientemperatur hatten, jedoch für glühende Partikel der Mittelwert mit der Verdünnung um 350 K variierte, für strahlende um max. 40 K.

## 10.6 Diskussion

Das Fallrohrexperiment bietet eine sinnvolle Ergänzung zur Untersuchung der Lithiumverbrennung, da es mit dem Zusammentreffen von kühleren Lithiumpartikeln und heißerem Gas unter den Experimenten ein Alleinstellungsmerkmal hat. Ebenso bietet es den Vorteil, dass Produkte aus der Beobachtungszone entfernt werden und der geringe Partikeldurchmesser und die fehlende Auflagefläche

einen gleichmäßigen Reaktionsfortschritt über das ganze Partikel sicherstellen. Die unterschiedlichen Atmosphären hatten einen starken Einfluss auf die Hauptreaktionszone und die Form und Intensität der Flammensignale. Anhand des Durchmessers der Flamme ließen sich bereits strahlende und glühende Ereignisse unterscheiden, bzw. der Übergang zwischen den beiden Zuständen und die Dauer der strahlenden Verbrennung in reinen  $\text{CO}_2$ -Atmosphären. Die ermittelten Ausbrandzeiten der Partikel sowie die Einschränkung möglicher Reaktionswege durch die Temperaturbestimmung konnten am Lehrstuhl für Energieanlagen für Modellrechnungen zur Auslegung eines Lithiumkraftwerks genutzt werden. Mit der Aufnahme eines vollen Chemilumineszenzspektrums konnte zwischen strahlenden und glühenden Ereignissen unterschieden und ihre Temperatur bestimmt werden. Diese Methode wurde zuvor am Fallrohr der RUB nicht eingesetzt. Die für Kohlenpartikel bewährte Standarddetektion mittels Zweifarbenpyrometer ist für die Lithiumverbrennung nicht uneingeschränkt möglich. Die Deutung der Temperatur mittels Zweifarbenpyrometrie wird für strahlende Ereignisse auch bei Vermeidung der Atomlinien durch die breite Bandenstruktur stark beeinflusst. Die Ergänzung der wissenschaftlichen Untersuchung durch Chemilumineszenz ist daher sinnvoll. Zur günstigen Dauerbetriebsüberwachung ist die Suche nach größeren Bereichen mit SK-Emission im IR denkbar. Auffällig ist die höhere Reaktionsbereitschaft in  $\text{CO}_2$  im Vergleich zum zuvor vorgestellten Reaktor und dem im Folgenden beschriebenen Spraybrenner. Hier könnte es sich um den Einfluss des heißen Reaktionsgases handeln, welches eine zügige Oberflächenreaktion in Luft verursacht, sodass die Zündung ausbleibt. Schon geringe Beimischungen von  $\text{CO}_2$  in Luft scheinen die Passivierung zu verhindern, etwa durch Folgereaktionen mit weiterer Wärmefreisetzung an der Partikeloberfläche. Deutlich wird der Einfluss von Luft in der Gasphasenreaktion, deren mittlere Temperatur stark abhängig von der Luftbeimischung ist. Der energetisch ungünstige Reaktionsstart mit  $\text{CO}_2$  in der Gasphase führt dazu, dass die Reaktionsrate nicht mit der Verfügbarkeit steigen kann. Die Wärmefreisetzung der Feststoffreaktion hingegen ist stark abhängig von der Verfügbarkeit von  $\text{CO}_2$  gegenüber  $\text{N}_2$ .

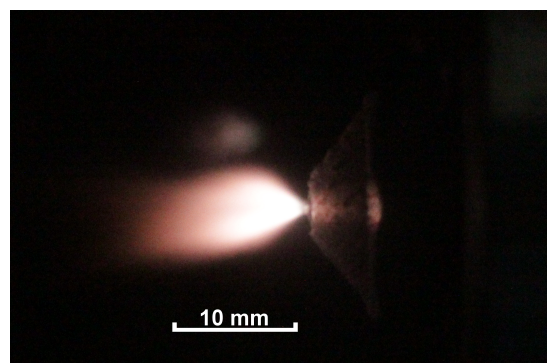


# 11 Ergebnisse der Verbrennung im Spraybrenner

Die Entwicklung des Spraybrenners und die Untersuchung der Produktzusammensetzung erfolgte bei der Siemens AG Erlangen durch G. Schmid, D. Taroata, R. Kellermann und H. Eckert. Der Spraybrenneraufbau in Bielefeld dient schwerpunktmäßig der Chemilumineszenzuntersuchung.

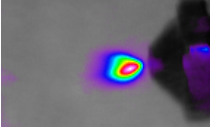
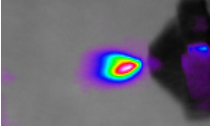
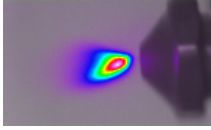
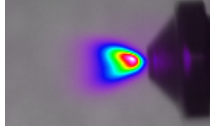
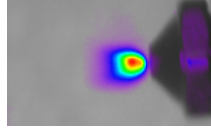
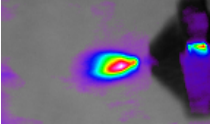
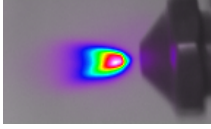
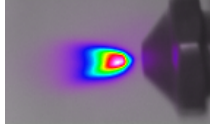
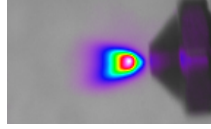
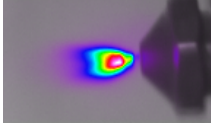
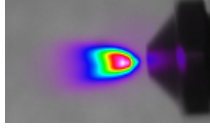
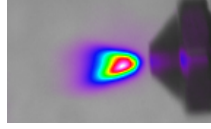
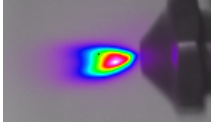
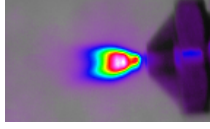
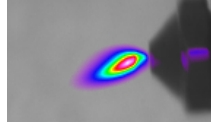
## 11.1 Verbrennungsbedingungen

Standardbetriebsparameter für den in Abschnitt Kap. 8.3 beschriebenen Brenner waren 12 bis 20 slm Luft bei Düsenöffnung 3. Auf Fotografien (Abb. 11.1) ist hier ein deutliches Strahlprofil zu erkennen. Bei der spektral aufgelösten Untersuchung wird deutlich, dass die Emission hier fast ausschließlich aus der 670 nm-Lithiumlinie stammt, es ist nur ein schwacher Schwarzkörperhintergrund



**Abb. 11.1:** Fotografie einer intensiven Sprayflamme (15 slm, 1 s Belichtung, Blende 16, ISO 6400).

**Tab. 11.1:** Falschfarbenbilder der Sprayflammen bei verschiedenen Bedingungen vor dem Hintergrund der Düse. Die Intensität ist jeweils auf Min-Max kalibriert. Bildausschnitt  $25,3 \times 15,4$  cm.

Fluss	Düse 1	Düse 2	Düse 3	Düse 4
15 slm				
20 slm				
30 slm				
40 slm				
50 slm				

zu erkennen. Daher wurden deutlich höhere Flüsse gewählt, wodurch die Flammenzone vergrößert wurde. Hieraus folgten eine bessere örtliche Auflösung und ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis. Die stabilen Flammenformen sind in Tab. 11.1 dargestellt, die zur Düsenposition zugehörigen Öffnungsflächen sind in Tab. 11.2 aufgeführt. Sie wurden durch Fotografie mit einem Maßstab ermittelt. Der durch die Öffnungsgröße bedingte Druck wurde im Kaltgasstrom vor dem Eintritt in den Düsenkörper gemessen. Für die kleinstmögliche Öffnung Düse 1 konnten Flüsse bis 30 slm stabilisiert werden, bevor die Flamme durch den Gasstrom erlosch. Diese Flammen zeigten jedoch kaum Produktsignal, weswegen sie für eine systematische Untersuchung nicht weiter verfolgt wurden. Für die Düsen 2 bis 4 wurden bis zu 50 slm erreicht, darüber hinaus war ein Dauerbetrieb konstruktionsbedingt nicht möglich. Mit zunehmendem Fluss nahm die Entfernung der maximalen Emission von der Düsenöffnung zu. Bei vielen Profilen ist die Zweiteilung des Emissionsprofils an den Ausläufern des Flammenkegels erkennbar.

**Tab. 11.2:** Fläche des Gasauslass und Druckanstieg in der Düse abhängig vom Kaltgasstrom.

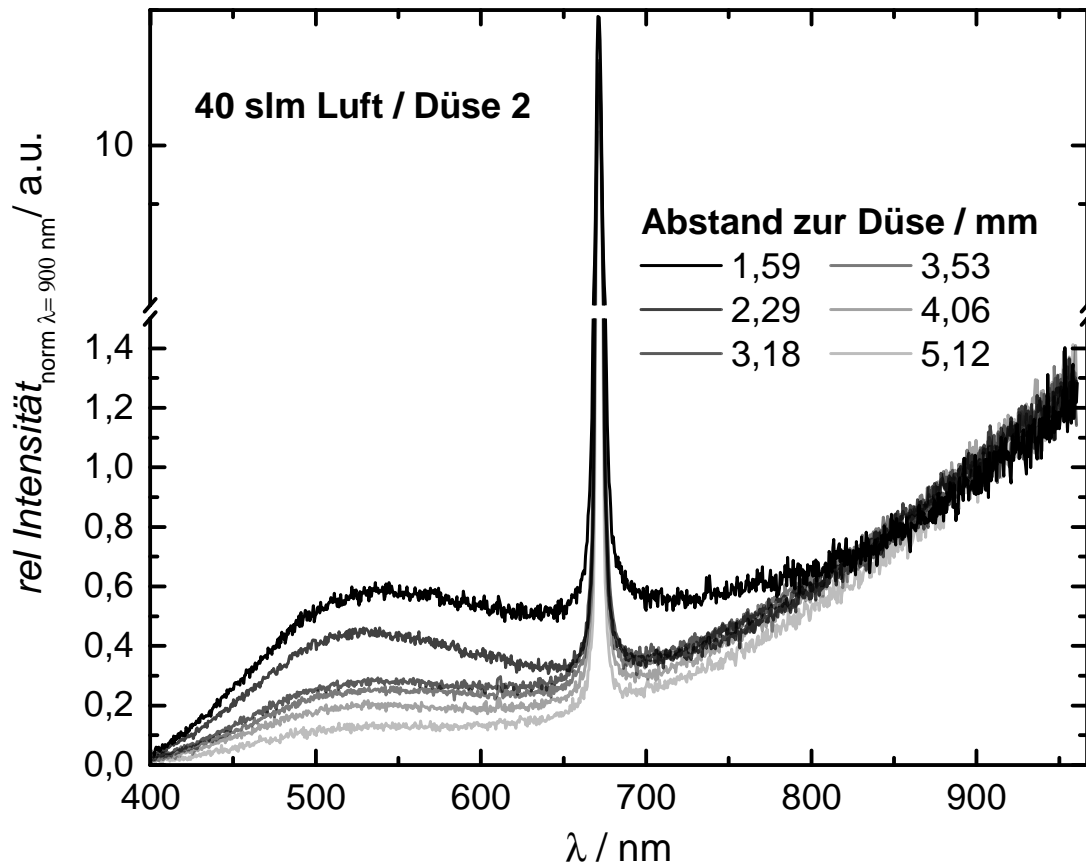
Düsenposition	Gasöffnung mm <sup>2</sup>	Druckänderung durch Flussgröße mbar/slm
1	1,32	0,118
2	1,61	0,084
3	1,94	0,067
4	2,32	0,056

Diese wird durch Li-Atome im Randbereich des Sprühkegels verursacht, die mit Umgebungsluft reagieren, während der Strahl in der Mitte schon abreagiert oder sauerstoffverarmt ist. Das Sprayprofil wird mitunter von Lithiumverkrustungen stark verändert, diese lassen sich jedoch durch Flussänderungen umgehend entfernen. Die Dynamik der Bilder<sup>1</sup> ist jeweils auf ihr eigenes Minimum und Maximum kalibriert, da die absolute Intensität eines Bildes abhängig von der Lithiumverfügbarkeit ist: Aufgrund der Ansaugung des flüssigen Lithiums durch den Gasstrom ist keine definierte Stöchiometrie einstellbar, durch den Verbrauch nach Ende der Reaktion lässt sich jedoch abschätzen, dass hinsichtlich O<sub>2</sub> als einzigem Reaktionspartner die Stöchiometrie  $\phi = 0,2$  nicht übersteigt. Ist die Lithiumversorgung in einem Versuchsdurchgang besonders effizient, wirkt sich dieses direkt auf den Umsatz und damit auf die Signalqualität aus.

## 11.2 Messung und Spektren

Es wurden Spektren aus dem Zentrum der Düse ins Abgas zeigend aufgenommen, sodass ein Spektrum die Summe der Informationen des Querschnitts durch die Flamme enthält. Da sich auch bei längeren Messungen die Luft 1 cm neben dem Lithiumauslass nicht über 60°C erhitzte, wurde davon ausgegangen, dass sich ausbreitende lithiumhaltige Kaltgaszonen keine Rolle spielen. Aufgrund der geringen Intensität wurde für systematische Messungen eine Blendenzahl von

<sup>1</sup>Dynamischer Bereich: 16 Bit  $\equiv$  65536 Graustufen, handelsübliche Kamera: 3 Kanäle à 8 Bit  $\equiv$  256 Graustufen



**Abb. 11.2:** Änderung der Chemilumineszenzsignale der 40 slm Luft Sprayflamme an Düse 2 abhängig vom Abstand zur Düse.

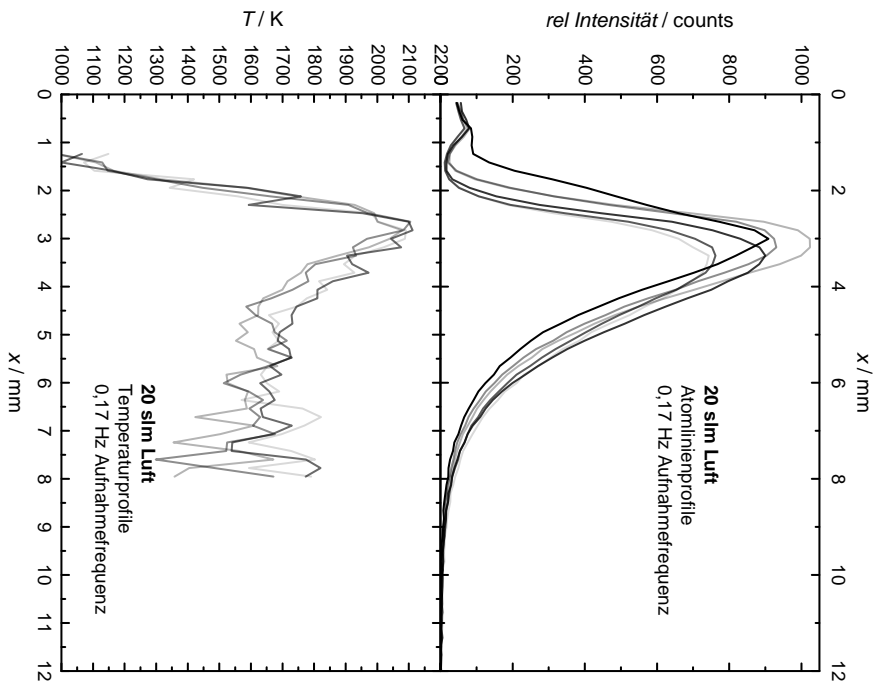
5,6 gewählt, nachdem kein Informationsverlust gegenüber einer weiter geschlossenen Blende festgestellt werden konnte. In Abb.11.2 ist ein Spektrum einer 40 slm Luftflamme dargestellt. Es fällt der geringe Beitrag der Atomlinien höherer Anregungsniveaus auf, obwohl die Temperaturen hierzu ausreichen sollten. Die 670 nm-Atomlinie trägt annähernd mit 20% zur Gesamtstrahlungsleistung im detektierten Spektralbereich bei. Der Schwarzkörperhintergrund variiert mit 60 – 80 % Strahlungsbeitrag abhängig von der Entfernung zur Düse. Der relative Beitrag der LiO-Banden bei 500 nm nimmt mit dem Abstand zur Düse kontinuierlich ab. Im Gegensatz zu den Untersuchungen am Reaktor und Fallrohr gibt es keinen deutlichen Bandenbeitrag im roten Spektralbereich. Dies deutet darauf hin, dass keine Li<sub>2</sub>-Signale emittiert werden. Ebenso fehlen die Atomliniensignale der höher angeregten Übergänge und Na- und K-Verunreinigungen, bzw. treten sie stark im Vergleich zu den Ergebnissen aus Reaktor und Fallrohr zurück. Eine

Erklärung hierfür ist die schnelle Reaktion von  $\text{Li}_{\text{gas}}$ , das so kein Signal mehr aussenden kann. Die Tatsache, dass die  $2S \leftarrow 2P$ -Linie so deutlich ausgeprägt ist, könnte dadurch begründet sein, dass diese Atome in den kühleren Randbereichen auftreten und dort die Reaktionswahrscheinlichkeit abnimmt. Ebenso möglich ist eine erhöhte Reaktionsrate von stark angeregten Teilchen, dies würde jedoch nicht die Abwesenheit des Na-, und K-Signals gegenüber der stark ausgeprägten Li-Linie erklären.

