



Technische Universität München  
Fakultät für Chemie  
Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie  
Lehrstuhl für Analytische Chemie

## **Oxidationsreaktivitätsbestimmung und Strukturanalyse von Propanrußen und motorischen (Bio)Dieselrußen**

**Michaela Nicole Eß**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Schuster  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. R. Nießner  
2. Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Die Dissertation wurde am 12.09.2016 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 02.11.2016 angenommen.



*“Begin at the beginning,” the King said  
gravely, “and go on till you come to the  
end; then stop.”*

– Lewis Carroll, *Alice in Wonderland*



# Vorwort

*Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum von Mai 2013 bis Juli 2016 am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie (IWC), Lehrstuhl für Analytische Chemie der Technischen Universität München (TUM). Die Studien zum Einfluss des Biokraftstoffs und der Motorparameter auf die Rußreaktivität wurden durch die Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV) sowie das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) gefördert.*

Ich danke meinem Doktorvater Prof. Reinhard Nießner für die interessanten Aufgabenstellungen und die Unterstützung bei der Bearbeitung durch Diskussionen und konstruktive Ideen. Ich danke ihm für die Ermöglichung einer selbstständigen und eigenverantwortlichen Bearbeitung aller gestellten Aufgaben. Ihm gebührt Dank, dass er es mir ermöglichte meine Forschungsergebnisse auf vielen Fachkonferenzen im Inland und Ausland zu präsentieren. Es war eine Freude meine Doktorarbeit am Institut für Wasserchemie durchführen zu können.

Dr. Natalia Ivleva danke ich für die großartige Unterstützung und Zusammenarbeit. Durch ihre Einführung in die Raman-Mikrospektroskopie und die fachlichen Diskussionen konnte ich viel von ihr lernen. Auch danke ich ihr für ihre Hilfsbereitschaft und dass sie für alle Probleme ein offenes Ohr hatte.

Ich danke den Projektpartnern des Biodieselprojektes Wolfgang Mühlbauer, Christian Zöllner und Prof. Dr. Dieter Brüggemann (Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse, Universität Bayreuth) für die Generierung der (Bio)Dieselrußproben sowie die Bereitstellung Ihrer Ergebnisse der SMPS-Messungen. Simone Seher und Prof. Dr. Ulrich Nieken (Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart) danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der gemeinsamen Analyse der DPF-Segmente und der isothermen Oxidation der Segmente. Allen Kooperationspartnern sowie Markus Bürger und Prof. Dr. Uwe Janoske (Lehrstuhl für Strömungsmechanik, Universität Wuppertal) gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit bei der Erstellung diverser Berichte und natürlich Dr. Dieter Rothe (MAN Truck & Bus AG) als Obmann des Projekts für die Koordination und Expertise auf dem Gebiet.

Ebenfalls möchte ich den Kooperationspartnern des Projektes zur Analyse von Rußen mit unterschiedlichem EC/OC-Gehalt für die Zusammenarbeit danken. Ich danke Dr. François-Xavier Ouf (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, Frankreich) für die Bereitstellung der Proben und deren Analyse mittels Sunset, Dr. Daniel Ferry (Aix-Marseille Université, Frankreich) für die HRTEM-Analysen und Dr. Elena Kireeva (Lomonosov Moscow State University, Russland) für die Durchführung der FTIR-Analysen sowie allen für die rege Diskussion der Ergebnisse.

Für die Durchführung und Auswertung der ESR-Analysen meiner Ruße danke ich Dr. Carmen Haebner und Prof. Klaus Köhler (Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Katalyse, TUM).

Ich danke der Aerosolgruppe des IWC, sowohl den ehemaligen Mitgliedern Dr. Jan-Christoph Wolf, Benedikt Grob, Dr. Henrike Bladt und Bettina Kiwull als auch meinem aktuellen Aerosolgruppenpartner Alexander Rinkenburger, für die herzliche Aufnahme, das gute Arbeitsklima und die gegenseitige Unterstützung. Auch meinem Forschungspraktikanten Paul Leidinger dan-

ke ich für die engagierte Mithilfe. Besonders möchte ich mich bei Dr. Henrike Bladt bedanken, dass sie mich in ihre Anlage der Temperaturprogrammierten Oxidation einarbeitete, mich bei den Messungen unterstützte, Proben für das Biodieselprojekt gemessen hat und mir immer mit Rat zur Seite stand. Benedikt Grob danke ich für die Konstruktion der Messzelle, die ich in meiner Doktorarbeit verwenden durfte, sowie für seine Matlab-Skripte zur Auswertung von Raman-Spektren. Bettina Kiwull danke ich für viele anregende Diskussionen und die gemeinsam verbrachte Zeit in der Mittagspause, auf Konferenzen und der Summer School.

Besonderer Dank gilt natürlich auch dem Team der Feinmechanikwerkstatt Roland Hoppe und Sebastian Wiesemann für den Bau, den Umbau und die Reparatur aller benötigten Gegenstände und dass sie auch bei den unmöglichsten Wünschen engagiert eine Lösung fanden. Christine Sternkopf danke ich für die immer schnellstmögliche Durchführung der Aufschlüsse und ICP-MS-Analysen. Den weiteren Kollegen am Institut und besonders Alexandra Wiesheu und Patrick Kubryk danke ich für das freundschaftliche Umfeld. Danke auch an Alexandra Wiesheu und Patrick Kubryk für das Lösen aller Computerprobleme und die regen, teilweise auch fachfremden Diskussionen.

Meinen Eltern Andrea und Gilbert Eß möchte ich dafür danken, dass sie mich immer unterstützt haben und mir das Studium ermöglichten. Zuletzt danke ich meinen Freund Leon Scherz für die Liebe und Unterstützung sowie dafür, dass er stets Verständnis für alle Situationen hatte.

# Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht:

M.N. Ess, D. Ferry, E.D. Kireeva, R. Niessner, F.-X. Ouf, N.P. Ivleva, *In situ* Raman Microspectroscopic Analysis of Soot Samples with Different Organic Carbon Content: Structural Changes During Heating, *Carbon* **2016**, *105*, 572–585, doi: 10.1016/j.carbon.2016.04.056.

M.N. Ess, H. Bladt, W. Mühlbauer, S.I. Seher, C. Zöllner, S. Lorenz, D. Brüggemann, U. Nieken, N.P. Ivleva, R. Niessner, Reactivity and Structure of Soot Generated at Varying Biofuel Content and Engine Operating Parameters, *Combustion and Flame* **2016**, *163*, 157–169, doi: 10.1016/j.combustflame.2015.09.016.

S.I. Seher, M.N. Ess, H. Bladt, R. Niessner, G. Eigenberger, U. Nieken, A Comparison of Diesel Soot Oxidation Rates Measured with Two Different Isothermal Set-ups, *Journal of Aerosol Science* **2016**, *61*, 94–100, doi: 10.1016/j.jaerosci.2015.10.003.

M.N. Ess, M. Bürger, W. Mühlbauer, S.I. Seher, Untersuchung der Rußreaktivität unterschiedlicher Dieseldieselkraftstoffe, *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* **2016**, *77*, 70–78, doi: 10.1007/s35146-015-0154-1.

M.N. Ess, M. Bürger, W. Mühlbauer, S.I. Seher, Examination of the Soot Reactivity of Different Diesel Fuels, *MTZ worldwide* **2016**, *77*, 66–71, doi: 10.1007/s38313-015-0076-9.

Die Veröffentlichung eines Projektes erfolgte auch als Schlussbericht:

H. Bladt, M.N. Ess, W. Mühlbauer, C. Zöllner, M. Bürger, S.I. Seher, Rußreaktivität von Biokraftstoffen - Einfluss der Rußreaktivität auf die DPF-Regeneration, FVV-/ FNR-Schlussbericht Vorhaben Nr. 1106, Heft 1065-2015, 2015.

# Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Kombination verschiedener Rußcharakterisierungsmethoden wie (*in situ*) Raman-Mikrospektroskopie (RM), Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO), Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR), elektrischer Leitfähigkeit, induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) und Elektronenspin-Resonanzspektroskopie (ESR) sowie einer thermooptischen Methode und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM), um den Einfluss verschiedener Rußerzeugungsparameter oder Rußeigenschaften auf die Struktur und die Reaktivität von Rußen zu untersuchen.

Eine Erhöhung der Reaktivität bei der Oxidation wurde mittels TPO für dieselmotorische Ruße bestimmt, die bei Erhöhung des Einspritz- oder des Ladeluftdruckes sowie mit höheren Biodieseleanteilen im Kraftstoff erzeugt wurden. Unabhängig von den Motorbetriebsparametern konnte mittels RM für alle motorischen Ruße eine ähnliche Nanostruktur ermittelt werden. Die höhere Reaktivität der bei höheren Drücken im Motor erzeugten Ruße konnte mit einem höheren Ascheanteil verknüpft werden, der durch Schmieröl und den Motorabrieb hervorgerufen und mittels ICP-MS nachgewiesen wurde, sowie mit einer kleineren Partikelgröße. Ein höherer Anteil an organischem Kohlenstoff (OC) in Propanrußproben stand im Zusammenhang mit einer, mittels RM und HRTEM bestimmten, geringeren strukturellen Ordnung und kleineren Kristalliten sowie mit höheren Konzentrationen organischer aromatischer Verbindungen in und auf dem Ruß, die mittels RM und FTIR erkennbar waren. Höhere Propan-zu-Sauerstoff-Verhältnisse in der Diffusionsflamme hatten eine höhere Oxidationsreaktivität in der TPO zur Folge, die mit einer, mit RM erkennbaren, geringeren strukturellen Ordnung erklärt werden konnte, sowie einem höheren Anteil an Defekten, die die ESR-Ergebnisse vermuten lassen. Die geringere strukturelle Ordnung war auch für die geringere elektrische Leitfähigkeit der Propanruße, die bei höheren Propan-zu-Sauerstoff-Verhältnissen erzeugt wurden, verantwortlich.