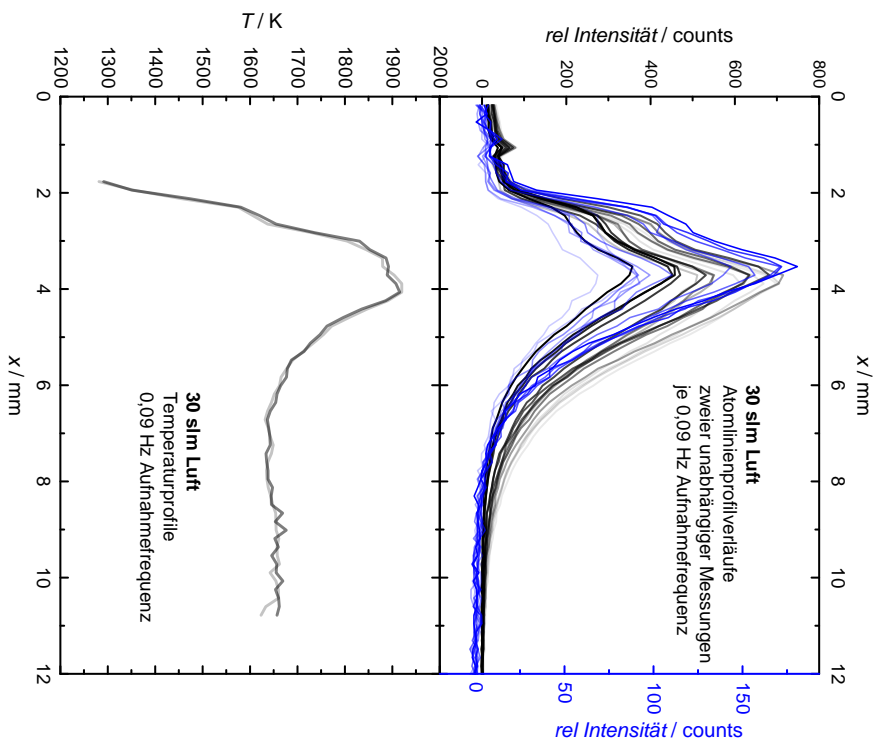
## 11.3 Ergebnisse

Für geringe Flüsse mit allen Düsen unter 20 slm konnte ermittelt werden, dass auf das örtliche Maximum der Atomlinienintensität bis zum Verlöschen der Linienemission ein Bereich mit Schwarzkörperstrahlung von etwa 1620 K folgt. Im Rahmen der Messgenauigkeit entspricht dies der Siedetemperatur von Lithium. Da beim Verdüsen nicht sämtliche Lithiumpartikel (Größenordnung 30  $\mu\text{m}$ ) entzündet wurden, was durch die metallischen Partikel am Reaktorfenster deutlich wurde, ist davon auszugehen, dass es sich um einen sehr stabilen Temperaturbereich handelt. Dieser wird nicht überschritten, solange lokal nicht die hohe Verdampfungsenthalpie des Lithiums ( $\Delta H_{\text{sd}} = 147,7 \text{ kJ/mol}$ ) für sämtliche Partikel aufgebracht werden kann.

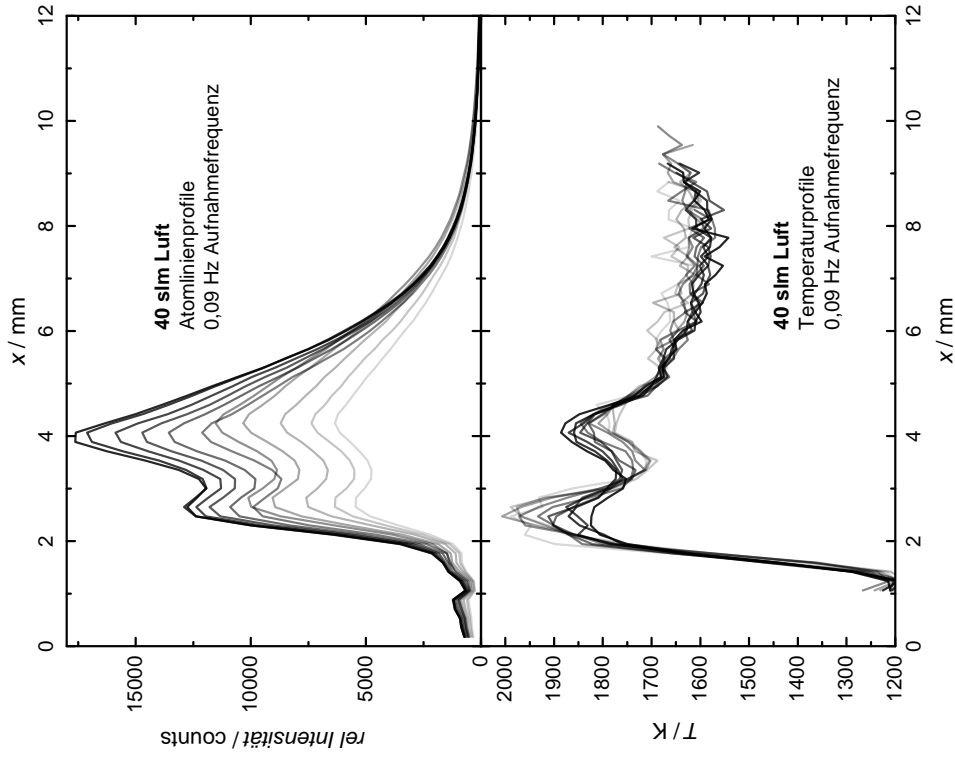
Für größere Flüsse ändern sich die Verbrennungseigenschaften, was hier am Beispiel von Düse 2 ausführlich erläutert wird: Bereits ab 20 slm (Abb. 11.3) wird ein Temperaturmaximum festgestellt, welches 1,2 mm auf das Atomlinienmaximum folgt. Für 30 slm (Abb. 11.4) wird bereits eine Zweiteilung des Signals angedeutet (Darstellung der beiden signalstärksten Temperaturprofile). Für das Atomlinienprofil zeigt sich bereits eine deutliche Schulter bei geringerem Abstand von der Düse. In blau dargestellt ist ein zweiter unabhängiger Versuchsdurchgang zum Vergleich der Reproduzierbarkeit der Profile aufgetragen. Trotz unterschiedlicher Detektionsintensität ist die Profilform beider Versuche vergleichbar. Da in der mageren Flamme die Signalintensität direkt mit der Menge an mitgerissenem Lithium skalierte, zeigt sich, dass die Profilform wenig auf Veränderungen der Stöchiometrie reagiert. Bei 35 slm (Abb. 11.5) ist die Ausbildung zweier Maxima deutlich im Temperaturprofil erkennbar, im Atomlinienprofil sind Hauptsignal



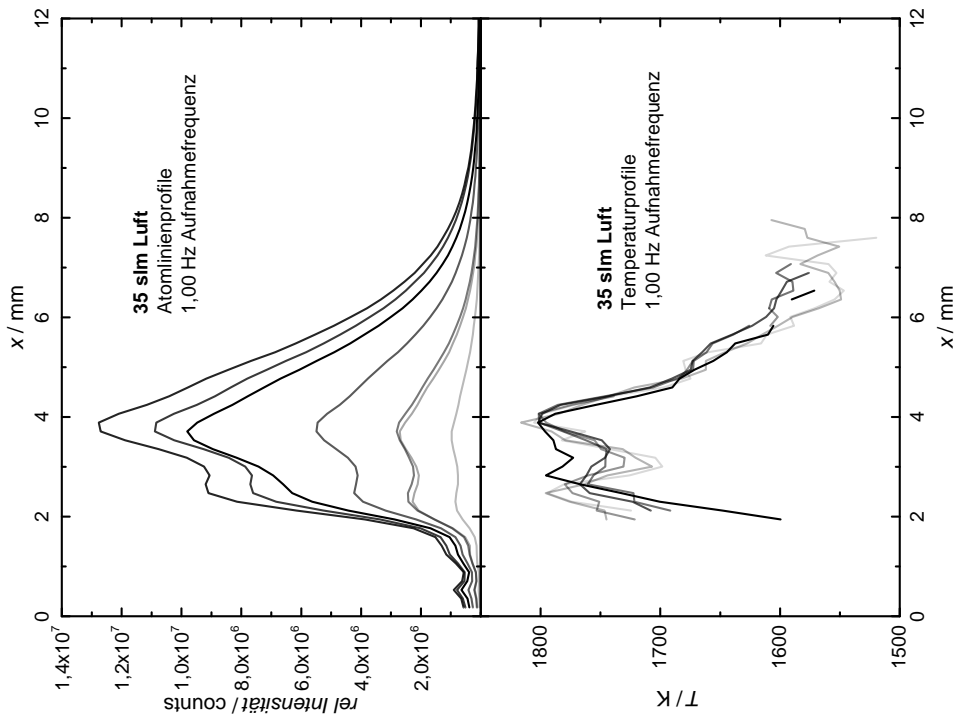
**Abb. 11.3:** Atomlinien- und Temperaturprofil der Lithium-sprayflamme mit 20 slm Luft abhängig vom Abstand zur Düse.



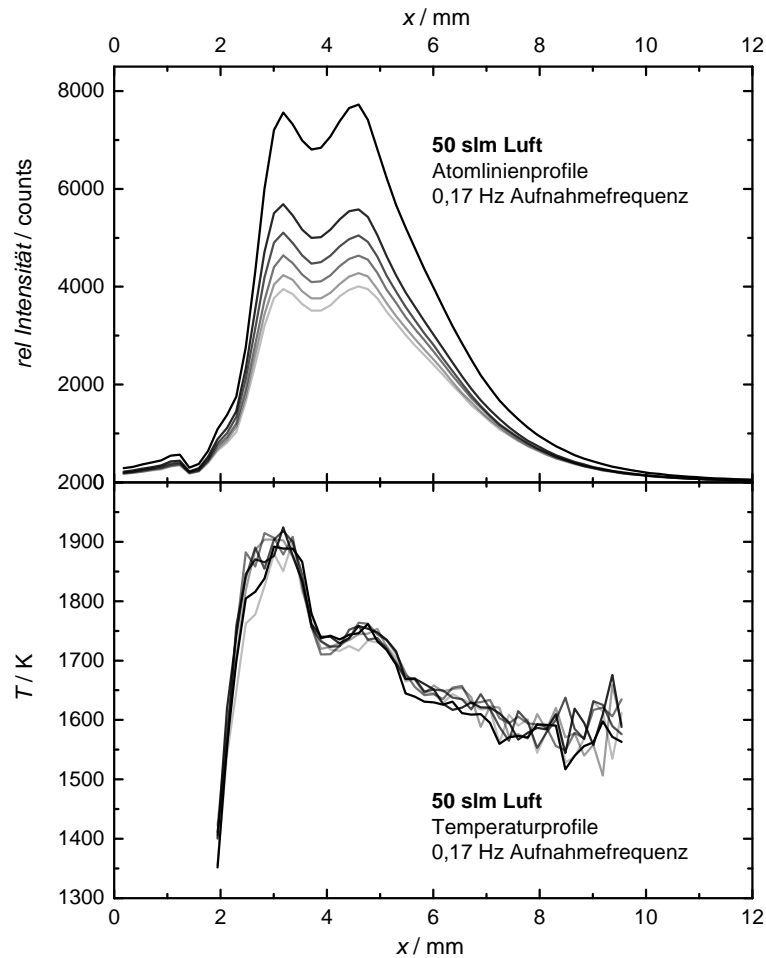
**Abb. 11.4:** Atomlinien- und Temperaturprofil der Lithium-sprayflamme mit 30 slm Luft abhängig vom Abstand zur Düse. Mit aufgetragen ist eine Messung, deren SK-Signal zu gering zur Auswertung war, deren Atomlinienprofile jedoch mit der brennstoffreicheren Flamme übereinstimmen.



**Abb. 11.6:** Atomlinien- und Temperaturprofil der Lithium-sprayflamme mit 40 slm Luft abhängig vom Abstand zur Düse.



**Abb. 11.5:** Atomlinien- und Temperaturprofil der Lithium-sprayflamme mit 35 slm Luft abhängig vom Abstand zur Düse.



**Abb. 11.7:** Atomlinien- und Temperaturprofil der Lithiumsprayflamme mit 50 slm Luft abhängig vom Abstand zur Düse.

und Schulter deutlicher separiert. Für 40 slm (Abb. 11.6) gelang eine Messung mit besonders starker, gleichmäßig langanhaltender Emission. Das zweite Atomliniennissionsmaximum bildet sich bei größeren Abständen vom Brenner aus, das erste Temperaturmaximum wird deutlich größer als das Zweite. Über die Dauer der Reaktion steigt die Temperatur des ersten Maximums an, die des Zweiten sinkt. Die im Abgas ermittelte Schwarzkörpertemperatur entspricht weiterhin der Verdampfungstemperatur des Lithiums, bis die Emission verschwindet. Die Verlagerung der größten Temperatur hin zum ersten Maximum ist ein Effekt der Erhitzung der Düse während des Dauerbetriebs, welche einem Anstieg von etwa 200 auf 300°C während 15 min Betrieb entsprach. Durch die höher werdende Gastemperatur steigt der Umsatz im ersten Maximum, sodass weniger Edukte

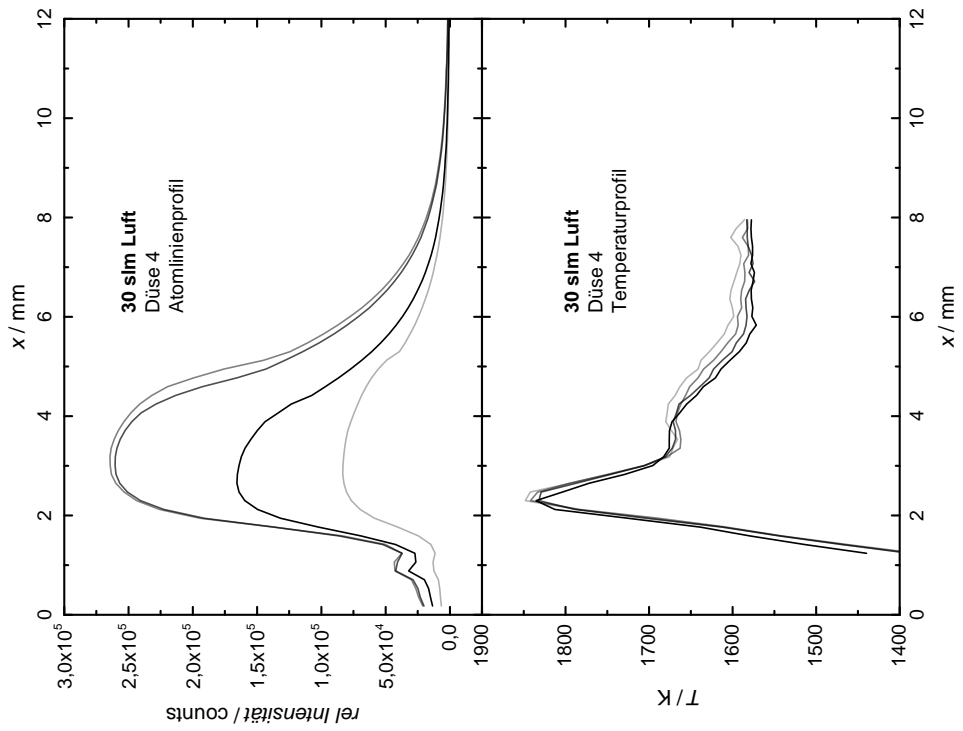


Abb. 11.9: Atomlinien- und Temperaturprofil der Lithium-sprayflamme mit 20 slm Luft abhängig vom Abstand zur Düse 4.

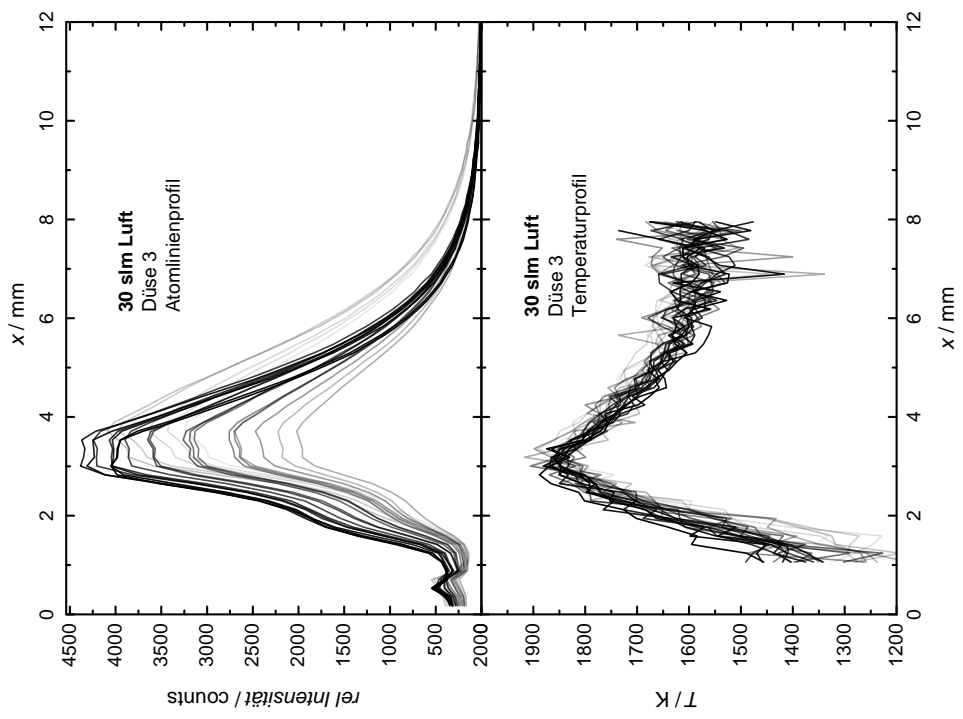


Abb. 11.8: Atomlinien- und Temperaturprofil der Lithium-sprayflamme mit 20 slm Luft abhängig vom Abstand zur Düse 3.

im zweiten Maximum ankommen und dort weniger Reaktionsenthalpie freigesetzt wird. Für 50 slm (Abb. 11.7) hat der Abstand von der Düse für beide Atomlinienmaxima zugenommen, sie sind nun etwa gleich intensiv. Die Temperatur des zweiten Temperaturmaximums hat weiter abgenommen.