Die stufenweise Erhitzung von Propanrußen mit unterschiedlich hohem OC-Anteil auf bis zu 600 °C in Luft unter dem Raman-Mikroskop zeigte eine Abnahme des OC, bevor sich der eigentliche Ruß zu einer geordneteren Nanostruktur mit größeren Kristalliten umwandelte, indem amorphe Regionen oxidiert wurden und ein Kristallitwachstum stattfand. Dies führte zu einer Annäherung und einem Angleichen der Nanostruktur der Ruße, unabhängig von ihrer ursprünglichen Nanostruktur. Optimierungen einer kürzlich entwickelten Messzelle erlaubten es, die Änderung der Rußstruktur, in inerte oder oxidierende Umgebung, bei einer konstanten Aufheizrate bis 700 °C oder bei isothermen Bedingungen, zu folgen, indem die *in situ* RM-Analyse während des Heizens mit der Untersuchung der Oxidationsprodukte kombiniert wurde. Die auftretenden Änderungen von Graphitfunkenruß und von bei mageren Bedingungen erzeugtem Propanruß stimmten bei der stufenweisen Erhitzung mit den in der Messzelle beobachtbaren überein.

Zusammenfassend konnte der Einfluss von Rußerzeugungsparametern wie Motorbetriebsparameter und Kraftstoff (Motor) und Propan-zu-Luft-Verhältnis (Flamme) auf Rußeigenschaften wie Reaktivität und Struktur geklärt werden. Bei der Verfolgung der strukturellen Änderung mit (*in situ*) RM während Oxidationsexperimenten konnten Einblicke in den Verlauf der Oxidation von verschiedenen Rußen gewonnen werden.

# Abstract

The present work reports on the combination of different soot characterization methods, namely (*in situ*) Raman microspectroscopy (RM), temperature-programmed oxidation (TPO), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), electrical conductivity, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and electron paramagnetic resonance (EPR) as well as a thermo-optical method and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), to examine the influence of different soot generation parameters or soot properties on its structure and reactivity.

The increase in oxidation reactivity of diesel engine soot generated with higher injection or boost pressure as well as higher biodiesel ratios in the fuel could be determined by means of TPO. A similar nanostructure for all engine soot samples, independent of the engine operation parameters, was revealed by RM. The higher reactivity of soot generated at high pressures in the engine could be linked to a high ash content, originating from lubricating oil and engine wear, which was analyzed by ICP-MS, as well as the smaller particle size. Increasing organic carbon (OC) content of propane soot samples could be linked to lower structural order and smaller crystallite sizes determined by RM and HRTEM, as well as higher concentrations of organic aromatic compounds in and on the soot which were visible in FTIR and RM. Higher propane to oxygen ratios in the diffusion flame also resulted in a higher oxidation reactivity in the TPO which could be explained by the lower structural order visible in RM and the higher content of defects assumed by the EPR results. The lower structural order was also responsible for the lower electrical conductivity of the propane soot samples which were generated at higher propane to oxygen ratios.

Stepwise heating of propane soot with different OC content underneath the Raman microscope in air up to 600 °C showed a decrease of OC before the actual soot changed to a more ordered nanostructure with bigger crystallites. Thereby amorphous parts were oxidized and crystallite growth took place. This resulted in approaching and equalizing nanostructures of the soot with various OC contents independent on its initial structure. Optimizations of a lately designed measurement device allowed to follow structural changes of soot in inert or oxidizing environment at constant heating rates up to 700 °C or isothermal conditions by combining the *in situ* RM-analysis during heating with simultaneous monitoring of the oxidation products. The observable changes of spark discharge soot and propane soot generated at lean conditions in the stepwise oxidation are consistent with the ones found by the measurement device.

In conclusion, the influence of soot generation parameters, like engine operation conditions and fuel (diesel engine) and propane-to-air-ratio (flame), on the soot reactivity and structure were examined. Following structural changes by RM (*in situ*) during oxidation experiments gave insights into how the oxidation of different types of soot took place.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Aerosole . . . . .	4
2.1.1	Definitionen . . . . .	4
2.1.2	Eigenschaften . . . . .	5
2.1.3	Aerosolentstehung und Aerosolerzeugung . . . . .	7
2.1.4	Umweltrelevanz, Gesundheitsrisiko . . . . .	8
2.1.5	Richtlinien und Normen . . . . .	11
2.2	Ruß . . . . .	11
2.2.1	Definitionen . . . . .	11
2.2.2	Rußbildung . . . . .	12
2.2.3	Rußzusammensetzung und Rußstruktur . . . . .	17
2.3	Oxidation von Ruß . . . . .	20
2.3.1	Theorie der Oxidation von Ruß . . . . .	20
2.3.2	Einfluss der Rußstruktur auf die Oxidationsreaktivität von Ruß . . . . .	24
2.3.3	Katalytische Rußoxidation . . . . .	27
2.4	Dieselmotorische Verbrennung und Emission . . . . .	30
2.4.1	Dieselmotorische Verbrennung . . . . .	30
2.4.2	Dieselmotorischer Kraftstoff . . . . .	31
2.4.3	Grenzwerte und Richtlinien für Dieselabgase . . . . .	33
2.4.4	Automobilabgas von Dieselfahrzeugen und Abgasnachbehandlung . . . . .	34
2.4.5	Entstehung und Zusammensetzung von Dieselruß . . . . .	38
2.4.6	Einfluss der Motorbetriebsparameter auf den Dieselruß . . . . .	40
2.4.7	Einfluss von Biodiesel auf Dieselruß . . . . .	42
2.5	Rußcharakterisierung . . . . .	43
2.5.1	Bestimmung der Partikelgrößenverteilung . . . . .	43
2.5.2	Filtration und thermophoretische Partikelabscheidung . . . . .	44
2.5.3	Reaktivitätsanalyse mittels Temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) . . . . .	45
2.5.4	Strukturanalyse mittels Raman-Mikrospektroskopie (RM) . . . . .	48
2.5.5	Strukturbeschreibung mittels TEM/HRTEM . . . . .	59
2.5.6	Analyse der funktionellen Gruppen mittels IR-Spektroskopie . . . . .	60
2.5.7	Bestimmung des EC/OC-Verhältnisses . . . . .	61
2.5.8	Ascheanalyse mittels ICP-MS . . . . .	63
2.5.9	Leitfähigkeit zur Rußcharakterisierung . . . . .	64
2.5.10	Analyse mittels Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie (ESR) . . . . .	68
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>71</b>
3.1	Probenmaterialien und Probengenerierung . . . . .	71
3.1.1	Rußprobensammlung . . . . .	71
3.1.2	Referenzmaterialien . . . . .	74
3.1.3	Modellruße . . . . .	75

3.1.4	Motorische Dieselruße . . . . .	78
3.2	Rußoxidation . . . . .	80
3.2.1	Prüfstand für die Temperaturprogrammierte Oxidation . . . . .	80
3.2.2	Messbedingungen . . . . .	82
3.2.3	Auswertung der TPO . . . . .	82
3.3	Raman-Mikrospektroskopie . . . . .	83
3.3.1	Raman-Mikroskop LabRAM HR und Messparameter . . . . .	83
3.3.2	Objekttisch zum Heizen von Proben . . . . .	85
3.3.3	Raman-Mikroskop Renishaw und Messparameter . . . . .	85
3.3.4	Spektrenbearbeitung und Auswertungsmethoden . . . . .	86
3.4	Rußoberflächenanalytik mittels FTIR-Spektroskopie . . . . .	87
3.5	Analyse der Ruße und Kraftstoffe mittels ICP-MS . . . . .	88
3.6	Messzelle zur simultanen Rußcharakterisierung mittels RM und TPO . . . . .	89
3.6.1	Aufbau der Messzelle . . . . .	89
3.6.2	Aufbau zur <i>in situ</i> RM-Analyse während der Rußoxidation . . . . .	92
3.6.3	Messbedingungen der <i>in situ</i> RM bei der Rußoxidation . . . . .	94
3.6.4	Auswertung der <i>in situ</i> Rußoxidationsexperimente . . . . .	94
3.7	Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	95
3.7.1	Leitwertmessungen mit der Messzelle . . . . .	95
3.7.2	Dichteabhängige Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	96
3.7.3	Leitfähigkeit von thermophoretisch abgeschiedenem Ruß . . . . .	97
3.8	ESR-Spektroskopie zur Analyse paramagnetischer Rußspezies . . . . .	99
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>100</b>
4.1	Einfluss unterschiedlicher Motorparameter und Biodieselanteile auf Struktur und Reaktivität von Ruß . . . . .	100
4.1.1	Oxidationsreaktivität der Ruße bei der TPO . . . . .	101
4.1.2	Oxidationsreaktivität bei der isothermen Oxidation . . . . .	105
4.1.3	Rußnanostruktur . . . . .	108
4.1.4	Korrelation von Rußstruktur und Oxidationsreaktivität . . . . .	113
4.1.5	Aschebestandteile im Ruß . . . . .	116
4.1.6	Änderung der Rußnanostruktur in DPF-Segmenten bei der Regeneration . . . . .	120
4.1.7	(Bio)Dieselruße und Motorparameter: Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	125
4.2	Messzelle zur simultanen Rußcharakterisierung . . . . .	127
4.2.1	Rußoxidation in der Messzelle . . . . .	128
4.2.2	<i>In situ</i> RM-Analyse während der Rußoxidation . . . . .	132
4.2.3	Untersuchung von Propanrußen unterschiedlicher Zusammensetzung . . . . .	138
4.2.4	Messzelle: Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	144
4.3	Leitfähigkeit zur Rußcharakterisierung . . . . .	145
4.3.1	Leitwertbestimmung in der Messzelle . . . . .	146
4.3.2	Leitfähigkeit zur Rußcharakterisierung . . . . .	148
4.3.3	Korrelation der Leitfähigkeit mit anderen Rußeigenschaften . . . . .	155
4.3.4	Leitfähigkeit zur Rußcharakterisierung: Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	157
4.4	Einfluss der EC/OC-Zusammensetzung auf die Rußstruktur . . . . .	159

4.4.1	Charakterisierung durch eine thermooptische Methode, HRTEM und FTIR-Spektroskopie . . . . .	160
4.4.2	Nanostrukturanalyse mittels RM . . . . .	164
4.4.3	Strukturelle Änderungen während der Oxidation . . . . .	167
4.4.4	Vergleich mit strukturellen Änderungen von GfG-Ruß während der Oxidation . . . . .	174
4.4.5	Einfluss der EC/OC-Zusammensetzung auf den Ruß: Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	177
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>180</b>
<b>A</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>184</b>
<b>B</b>	<b>Anhang</b>	<b>202</b>
B.1	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	202
B.2	Symbolverzeichnis . . . . .	205
B.3	Geräte und Materialien . . . . .	209
B.4	Chemikalien . . . . .	212

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Im Jahr 2015 wurde der Grenzwert der Tagesmittelwerte für Feinstaub [1] in drei deutschen Städten häufiger als die erlaubten 35 Mal überschritten, in Stuttgart sogar 72 Mal [2], was in der Bevölkerung zu einem Proteststurm und dem Wunsch nach einer Reaktion der Politik führte. Unter Feinstaub versteht man grundsätzlich kleine Partikel, die in der Luft in der Form von Aerosolen suspendiert sind. Eine wiederholte Exposition mit hohen Konzentrationen an Feinstaub kann Krankheiten hervorrufen, sowie zu einer Verringerung der Lebenserwartung führen. Ein Grund dafür ist die geringe Partikelgröße, die es den Partikeln erlaubt teilweise bis in die Lunge vorzudringen. So wird die Partikelgröße als Hauptkriterium für akute Gesundheitsprobleme wie Atemprobleme, Müdigkeit und Kopfschmerzen sowie für Langzeitfolgen wie Lungenkrebs und Allergien angesehen [3, 4]. Während große Partikel ( $> 5 \mu\text{m}$ ) bereits in Nase, Mund und Rachenraum abgeschieden werden, können Partikel kleiner  $2 \mu\text{m}$  die Alveolregion erreichen [5], wo lösliche Bestandteile der Partikel sowie sehr kleine Partikel durch die Alveolenmembran in den Blutkreislauf gelangen können [3, 4, 6]. Aufgrund der unterschiedlich starken Auswirkungen auf die Gesundheit wird zwischen Feinstaub mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner als  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) und lungengängigem Feinstaub mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner als  $2.5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) unterschieden. Partikel kleiner als  $100 \text{nm}$  werden als ultrafeine Partikel bezeichnet [6, 7].

Wegen der Gesundheitsgefährdung durch Feinstaub gilt die „Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa“, die neben anderen Luftschadstoffen auch Grenzwerte für Feinstaub festlegt. Neben dem Grenzwert für die Expositionskonzentration für  $\text{PM}_{10}$  mit  $40 \mu\text{g m}^{-3}$  (gemittelt über ein Kalenderjahr), gibt es einen Grenzwert für den Tagesmittelwert von  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ , der nicht öfter als 35 Mal im Jahr überschritten werden darf [1]. Im Jahr 2015 wurde dieser Grenzwert des Tagesmittelwertes laut Umweltbundesamt in drei deutschen Städten öfter als die erlaubten 35 Mal überschritten. Knapp unterhalb den 35 Überschreitungen blieben die Tagesmittelwerte in vier weiteren deutschen Städten [2]. Die Gemeinsamkeit der Messstationen mit häufigen Grenzwertüberschreitungen ist ihre Position im Stadtgebiet an Straßen mit hohem Verkehrsaufkommen. Damit ist auch die Hauptquelle des Feinstaubes in Ballungsräumen identifiziert. Auch wenn Feinstaub natürlichen Ursprungs existiert, tragen die anthropogenen Feinstaubquellen wie Heizwerke, Abfallverbrennungsanlagen, Öfen und Heizungen, Tierhaltung, Industrieprozesse sowie vor allem der Straßenverkehr deutlich zur Feinstaubbelastung bei. Dabei entstammt der Feinstaub vorrangig Dieselmotoren, wobei jedoch auch Bremsen- und Reifenabrieb und die Aufwirbelung des Staubes auf der Straßenoberfläche zur Feinstaubbelastung beitragen, was den Straßenverkehr zu einer anthropogenen Feinstaubquelle mit hohen Emissionen in Ballungsräumen macht [6].

Um die durch den Verkehr hervorgerufene Feinstaubbelastung zu verringern, werden sowohl technische als auch nichttechnische Maßnahmen ergriffen. Unter den nichttechnischen Maßnahmen werden umwelt- und verkehrspolitische Maßnahmen wie Geschwindigkeitsbeschränkungen, Zufahrtsbeschränkungen, Parkraumbewirtschaftung sowie die Ausweisung von Umweltzonen verstanden. Eine Umweltzone ist dabei ein räumlich begrenztes Gebiet, in dem für Fahrzeuge mit

## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

hohen Emissionen Fahrverbote gelten, um die Feinstaubbelastung zu verringern. Entsprechend ihrer Emissionen werden sowohl Personenkraftfahrzeuge als auch Lastkraftwagen und Busse in Schadstoffgruppen eingeteilt [6]. Die grüne Plakette als Zeichen der geringsten Emissionen, mit der die Umweltzonen befahren werden dürfen, erhalten neben Kraftfahrzeugen ohne Verbrennungsmotor und Personenkraftfahrzeugen mit Ottomotor und geregelter Katalysator Dieselpersonenkraftwagen die bestimmte Abgasnormen (Euro 5 und 6) erfüllen und/oder mit einem Partikelfilter ausgestattet sind (Euro 4 und 3), sowie Dieselnutzfahrzeuge, die die Abgasnormen Euro IV und V sowie III mit Partikelfilter oder die Abgasnorm Euro VI erfüllen [8]. Eine technische Maßnahme zur Minderung der Feinstaubbelastung ist die Verwendung eines Dieselpartikelfilters (DPF), der die Partikel aus dem Abgas zurückhält und somit die Zahl der Partikel im Abgas um mehr als 99 % reduziert [6]. Durch die Verwendung von geschlossenen DPFs ist auch die Filtration von ultrafeinen Partikeln möglich. Ohne einen DPF könnten viele Dieselfahrzeuge die Emissionsgrenzwerte, vor allem für die Partikelanzahl, nicht einhalten.

Als ein Bestandteil des Abgasnachbehandlungssystems von Dieselfahrzeugen ist der DPF normalerweise dem Diesel-Oxidationskatalysator nach und dem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator vorgeschaltet. Der Diesel-Oxidationskatalysator wird dabei zur Verringerung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe sowie für die Oxidation von Stickstoffmonoxid verwendet. Im DPF werden die Partikel aus dem motorischen Abgas in der Filterstruktur zurückgehalten und der  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator oder die selektive katalytische Reduktion, als weitere Komponente der Abgasnachbehandlung, dient anschließend dem Abbau der Stickoxide. Da im DPF Partikel gesammelt werden und sich ein Filterkuchen ausbildet, was zu einem steigenden Rückdruck mit steigender Rußmasse und einem erhöhten Kraftstoffverbrauch führt, muss der DPF regeneriert werden [9, 10]. Bei der Regeneration des DPFs werden die festen Rußpartikel, die neben Asche und flüchtigen Verbindungen den Hauptbestandteil der partikulären Emissionen eines Dieselmotors darstellen, zu gasförmigen Produkten oxidiert. Die Regeneration des DPFs benötigt zusätzliche Energie, um den Ruß zu verbrennen. Bei welcher Temperatur und wie schnell sich der Ruß oxidieren lässt, hängt neben dem verwendeten Oxidationsmittel von den physikochemischen Eigenschaften des Rußes selbst ab. Dabei kann die Struktur des Rußes genauso eine Rolle spielen wie seine chemische Zusammensetzung [11–13].