Zum Vergleich des Druckeinflusses wurden die Messungen von 30 slm Luft bei Düsenposition 3 und 4 hinzugezogen (Abb. 11.8 und 11.9). Aufgrund des geringeren Drucks bauen sich Atomlinien- und Temperaturmaximum bei geringerem Düsenabstand auf. Für Düse 3 ist bereits die Bildung eines zweiten Maximums zu erkennen, bei Düse 4 wird ein breites Atomlinienmaximum erzielt, die Trennung in zwei Signale erfolgt erst bei höheren Flüssen. Für Düse 4 wird im Temperatursignal ab 4 mm Abstand eine Schulter detektiert, für Düse 3 erfolgt ein gleichmäßiger Übergang, der für beide Temperaturprofile mit der Lithiumsiedetemperatur ab 6 mm bis zum Detektionslimit endet.

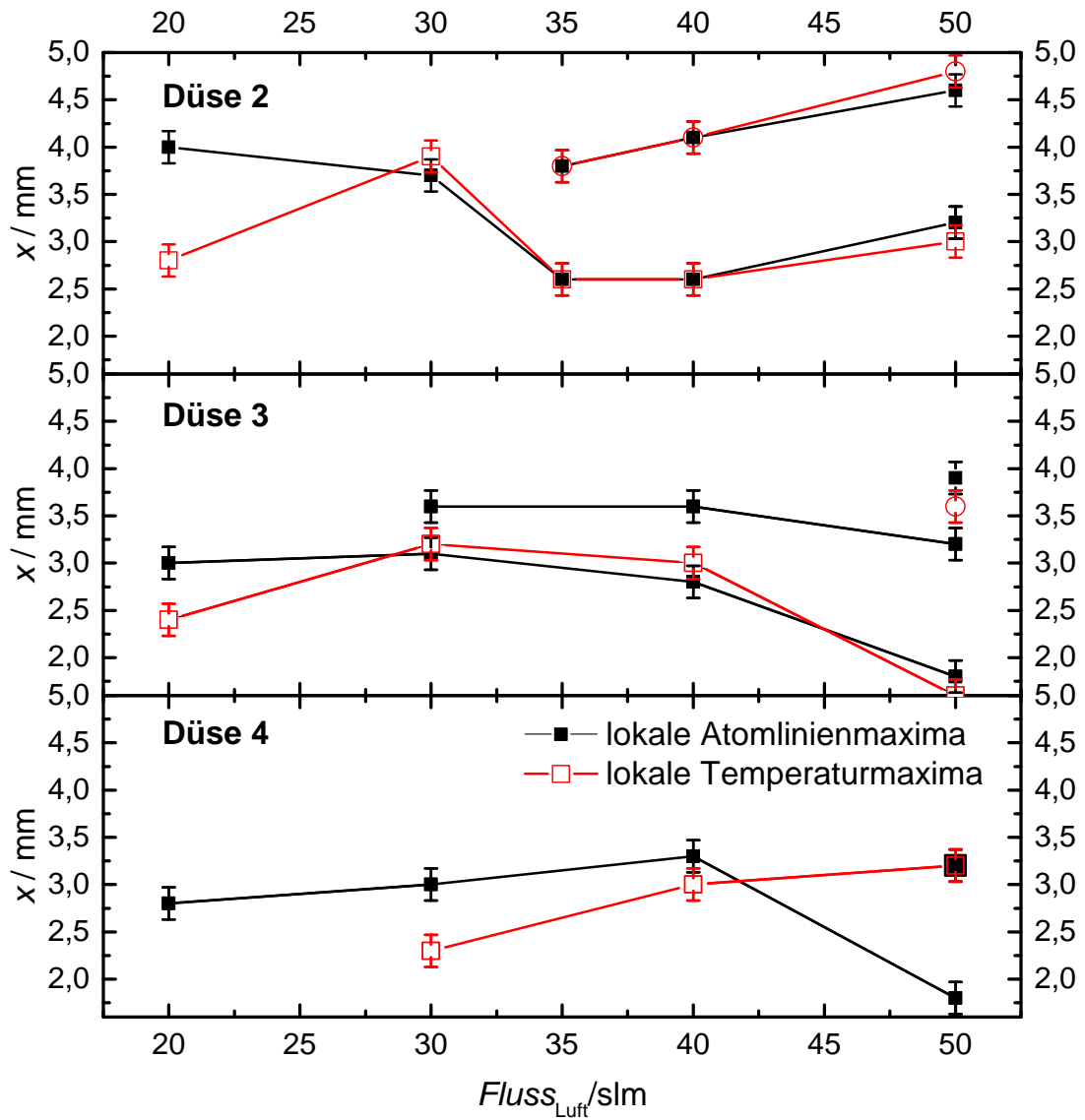
Die Atomlinien- und Temperaturemissionsmaxima konnten auf das durch die Düse erzeugte Strömungsprofil zurückgeführt werden. Mittels eines Schlierenexperiments wie durch Noske<sup>[180]</sup> beschrieben, konnte gezeigt werden, dass bei den verwendeten Drücken in purer Luft Zonen höheren Drucks entstehen. Deren Abstand stimmt unter Vernachlässigung der lokal erhöhten Temperatur gut mit Position und Anzahl der im Spray detektierten Maxima überein.

Sämtliche stabilen Messbedingungen wurden in Abb. 11.10 zusammengeführt und resultierende Atomlinienemissions- und Temperaturmaxima verglichen. Allgemeingültige Aussagen sind, dass für geringe Drücke kein Temperaturmaximum erzielt wird. Mit steigendem Druck, für große Öffnungen also erst bei größeren Flüssen, werden mehrere Atomlinien- und Temperaturmaxima erzielt. Für geringe Drücke findet sich das Temperaturmaximum noch vor dem Atomlinienmaximum, nähert sich diesem jedoch. Die Ausprägung weiterer Atomlinienmaxima wird mit zunehmendem Druck früher deutlich als die Ausprägung weiterer Temperaturmaxima. Für größere Düsenöffnungen befinden sich die Maxima näher an der Düsenöffnung.

Dass die Flammenzone mit zunehmendem Druck, bzw. Fluss weiter vom Auslass abhebt, bevor der Strom abreißt, trifft allgemein für Flammen zu. Für die Zonen größeren Umsatzes ergeben sich mehrere Deutungsansätze: Zum einen kann dort mehr Lithium anwesend sein, da die dort verdichtete Luft der Trägerstrom ist. Die vermehrte Reaktion führt zu einem Aufheizen. Ein anderer Faktor ist die lokale

Stöchiometrie: Für die vollständige Umsetzung zu  $\text{Li}_2\text{O}$  verbraucht ein Lithiumpartikel den Sauerstoff aus dem zehnfachen Luftvolumen ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 bar). Dadurch kann lokal eine brennstoffreiche Flamme auftreten, die von dem höheren Druck profitiert. Beide Effekte erhöhen durch die freiwerdende Reaktionsenthalpie die Verdampfungsrate des Lithiums, was den Reaktionsfortschritt beschleunigt. Die im Vorhergehenden diskutierte Ortsfestigkeit der Maxima unabhängig von der Li-Konzentration und die durch die Gastemperatur bedingte Veränderlichkeit der Reaktionstemperaturen an diesen Orten lässt den Schluss zu, dass das Flammenprofil stärker von den Strömungseigenschaften beeinflusst ist. Bei ausreichendem Fluss wird einer lokalen  $\text{O}_2$ -Verarmung entgegengewirkt, sodass die lokale Menge an Lithium in der Gasphase die Flammentemperatur, jedoch nicht die Position beeinflusst. Der Effekt eines ausreichenden Flusses und guter Durchmischung war auch makroskopisch deutlich: Bei Versuchen mit großen Flüssen wurde beobachtet, dass die Gesamtheit der Partikel zumindest oberflächlich reagierte, bei kleinen Flüssen waren solche Partikel in der Unterzahl.

Verbrennungen in  $\text{CO}_2$  konnten nicht durchgeführt werden, da die Flamme erlosch. Selbst geringe Verdünnungen wie z. B. 3 slm  $\text{CO}_2$  zu einer auf  $300\text{ }^\circ\text{C}$  vorgewärmten 35 slm Luftflamme, führten innerhalb von Sekunden zum Verlöschen einer zuvor stabil brennenden Flamme, welche sich durch Beenden der  $\text{CO}_2$ -Beimischung umgehend wieder entzündete. Für Experimente in  $\text{CO}_2$  ist somit eine starke Gasheizung nötig, für Experimente mit höherem Sauerstoffanteil, dessen Reaktionsenthalpie das  $\text{CO}_2$  zur Reaktion bringen könnte, ist ein Neubau des Brenners mit oxidationsresistenten Heizungen, Ventilen und Druckmessgeräten erforderlich.



**Abb. 11.10:** Stabilitätsdiagramm zur gemeinsamen Darstellung der Betriebseigenschaften aller relevanten Sprühprofile. Die Atomlinien- und Temperaturmaximumpositionen werden anhand ihres Abstands  $x$  von der Düse charakterisiert. Mit zunehmendem Fluss nimmt der Abstand zum Auslass zu, bis sich weitere lokale Maxima bilden.

## 11.4 Diskussion

Mit dem Spraybrenner wurde eine mögliche Bauform eines Brenners für ein Kraftwerk im Labormaßstab nachgestellt. Durch Anpassung der Betriebsparameter gelang die Chemilumineszenzuntersuchung, wodurch das Ziel der berührungslosen Temperaturbestimmung erreicht wurde. Durch die Veränderung der Strömung konnten Hochdruckbereiche in der Flamme erzielt werden, in denen die Temperatur über dem Kondensationspunkt des Lithiums lag, wodurch der Umsatz sichtbar verbessert wurde. Das Erreichen der maximalen Temperatur dieser Reaktion, dem Zersetzungspunkt des  $\text{Li}_2\text{O}$ , ist ebenfalls für die Effizienz eines Kraftwerksprozesses relevant. Diese Drücke sind in einem geschlossenen Kraftwerksreaktor leicht realisierbar, ebenso wie eine Gastemperatur von  $510\text{ °C}$ <sup>[181]</sup> zur Verbrennung in  $\text{CO}_2$ . Schwierigkeiten, die bei der Verdüsung des geringen Lithiumeinsatzes entstanden, entfallen in einem Aufbau im Vollmaßstab.

Die hier betrachteten Messgrößen bieten sich zur Erfassung der Betriebsparameter eines Kraftwerks an: Zum einen eignet sich das starke Atomliniensignal zur Lokalisation von heißem Lithium im Reaktionsraum, zum anderen kann durch das Schwarzkörperstrahlungssignal die Produkttemperatur bestimmt werden. Die Eduktmischung könnte hinsichtlich der Optimierung von Temperatur und Umsatz mithilfe dieser Parameter geregelt werden.



# 12 Konstruktion eines Lithiumgasreaktionsrohrs

Mit den drei zuvor beschriebenen Reaktortypen konnten Verbrennungssituationen nachgestellt werden, die verschiedene Bedingungen in einem technischen Prozess realisieren. Hierbei blieben Details der resultierenden Spektren ungeklärt, die sich unter den heterogenen Reaktionsbedingungen nicht vollständig aufklären ließen. Daher wurde in dieser Arbeit ein Metallgasreaktionsrohr konstruiert, welches zur Grundlagenforschung an Gasphasenreaktionen des Lithiums beitragen soll. Durch die homogenen und kontinuierlichen Bedingungen sollen Effekte sich räumlich und zeitlich ändernder Bedingungen ausgeschlossen werden.

Es unterscheidet sich dadurch von bisherigen Konstruktionen, dass Lithium und der Reaktionspartner gasförmig in einem optisch zugänglichen Bereich aufeinander treffen. In anderen Experimenten zur Spektroskopie der Produkte werden die zu untersuchenden Spezies durch Matrixablation bereitgestellt<sup>[182]</sup> oder Lithium wird als Feststoff einem Gasstrom ausgesetzt<sup>[75]</sup>. Auf der anderen Seite existieren Experimente mit statisch eingeschlossenem gasförmigen Lithium<sup>[183,184]</sup>, bei denen kein Reaktionsgasstrom vorliegt.

Für die Konstruktion mussten alle Teile unter Lithiumexposition hochoverhitzbar sowie korrosionsbeständig und vakuumdicht sein. Daher wurde das Gasrohr auf der Basis von Conflat-Flanschbauteilen aus VA-Edelstahl aufgebaut. Die Reaktionszone wurde möglichst hoch erhitzbar geplant, zusätzlich sollte das Lithiumreservoir mindestens 100 °C höher erhitzbar sein, damit neben ausreichendem Dampfdruck des Lithiums auch die Kondensation von Produkten im Reservoir unwahrscheinlich wird. Die optischen Zugänge, Druckmessköpfe und Sensordurchführungen sind zu empfindlich für die Prozesstemperaturen und müssen daher in einem Bereich des Reaktionsrohrs angebracht werden, in dem sich

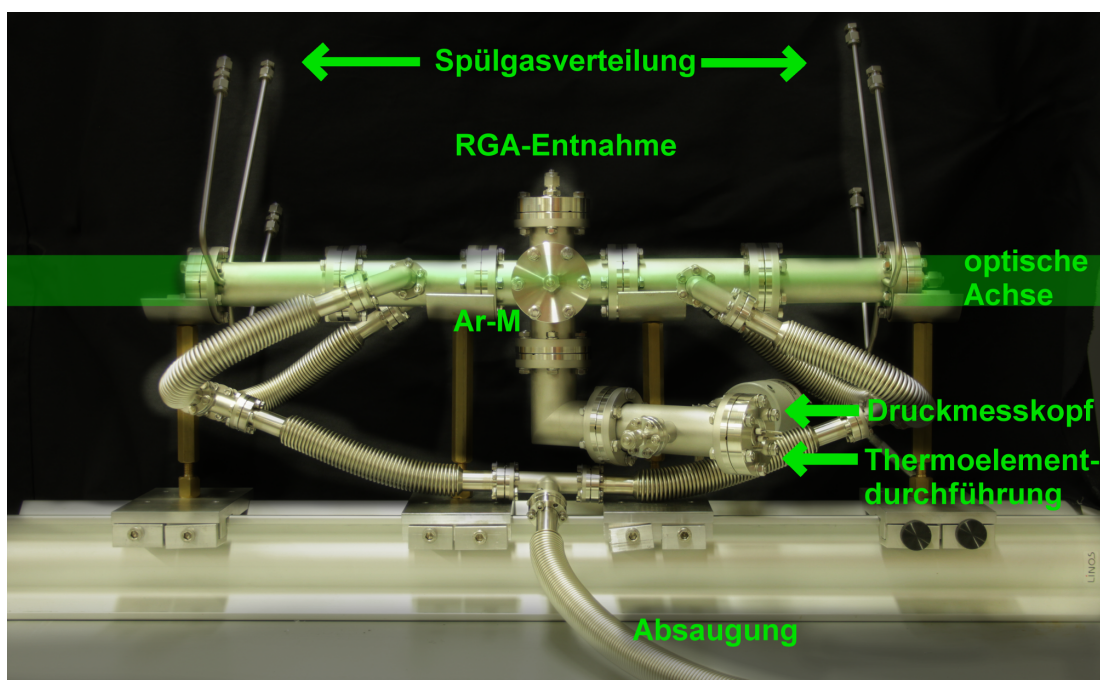
das Prozessgas bereits ausreichend abgekühlt hat und eine mögliche Kondensation von Lithium und seinen Produkten bereits zuvor in einem unkritischen Bereich eingetreten ist. Der ganze Aufbau wurde so geplant, dass die optische Achse kürzer als 1 m ist, um für zukünftige Experimente wie z. B. mittels Cavity-Ring-Down-Spektroskopie als stabiler Resonator geeignet zu sein.

### 12.1 Aufbau

In Abb. 12.1 ist das noch nicht mit Heizung und Isolation ummantelte Mittelstück des Metallgasreaktors dargestellt. Der Reaktionsbereich des Lithiumgasrohrs besteht aus einem CF40 Doppelkreuzstück. Jeweils gegenüberliegend sind die Eduktzuströme und die optischen Zugänge angebracht. In der optischen Achse erfolgt auch die Absaugung auf beiden Seiten der Reaktionszone mit jeweils zwei CF16 Zugängen, um ein möglichst gleichmäßiges Strömungsfeld zu erhalten. Das Innenvolumen des Rohrs entspricht 0,8 L entlang der optischen Achse, inklusive kühlerem Seitenarm etwa 1,1 L.