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Rußoxidation in verschiedenen Projekten, bei denen unterschiedlich erzeugte Rußproben mit verschiedenen physikochemischen Eigenschaften untersucht und der Einfluss der verschiedenen Rußeigenschaften auf die Oxidation der Ruße festgestellt werden sollen.

Bei der Entstehung von Ruß in einem Dieselmotor sind die Motorbetriebsparameter ebenso wie der Kraftstoff von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften des entstehenden Rußes, da sie die Verbrennung bestimmen. Da unsere Gesellschaft auf Nachhaltigkeit setzt, die Verwendung von erneuerbaren Energien und damit auch der Anteil an Biodiesel in Dieselmotoren ansteigt, ist die Untersuchung der durch Biodiesel beeinflussten Rußeigenschaften für das Verhalten von Biodieselußen im DPF bei dessen Regeneration von Bedeutung. In der Literatur ist ein Anstieg der Oxidationsreaktivität von Dieselußen beim Vergleich mit fossilen Dieselmotorkraftstoff bekannt [14, 15], jedoch scheint der Grund der höheren Reaktivität noch nicht geklärt, da die Erklärung über unterschiedliche Eigenschaften des Rußes erfolgt [15–22]. Deshalb soll im Rahmen eines Kooperationsprojektes der Einfluss des Biodieselanteils sowohl mittels Temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) auf die Oxidationsreaktivität des Rußes als auch mit-

tels Raman-Mikrospektroskopie (RM) und induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) auf dessen Struktur und Zusammensetzung untersucht werden. Damit sollen die Eigenschaften des Rußes identifiziert werden, die die Reaktivität der (Bio)Dieselruße bestimmen. In diesem Zusammenhang soll auch der Einfluss der Motorbetriebsparameter Einspritzdruck und Ladeluftdruck auf die Eigenschaften und Reaktivität der (Bio)Dieselruße untersucht werden. Auch die Analyse der Änderung des Rußes während der Oxidation im DPF in Abhängigkeit vom Biodieselanteil ist eine Aufgabe des Projektes.

Um die Untersuchung und Charakterisierung von Rußen bezüglich ihrer Oxidationsreaktivität zu verbessern, soll eine Messzelle zur parallelen Analyse der Rußnanostruktur und der Oxidationsreaktivität validiert und optimiert werden. Anstelle der *ex situ* Untersuchung der Rußstruktur mittels RM nach dem Abbruch einer TPO [23, 24] oder einer isothermen Oxidation [25] soll die Messzelle zur *in situ* RM-Untersuchung der Rußnanostruktur während der TPO verwendet werden. Als Anwendung soll die Untersuchung von Propanrußen dienen, um die Oxidationsreaktivität der Ruße mit den über die RM-Analyse erhaltenen Parameter sowie weiteren Rußeigenschaften zu korrelieren. Eine umfassende Charakterisierung der Propanruße erfolgt zusätzlich zu den RM-Analysen und der TPO in der Messzelle mittels Elektronenspin-Resonanzspektroskopie (ESR), Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) und der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung.

Da die Nanostruktur nicht nur mit der Reaktivität eines Rußes verknüpft sein kann, sondern auch die Leitfähigkeit eines Rußes beeinflusst [26], soll die Anwendbarkeit der Leitfähigkeit als weitere Methode zur Rußcharakterisierung sowie ihr Zusammenhang mit der Rußstruktur und der Rußreaktivität getestet werden. Dazu soll ein massensensitiver Leitwertsensor [26] mit einer interdigitalen Elektrodenstruktur, wie sie zur Überprüfung der Filtereffizienz des DPFs dienen kann [27], als Rußcharakterisierungsmethode für thermophoretisch abgeschiedenen Ruß validiert werden. Zusätzlich soll auch die direkte Leitfähigkeitsmessung nach Van der Pauw [28, 29], als für verdichtete Ruße bekannte Messmethode [26], auf ihre Anwendbarkeit für die Charakterisierung von thermophoretisch abgeschiedenen Rußen getestet werden. Die Anwendung soll wiederum mit Propanrußen erfolgen, um den Zusammenhang der Rußeigenschaften Struktur, Reaktivität und Zusammensetzung mit der Leitfähigkeit herzustellen.

Die Bestimmung des Anteils an organischem Kohlenstoff (OC) und elementarem Kohlenstoff (EC) eines Rußes mit thermooptischen Methoden ist eine weitverbreitete Anwendung bei der Charakterisierung von atmosphärischen Kohlenstoffaerosolen [30]. Jedoch ist der Zusammenhang zwischen dem EC/OC-Anteil und Rußeigenschaften wie der Reaktivität oder der Rußstruktur nicht komplett geklärt. Daher soll die Korrelation des OC/EC-Anteils in CAST-Rußen (*combustion aerosol standard*) mit deren Eigenschaften analysiert werden. Die Untersuchung der CAST-Ruße, die mit unterschiedlichem EC/OC-Gehalt generiert wurden, erfolgt mittels RM, hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und FTIR, um den Einfluss des EC/OC-Gehaltes auf die Struktur der Ruße zu untersuchen. Zusätzlich soll über die stufenweise Oxidation während der *in situ* RM-Analyse der Einfluss des OC/EC-Anteils auf die Oxidation untersucht werden, um über den Vergleich der Änderung der Nanostruktur der CAST-Ruße das Oxidationsverhalten und die strukturelle Änderung zu untersuchen und Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Änderung der Nanostruktur in Abhängigkeit des EC/OC-Anteils zu erkennen. Dadurch soll der Einfluss des EC/OC-Anteils auf die Rußoxidation geklärt werden.

# 2 Theoretische Grundlagen

## 2.1 Aerosole

### 2.1.1 Definitionen

Ein Partikel ist als kleines diskretes Objekt definiert, das als eine kleine Einheit eines Stoffes oder eines Stoffgemisches annähernd die intrinsische Dichte der makroskopischen Einheit des Stoffes besitzt [31]. Der Aggregatzustand eines Partikels kann dabei sowohl flüssig als auch fest sein. Zudem ist es möglich, dass der Partikel aus einer Kombination aus festen und flüssigen Bereichen besteht. Die Form von Partikeln reicht dabei von sphärischen bis zu komplexen, nichtregulären Geometrien. Partikel, deren Größe im Bereich von 1–100 nm liegt, werden dabei üblicherweise Nanopartikel genannt [31].

Als Aerosol wird eine Suspension von Partikeln (flüssig oder fest) in einem Gas (meistens Luft) bezeichnet [5, 31–33]. Der Begriff „Aerosol“ wird dabei als Analogon zu „Hydrosol“, also Partikel in Wasser, verwendet [31]. Da die Definition für Aerosole voraussetzt, dass die Partikel in einem Gas suspendiert sind, müssen die Partikel klein genug sein, um über eine bestimmte Zeit im Gas zu verbleiben und nicht zu sedimentieren. Dadurch schließt die Definition Partikel bis zu einer Partikelgröße von 100  $\mu\text{m}$  ein [34, 35]. Als unteres Limit für die Partikelgröße wird typischerweise die Größe von einem Nanometer angesehen (z. B. die Größe eines molekularen Clusters) [31, 33, 34]. Je nach Größe der Partikel und äußeren Einflüssen, kann der Zeitraum, in dem das Aerosol stabil ist, von wenigen Sekunden bis zu über einem Jahr reichen [5, 35].

Im täglichen Leben werden Aerosole oft nach ihren Aggregatzuständen oder Entstehungsmechanismen weiter unterteilt. Feste Partikel, die durch Zerfalls- oder Abbauprozesse (Mahlen, Zerkleinern, Schleifen) entstehen, werden als Staub (*dust*) bezeichnet. Rauch (*smoke* und *fume*) bezeichnet eine Aerosolart, die bei unvollständigen Verbrennungen, Hochtemperaturprozessen oder durch die Kondensation übersättigter Dämpfe entstehen kann. Rauch-Partikel können dabei sowohl aus festen als auch aus flüssigen Bestandteilen bestehen. Das flüssige Analogon zu Staub ist ein Spray oder Sprühnebel, der beim Strahlabriss oder dem mechanischen Aufbrechen von Wassertröpfchen entsteht. Als Nebel (*mist* und *fog*) werden dagegen flüssige Aerosole bezeichnet, die durch Kondensation, Vernebelung oder Sprudeln entstehen. Unter Dunst (*haze*) wird ein die Sicht trübendes Aerosol verstanden. Aerosolpartikel aus Kohlenstoff, die bei unvollständigen Verbrennungen entstehen, werden üblicherweise als Ruß (*soot*) bezeichnet [5, 31, 33].

Im Bezug auf Aerosole fallen auch die Begriffe Agglomerat und Aggregat. Als Agglomerat wird hierbei eine lose gebundene Gruppe von Partikeln bezeichnet, die durch Oberflächenspannung und Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten wird. Die Partikel, aus denen das Agglomerat gebildet wird, werden Primärpartikel genannt. Haften die Partikel stark aneinander, z. B. durch Koaleszenz oder Sintern, wird die Verbindung als Aggregat bezeichnet, wobei hierbei die Primärpartikel oftmals schwer zu erkennen sind [31].