#### Heizung

Das Reaktionsrohr wird durch Heizschnüre (Horst, HSQ 370 W/ 1000 W) in verschiedenen Zonen unterschiedlich stark geheizt. Die Hauptreaktionszone und die Bereiche bis zur Absaugung werden stark durch Glasfasergewebe isoliert auf eine Außentemperatur von 500 °C erhitzt. Dazu wurden Thermoelemente Typ K in die Wicklung eingefügt und die Leistung der Heizschnüre über einen PID-Regler (Horst, CR10) vorgegeben. Im Gleichgewichtsbetrieb lässt sich so im Rohr eine Gastemperatur von 440 °C erreichen. Zu den Fenstern hin wurde ein Temperaturgefälle erzeugt, um die Kondensation von Teilchen möglichst früh auf der Strecke zu erzwingen, falls sie die Absaugung passiert haben sollten. Die Edukte werden jeweils in einem geheizten Argonstrom in das Rohr geleitet (Abb. 12.2). Dazu werden die Gase durch speziell angefertigte, evakuierbare Heizschläuche (Horst, T5, 660 W mit MC1 PID-Regler) auf 480 °C temperiert. Eventuelle Mischgase werden im Schlauch Ar-M gemeinsam mit dem Argonstrom erhitzt, der Schlauch

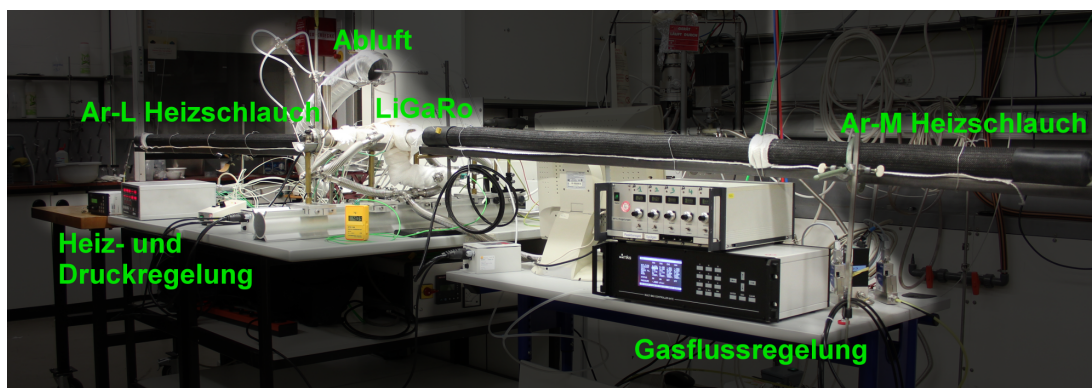


**Abb. 12.1:** Foto des Lithiumgasreaktionsrohrs ohne Heizung und Isolierung aus Blickrichtung des Argon-Mischgasanschlusses (Ar-M).

Ar-L führt zum Lithiumreservoir und dann zum Reaktionsrohr. Sind das Rohr und die Gase vollständig aufgeheizt, wird die Reservoirheizung angeschaltet und eine kleine Menge Lithium (1–5 g) auf etwa 750 °C erhitzt. Dies geschieht in einem durch die mechanischen Werkstätten der Fakultät Chemie angefertigten Edelstahlriegel, welcher eine optimale Auflagefläche für einen Flachheizer (Bach, 600 W, Horst HT30 PID-Regler) bietet. Beides zusammen ist in eine isolierende Keramikmatrix eingefügt. Da um 700 bis 800 °C der Dampfdruck des Lithiums stark zunimmt<sup>[68]</sup>, ist ein Erreichen dieses Temperaturbereichs im Reservoir wichtig für eine ausreichende Lithiumgaserzeugung.

## Optische Zugänge und Sensoren

Als optische Zugänge wurden in CF40 Flansche eingelötete Saphirgläser (Vacom) verwendet, welche temporär bis maximal 450 °C aufheizbar sind. Der Transmissionsbereich des Saphirs reicht von 250 nm bis zu 5 µm. Damit ist das Reaktionsrohr sowohl für die Untersuchung von Li-Atomlinien und Produktbanden (siehe Abb. 9.9) geeignet, als auch für die *online*-Beobachtung einiger Reaktionsgase



**Abb. 12.2:** Kompletter Aufbau des Lithiumgasreaktionsrohrs in Betrieb. Vorne die Gasflussregler und Heizschlauch Ar-M, der das Reaktionsgas trägt, hinten Heizschlauch des Gasstroms Ar-L, der gasförmiges Lithium aus dem Reservoir aufnimmt.

mit einem Quantenkaskaden- oder Diodenlaser, wie z. B.  $\text{CO}_2$  und sein Produkt  $\text{CO}$ . Je drei besonders nah auf der Fensterseite eines CF40 Zwischenstücks angeschweißte 6 mm Swagelokrohre umspülen die Fenster mit einem nicht geheizten Argonstrom, um die Kondensation von Li und seinen Produkten zu verhindern. Im Doppelkreuz oben befindet sich ein Zugang für die quadrupolmassenspektrometrische Untersuchung, durch den Gas aus der Hauptreaktionszone entnommen werden kann. Unten wurden ein Krümmer und ein Zwischenstück angebracht, welche nur auf  $150^\circ\text{C}$  beheizt werden. Dadurch können in dieser Zone der empfindliche Druckmesskopf und die Thermoelementvakuumdurchführung angebracht werden. Das Thermoelement Typ K wird im Inneren des Rohrs bis in die heiße Reaktionszone geführt.

## 12.2 Detektion und Ergebnisse

Das oben beschriebene Lithiumgasreaktionsrohr wurde mit einem Atomlinienabsorptionsexperiment in Betrieb genommen, bei dem das Rohr gleichmäßig mit einer Halogenlampe und Linse ausgeleuchtet wurde. Es wurde die bereits für die Chemilumineszenzexperimente vorgestellte Detektion verwendet. Die Spaltbreite betrug  $50\ \mu\text{m}$ , mit dem 1800 pro mm Strichgitter des Monochromators wurde ein Wellenlängenbereich von 30 nm abgebildet.

Die Flüsse Ar-M und Ar-L betragen standardmäßig 0,10 slm, der Spülgasfluss

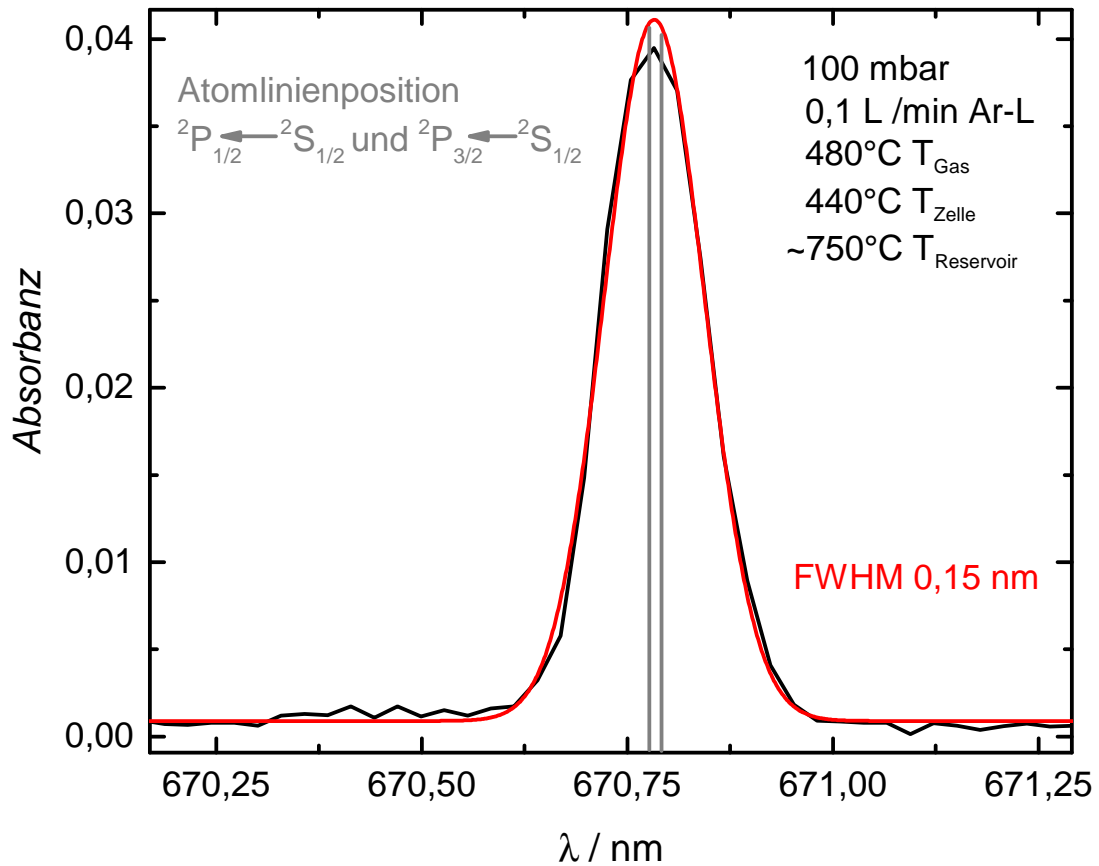
0,25 slm und der Druck 100 mbar. Für die Reaktionsträgergase ergab sich damit eine mittlere Verweilzeit von 4,1 s zwischen den Absaugöffnungen. Das Lithiumreservoir wurde mit gereinigtem Li unter Argonatmosphäre befüllt. Dieses wurde in das Experiment eingesetzt und zum Ausgasen eventueller Wasseranhaftungen auf dem Stahl bei 80 °C temperiert, während Heizschläuche und Reaktionsrohr auf Betriebstemperatur gebracht wurden. Nach Erreichen der Gleichgewichtsbetriebstemperatur wurde das Lithiumreservoir mit einer Heiztemperatur von 900 °C auf über 750 °C auf der Lithiumauflagefläche gebracht. Mit den eingesetzten 2,5 g Li konnte das Reaktionsrohr bei den oben genannten Betriebsparametern 3 h konstant betrieben werden. Mit dem Massenspektrometer wurde dabei die Gaszusammensetzung in der Reaktionszone überwacht und Einflüsse durch Leckflüsse oder das Entweichen von im Lithium eingeschlossenen Gasen ausgeschlossen. Das über die Breite des Detektionsbereichs gemittelte Absorptionssignal ist in Abb. 12.3 im Vergleich zur Linienposition des Dubletts dargestellt.

Aus der Absorbanz lässt sich mittels des Absorptionskoeffizienten die Konzentration gasförmigen Lithiums im Strahlengang feststellen. Dazu wird aus dem Einstein  $A_{21}$ -Koeffizienten<sup>[185]</sup> der Absorptionsquerschnitt bestimmt<sup>[103]</sup>. In Tab. 12.1 ist für mögliche Absorptionsstrecken von 0,5 cm bis zu 26,0 cm der aus der Transmission  $T$  berechnete Konzentrationsbereich angegeben. Dabei wird mit 0,5 cm der Durchmesser des Rohrs Ar-L als minimale Absorptionsstrecke angenommen. Als Maximalfall ohne Verluste durch Kondensation wird die Strecke zwischen den Absaugungen von 26,0 cm betrachtet.

**Tab. 12.1:** Transmission  $T$  und daraus abgeleitete Konzentrationen für verschiedene Reaktionsbedingungen bei einer Reservoirtemperatur von 750 °C.

Druck	Fluss Ar-L	$T$	Konzentration abhängig von $\Delta x$	
mbar	slm		ppm	mol·10 <sup>-13</sup> /cm <sup>3</sup>
100	0,10	0,80	0,07 – 03,53	1,15 – 59,55
10	0,10	0,95	0,16 – 08,11	0,26 – 13,67
10	0,15	0,91	0,27 – 14,04	0,46 – 23,67
10	0,25	0,70	1,08 – 56,38	1,82 – 95,05

Bei optimaler Isolierung sämtlicher Übergänge der Eduktströme in das Reaktionsrohr und idealer Verdampfung des Lithiums aus dem Reservoir kann laut

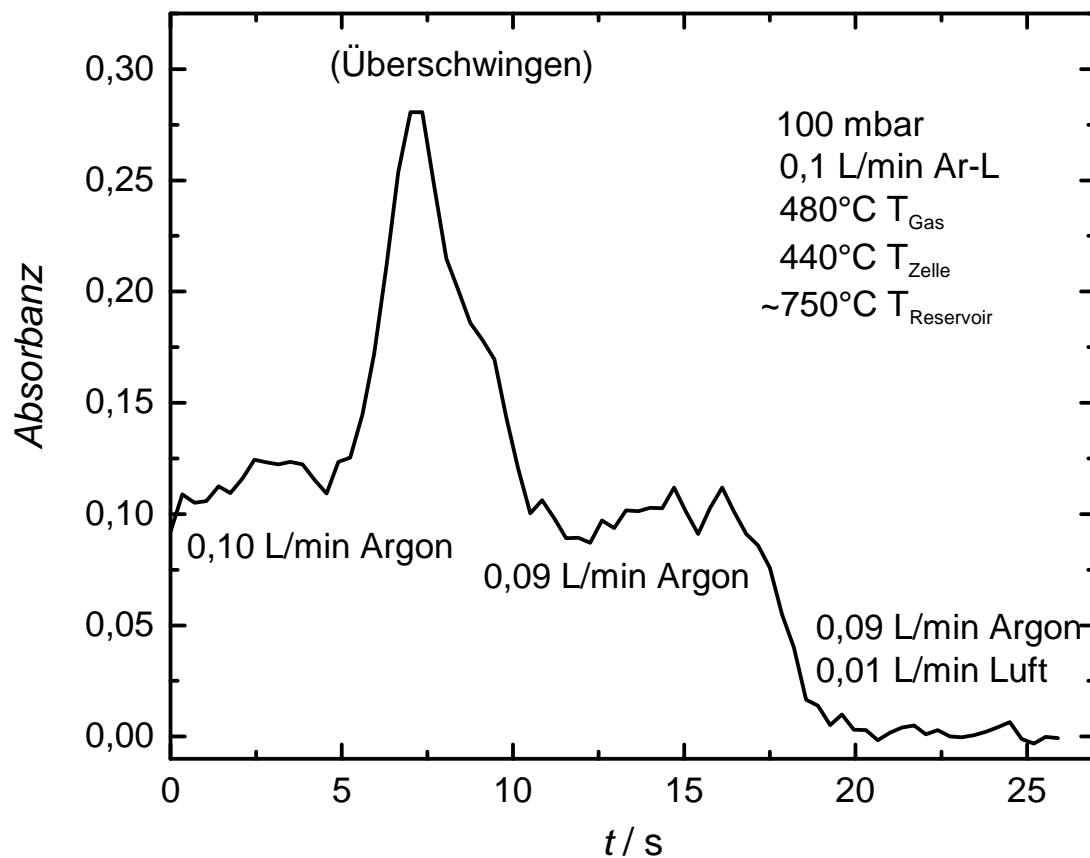


**Abb. 12.3:** Absorptionssignal des Lithiumdampfes im Gasreaktionsrohr bei einer optischen Spaltbreite von 50  $\mu\text{m}$  und 0,2 s Belichtungszeit.

Dampfdruckkurve von Lithium<sup>[186]</sup> in der Zelle eine maximale Konzentrationen von  $\text{Li}_{\text{gas}, 440^\circ\text{C}} = 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$  erreicht werden.

### Zugabe von Luft als Reaktionsgas

Für ein Gasphasenreaktionsexperiment wurden im Ar-M-Gasstrom 0,01 slm Argon durch Luft ersetzt. Mit  $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol O}_2/\text{min}$  entsprechend  $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$  ist der Sauerstoff damit deutlich überstöchiometrisch verfügbar. Das dadurch sofort ausgelöste Verlöschen der Atomlinienabsorption ist in Abb. 12.4 gezeigt. Die Fläche der Absorptionslinie ist bei Ar-M 0,10 slm Argon konstant, nimmt beim Überschwingen der Masseflussreglersteuerung kurz sprunghaft zu und liegt für Ar-M 0,09 slm Argon auf 87 % des Ausgangswertes. Wird Ar-M durch Beimischung von 0,01 slm Luft wieder auf 0,10 slm Gesamtfluss gebracht, verschwindet



**Abb. 12.4:** Fläche der Absorptionssignale des 670 nm Lithiumatomliniendubletts in Abhängigkeit von der zeitlich sprunghaft geänderten Zusammensetzung des Ar-M Gasstroms.

das Absorptionssignal im Sekundenmaßstab. Durch Abschalten des Luftstroms konnte das Signal wieder ähnlich schnell hergestellt werden.

## 12.3 Diskussion und Ausblick

Mit dem Lithiumgasreaktionsrohr steht ein Experiment zur Untersuchung der Gasphasenreaktion von Lithium bereit, mit welchem verbrennungsrelevante Reaktionen untersucht werden können. So gelang die Löschung des Absorptionssignals des Lithiums durch kontrollierte Vermischung mit geringen Mengen Luft in der optischen Achse. Durch Flussänderungen konnte die Signalstärke beeinflusst und somit das Reaktionsrohr für Techniken verschiedener Sensitivität nutz-

bar gemacht werden. Hierbei denkbar sind weitere Absorptionsexperimente im Vis-Bereich, um Lithiumlinien und Produktbanden aufzunehmen. Im mittleren Infrarot ist die Detektion von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ , bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  als Reaktionspartner sinnvoll. Produkte und Intermediate kleinster Konzentrationen könnten mit einem Cavity-Ringdown-Spektroskopie-Experiment untersucht werden.

Für das Reaktionsrohr steht ein weiterer spülbarer Fensterarm bereit, welcher im rechten Winkel zur bisher genutzten optischen Achse angebracht werden kann. Dazu kann der Anschluss für die Restgasanalyse in den auf  $150^\circ\text{C}$  temperierten Bereich verlegt werden. Durch den orthogonalen Anschluss sind weitere spektroskopische Techniken einsetzbar, wie die laserinduzierte Fluoreszenz zur qualitativen und quantitativen Detektion von Produkten und den Fluoreszenzlebenszeiten der beteiligten Spezies. Ebenso denkbar ist ein Lichtstreuungsexperiment, um die Partikelgrößen der entstehenden Produkte zu bestimmen. Letzteres würde eine sinnvolle Ergänzung zu den Partikelgrößeninformationen (Kap. 9.4) aus dem Reaktor bieten, da naszente Partikel berührungslos vermessen werden können.