### 2.1.2 Eigenschaften

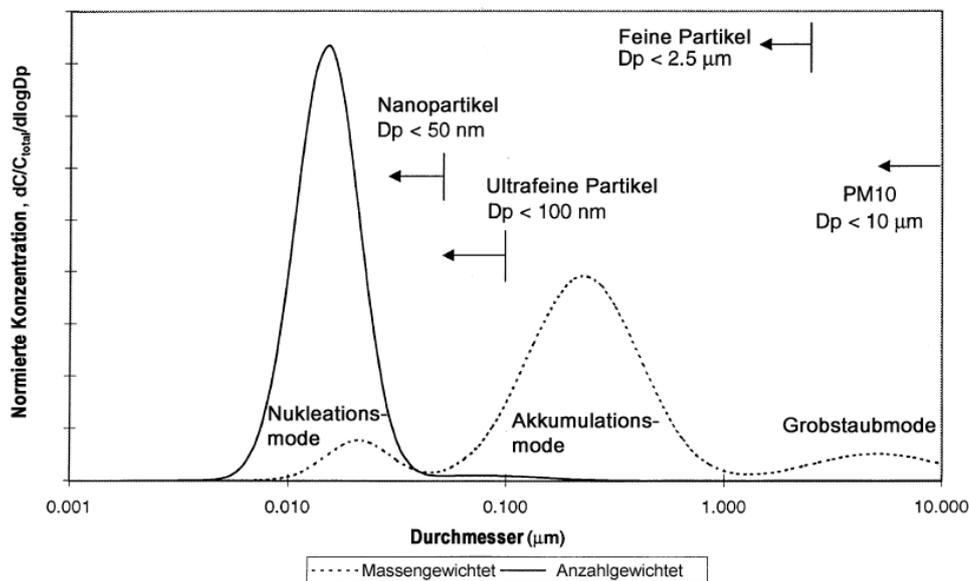
Da Aerosole in unterschiedlichen Formen auftreten können, ist die Bestimmung einer Vielzahl an physikalischen und chemischen Eigenschaften zur genauen Charakterisierung notwendig. Eine Beschreibung von Aerosolen hinsichtlich der Partikelgröße, der Komposition des Aerosols (Bestandteile sowie Mischungsart: intern und/oder extern), der Partikelform, der Partikelkonzentration, der Größenverteilung, des Aggregatzustands oder auch hinsichtlich des Effekts auf die Umwelt ist möglich.

Da viele Eigenschaften eines Aerosols, wie z. B. Stabilität, Lebensdauer und Transport der Partikel, von der Größe der enthaltenen Partikel abhängig sind, ist die Partikelgröße ein wichtiger Bestandteil zur Charakterisierung eines Aerosols. Die Größe der Partikel richtet sich nach der Entstehungsart der Partikel und den Einflüssen, denen sie ausgesetzt sind. Partikel in einem Aerosol sind normalerweise nicht identisch in ihrer Größe, sondern haben abweichende Größen. Ein Aerosol, in dem alle Partikel dieselbe Größe besitzen, wird monodispers genannt. Dabei gilt ein Aerosol praktisch auch dann als monodispers, wenn die Partikelgröße 10–20 % um einen Wert schwankt [34]. Hingegen wird ein Aerosol, das aus Partikeln unterschiedlicher Größe besteht und eine breite geometrische Standardabweichung der Größenverteilung besitzt, als polydispers bezeichnet. Um das Aerosol zu charakterisieren, wird zumeist eine Größenverteilung der Partikel angegeben. Die Partikelanzahl-Verteilung  $n(D_P)$  ergibt sich dabei aus der Anzahl der Partikel  $N$  im Größenintervall des Partikeldurchmessers  $D_P$  bis  $D_P + dD_P$  zu  $n(D_P) = dN/d(D_P)$  [34]. Da Aerosolpartikel unterschiedliche Durchmesser besitzen, die sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden können, wird üblicherweise der Logarithmus des Partikeldurchmessers ( $\ln D_P$  oder  $\log D_P$ ) zur Darstellung der Partikelanzahl-Verteilung  $n(D_P) = dN/d(\log D_P)$  verwendet [34, 36, 37]. Bei der Beschreibung der Verteilung mit einer logarithmischen Normalverteilung können ein Maximalwert der Verteilung, ein Modalwert (die häufigste Partikelgröße) sowie eine Breite (geometrische Standardabweichung) der Verteilung und damit die Streuung der Partikelgrößen angegeben werden. Auch Darstellungen der Größenverteilungen in der Form von Partikeloberflächen-Verteilungen ( $dS/d(\log D_p)$  mit der Partikeloberfläche  $S$  gegen  $D_p$ ), Partikelvolumen-Verteilungen ( $dV/d(\log D_p)$  mit dem Partikelvolumen  $V$  gegen  $D_p$ ) oder Partikelmassen-Verteilungen ( $dm/d(\log D_p)$  mit der Partikelmasse  $m$  gegen  $D_p$ ) sind üblich [36]. Je nach Auftragungsart einer Größenverteilung werden einige Partikelgrößen stärker gewichtet. Bei der Partikelanzahl-Verteilung werden die kleinen Partikel, die zumeist in größeren Konzentrationen vorliegen, stärker hervorgehoben, während bei der Partikelmassen-Verteilung und der Partikelvolumen-Verteilung die größeren Partikel stärker betont werden, da Masse und Volumen der kleinen Partikel im Vergleich kaum ins Gewicht fallen [34, 36].

Bei der Beschreibung der Größenverteilung der Partikel von atmosphärischen Aerosolen sind üblicherweise drei getrennte Größenbereiche/Größenverteilungen erkennbar (Abbildung 2-1, mit der Größenverteilung von Dieselabgas als Beispiel), die Moden genannt werden und in denen die Partikel vor allem nach ihrer Entstehungsart vorliegen: die Grobstaubmode, die Akkumulationsmode und die Nukleationsmode [32, 34, 36, 37]. Die Größenlimits sind nicht genau definiert und verschwimmen ineinander, sodass in der Literatur unterschiedliche Werte abhängig von Autor und Aerosolart zu finden sind [34–36, 38, 39]. Nach Desantes *et al.* [39] deckt die Nukleationsmode (auch Aitken-Mode) die Partikelgrößenverteilung der Partikel mit einem Durchmesser von ca. 0.005–0.05  $\mu\text{m}$  ab. Sie ist bei einer Auftragung der Partikelanzahl-Verteilung am besten

## 2. Theoretische Grundlagen

zu erkennen (durchgezogene Linie, anzahlgewichtet in Abbildung 2-1). Die Akkumulationsmode beinhaltet Partikel mit einem Durchmesser von ca.  $0.05\text{--}1\ \mu\text{m}$  und die Grobstaubmode die Partikel mit einem Durchmesser größer als  $1\ \mu\text{m}$  [39]. Nach [34, 35] dagegen deckt die Nukleationsmode die Partikelgrößen  $0.005\text{--}0.1\ \mu\text{m}$  ab, die Akkumulationsmode den Größenbereich von ca.  $0.1\text{--}2\ \mu\text{m}$  und die Grobstaubmode Partikel größer als  $2\ \mu\text{m}$ . Die Größenlimits stimmen in ihrer Größenordnung überein, weisen jedoch vor allem bei der Partikelgröße, die die Akkumulationsmode von der Nukleationsmode trennt, Unterschiede auf. Die unterschiedlichen Werte sind möglicherweise in den unterschiedlichen Aerosolarten begründet, da sie Dieselabgaspartikel [39] und allgemeine atmosphärische Aerosole [34, 35] beschreiben. Die Partikel der Grobstaubmode entstehen durch mechanische Prozesse während die Partikel der Nukleationsmode und der Akkumulationsmode über Kondensation und Koagulation (die Zusammenballung von Teilchen) entstehen. Die Partikel der Nukleationsmode sind kurzlebig. Sie wachsen z. B. über Kondensation und Koagulation an und vollziehen den Übergang zur Akkumulationsmode, indem sie bis zu Partikeln im Größenbereich der Akkumulationsmode anwachsen [34].



**Abb. 2-1:** Größenverteilung von Partikeln in einem Dieselabgas, gewichtet nach Anzahl sowie Masse, übersetzt nach [7].

Bei der Beschreibung der Partikelgröße werden die Partikel nicht nur in die drei Größenverteilungen (Grobstaubmode, Nukleationsmode und Akkumulationsmode) unterteilt, sondern oftmals nach ihrer Größe in grob, fein und ultrafein gegliedert. Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser größer als  $2.5\ \mu\text{m}$  werden grobe Partikel genannt. Partikel kleiner als  $2.5\ \mu\text{m}$  werden als fein bezeichnet, während Partikel mit einem Durchmesser kleiner als  $0.1\ \mu\text{m}$  als ultrafeine Partikel gelten [7, 40].

Zusätzlich zur Partikelgrößenverteilung ist auch eine Beschreibung der Partikelkonzentration für eine genaue Beschreibung des Aerosols notwendig, da auch mit der Partikelkonzentration Eigenschaften des Aerosols wie z. B. die Wirkung auf die Umwelt oder der Transport von Stoffen verknüpft sind. Als Partikelkonzentration wird die räumliche Verteilung einer spezifischen Aerosoleigenschaft gesehen. Sie wird als spezifische Aerosoleigenschaft pro Volumeneinheit des Trärgases angegeben [31]. Die spezifischen Aerosoleigenschaften, die zur Beschreibung der

Aerosolkonzentration verwendet werden, sind die Partikelanzahl, das Partikelvolumen, die spezifische Partikeloberfläche sowie die Partikelmasse. Die Massenkonzentration (Partikelmasse pro Gasvolumen,  $\text{mg m}^{-3}$ ) wird häufig angegeben, wenn der Effekt auf die Umwelt oder die Gesundheit beschrieben wird [5]. Die Massenkonzentration wird durch Filtration eines bekannten Gasvolumens bestimmt und kann von  $20 \mu\text{g m}^{-3}$  in nicht belasteten Gebieten bis zu  $200 \mu\text{g m}^{-3}$  in belasteten Gebieten reichen [31]. Die Partikelanzahlkonzentration (Partikel  $\text{m}^{-3}$  oder Partikel  $\text{cm}^{-3}$ ) wird üblicherweise zur Klassifizierung und Überwachung von Reinräumen verwendet, da dort nur wenige Partikel vorhanden sein dürfen. In Reinräumen nach ISO 1, der strengsten Klassifizierung, beträgt die maximale Partikelanzahlkonzentration  $10 \text{ m}^{-3}$  für Partikel  $\geq 0.1 \mu\text{m}$  [41]. In belasteten städtischen Bereichen erreicht die Partikelanzahlkonzentration  $10^5 \text{ cm}^{-3}$ , während in unbelasteten Gebieten der Wert im Bereich von  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  liegt. Die Partikeloberflächenkonzentration wird für toxikologische Studien verwendet, während die Volumenkonzentration vor allem bei Berechnungen im Ingenieurbereich Anwendung findet [31].

Bei der Darstellung einer Partikelgrößenverteilung oder der Beschreibung von Aerosolpartikeln wird der Partikeldurchmesser verwendet. Bei sphärischen Partikeln (z. B. flüssigen Partikeln) ist der beschriebene Partikeldurchmesser der tatsächliche Partikeldurchmesser. Bei nicht-sphärischen Partikeln wie z.B. Staub-Partikeln wird ein sogenannter Äquivalentdurchmesser zur Beschreibung verwendet, da bei vielen Aerosoltheorien und Berechnungen sphärische Partikel vorausgesetzt werden und Aerosolmessmethoden normalerweise den Äquivalentdurchmesser bestimmen. Der bei einer Größemessung bestimmte Äquivalentdurchmesser ist definiert als der Durchmesser eines sphärischen Partikels mit der Dichte  $1 \text{ g cm}^{-3}$ , der bei der untersuchten physikalischen Größe dieselben Eigenschaften wie der nicht-sphärische Partikel besitzt. Die untersuchte physikalische Größe ist zumeist die Sinkgeschwindigkeit, mittels der der aerodynamische Durchmesser bestimmt wird. Dagegen wird z. B. bei der Untersuchung der Diffusion der Diffusionsdurchmesser oder bei der Anwendung elektrischer Felder der Elektromobilitätsdurchmesser angegeben. Komplexe Aerosole wie Agglomerate können zusätzlich durch ihre fraktale Dimension (gebrochene Größe zur Charakterisierung fraktaler stark gegliederter Objekte, die nicht mit einer ganzzahligen Dimension beschrieben werden können) charakterisiert werden [5, 31, 33].

Auch die chemische und physikalische Zusammensetzung eines Aerosols beeinflusst dessen Eigenschaften. Ein Aerosol kann aus einem Material bestehen oder intern oder extern gemischt vorliegen. Ein intern gemischtes Aerosol besteht aus Partikeln, die aus verschiedenen Komponenten bestehen. Hierbei findet die Mischung innerhalb der Aerosolpartikel statt. Ein extern gemischtes Aerosol hingegen besteht aus einer Mischung von unterschiedlichen getrennten Partikeln. Dabei ist jeder Partikel selbst aus einem Material und erst durch die Mischung mehrerer Partikel unterschiedlicher Materialien entsteht das extern gemischte Aerosol [33].

### 2.1.3 Aerosolentstehung und Aerosolerzeugung

Aerosole gibt es in vielen unterschiedlichen Formen und Zusammensetzungen. Viele entstehen natürlich, einige haben anthropogene Ursachen. Grundsätzlich wird bei der Aerosolentstehung zwischen zwei Mechanismen unterschieden. Primäre Aerosole entstehen durch die Fragmentierung eines makroskopischen Materials und der anschließenden Dispersion der entstandenen Partikel in der Luft. Die entstandenen Partikel (fest oder flüssig) sind größerer Natur und

## 2. Theoretische Grundlagen

in der Größenverteilung der Grobstaubmode zu finden. Sekundäre Aerosole entstehen durch Übersättigung und Kondensation von Gasen sowie durch chemische Reaktionen. Durch ihren Entstehungsprozess sind die Partikel in ihrer Größenordnung im Bereich der Nukleationsmode sowie der Akkumulationsmode zu finden [35, 37, 42].

Natürliche Aerosolquellen sind zum Beispiel Wüsten, das Meer, Pflanzen sowie Vulkane. Durch die geringe Vegetation in Kombination mit einem trockenen Boden in Wüsten können Staub und Sand vom Wind dispergiert werden. Das resultierende Aerosol besteht aus mineralischen Partikeln deren Größe durch ihre Entstehung in der Grobstaubmode angesiedelt ist. Durch starke Winde kann ein Transport des Aerosols über weite Strecken erfolgen [35, 42]. Das Meer wird als die größte natürliche Aerosolquelle angesehen. Ein Großteil der erzeugten Gischt-Partikel liegt größenmäßig im Mikrometerbereich. Konzentration und Größe der Gischt-Partikel kann abhängig von der Wetterlage (z.B. Windgeschwindigkeit, Temperatur und Luftfeuchtigkeit) variieren. Die erzeugten Aerosole sind oft intern gemischt und beinhalten sowohl anorganisches Meersalz (NaCl) als auch organische Bestandteile der Meeresoberfläche. Bei Partikeln im Nanometerbereich überwiegen dabei die organischen Bestandteile während die Partikel mit Größenordnungen im Mikrometerbereich vor allem aus Meersalz bestehen [35, 42]. Die Emission organischer Verbindungen wird größtenteils auf Phytoplankton zurückgeführt, das Dimethylsulfide emittiert, welche in der Atmosphäre zu Schwefeldioxid und Sulfat reagieren [35]. Eine Quelle für sekundäre Aerosole sind Bäume. Diese können Terpene emittieren, die unter entsprechenden Bedingungen zu Partikeln bis  $0.2\ \mu\text{m}$  polymerisieren können [42]. Damit werden sie zu den SOA, also den sekundären organischen Aerosolen gezählt [35]. Zudem emittieren Pflanzen auch primäre Aerosole, z.B. in der Form von Pollen. Weitere primäre biogene Aerosole sind z.B. Sporen, Pilze oder Bakterien [35]. Auch Waldbrände tragen als natürliche Aerosolquelle zur Aerosolerzeugung von vor allem kohlenstoffhaltigen Aerosolen bei, jedoch sind auch Phosphor sowie Eisenverbindungen in den durch die Verbrennung von Biomasse erzeugten Aerosolen vorhanden. Vulkane emittieren Schwefeldioxid, das zu Sulfat reagieren kann. Bei Ausbrüchen werden zudem weitere Gase und Asche direkt in die Atmosphäre emittiert [35].

Neben den natürlichen Aerosolquellen tragen auch viele anthropogene Aerosolquellen wie Industrie- und Verbrennungsprozesse zur Aerosolerzeugung bei. Zudem verändert der Mensch durch sein Eingreifen in die Natur die natürlichen Aerosolquellen. Durch landwirtschaftliche Nutzung und die Verwendung artifizieller Dünger wird die Emission von Nitrat- und Ammonium-Aerosolen, die als sekundäre Aerosole aus Ammoniak- und Stickoxidemissionen entstehen, deutlich erhöht [35]. Verbrennungsprozesse sind anteilmäßig die größten anthropogenen Aerosolquellen. Durch unvollständige Verbrennungen von Brennstoffen/Kraftstoffen entstehen große Mengen an Rußpartikeln im Nanometerbereich. Fossile Brennstoffe enthalten zudem Schwefelverbindungen, die bei der Verbrennung in Form von Schwefeldioxid freigesetzt werden [42]. Auch Stickoxide werden bei der Verbrennung von Kraftstoffen z. B. im Transportsektor freigesetzt. Daneben werden Aromaten, Alkane und Alkene als Vorläufer für sekundäre organische Aerosole freigesetzt, die für Reaktionen in der Atmosphäre zur Verfügung stehen [35].