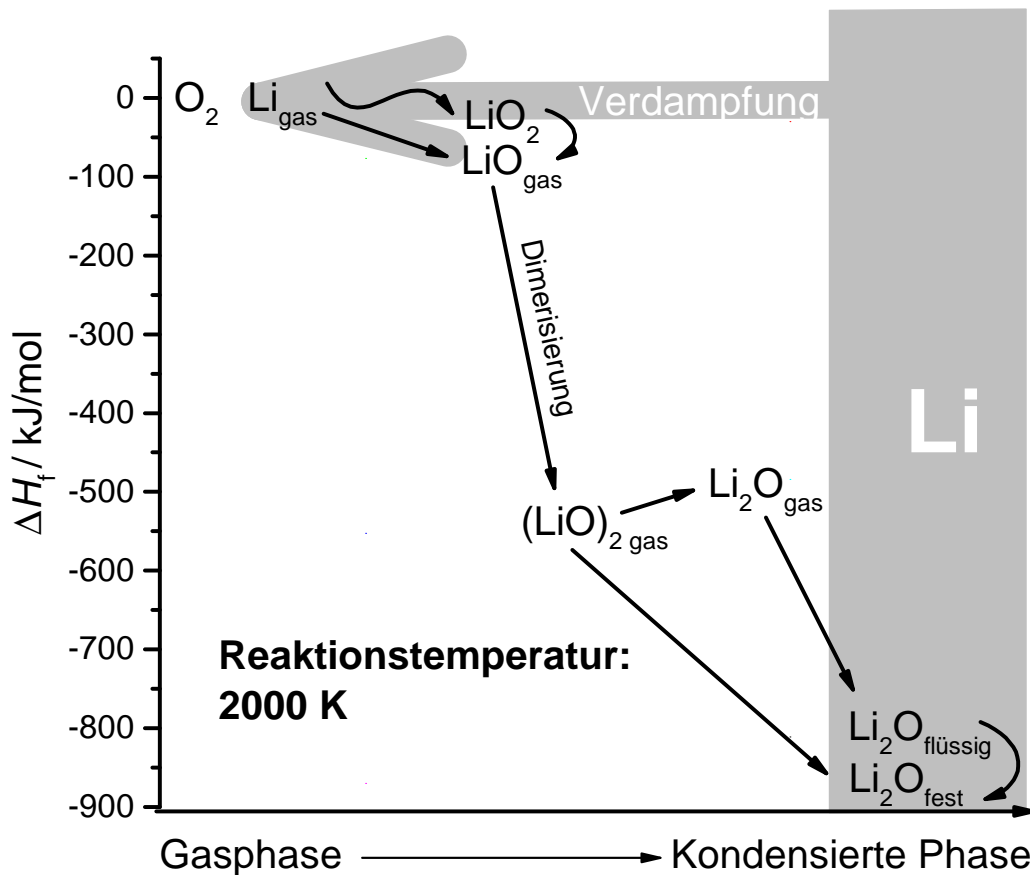
# 13 Diskussion und Mechanismus

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die Ergebnisse der Verbrennung von Lithium in verschiedenen Reaktionsumgebungen vorgestellt. An dieser Stelle soll eine Zusammenfassung der Resultate anhand des Oxidators und der daraus gewonnenen Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus gegeben werden.

## 13.1 Verbrennung von Lithium in Luft

Lithium wurde im Reaktor, im Fallrohr und im Spraybrenner mit Luft verbrannt. Grundlegend fällt auf, dass Luft in einigen Systemen der am einfachsten (Reaktor) oder einzige (Spraybrenner) realisierbare Oxidator war, es im Fallrohr jedoch selten zu einer Zündung kam. Die Gemeinsamkeit von Reaktor und Spraybrenner ist hierbei das Vorliegen von heißem Lithium in kühlerem Gas, sodass durch den mit der Temperatur steigenden Dampfdruck des Lithiums mehr Li-Atome in die Gasphase übergehen können. Im Fallrohr kann eine Oberflächenoxidation durch heißes Gas das erst im Fall flüssig werdende Partikel isolieren. Durch die behinderte Diffusion laufen weitere Oxidationsprozesse oft zu langsam ab, sodass seltener eine Verbrennungsreaktion ausgelöst wird.

In allen Systemen wurde die Maximaltemperatur für die  $\text{Li}_3\text{N}$ -Bildung überschritten, lediglich im Reaktor herrschten auf der Produktunterseite Reaktionsbedingungen, in denen eine Reaktion mit  $\text{N}_2$  möglich war. Daher ließ sich mit erhöhter Vorheiztemperatur des Lithiums die Produktzusammensetzung zu Ungunsten des  $\text{Li}_3\text{N}$  verschieben. Förderlich hingegen war ein relativer  $\text{O}_2$ -Mangel, wie er durch Verdünnung der Luft mit  $\text{N}_2$  oder lokal durch Verarmung in der Reaktionszone entsteht. Für das im Reaktor entstehende korallenartig aufgebaute Produkt ist dies neben der größeren Dichte des  $\text{Li}_3\text{N}$  formbestimmend. Die



**Abb. 13.1:** Schematische Darstellung der Lithiumverbrennung in Luft. Als Gasphasenreaktionspartner von verdampftem Li wirkt  $O_2$  an der Bildung verschiedener Intermediate mit. Diese reagieren abschließend mit Li an der Grenzfläche der kondensierten Phase bestehend aus Produkten und dem Li-Reservoir. Standardbildungsenthalpien entnommen aus JANAF<sup>[150]</sup> und von Snow.<sup>[187]</sup>

Dendritenform des  $Li_2O$ -Produktanteils wird dadurch begünstigt, dass nach Reaktionsstart das Lithium nach und nach verdampft und einige Reaktionsschritte in der Gasphase stattfinden. In Abb. 13.1 ist ein Vorschlag für den Reaktionsmechanismus dargestellt, wie er bei der durch die Chemilumineszenzuntersuchung ermittelten Temperatur von etwa 2000 K bei Normaldruck ablaufen könnte. Es sind die temperaturabhängigen Standardbildungsenthalpien aufgetragen. Der stoffliche Reaktionsverlauf entspricht hier dem örtlichen Reaktionsverlauf von der Gasphase mit  $O_2$ -Überschuss hin zum flüssigen Lithiumreservoir. Aus letzterem verdampft Lithium, welches mit  $O_2$  laut Literatur (Matrixexperimente bei 15 K, siehe Kap. 5.3) zu  $LiO_2$  reagiert. Die Enthalpie dieses Intermediats ist bei Flammentemperatur unbekannt, wahrscheinlich aber positiv<sup>[187]</sup>, weshalb

eine schnelle Reaktion zu LiO erfolgen sollte. Eine direkte Bildung von LiO mit einem O-Atom ist aufgrund dessen Bildungsenthalpie von  $\Delta H_{2000\text{K}} = 255 \text{ kJ/mol}$  nicht zu bevorzugen. Durch Dimerisierung von LiO zu  $(\text{LiO})_2$  erfolgt eine weitere Energiefreisetzung. Nahe der Oberfläche des Lithiumreservoirs stehen ausreichend Li-Atome zur Verfügung, um zu  $\text{Li}_2\text{O}$  zu reagieren. Am günstigsten ist hierbei die direkte Kondensation als Aerosol oder auf dem festen  $\text{Li}_2\text{O}$ . Für die Produktbildung auf dem Feststoff steht zusätzlich durch das Salzgitter diffundierendes Lithium aus dem Reservoir zur Verfügung (vgl. Kap. 2.3).

Ein Einfluss von Inertgasen als Beteiligte in Energietransferprozessen oder Komplexmodellen, wie in Niedertemperaturexperimenten diskutiert,<sup>[132,133]</sup> wurde bei der Mechanismusbetrachtung nicht berücksichtigt. Beim Vergleich der maximalen Gasphasen- und Aerosoltemperaturen (Abb. 9.39) wird jedoch deutlich, dass auch in Abwesenheit von Argon keine stark abweichenden Ergebnisse erzielt wurden, sodass durch evtl. *bound complex*-Bedingungen<sup>[132]</sup> kein drastischer Eingriff in die Reaktion unter Verbrennungsbedingungen erwartet wird.

Da die spektroskopischen Eigenschaften des LiO und  $(\text{LiO})_2$  und auch des  $\text{LiO}_2$  ähnlich sind (vgl. Kap. 5.3), sind sie experimentell durch Chemilumineszenz schwer zu unterscheiden und auch eine korrekte Berechnung der Spezies im Rahmen der Unsicherheit ist nicht realisierbar. Daher kann in dieser Arbeit unter Flammenbedingungen nicht nachgewiesen werden, von welchem Intermediat die LiO-Signale stammen. In Anbetracht der energetischen Lage sollten Dimere zahlreicher vertreten sein. Trotzdem diene die breite Bandenstruktur als guter Indikator für die Anwesenheit von Intermediaten und damit zur Markierung der Hauptreaktionszone, da ihre Intensität mit örtlich fortschreitender Reaktion abnimmt (siehe Abb. 9.10 und Abb. 11.2).

## 13.2 Verbrennung von Lithium in Stickstoff

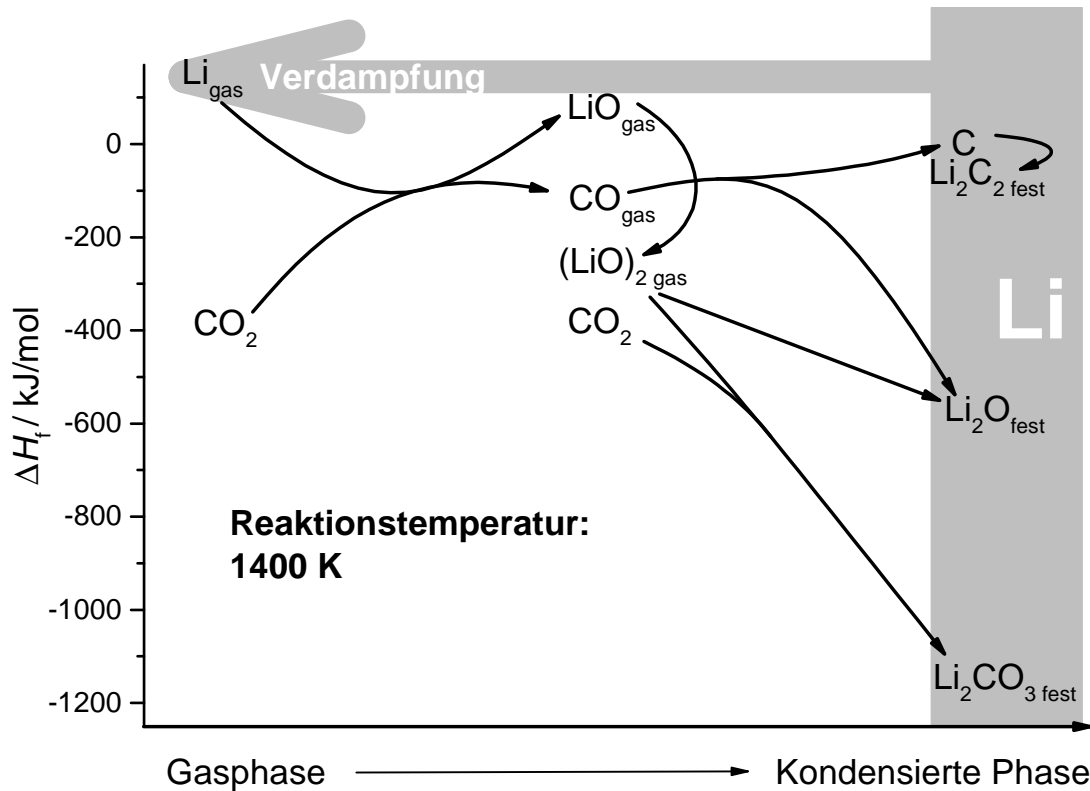
Der Umsatz in Stickstoff gelang nur im Reaktor. Dafür war mit  $490^\circ\text{C}$  die größte Vorheiztemperatur unter den Gasen nötig. Die in Kap. 9.5 erfolgte Diskussion des Oberflächenreaktionsmechanismus wird durch die Tatsache unterstützt, dass die Reaktion in  $\text{N}_2$  in Reaktorsystemen mit größerer Bedeutung der Gasphasen-

reaktion noch schwerer umzusetzen ist und in Mischatmosphären der Anteil an  $\text{Li}_3\text{N}$  gering bis nicht existent ist. Aus der in der kondensierten Phase stattfindenden Reaktion wurde  $\text{Li}_3\text{N}$  erhalten, welches anschließend zu  $\text{NH}_3$  hydrolysiert werden konnte. Damit kann ein wertvoller chemischer Synthesebaustein in einer SHS-Reaktion gewonnen werden. Die aus der Hydrolyse zurückbleibende alkalische wässrige Lithiumlösung kann mit erneuerbaren Energiequellen wieder aufgearbeitet werden. Zur Optimierung des Reaktionsverlaufs könnte in Zukunft durch druckabhängige Reaktionsführung und Isotopenmarkierungsexperimente festgestellt werden, in welcher Form Stickstoff in flüssigem Lithium gebunden wird, etwa direkt als flüssiges  $\text{Li}_3\text{N}$  oder bis zur vollständigen Sättigung als gelöstes Gas.

### 13.3 Verbrennung von Lithium in Kohlenstoffdioxid

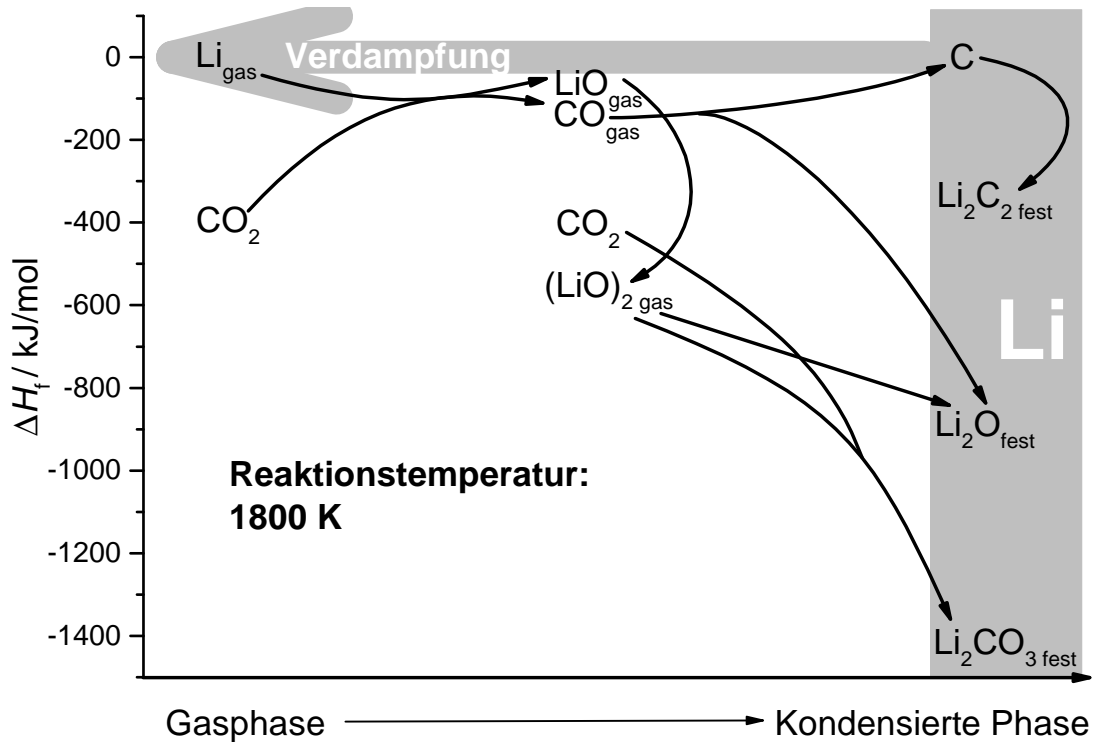
Als heteroatomares Molekül bietet  $\text{CO}_2$  die vielfältigsten Reaktionsmöglichkeiten mit Lithium. Die dauerhaft heftigste Reaktion wurde im Fallrohr bei dem Zusammentreffen von kühlem Lithium und heißem Gas ausgelöst. Im Reaktor ereignete sich durch Anreicherung von Li-Atomen in der Gasphase und deren plötzliche Durchzündung mitunter ein *Flash* (Kap. 9.3), dessen Intensität die Lumineszenz in allen anderen Gasgemischen übertraf. Zusammen mit den Befunden der hohen Gasphasentemperatur, dass das Aerosol nur aus  $\text{Li}_2\text{O}$  besteht und in der Gasphase LiO-Spezies detektiert wurden, deutet dies auf den in Abb. 13.2 skizzierten Mechanismus hin: Verdampftes Lithium reagiert in der Gasphase mit  $\text{CO}_2$  unter Bildung von LiO und CO. Da für die im Reaktor erzielten Temperaturen von etwa 1400 K die Verdampfung von Lithium energetisch ungünstiger ist, liegt deutlich weniger  $\text{Li}_{\text{gas}}$  in der Gasphase vor, es sei denn, es kommt zu einem *Flash*. Da bei der Verbrennung in  $\text{CO}_2$  über weite Bereiche der Reaktion keine Gasphasenemission stattfand, ist davon auszugehen, dass für diese geringen Temperaturen auch die ersten Reaktionsschritte sehr oberflächennah oder an der Grenzfläche ablaufen.