### 2.1.4 Umweltrelevanz, Gesundheitsrisiko

Aerosole in der Atmosphäre beeinflussen die Strahlungsbilanz und damit das Klimasystem der Erde, wobei sie sowohl direkte als auch indirekte Effekte besitzen können. Unter dem direkten

Einfluss von Aerosolen auf die Strahlungsbilanz der Erde wird die Wechselwirkung (Streuung und Absorption) mit der Strahlung verstanden. Durch die Wechselwirkung mit der Strahlung kann die Erwärmung oder Abkühlung der Erde beeinflusst werden. Indirekte Effekte auf die Strahlung treten durch Änderungen der physikalischen und optischen Eigenschaften von Wolken auf. Aerosolpartikel, die als Nukleationskeime für die Bildung von Wolken wirken, beeinflussen dadurch das Rückstrahlvermögen (Albedo) der Erde [43, 44]. Die Stärke der direkten Effekte auf die Strahlungsbilanz, also die Wechselwirkung mit der Strahlung, hängt stark von den optischen Eigenschaften der Aerosole ab. Partikel, deren Durchmesser im selben Größenbereich liegen wie die Wellenlänge der Strahlung, zeigen die stärkste Wechselwirkung. Deshalb wechselwirken die von der Sonne emittierten kurzen Wellenlängen (0.1–5  $\mu\text{m}$ ) am stärksten mit feinen Partikeln, sodass die von der Sonne kommende Strahlung von kleinen Partikeln absorbiert oder zurückgestrahlt wird. Die von der Erde abgestrahlte langwellige (infrarote) Strahlung (5–100  $\mu\text{m}$ ) dagegen wird von großen Partikeln auf die Erde zurückgestrahlt. Neben der Größe spielt auch die Zusammensetzung der Partikel eine große Rolle. Die Bestandteile eines Partikels bestimmen dessen Farbe und damit den Anteil an Strahlung der absorbiert bzw. gestreut wird. Die Zusammensetzung und Oberfläche der Partikel beeinflusst deren Hygroskopizität [35]. Aerosolpartikel als Nukleationskeime für Tröpfchen in Form von Wolkenkondensationskeimen (*cloud condensation nuclei*, CCN) oder in Form von Eiskristallen als Eiskristallbildner (*ice nuclei*, IN) üben über Beeinflussung von Wolken indirekte Effekte, also Einflüsse auf die Strahlung aus. Da die Wechselwirkung von Strahlung mit Wolkentröpfchen und Wasserdampf in der Atmosphäre hoch ist, beeinflusst jede Änderung der Anzahl oder Größe von Wolkentröpfchen die Strahlungsbilanz [35, 45]. Den stärksten Effekt für die Bildung von Wolkenkondensationskeimen hat jedoch die Partikelgröße [46]. Dadurch, dass Partikel als Kondensationskeime agieren können, ändert sich die Tröpfchengröße der Wolkenpartikel, was das Rückstrahlvermögen der Wolken beeinflusst und die Niederschlagsmenge verändert. Eine erhöhte Anzahl an Aerosolpartikeln als Wolkenkondensationskeime kann sowohl zu erhöhtem als auch geringerem Niederschlag führen [47], sodass nicht nur die Strahlungsbilanz der Erde, sondern auch das Klima massiv beeinflusst wird.

Auch die Zusammensetzung und Reaktionen von Gasen in der Atmosphäre wird durch Aerosole beeinflusst. Da Aerosole mit der Strahlung wechselwirken, können sie über Änderungen der Photolyserate auch die Photochemie in der Atmosphäre beeinflussen. Aerosolpartikel können zudem als Senke für gasförmige Stoffe in der Atmosphäre wirken, welche an die Partikel adsorbieren. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass auf der Partikeloberfläche Reaktionen heterogen, entweder mit dem Partikel selbst oder mit auf dem Partikel adsorbierten Stoffen, ablaufen. Durch heterogene Reaktionen an der Partikeloberfläche sind Aerosole auch am Abbau von Ozon beteiligt [35, 48]. Aerosolpartikel können nicht nur den Abbau von Stoffen fördern, sondern tragen auch zum Transport von Stoffen über große Entfernungen bei. Einige Stoffe werden direkt als Aerosolpartikel transportiert, während andere an die Partikel adsorbiert oder absorbiert transportiert werden. Dadurch ist der Transport von Nährstoffen wie Phosphorverbindungen und Stickstoffverbindungen sowie von Giftstoffen möglich [35, 42]. Über trockene Deposition, also konvektiven Transport, Diffusion und Adhäsion an die Erdoberfläche, oder nasse Deposition bei der Aufnahme von Partikeln durch Niederschlagströpfchen auf dem Weg zur Erdoberfläche, werden diese Partikel und Stoffe aus der Atmosphäre entfernt und zur Erdoberfläche gebracht [37]. Ein Beispiel für nasse Deposition ist saurer Regen. Durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe entsteht Schwefeldioxid. In der Atmosphäre entsteht aus dem emittierten Schwefeldioxid und teilweise zu Schwefeltrioxid oxidiertem Schwefeldioxid Schwefelsäure in der Form kleiner Aerosol-

## 2. Theoretische Grundlagen

partikel (kleiner  $0.2\ \mu\text{m}$ ). Durch die Aufnahme dieser Aerosolpartikel in Niederschlagströpfchen oder die Bildung von Wolken mit Schwefelsäureaerosolen als Nukleationskeimen entsteht saurer Regen, der zur Versauerung von Seen oder Landschaften führen kann [35, 42].

Neben den Einflüssen auf die Umwelt und das Klima können Aerosole auch die menschliche Gesundheit beeinflussen. Die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Partikelexposition und Gesundheit erfolgt durch epidemiologischen Studien. Dabei wird die Partikelgröße als ein entscheidender Parameter für die Wirkung der Partikel angesehen. Durch die Aufnahme der Partikel kann es zu akuten Gesundheitsproblemen wie Atemproblemen, Müdigkeit und Kopfschmerzen oder auch zu Langzeitfolgen wie Lungenkrebs und Allergien kommen [3, 4, 42, 49, 50]. Die Dosis an Partikeln, die die Lunge erreichen, ist von der Partikelkonzentration sowie der Partikelgröße abhängig. Die Partikel können über Sedimentation, Impaktion und Diffusion abgeschieden oder ohne eine Wechselwirkung wieder ausgeatmet werden. Da die drei Abscheidungsmechanismen größenabhängig sind, ist die Partikelgröße entscheidend dafür, wie weit Partikel bei der Atmung in die Lunge gelangen können [51, 52]. Durch ihre Trägheit werden große Partikel durch Impaktion in den oberen Atemwegen abgeschieden. Sedimentation ist für die Partikelabscheidung bei geringeren Flussgeschwindigkeiten verantwortlich. Sie ist der bevorzugte Abscheidungsmechanismus in den kleinen Atemwegen der Lunge. In den kleinen Atemwegen und dem alveolaren Bereich überwiegt die Abscheidung durch Diffusion der Partikel, die der Brownschen Molekularbewegung unterworfen sind [5, 51]. Je nach Atembedingungen (Frequenz, Luftmenge, Luftgeschwindigkeit) werden ca. 80 % der Partikel größer als  $5\ \mu\text{m}$  bereits in der Nase durch Impaktion und Sedimentation aus der Atemluft entfernt. Auch ultrafeine Partikel werden im Bereich der oberen Atemwege durch ihre starke Diffusionsbewegung (hoher Diffusionskoeffizient) abgeschieden. Für Partikel von  $0.5\text{--}3\ \mu\text{m}$  ist die Abscheidung gering, sodass Partikel in diesem Größenbereich zu ca. 70 % wieder ausgeatmet werden. Partikel größer als  $2\ \mu\text{m}$  erreichen die Alveolregion nur in sehr reduzierten Mengen, da sie zuvor abgeschieden werden. In der Alveolregion beträgt die Partikelabscheidung für Partikel von  $0.1\text{--}1\ \mu\text{m}$  wegen der Flussbedingungen ungefähr 10–20 % [5]. Die oberen Atemwege sowie die Atemwege der Lunge sind mit einem Reinigungsmechanismus ausgestattet. Durch mukoziliären Transport werden abgeschiedene Partikel innerhalb einiger Stunden aus der Lunge transportiert. Da im alveolaren Bereich der Gasaustausch stattfindet, hat die Lunge dort keinen mukoziliären Reinigungsmechanismus. Es findet ein durch Makrophagen vermittelter Säuberungsprozess statt. Deshalb dauert die Reinigung von unlöslichen Partikeln Monate bis Jahre, während lösliche und kleine unlösliche Partikel durch die Alveolenmembran in den Blutkreislauf gelangen können [5, 50, 53, 54].

Neben der Größe der Partikel ist auch ihre Zusammensetzung für die Einschätzung des Gesundheitseffekts von Bedeutung. Allgemein verbleiben lösliche Partikel, die vom körpereigenen Säuberungssystem schnell ausgeschieden werden können, kürzer im Körper und können demnach weniger Schäden anrichten als unlösliche Partikel wie z. B. Mineralstoffe, Silika oder Asbestfasern. Jedoch sind gelöste toxische oder radioaktive Substanzen ebenfalls gefährlich [42]. Die von Zellen oder Organen aufgenommenen Partikel oder Substanzen können die biologischen Funktionen in der Zelle beeinflussen. Durch die Erzeugung von reaktiven Sauerstoffspezies und Radikalen auf der Oberfläche können aufgenommene Partikel oxidativen Stress und toxische Effekte hervorrufen. Zudem ist es möglich, dass DNA-Stränge (*deoxyribonucleic acid*) gebrochen oder Signalmoleküle erzeugt werden [4, 40]. Das Gesundheitsrisiko wird oftmals über die aufgenommene Partikelmasse quantifiziert [42]. Jedoch wird kleineren, insbesondere ultrafeinen

Teilchen wegen ihrer üblicherweise hohen Anzahlkonzentration, Oberfläche und Abscheidungseffizienz im Atemtrakt schädlichere Gesundheitseffekte zugeschrieben, da diese kleinen Partikel durch das Epithel ins Zwischengewebe und in den Blutkreislauf gelangen, von wo sie zu den Organen weitertransportiert werden können [3, 4]. Deshalb wurden Partikelmassenbereiche für die Beschreibung der Stärke der gesundheitlichen Wirkung festgesetzt.  $PM_{10}$  ist die Masse der Partikel  $< 10 \mu\text{m}$  und  $PM_{2.5}$  ist die Masse der feinen Partikel  $< 2.5 \mu\text{m}$  [7, 50].