In reinen oder mit  $\text{N}_2$  verdünnten  $\text{CO}_2$ -Atmosphären waren die dem  $\text{Li}_2$  zuzuordnenden roten Bandenstrukturen deutlich stärker ausgeprägt als die blauen



**Abb. 13.2:** Schematische Darstellung der Lithiumverbrennung in  $\text{CO}_2$ , welches mit verdampftem Li energetisch höher liegende Intermediate bildet, um mit diesen an der Grenzfläche der kondensierten Phase zu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zu reagieren. Alternativ werden aus den Intermediaten durch die hohe Verfügbarkeit von Li aus dem Reservoir  $\text{Li}_2\text{O}$ , C und  $\text{Li}_2\text{C}_2$  gebildet. Standardbildungsenthalpien entnommen aus JANAF.<sup>[150]</sup>

Bandenstrukturen. Dies galt für Reaktor (Abb. 9.40) und Fallrohr (Abb. 10.7). Auch die relative Intensität der 670-nm-Atomlinienemission gegenüber den anderen spektralen Bestandteilen nahm mit dem  $\text{CO}_2$ -Anteil zu. Dies ist auf die höhere Lebenszeit eines Li-Atoms oder  $\text{Li}_2$ -Moleküls in einer  $\text{CO}_2$ -reichen Umgebung zurückzuführen, da aus der ungünstigen Enthalpie eine geringere Reaktionswahrscheinlichkeit resultiert. Wurde  $\text{LiO}$  gebildet, ist auch hier die Dimerisierung zu  $(\text{LiO})_2$  energetisch günstig. Das gebildete Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) kann mit oberflächennahem Lithium zu  $\text{Li}_2\text{O}$  und elementarem Kohlenstoff reagieren. Letzterer kann durch Reaktion zu  $\text{Li}_2\text{C}_2$  einen weiteren Energieverlust erzielen. Dieser ist zwar gering, aber durch das Überangebot an Li in der kondensierten Phase vorteilhaft. Das energetisch günstigste Produkt ist  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  aus der Reaktion von  $\text{LiO}$  mit  $\text{CO}_2$ . In realen Reaktionsbedingungen wurde jedoch hauptsächlich  $\text{Li}_2\text{O}$  gebil-



**Abb. 13.3:** Schematische Darstellung der Lithiumverbrennung in  $\text{CO}_2$  für erhöhte Temperaturen, wie sie bei der Gasphasendurchzündung erhalten werden. Die Bildung von  $(\text{LiO})_2$  ist nun thermodynamisch vorteilhafter als bei 1400 K. Standardbildungsenthalpien entnommen aus JANAF.<sup>[150]</sup>

det, da mit der Möglichkeit der weiteren Reduktion des CO eine ähnlich günstige Gesamtreaktionsenthalpie wie bei ausschließlicher Bildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  erreicht wurde.

Für das als *Flash* bezeichnete Subsekundenereignis wurden Temperaturen bis 2100 K detektiert, andernfalls konnten nur wenige Sekunden dauernde Gasphasenreaktionen um 1800 K im Reaktor detektiert werden. Wird diese Temperatur erreicht (Abb. 13.3), liegt Lithium bevorzugt gasförmig vor, die Verdampfung aus dem Reservoir nimmt zu. Während sich die Standardbildungsenthalpie von  $\text{CO}_2$  und CO praktisch nicht ändert, wird die des LiO und  $(\text{LiO})_2$  deutlich geringer, weshalb die Intermediatbildung erleichtert wird. Im Fallrohr konnten ebenfalls Gasphasentemperaturen bis 1800 K in purem  $\text{CO}_2$  detektiert werden, die mittlere Temperatur lag knapp unter 1700 K. Durch das geringere Volumen/Oberfläche-Verhältnis und die gute Versorgung mit  $\text{CO}_2$  kann die Gasphasenreaktion hier auch ungehindert bei geringeren Temperaturen bis vereinzelt

zu 1500 K detektiert werden. Andererseits kommt es durch die gute Verteilung nicht zu einer plötzlichen Verdampfung aus überhitzten Produktporen, wie beim *Flash* im Reaktor.

Dass mit starken Luftverdünnungen die größten  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Gewinne erzielt wurden, kann an der erleichterten Bildung von  $\text{LiO}$  aus  $\text{Li}$  und  $\text{O}_2$  liegen, wodurch  $\text{CO}_2$  weiter für die Reaktion zu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zur Verfügung steht. Im Fallrohr wurde in vielen Fällen die Dissoziationstemperatur für  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  überschritten (Kap. 10.4), trotzdem wurden höhere  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Anteile bestimmt<sup>[178]</sup>. Dies ist wahrscheinlich auf die schnelle Abkühlphase des Partikels direkt nach der Reaktion zurückzuführen, während das Partikel erhöhte Temperaturen unterhalb der Stabilitätsgrenze von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bei hoher  $\text{CO}_2$ -Verfügbarkeit vorfindet. Im Gegensatz dazu bietet die  $\text{CO}_2$ -verarmte Grenzfläche zwischen Feststoff und Gasphase im Reaktor ideale Bedingungen, um als Nebenprodukt Lithiumcarbid ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ) zu bilden. Ist einer dieser Synthesebausteine das bevorzugte Produkt einer Verbrennung, so ist das Kraftwerk hinsichtlich dieser Bedingungen auszulegen. Trotz der gleichzeitigen Gewinnung von Kohlenstoff und Carbid überstieg der Brennwert der Reaktion mit  $\text{CO}_2$  im Reaktor mit  $38 \text{ kJ/kg}_{\text{Li}}$  bereits den Brennwert von Steinkohle<sup>[188]</sup> mit  $29 \text{ kJ/kg}$ .



# 14 Zusammenfassung

Die Lithiumverbrennung wurde in vier verschiedenen Verbrennungsumgebungen untersucht, wozu verschiedene Mischungen aus Luft, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Argon eingesetzt wurden. Für diese Systeme wurden zeitlich und örtlich aufgelöst Reaktionstemperaturen bestimmt. Die Produktzusammensetzung wurde mithilfe verschiedener spektroskopischer und spektrometrischer Verfahren geklärt sowie der Gasverbrauch während der Reaktion überwacht. Es konnten weit über das ursprüngliche Forschungsvorhaben des BMBF-Projekts hinausreichende Untersuchungen durchgeführt werden, die wiederum Ansätze für weitere Experimente lieferten.

Während sich vorhergehende Verbrennungsuntersuchungen der Arbeitsgruppe auf die Verwendung von gasförmigen oder verdampfbaren Brennstoffen mit gasförmigen Abgasen konzentrierten, wurde in dieser Arbeit ein fester bzw. flüssiger Brennstoff verwendet. Auch die Intermediate und Produkte traten bei der Lithiumverbrennung in allen Aggregatzuständen auf, was zu Phasenübergängen, Konvektion innerhalb der Phasen, heterogenen Reaktionszonen und zeitlich und örtlich veränderlichen Reaktionsraten führte.

Da für die Lithiumverbrennung wenige Vorarbeiten und keine validierten Analysemethoden vorlagen, musste die Anwendbarkeit etablierter flammendiagnostischer Verfahren überprüft werden.

Es gelang durch Chemilumineszenz, Signale verschiedener gasförmiger und fester Spezies zu detektieren und deren Temperaturen zu bestimmen. Mit Intermediate signalen konnte die Anwesenheit einer Gasphasenreaktion gezeigt werden und von Oberflächenprozessen unterschieden werden. So gelang die Bestimmung von Festkörper-, Aerosol- und Gasphasentemperaturen der Lithiumverbrennung mit Kohlenstoffdioxid, dem Luftbestandteil Sauerstoff und mit Stickstoff, als Luftbestandteil oder rein. Die Parameter Stöchiometrie, Temperatur und Druck konnten eingesetzt werden, um die Verbrennung hinsichtlich der gewünschten Produkt-

mischung zu beeinflussen. Durch den Umbau des Reaktors konnte Lithium in Stickstoff zu kristallinem Lithiumnitrid umgesetzt werden, woraus hydrolytisch Ammoniak gewonnen wurde.

Da sich die vielfältigen Signale im Sichtbaren und nahen Infrarot überschneiden, konnte mit der Aufnahme von vollständigen Chemilumineszenzspektren sicher zwischen Linien-, Banden- und Schwarzkörperemission unterschieden werden. Die für herkömmliche technische Verbrennungsuntersuchungen etablierte Zweifarbenpyrometrie ist für die Untersuchung der Lithiumverbrennung nicht uneingeschränkt verwendbar und wurde durch die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen am Fallrohr erfolgreich ergänzt. Mit der Ermittlung der Temperaturen und Ausbrandzeiten der Lithiumpartikel konnten Modellrechnungen für die Auslegung eines Kraftwerks unterstützt werden.

Aus den gemeinsamen Arbeiten der Projektpartner der Universität Bielefeld, der Ruhr-Universität Bochum und der Siemens AG Erlangen konnte ein Modellsystem für die technische Lithiumverbrennung geschaffen werden, welches die Einbringung des Lithiums in die Brennerkammer als Spray mit anschließender Umsetzung in der Gasphase realisiert. Die Relevanz der vollständigen Umsetzung des Lithiums in der Gasphase wurde dabei besonders deutlich durch die Arbeiten am Reaktor unter den Bedingungen eines Poolfeuers, bei dem der Verbleib des festen Produkts in der Hauptreaktionszone auf den zeitlichen und räumlichen Fortschritt der Reaktion einwirkte. Der Spraybrenner hingegen konnte einige Minuten kontinuierlich betrieben werden und eignet sich bei Vergrößerung des Systems auch für längere kontinuierliche Einsätze. Durch die zeit- und orts aufgelösten optischen Untersuchungen konnten Betriebsparameter des Spraybrenners überwacht und verbessert werden.

Die Betrachtung der ortsfesten Verbrennungen auf einer Auflagefläche im Reaktor und der nicht ortsfesten, aber berührungslosen Partikelverbrennung im Fallrohr, ermöglichte die Untersuchung zweier komplementärer diskontinuierlicher Systeme. Zusätzlich wurden kontinuierliche ortsfeste Reaktionen am neu entwickelten Spraybrenner untersucht. Aus der Kombination dieser Methoden konnten viele offene Fragen über die Verbrennungsreaktion des Lithiums in verschiedenen Atmosphären beantwortet werden. Die Heterogenität der Verbrennungsumgebung mit Kohlenstoffdioxid führte zu aus der Niedertemperaturreaktion nicht erwartbaren Produktmischungen, die ausführlich untersucht wurden. Besonders

die massenspektrometrischen Untersuchungen in Kombination mit der optischen Temperaturbestimmung waren entscheidend für die Speziesbestimmung. Es konnte gezeigt werden, dass das vermeintlich thermodynamisch stabilste Produkt mit der größten Energiefreisetzung nicht das Hauptprodukt ist und es trotz der Einschränkungen durch Phasenübergänge sowie lokale Mangelatmosphären und sogar der Bildung weiterer Energieträger zu einem ähnlich großen Energiegewinn kam. Der Brennwert des Lithiums überstieg dabei den von Steinkohle.

Gerade mit der Verbrennung in Kohlenstoffdioxid konnte, abhängig von der Umgebung, unter Verbrauch eines Abgases typischer Verbrennungsprozesse neben Energie auch eine Reihe von nutzbaren Synthesebausteinen gewonnen werden. Das entstandene Lithiumcarbid setzt mit Wasser Acetylen frei, der elementare Kohlenstoff ist erneut verbrennbar. Diese Produkteigenschaften waren auch durch die technisch relevante Mischung aus Luft und Kohlenstoffdioxid erzielbar oder sogar verbesserbar.

Aufgrund dieser Untersuchungen konnte ein grundlegender Verbrennungsreaktionsmechanismus bestimmt werden, der anhand der in dieser Arbeit bestimmten Reaktionstemperaturen die vorgefundenen Reaktionswege und Produktmischungen erklärt.

Für weitergehende Studien zur Intermediatbildung wurde ein Metallgasreaktionsrohr entwickelt, aufgebaut und durch Absorptionsexperimente getestet. Durch die langzeitstabilen Reaktionsbedingungen ist eine hochauflösende Untersuchung der Intermediatbildung möglich, sodass weitere Aufschlüsse über die Spektroskopie der Lithium-Sauerstoff-Gasphasenspezies gewonnen werden können.

## 14.1 Ausblick

Die verwendeten Methoden, allen voran die Chemilumineszenzspektroskopie, eignen sich für die wissenschaftliche Untersuchung der Lithiumverbrennung. Die Bestimmung von Temperaturen verschiedener Spezies und die Detektion der Hauptreaktionszone ist in dieser Form auch bei einem technischen Prozess einsetzbar. Eine robuste und weniger komplexe Konstruktion wäre unter Umständen durch auf die Atomlinienemission abgestimmte Dioden realisierbar. Die massen-

spektrometrische Untersuchung erwies sich als geeignetes Instrument zur Bestimmung der Gasphasenzusammensetzung während der Reaktion. Sie ist damit geeignet, in einem geregelten Prozess die Stellgrößen Gaszufuhrgeschwindigkeit und -temperatur zu bestimmen. Durch Kombination mit einem Gaschromatografen oder einem Fouriertransformations-Infrarotspektrometer ließe sich Kohlenstoffmonoxid und Stickstoff zusätzlich unterscheiden.

Für zukünftige Untersuchungen bietet sich die Neuauslegung der Verbrennungsexperimente mit komplett ölfreien, hoch oxidationsresistenten und noch höher erhitzbaren Bauteilen an, um die Reaktion mit selbstgemischten Sauerstoffatmosphären zu untersuchen. Diese ist zwar nicht von technischer Relevanz, sollte aber einige der hier diskutierten Annahmen über den Reaktionsmechanismus mit Sauerstoff unterstützen. Das in dieser Arbeit entstandene Metallgasreaktionsrohr ist bereits auf diese Art ausgelegt und steht für weitere Untersuchungen bereit. Diese dienen als Grundlage für eine zukünftige Berechnung der Gasphasenspektren bei den ermittelten Verbrennungstemperaturen.

Das im Reaktor entstandene Kohlenstoffmonoxid ist durch die Fischer-Tropsch-Synthese<sup>[189]</sup> mit Wasserstoff zu Methanol umsetzbar. Ammoniak wird aktuell durch das Haber-Bosch-Verfahren<sup>[190]</sup> hauptsächlich zum Einsatz in der Düngemittelindustrie hergestellt, die Hälfte der aktuellen Lebensmittelproduktion ist hiervon abhängig.<sup>[191]</sup> Dazu müssen Stickstoff und Wasserstoff in einem energieaufwändigen Prozess zur Reaktion gebracht werden. Die Verbrennungssynthese von zu Ammoniak hydrolysierbarem Lithiumnitrid setzt Energie frei, wenn auch im geringeren Maße als mit Kohlenstoffdioxid oder Sauerstoff. Ob im Zuge des Energieausbaus der gesamte Stoffkreislauf, inklusive der Regeneration des Lithiums, gegenüber dem Haber-Bosch-Verfahren wirtschaftlich wird, ist zu klären.

Als maximale Verbrennungstemperatur des Lithiums wurde in Luft 2250 K erreicht. Da der Wirkungsgrad eines Wärmetauschers und eines nachgeschalteten Kraftwerksprozesses durch die Temperaturdifferenz bestimmt wird, ist es daher zur reinen Energiegewinnung am wirtschaftlichsten, das Lithium mit Luft zu verbrennen. Welche Betriebsart letztendlich gewählt wird, hängt somit von der wirtschaftlichen Ausrichtung des Betreibers ab. Die Kombination von Energieerzeugung und der idealen Verwertung diverser Chemikalien ist eine Herausforderung an zukünftige Unternehmensstrukturen, welche parallel zum Ausbau erneuerbarer Energiequellen geschaffen werden müssen.

Die Lithiumverbrennung diene als Modell und ist auch auf andere Metalle übertragbar. Ist die Sequestrierung von Kohlenstoffdioxid die Motivation, kommen viele Metalle in Betracht. Die Verbrennung mit Stickstoff zur darauf folgenden Ammoniaksynthese gelingt nur mit wenigen Metallen. Neben Lithium ist Magnesium das einzige unter den (Erd)-Alkalimetallen, welches unter Energiefreisetzung mit Stickstoff reagiert. Kann auf die hohe Ladungsdichte von Lithium verzichtet werden, ist Magnesium aufgrund seiner höheren Flammentemperatur in Luft ein weiterer Kandidat für die Umsetzung von Metallverbrennung in einem Energiespeicher. Die Schmelztemperatur von Magnesium ist mit  $650\text{ °C}^{[78]}$  zwar deutlich höher als die des Lithiums, diese Temperatur sollte jedoch innerhalb eines Kraftwerksprozesses im Vollmaßstab keine Herausforderung sein.

Auch Natrium kommt für die Verbrennung in Frage. Mit einer dreimal geringeren Ladungsdichte ist die benötigte Natriummasse zwar deutlich höher, doch die Verfügbarkeit von Natrium allein aus Meerwasser bietet einen Vorteil in der Beschaffung. Letztendlich ist die Wahl des zur Verbrennung verwendeten Metalls individuell vorzunehmen und auf regionale Bedürfnisse zuschneidbar, ebenso wie die Größe des Speichers, die verwendeten Gase und der daraus resultierende Energie- und Rohstoffmix.



# Literaturverzeichnis

- [1] C.J.M. Phillipart, R. Anadon, R. Danovaro, J.W. Dippner, K.F. Drinkwater, S.F. Hawkins, G. O’Sullivan, T. Oguz und P.C. Reid, Impacts of Climate Change on the European Marine and Coastal Environment - Ecosystems Approach, *European Science Foundation - Marine Board*, **9**, 1–84, 2007.
- [2] The Council of the American Physical Society, American Physical Society National Policy - Statement on the Earth’s Changing Climate, [www.aps.org/policy/statements/15\\_3.cfm](http://www.aps.org/policy/statements/15_3.cfm), 2015.
- [3] W.R.L. Anderegg, J.W. Prall, J. Harold und S.H. Schneider, Expert credibility in climate change, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **107**(27), 12107–12109, 2010.
- [4] A. Merkel, Rede von Bundeskanzlerin Merkel bei der 21. Konferenz der Vereinten Nationen zum Klimawandel am 30. November 2015, <http://www.bundesregierung.de/Content/DE/Rede/2015/11/2015-11-30-bkin-cop21.html>, 30.11.2015.
- [5] B. Obama, Climate Change and president Obama’s action plan, The White House, <https://www.whitehouse.gov/climate-change>, 2015.
- [6] United Nations Framework Convention on Climate Change, *Adoption of the Paris Agreement FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1*, United Nations, 12.12.2015.
- [7] Papst Franziskus, Enzyklika *Laudato si’*, [http://w2.vatican.va/content/francesco/de/encyclicals/documents/papa-francesco\\_20150524\\_enciclica-laudato-si.html](http://w2.vatican.va/content/francesco/de/encyclicals/documents/papa-francesco_20150524_enciclica-laudato-si.html), 24.05.2015.
- [8] Climate Change 2014 Synthesis Report Summary for Policymakers, *Intergovernmental Panel on Climate Change - 5th Assessment Report*, 2013.

- [9] H.J. Ziesing, Energieverbrauch in Deutschland im Jahr 2015, *AG Energiebilanzen e. V.*, 2016.
- [10] A. Piebalgs für die Kommission, *Verordnung (EG) Nr. 245/2009 der Kommission vom 18. März 2009 zur Durchführung der Richtlinie 2005/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates im Hinblick auf die Festlegung von Anforderungen an die umweltgerechte Gestaltung von Leuchtstofflampen ohne eingebautes Vorschaltgerät, Hochdruckentladungslampen sowie Vorschaltgeräte und Leuchten zu ihrem Betrieb und zur Aufhebung der Richtlinie 2000/55/EG des Europäischen Parlaments und des Rates*, Amtsblatt der Europäischen Union, 2005.
- [11] Bundesgesetzblatt Jahrgang 2013 Teil I Nr. 36, *Viertes Gesetz zur Änderung des Energieeinsparungsgesetzes*, Bundesanzeiger Verlag, 2013.
- [12] Primärenergieverbrauch, Statistik der Kohlenwirtschaft e. V., <http://www.kohlenstatistik.de/17-0-Deutschland.html>, 2013.
- [13] M. Asif und T. Muneer, Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**(7), 1388–1413, 2007.
- [14] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Bundesbericht Energieforschung 2015, *Projektträger Jülich*, 1–47, 2015.
- [15] S. Pischinger, Tailor Made Fuels from Biomass - Exellenzcluster, RWTH Aachen, <http://www.fuelcenter.rwth-aachen.de>, 2012.
- [16] K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, T.A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C.K. Westbrook und P.R. Westmoreland, Biofuel combustion chemistry: from ethanol to biodiesel, *Angewandte Chemie International Edition*, **49**(21), 3572–3597, 2010.
- [17] C.K. Westbrook, Biofuels Combustion, *Annual Review of Physical Chemistry*, **64**, 201–219, 2013.
- [18] D. Tilman, J. Hill und C. Lehman, Carbon-negative biofuels from low-input high-diversity grassland biomass, *Science*, **314**(5805), 1598–1600, 2006.

- [19] D. Liu, J. Santner, C. Togbe, D. Felsmann, J. Koppmann, A. Lackner, X. Yang, X. Shen, Y. Ju und K. Kohse-Höinghaus, Flame structure and kinetic studies of carbon dioxide-diluted dimethyl ether flames at reduced and elevated pressures, *Combustion and Flame*, **160**(12), 2654 – 2668, 2013.
- [20] D. Tilman, R. Socolow, J.A. Foley, J. Hill, E. Larson, L. Lynd, S. Pacala, J. Reilly, T. Searchinger, C. Somerville und R. Williams, Beneficial biofuels - the food, energy, and environment trilemma, *Science*, **325**(5938), 270–271, 2009.
- [21] Bundesministerium für Wirtschaft und Forschung, Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2014, [www.bmwi.de](http://www.bmwi.de), 2015.
- [22] I. Lütkehus, H. Salecker und K. Adlunger, *Potenzial der Windenergie an Land - Studie zur Ermittlung des bundesweiten Flächen- und Leistungspotenzials der Windenergienutzung an Land*, Umweltbundesamt, 2013.
- [23] J. Büchner, J. Katzfey, O. Flörcken, A. Moser, H. Schuster, S. Dierks, T. van Leeuwen, L. Verheggen, M. Uslar und M. van Amelsvoort, Moderne Verteilernetze für Deutschland, *Bundesministerium für Wirtschaft und Energie*, **44/12**, 1–209, 2014.
- [24] G. Genta, *Kinetic energy storage: theory and practice of advanced flywheel systems*, 1. Auflage, Butterworth-Heinemann, 2014.
- [25] J.L.C. Rowsell und O.M. Yaghi, Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks, *Angewandte Chemie International Edition*, **44**(30), 4670–4679, 2005.
- [26] B. Scrosati, History of lithium batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **15**(7-8), 1623–1630, 2011.
- [27] Autorenkollektiv, Technik + Kommunikation, *Bild der Wissenschaft*, **8**, 87, 2015.
- [28] Lithium - die erneuerbare Kohle, Bundesministerium für Bildung und Forschung, Projektträger Jülich Vertragsnummer: 03EK3007C, 2012.

- [29] Energiespeicher- Forschungsinitiative Bundesregierung, Bundesministerium für Bildung und Forschung / Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, [www.forschung-energiespeicher.info](http://www.forschung-energiespeicher.info), 2010.
- [30] P. Nau, J. Krüger, A. Lackner, M. Letzgus und A. Brockhinke, On the quantification of OH\*, CH\*, and C<sub>2</sub>\* chemiluminescence in flames, *Applied Physics B*, **107**(3), 551–559, 2012.
- [31] A. Brockhinke, M. Letzgus, S. Rinne und K. Kohse-Höinghaus, Energy Transfer in the d<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>-a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> (0-0) Swan Bands of C<sub>2</sub>: Implications for Quantitative Measurements, *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**(9), 3028–3035, 2006.
- [32] F. Herrmann, P. Oßwald und K. Kohse-Höinghaus, Mass spectrometric investigation of the low-temperature dimethyl ether oxidation in an atmospheric pressure laminar flow reactor, *Proceedings of the Combustion Institute*, **34**(1), 771–778, 2013.
- [33] J. Krüger, G.A. Garcia, D. Felsmann, K. Moshhammer, A. Lackner, A. Brockhinke, L. Nahon und K. Kohse-Höinghaus, Photoelectron-photoion coincidence spectroscopy for multiplexed detection of intermediate species in a flame, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**(41), 22791–22804, 2014.
- [34] J. Wang, M. Chaos, B. Yang, T.A. Cool, F.L. Dryer, T. Kasper, N. Hansen, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus und P.R. Westmoreland, Composition of reaction intermediates for stoichiometric and fuel-rich dimethyl ether flames: flame-sampling mass spectrometry and modeling studies, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**(9), 1328–1339, 2009.
- [35] L. Seidel, K. Moshhammer, X. Wang, T. Zeuch, K. Kohse-Höinghaus und F. Mauss, Comprehensive kinetic modeling and experimental study of a fuel-rich, premixed n-heptane flame, *Combustion and Flame*, **162**(5), 2045–2058, 2015.
- [36] A. Freund, G. Friedrich, C. Merten und G. Eigenberger, Pulsationsarmer Laborverdampfer für kleine Flüssigkeitsströme, *Chemie Ingenieur Technik*, **78**(5), 577–580, 2006.

- 
- [37] H. Vikström, S. Davidsson und M. Höök, Lithium availability and future production outlooks, *Applied Energy*, **110**, 252–266, 2013.
- [38] I. Glassman und R. Yetter, *Combustion*, 4. Auflage, Academic Press, 2008.
- [39] D.L. Douglass, The role of oxide plasticity on the oxidation behavior of metals: A review, *Oxidation of Metals*, **1**(1), 127–142, 1969.
- [40] W.C. Reynolds, Investigation of ignition temperatures of solid metals, *Stanford University, California*, **NASA-TN-D-182**, 1–71, 1959.
- [41] D.J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals*, 1. Auflage, Elsevier, 2008.
- [42] N. Perez, *Electrochemistry and corrosion science*, 2. Auflage, Springer Science & Business Media, 2004.
- [43] H.H. Uhlig, Initial oxidation rate of metals and the logarithmic equation, *Armed Services Technical Information Agency*, **AD 083343**, 1977.
- [44] T.A. Brzustowski und I. Glassman, Spectroscopic investigation of metal combustion, *Aeronautical Engineering Laboratory Report - Princeton University*, **58**, 1961.
- [45] I. Glassman, Metal combustion processes, *Aeronautical Engineering Laboratory Report - Princeton University*, **473**, 1959.
- [46] A.G. Merzhanov, The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis, *Journal of Materials Chemistry*, **14**(12), 1779–1786, 2004.
- [47] A.G. Merzhanov, Combustion processes that synthesize materials, *Journal of Materials Processing Technology*, **56**(1), 222–241, 1996.
- [48] A.G. Merzhanov und A.S. Rogachev, Structural macrokinetics of SHS processes, *Pure and Applied Chemistry*, **64**(7), 941–953, 1992.
- [49] A.F. Hollemann, E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, 1995.
- [50] 2013 Minerals Yearbook, U.S. Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/>, 2013.

- [51] Die Bundesregierung, Nationaler Entwicklungsplan Elektromobilität, [https://www.bmbf.de/files/nationaler\\_entwicklungsplan\\_elektromobilitaet.pdf](https://www.bmbf.de/files/nationaler_entwicklungsplan_elektromobilitaet.pdf), 2009.
- [52] Autorenkollektiv, *Von Kohlehalden und Wasserstoff*, DECHEMA, DGM, DGMK, DPG, GDCh, VCI, 2013.
- [53] Gilbert, Chemische Entdeckungen im Mineralreiche, gemacht zu Fahlun in Schweden: Selenium ein neuer metallartiger Körper, Lithon ein neues Alkali, Thorina eine neue Erde, *Annalen der Physik*, **59**(7), 229–254, 1818.
- [54] C.G. Gmelin, Analyse des Petalits und Untersuchung der chemischen Verhältnisse des Lithons, *Annalen der Physik*, **62**(8), 399–421, 1819.
- [55] R. Bunsen, Darstellung des Lithiums, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **94**(1), 107–111, 1855.
- [56] W. Schlenk und J. Holtz, Über die einfachsten metallorganischen Alkaliverbindungen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **50**(1), 262–274, 1917.
- [57] G. Angerer, F. Marscheider-Weidemann, M. Wendl und M. Wietschel, *Lithium für Zukunftstechnologien*, Fraunhofer ISI, Karlsruhe, 2009.
- [58] W. Holweger, *Fundamentals of Lubricants and Lubrication*, InTech, 2013.
- [59] J. Deberitz und G. Boche, Lithium und seine Verbindungen - Industrielle, medizinische und wissenschaftliche Bedeutung, *Chemie in unserer Zeit*, **37**(4), 258–266, 2003.
- [60] E.-C. Koch, Special Materials in Pyrotechnics: III. Application of Lithium and its Compounds in Energetic Systems, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **29**(2), 67–80, 2004.
- [61] H. Bechtel, W. Bulian, K. Bungardt, K. Gürs, U. Gürs, W. Helling, H. Kyri, H.J. Laue, W. Mahler und A. Matting, *Lithium, Rubidium, Cäsium*, Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [62] A. Klemm, Lithium in der Kerntechnik, *Angewandte Chemie*, **70**(1), 21–24, 1958.

- 
- [63] C.M. Braams und P.E. Stott, *Nuclear fusion: half a century of magnetic confinement fusion research*, CRC Press, 2002.
- [64] Q. Jiapu, C. Jiming, C. Jinbiao, X. Zengyu, W. Weihao und P. Chuanjie, Corrosion of austenitic stainless steel in liquid lithium, *Journal of Nuclear Materials*, **179**, 603–606, 1991.
- [65] M.G. Barker und S.A. Frankham, The effects of carbon and nitrogen on the corrosion resistance of type 316 stainless steel to liquid lithium, *Journal of Nuclear Materials*, **107**(2), 218–221, 1982.
- [66] M.G. Barker, P. Hubberstey, A.T. Dadd und S.A. Frankham, The interaction of chromium with nitrogen dissolved in liquid lithium, *Journal of Nuclear Materials*, **114**(2–3), 143–149, 1983.
- [67] H. Deslandres, Absorption of N by Li in the Cold, *Hebd. Séances Acad. Sci.*, **121**, 886–887, 1895.
- [68] D.W. Jeppson, J.L. Ballif, W.W. Yuan und B.E. Chou, Lithium Literature Review: Lithium Properties and Interactions, *Hanford Engineering Development Laboratory*, **HEDL-TME 78-15 UC 20**, 1978.
- [69] S. Yamaguchi, An Electron Diffraction Study of the Surfaces of Alkali and Alkaline Earth Metals Exposed to Air, *Nature*, **145**, 742–742, 1940.
- [70] C.C. Addison, *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Longmans, Green, New York, 1956.
- [71] R.H. Lamoreaux und D.L. Hildenbrand, High Temperature Vaporization Behavior of Oxides. I. Alkali Metal Binary Oxides, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **13**(1), 151–173, 1984.
- [72] E.F. McFarlane und F.C. Tompkins, Nitridation of Lithium, *Transactions of the Faraday Society*, **58**, 997–1007, 1962.
- [73] D.A. Boryta und A.J. Maas, Factors influencing rate of carbon dioxide reaction with lithium hydroxide, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **10**(4), 489–494, 1971.

- [74] M.G. Ktarkherman, V.A. Emelkin und B.A. Pozdnyakov, Production of Lithium Oxide by Decomposition Lithium Carbonate in the Flow of a Heat Carrier, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, **43**(1), 88–93, 2009.
- [75] S. Yuasa und H. Isoda, Ignition and combustion of metals in a carbon dioxide stream, *Symposium (International) on Combustion*, **22**(1), 1635–1641, 1989.
- [76] V.V. Skripkin und N.N. Kovaliukh, Recent developments in the procedures used at the SSCER laboratory for the routine preparation of lithium carbide, *Radiocarbon*, **40**(1), 211–214, 1998.
- [77] R. Juza, V. Wehle und H.-U. Schuster, Zur Kenntnis des Lithiumacetylids, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **352**(5-6), 252–257, 1967.
- [78] J. d'Ans und E. Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker: Band 3: Elemente, Anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale*, 4. Auflage, Springer Verlag, 1997.
- [79] A. Soliman, Formation of metallic hydrides and nitrides and their significance in the synthesis of ammonia, *Journal of Applied Chemistry*, **1**(3), 98–104, 1951.
- [80] N. Futamura, T. Ichikawa, N. Imanishi, Y. Takeda und O. Yamamoto, Lithium Nitride Formation on Lithium Metal, *The Electrochemical Society - Meeting Abstracts*, **11**, 1137–1137, 2012.
- [81] C.C. Addison und B.M. Davies, Reaction of nitrogen with stirred and unstirred liquid lithium, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1822–1827, 1969.
- [82] M.P. Gardner und M.M. Nishina, Kinetics of the reactions of hydrogen, nitrogen, and hydrogen/nitrogen mixtures with molten lithium, *The Journal of Physical Chemistry*, **85**(16), 2388–2392, 1981.
- [83] P.F. Adams, M.G. Down, P. Hubberstey und R.J. Pulham, Solubilities, and solution and solvation enthalpies, for nitrogen and hydrogen in liquid lithium, *Journal of the Less Common Metals*, **42**(3), 325–334, 1975.

- 
- [84] E.E. Hoffman, The Solubility of Nitrogen and Oxygen in Lithium and Methods of Lithium Purification, *Oak Ridge National Lab., Tenn.*, 1960.
- [85] D. Okrent, W.E. Kastenber, T.E. Botts, C.K. Chan, W.L. Ferrell, T.H.K. Frederking, M.J. Sehnert und A.Z. Ullman, On the safety of Tokamak-type, central station fusion power reactors, *Nuclear Engineering and Design, Special Issue: Fusion Reactor Engineering and Design*, **39**(1), 215–238, 1976.
- [86] A.Z. Ullman, T.E. Botts, D. Breton, C.K. Chan, M. Sehnert, W.E. Kastenber und D. Okrent, Some safety considerations in laser-controlled thermonuclear reactors, *Nuclear Engineering and Design*, **53**(3), 301–319, 1979.
- [87] R.A. Rhein, Lithium combustion: A review, *Naval Weapons Center, NWC TP 7087*, 1990.
- [88] P. Menzenhauer, W. Pepler und K. Sonntag, Brandverhalten von Kalium und Lithium, *Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Reaktorentwicklung, KfK 3313*, 1982.
- [89] S. Barnett und M.S. Kazimi, Consequences of a lithium spill inside the containment and vacuum toris or a fusion reactor, *Plasma Fusion Center - Massachusetts Institute of Technology*, 1987.
- [90] R.A. Rhein, The Combustion of Powdered Metals in Nitrogen and Carbon Dioxide, *Pyrodynamics: the journal of applied thermal processes*, 161, 1964.
- [91] R.A. Rhein, The Utilization of Powdered Metals as Fuels in the Atmospheres of Venus, Earth and Mars, *National Aeronautics and Space Administration, Technical Report 32-1073*, 1967.
- [92] A.S. Gordon, C.M. Drew, R.H. Knipe und J.L. Prentice, Techniques for the study of the combustion of metals, *AIAA Journal*, **6**(4), 577–583, 1968.
- [93] A.V. Grosse und J.B. Conway, Combustion of metals in oxygen, *Industrial & Engineering Chemistry*, **50**(4), 663–672, 1958.
- [94] R.A. Rhein, Preliminary experiments on ignition in carbon dioxide, *Combustion and Flame*, **8**(4), 346–348, 1964.
- [95] M.M. Markowitz und D.A. Boryta, Lithium Metal-Gas Reactions, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **7**(4), 586–591, 1962.

- [96] L. Brewer, Thermodynamic Properties of the Oxides and their Vaporization Processes, *Chemical Reviews*, **52**(1), 1–75, 1953.
- [97] S. Gordon und B. McBride, NASA Chemical Equilibrium Analysis Code, *Lewis Research Center*, 1971.
- [98] E.Y. Shafirovich und U.I. Goldshleger, Combustion of Magnesium Particles in CO<sub>2</sub>/CO Mixtures, *Combustion Science and Technology*, **84**(1-6), 33–43, 1992.
- [99] P. Nau, J. Koppmann, A. Lackner, K. Kohse-Höinghaus und A. Brockhinke, Quantum cascade laser-based MIR spectrometer for the determination of CO and CO<sub>2</sub> concentrations and temperature in flames, *Applied Physics B*, **118**(3), 361–368, 2015.
- [100] A. Schocker, K. Kohse-Höinghaus und A. Brockhinke, Quantitative determination of combustion intermediates with cavity ring-down spectroscopy: systematic study in propene flames near the soot-formation limit, *Applied optics*, **44**(31), 6660–6672, 2005.
- [101] Z.S. Li, M. Rupinski, J. Zetterberg, Z.T. Alwahabi und M. Aldén, Detection of methane with mid-infrared polarization spectroscopy, *Applied Physics B*, **79**(2), 135–138, 2004.
- [102] G. Herzberg, *I. Spectra of diatomic molecules*, 2. Auflage, VanNostrand, 1950.
- [103] R.C. Hilborn, Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that, *arXiv preprint physics/0202029*, 2002.
- [104] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 5. Auflage, Springer, 2007.
- [105] NIST Atomic Spectra Database Lines Form, National Institute of Standards and Technologie, [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html), 2015.
- [106] M. Movre und G. Pichler, Resonance interaction and self-broadening of alkali resonance lines. I. Adiabatic potential curves, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, **10**(13), 2631–2638, 1977.

- [107] K. Niemax und G. Pichler, New aspects in the self-broadening of alkali resonance lines, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, **8**(2), 179–184, 1975.
- [108] P.W. Atkins und J. De Paula, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, John Wiley & Sons, 2002.
- [109] L. Eckstein und I.M. Freeman, Das Spektrum explodierender Lithiumdröhre, *Zeitschrift für Physik*, **64**(7-8), 547–555, 1930.
- [110] K. Wurm, Über die Rotationsstruktur der blaugrünen Lithiumbanden, *Zeitschrift für Physik*, **58**(7-8), 562–569, 1929.
- [111] K. Wurm, Über die Struktur der roten Lithiumbanden, *Zeitschrift für Physik*, **59**(1-2), 35–41, 1930.
- [112] D.D. Konowalow und M.L. Olson, The electronic structure and spectra of the  $X^1\Sigma_g^+$  and  $A^1\Sigma_u^+$  states of  $\text{Li}_2$ , *The Journal of Chemical Physics*, **71**(1), 450–457, 1979.
- [113] H. Kohn, Über das Wesen der Emission der in Flammen leuchtenden Metalldämpfe, *Annalen der Physik*, **349**(13), 749–782, 1914.
- [114] H.M. Strong und F.P. Bundy, Measurement of Temperatures in Flames of Complex Structure by Resonance Line Radiation. II. Sodium Line Reversal by High-Resolution Spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, **25**(12), 1527–1530, 1954.
- [115] W. Snelleman, Errors in the method of line-reversal, *Combustion and Flame*, **11**(6), 453–463, 1967.
- [116] S. Ishii, K. Ohno, Y. Kawazoe und S.G. Louie, Ab initio GW quasiparticle calculation of small alkali-metal clusters, *Physical Review B*, **65**(24), 245109–1 – 6, 2002.
- [117] P.W. Atkins und R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 1997.
- [118] A. Adoхи-Krou, F. Martin, A.J. Ross, C. Linton und R.J. Le Roy, Isotope effects and Born-Oppenheimer breakdown in excited singlet states of the lithium dimer, *The Journal of Chemical Physics*, **121**(13), 2004.

- [119] P. Kusch und M.M. Hessel, An analysis of the  $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  band system of  ${}^7\text{Li}_2$ , *The Journal of Chemical Physics*, **67**(2), 586–589, 1977.
- [120] M.M. Hessel und C.R. Vidal, The  $B^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$  band system of the  ${}^7\text{Li}_2$  molecule, *The Journal of Chemical Physics*, **70**(10), 4439–4459, 1979.
- [121] G.K. Moiseev, The composition of the gas phase over liquid lithium at 1600–6000 K in view of existence of atoms and metastable self-associates, *High Temperature*, **44**(2), 310–312, 2006.
- [122] A. McKellar, Mass ratio of the lithium isotopes from the spectrum of  $\text{Li}_2$ , *Physical Review*, **44**(3), 155–164, 1933.
- [123] G.M. Almy und G.R. Irwin, Mass Ratio of the Lithium Isotopes from the Spectrum of  $\text{Li}_2$ , *Physical Review*, **49**(1), 72, 1936.
- [124] S.R. Langhoff, H. Partridge und C.W. Bauschlicher Jr, Theoretical study of the spectroscopy of the alkali oxides  $\text{LiO}$ ,  $\text{NaO}$ , and  $\text{KO}$ , *Chemical Physics*, **153**(1), 1–12, 1991.
- [125] J. Berkowitz, W.A. Chupka, G.D. Blue und J.L. Margrave, Mass Spectrometric Study of the Sublimation of Lithium Oxid, *The Journal of Physical Chemistry*, **63**(5), 644–648, 1959.
- [126] D. White, K.S. Seshadri, D.F. Dever, D.E. Mann und M.J. Linevsky, Infrared spectra and the structures and thermodynamics of gaseous  $\text{LiO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , and  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , *The Journal of Chemical Physics*, **39**(10), 2463–2473, 1963.
- [127] L. Andrews, Infrared spectrum, structure, vibrational potential function, and bonding in the lithium superoxide molecule  $\text{LiO}_2$ , *The Journal of Chemical Physics*, **50**(10), 4288–4299, 1969.
- [128] L. Andrews und R.R. Smardzewski, Argon matrix Raman spectrum of  $\text{LiO}_2$ . Bonding in the  $\text{M}^+ \text{O}_2^-$  molecules and the ionic model, *The Journal of Chemical Physics*, **58**(6), 2258–2261, 1973.
- [129] D.T. Grow und R.M. Pitzer, Theoretical calculation of the structure and spectra of lithium oxides, *The Journal of Chemical Physics*, **67**(9), 4019–4026, 1977.

- [130] M.H. Alexander, Semiempirical potential surfaces and dynamical considerations for collisions between alkali metals and molecular oxygen:  $\text{Li}^+\text{O}_2$  and  $\text{Na}^+\text{O}_2$ , *The Journal of Chemical Physics*, **69**(8), 3502–3517, 1978.
- [131] L. Andrews, Ultraviolet absorption studies of the alkali metal atom-oxygen molecule matrix reaction, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **61**(3), 337–345, 1976.
- [132] S.D. Kramer, B.E. Lehmann, G.S. Hurst, M.G. Payne und J.P. Young, The reaction of Li with  $\text{O}_2$  in the presence of He or Ar, *The Journal of Chemical Physics*, **76**(7), 3614–3622, 1982.
- [133] H. Figger, W. Schrepp und X.-H. Zhu, Chemiluminescent reaction between alkali dimers and oxygen molecules, *The Journal of Chemical Physics*, **79**(3), 1320–1325, 1983.
- [134] G.J. Dougherty, M.R. Dunn, M.J. McEwan und L.F. Phillips, LiO formation in dry carbon monoxide flames, *Chemical Physics Letters*, **11**(1), 124–126, 1971.
- [135] J.N. Allison, R. J. Cave und W.A. Goddard III, Alkali oxides. Analysis of bonding and explanation of the reversal in ordering of the  $^2\Pi$  and  $^2\Sigma^+$  states, *The Journal of Physical Chemistry*, **88**(6), 1262–1268, 1984.
- [136] M. Marchetti, P.S. Julienne und M. Krauss, Vibrational and electronic oscillator strengths of LiO, *J. Res. NBS A*, **76**, 665–668, 1972.
- [137] M. Yoshimine, Accurate Potential Curves and Properties for the  $X^2\Pi$  and  $A^2\Sigma^+$  States of LiO, *The Journal of Chemical Physics*, **57**(3), 1108–1115, 1972.
- [138] M. Yoshimine, A. D. McLean und B. Liu, Band strengths for electric dipole transitions from ab initio computation: LiO ( $X^2\Pi-X^2\Pi$ ), ( $A^2\Sigma^+-A^2\Sigma^+$ ), ( $X^2\Pi-A^2\Sigma^+$ ); AlO ( $X^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ ), ( $A^2\Pi-A^2\Pi$ ), ( $X^2\Sigma^+-A^2\Pi$ ), ( $B^2\Sigma^+-B^2\Sigma^+$ ), ( $X^2\Sigma^+-B^2\Sigma^+$ ), *The Journal of Chemical Physics*, **58**(10), 4412–4429, 1973.
- [139] A.V. Nemukhin, J. Almlöf und A. Heiberg, Potential curves of BO and LiO calculated with the complete active space SCF (CASSCF) method, *Chemical Physics*, **57**, 197–206, 1981.

- [140] H. Partridge, C.W. Bauschlicher und S.R. Langhoff, The dissociation energy of ionic molecules; Selected oxides and fluorides: LiO, LiF, BeO, BeF, MgF, CaF and SrF, *Chemical Physics Letters*, **109**(5), 446–449, 1984.
- [141] S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher Jr und H. Partridge, Theoretical study of the diatomic alkali and alkaline-earth oxides, *The Journal of Chemical Physics*, **84**(8), 4474–4480, 1986.
- [142] J.R. Woodward, J.S. Hayden und J.L. Gole, Formation and characterization of a low-lying electronic state of the alkali monoxides LiO...CsO in the red and near infrared, *Chemical Physics*, **134**(2), 395–419, 1989.
- [143] J.V. Pugh, K.K. Shen, C.B. Winstead und J.L. Gole, Accessing a low-lying bound electronic state of the alkali oxides, LiO and NaO, using laser induced fluorescence, *Chemical Physics*, **202**(1), 129–138, 1996.
- [144] A.M. Little, G.K. Corlett und A.M. Ellis, UV absorption of LiO in a supersonic jet, *Chemical Physics Letters*, **286**(5), 439–445, 1998.
- [145] J. Koput und K.A. Peterson, The ab initio potential energy surface and vibrational-rotational energy levels of dilithium monoxide, Li<sub>2</sub>O, *The Journal of Chemical Physics*, **116**(21), 9255–9260, 2002.
- [146] D. Bellert und W.H. Breckenridge, A resonant two-color photoionization threshold determination of the ionization energy of the LiOLi molecule, *Chemical Physics Letters*, **337**(1), 103–146, 2001.
- [147] D. Bellert, D. K. Winn und W. H. Breckenridge, Dispersed fluorescence studies of linear LiOLi: a strongly bound, but very "floppy" molecule, *Chemical Physics Letters*, **348**, 39–46, 2001.
- [148] D. Bellert, D.K. Winn und W.H. Breckenridge, Spectroscopic characterization of the first singlet ( $A^1B_1$ ) excited state of  $^7\text{Li}^{16}\text{O}^7\text{Li}$ , *The Journal of Chemical Physics*, **119**(19), 10169–10174, 2003.
- [149] D. Bellert, D.K. Winn und W.H. Breckenridge, Spectroscopic determination of the vibrational frequencies of the first  $^1B_1$  excited state of LiOLi, *Chemical Physics Letters*, **355**, 151–158, 2002.

- 
- [150] M.W. Chase Jr., JANAF fourth edition thermodynamical tables, NIST, <http://kinetics.nist.gov/janaf/janaf4pdf.html>, 1998.
- [151] J.C. De Vos, A new determination of the emissivity of tungsten ribbon, *Physica*, **20**(7), 690–714, 1954.
- [152] M. Letzgus, SUAP, Physikalische Chemie 1, Universität Bielefeld, 2009–2016.
- [153] W.L. Wiese, M.W. Smith und B.M. Glennon, *Atomic transition probabilities. Volume 1. Hydrogen through Neon*, National Bureau of standards, DTIC Document, 1966.
- [154] NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/>, 2011.
- [155] mks Instruments Spectra Products, *Vac-Check Manual (LM78)*, mks, 2000.
- [156] H. Vieker, *Helium Ion Microscopy: a new tool to analyze and modify nano-scale objects*, Dissertationsschrift, 2014.
- [157] D.C. Bell, Contrast mechanisms and image formation in helium ion microscopy, *Microscopy and Microanalysis*, **15**(02), 147–153, 2009.
- [158] M. Hofstätter, *Silicium aus der Gasphase: Optimierung der Gasphasenabscheidung von Silicium aus Silan*, Dissertationsschrift, 2002.
- [159] H. Rebholz, W. Köhler und S. Tenbohlen, Dielektrische Festigkeit verschiedener Gase in GIS, *ETG-Fachbericht-Grenzflächen in elektrischen Isolierstoffen*, 2005.
- [160] A. Subramani und S. Jayanti, On the occurrence of two-stage combustion in alkali metals, *Combustion and Flame*, **158**(5), 1000–1007, 2011.
- [161] M. Schiemann, N. Vorobiev und V. Scherer, Stereoscopic pyrometer for char combustion characterization, *Appl. Opt.*, **54**(5), 1097–1108, 2015.
- [162] W.H. Chen, S.W. Du, C.H. Tsai und Z.Y. Wang, Torrefied biomasses in a drop tube furnace to evaluate their utility in blast furnaces, *Bioresour. technology*, **111**, 433–438, 2012.

- [163] S. Kajitani, S. Hara und H. Matsuda, Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace, *Fuel*, **81**(5), 539–546, 2002.
- [164] T.K. Gil, The kinetics of liquid lithium reaction with various atmospheres, PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1986.
- [165] E. Schönherr, G. Müller und E. Winckler, Czochralski growth of  $\text{Li}_3\text{N}$  crystals, *Journal of Crystal Growth*, **43**(4), 469–472, 1978.
- [166] P. Kievernagel, *Arbeiten zur Dissertation*, Universität Bielefeld, 2016.
- [167] M. Schenk, S. Lieb, H. Vieker, A. Beyer, A. Gölzhäuser, H. Wang und K. Kohse-Höinghaus, Imaging nanocarbon materials: Soot particles in flames are not structurally homogeneous, *ChemPhysChem*, **14**(14), 3248–3254, 2013.
- [168] C.D. Wilcox, S.B. Dove, W.D. McDavid und B.G. Greer, UTHSCSA Image-Tool, Version 3.0, The University of Texas Health Science Center, San Antonio, <http://compdent.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>, 2002.
- [169] M.D. Allen, B.J. Greenspan, J.K. Briant und M.D Hoover, Generation of Li combustion aerosols for animal inhalation studies, *Health Physics*, **51**, 117–126, 1986.
- [170] Feinstaub, Umweltbundesamt, <http://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschadstoffe/feinstaub>, 11.9.2015.
- [171] C. Gilbe, M. Ohman, E. Lindström, D. Boström, R. Backman, R. Samuelsson und J. Burvall, Slagging characteristics during residential combustion of biomass pellets, *Energy & Fuels*, **22**(5), 3536–3543, 2008.
- [172] D.C. Dayton, R.J. French und T.A. Milne, Direct observation of alkali vapor release during biomass combustion and gasification. 1. Application of molecular beam/mass spectrometry to switchgrass combustion, *Energy & Fuels*, **9**(5), 855–865, 1995.
- [173] J. Koppejan und S. Van Loo, *The handbook of biomass combustion and co-firing*, 1. Auflage, Routledge, 2012.

- [174] R.M. Yonco, E. Veleckis und V.A. Maroni, Solubility of Nitrogen in Liquid Lithium and Thermal Decomposition of Solid  $\text{Li}_3\text{N}$ , *Journal of Nuclear Materials*, **57**, 317–324, 1975.
- [175] A. Bolshakov, P. I. Fedorov und L. A. Stepina, Invest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, *Tsvet. Metall*, **4**, 52, 1959.
- [176] H.U. Borgstedt und C. Guminski, IUPAC-NIST solubility data series. 75. Nonmetals in liquid alkali metals, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **30**(4), 835–1158, 2001.
- [177] B.J. Merrill, A lithium-air reaction model for the MELCOR code for analyzing lithium fires in fusion reactors, *Fusion Engineering and Design*, **54**(3), 485–493, 2001.
- [178] P. Fischer, M. Schiemann, V. Scherer, P. Maas, G. Schmid und D. Taroata, Experimental characterization of the combustion of single lithium particles with  $\text{CO}_2$ , *Fuel*, **153**, 90–101, 2015.
- [179] P. Fischer, *Arbeiten zur Dissertation*, Universität Bochum, 2014.
- [180] R. Noske, *Charakterisierung und Regelung von Verbrennungsinstationaritäten mittels Chemilumineszenz*, Dissertationsschrift, 2014.
- [181] R. Kellermann, *Arbeiten zur Dissertation*, Universität Bochum, 2015.
- [182] L. Andrews, W. Saffell und J.T. Yustein, Reactions of pulsed-laser evaporated lithium atoms with  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$ , *Chemical Physics*, **189**(2), 343–349, 1994.
- [183] C.R. Vidal und J. Cooper, Heat-Pipe Oven: A New, Well-Defined Metal Vapor Device for Spectroscopic Measurements, *Journal of Applied Physics*, **40**(8), 3370–3374, 1969.
- [184] Y.H. Sechrest, *Laser Spectroscopy of Lithium Vapor: Hole-Burning and the Hanle Effect*, University of Arizona, 2007.
- [185] Z.-C. Yan und G.W.F. Drake, Theoretical lithium  $2^2S \rightarrow 2^2P$  and  $2^2P \rightarrow 3^2D$  oscillator strengths, *Physical Review A*, **52**(6), 4316–4319, 1995.

- [186] W.T. Hicks, Evaluation of Vapor-Pressure Data for Mercury, Lithium, Sodium, and Potassium, *The Journal of Chemical Physics*, **38**(8), 1873–1880, 1963.
- [187] R.H. Snow, Thermodynamic evaluation of the possibility of lithium superoxide production, *Aerospace Medical Research Laboratories, Air Force Ohio*, **6373**, 1965.
- [188] Zahlen und Fakten Energiedaten, Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, <http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/Binaer/energie-daten-gesamt>, 2016.
- [189] H. Schulz, Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*, **186**(1), 3–12, 1999.
- [190] G. Ertl, „Brot aus Luft“- Zum Mechanismus des Haber-Bosch-Verfahrens, *Akademie-Journal*, **1**, 14–18, 2003.
- [191] V. Smil, *Enriching the earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the transformation of world food*, The MIT Press, Cambridge, United Kingdom, 2001.