### 2.1.5 Richtlinien und Normen

Wegen der Gesundheitsgefährdung und der Einflüsse von Aerosolen auf die Umwelt besteht eine gesetzliche Regelung der Emission von Aerosolpartikeln. Für Europa gilt die „Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa“. Die Richtlinie von 2008 baut auf Vorangegangene (u. a. der Luftqualitätsrahmenrichtlinie (Richtlinie 96/62/EG über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität)) auf und legt Grenzwerte für Luftschadstoffe wie Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid, Stickoxide ( $NO_x$ ), Blei, Benzol, Kohlenmonoxid, Ozon sowie Feinstaub mit einer Partikelgröße bis  $10 \mu\text{m}$  ( $PM_{10}$ ) und einer Partikelgröße bis  $2.5 \mu\text{m}$  ( $PM_{2.5}$ ) für verschiedene Gebiete fest. Seit 2005 ist der Grenzwert für die Expositionskonzentration für  $PM_{10}$  auf  $40 \mu\text{g m}^{-3}$  über ein Kalenderjahr gemittelt festgelegt. Als Grenzwert für die Expositionskonzentration für  $PM_{2.5}$  soll bis 2020  $20 \mu\text{g m}^{-3}$  über ein Kalenderjahr gemittelt eingehalten werden [1]. Die Richtlinie 2008/50/EG gibt zudem Referenzverfahren für die Bestimmung der Partikelkonzentrationen an. In der DIN-Vorschrift DIN EN 12341:2012 ist die Bestimmung des Feinstaubes  $PM_{10}$  und  $PM_{2.5}$  harmonisiert nach einer Methode „eines manuellen gravimetrischen Standardmessverfahrens“ festgesetzt [55].

## 2.2 Ruß

### 2.2.1 Definitionen

Unter dem Begriff Ruß werden kohlenstoffhaltige Partikel nach ihrem Entstehungsprozess bei der unvollständigen Verbrennung zusammengefasst. Die Bezeichnung Ruß ist somit eine quellenmechanistische Beschreibung. Die Partikel bestehen aus Agglomeraten, die aus kleinen sphärischen Kohlenstoffpartikeln aus graphitähnlichen Nanokristalliten aufgebaut sind. Der Kohlenstoff bildet dabei den Hauptbestandteil der Partikel [56–58]. Je nach Ausgangsmaterial und dem zugrunde liegenden Verbrennungsprozess variiert der Kohlenstoffanteil, da Harze, organische Verbindungen sowie anorganische Bestandteile (Asche) ebenfalls Teil des Rußes sein können [59]. Industrieruße, die unter kontrollierten Bedingungen hergestellt werden, enthalten  $> 97\%$  Kohlenstoff und sollten ihre Eigenschaften betreffend getrennt von unkontrolliert als Verbrennungsnebenprodukte entstehenden Rußen betrachtet werden [59].

Andere Bezeichnungen für kohlenstoffhaltige Aerosole richten sich nach den Eigenschaften der Partikel. Unter anderem ist der Begriff schwarzer Kohlenstoff (BC, *black carbon*) über die Absorptionseigenschaften definiert. BC wird durch seine starke Lichtabsorption, Hitzebeständigkeit, Unlöslichkeit sowie durch seine Zusammensetzung charakterisiert. Strukturell setzt BC sich aus

## 2. Theoretische Grundlagen

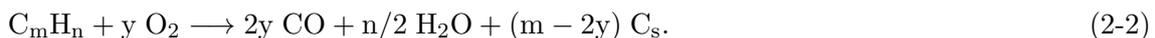
kleinen sphärische Kohlenstoffpartikeln mit einer Nanostruktur aus graphitischem Kohlenstoff mit einer hohen Konzentration an  $sp^2$ -hybridisierten Bindungen zusammen, die sich zu Aggregaten zusammenlagern [56, 60]. Nach Andreae und Gelencsér [58] wird der Begriff BC oft mit dem Begriff elementarer Kohlenstoff (EC, *elemental carbon*) gleichgesetzt, obwohl beide Begriffe nach ihrer Bestimmungsmethode definiert sind. BC wird optisch bestimmt, während EC über eine thermische Bestimmungsmethode beschrieben ist. EC ist dabei der Kohlenstoffanteil, der nichtflüchtig und inert in der Atmosphäre vorliegt, und bei hohen Temperaturen (über  $3000\text{ }^\circ\text{C}$ ) in einer inerten Atmosphäre stabil ist. Mittels Sauerstoff wird er erst ab einer Temperatur über  $340\text{ }^\circ\text{C}$  oxidiert [56, 57]. Der Gesamtkohlenstoffanteil (TC, *total carbon*) ist die Gesamtmasse an kohlenstoffhaltigem Material ohne anorganische Carbonate [56, 61]. Dadurch ist organischer Kohlenstoff (OC, *organic carbon*) als die Differenz von TC und EC ( $\text{OC} = \text{TC} - \text{EC}$ ) definiert.

### 2.2.2 Rußbildung

Bei der vollständigen, idealen Verbrennung eines Kraftstoffes  $\text{C}_m\text{H}_n$ , bei der überall die ausreichende Menge Sauerstoff zur Verfügung steht, entstehen Kohlenstoffdioxid und Wasser als Verbrennungsprodukte (Gleichung 2-1) [62]



Da die meisten Verbrennungsprozesse jedoch nicht ideal verlaufen und Regionen (in der Flamme) auftreten, an denen zu wenig Sauerstoff für die komplette Verbrennung des Kraftstoffs vorhanden ist, kann aus den nicht komplett oxidierten Kraftstoffbestandteilen neben Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen Ruß gebildet werden [62]. Die Bildung von Ruß, also festem Kohlenstoff ( $\text{C}_s$ ), kann dabei nach Gleichung 2-2 erfolgen [63]

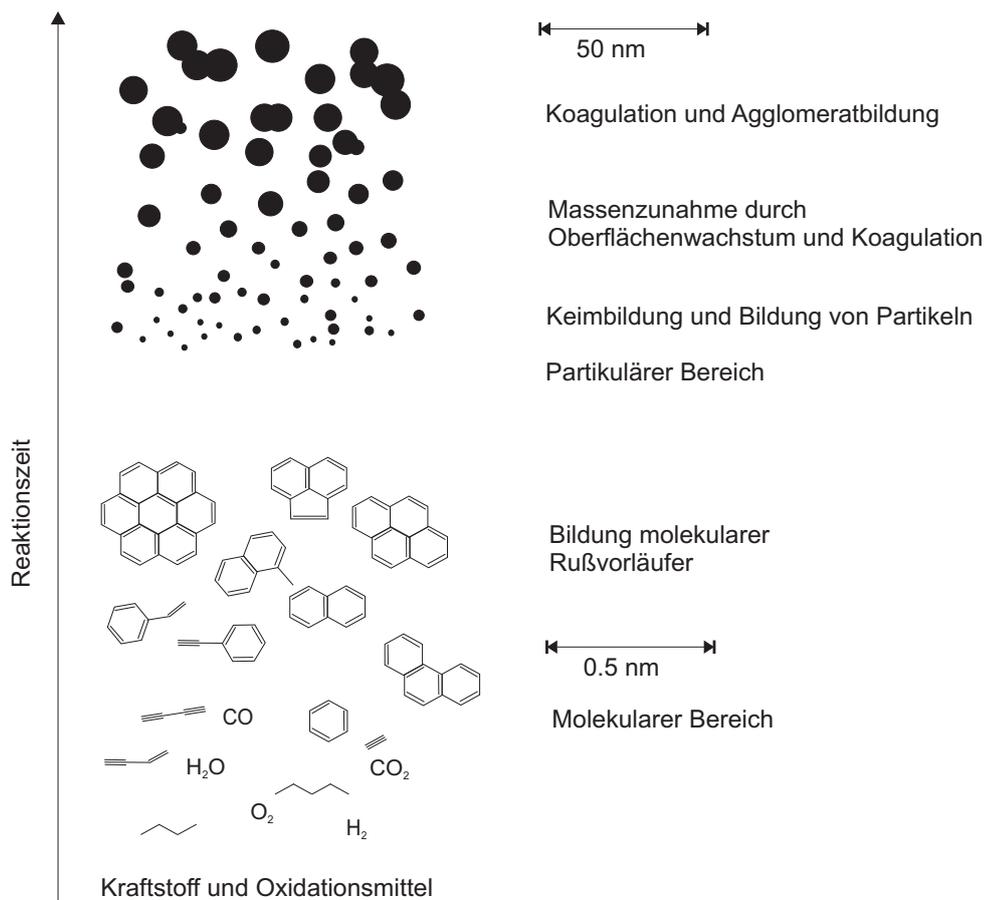


Der Mechanismus der Rußbildung ist umstritten. Es existiert eine Vielzahl an Theorien und Modellen, die die Rußbildung beschreiben. Im Folgenden soll eine kurze Zusammenfassung der Haupttheorien aus den Veröffentlichungen und Reviews [62, 64–68] zur Rußbildung in der Flamme (und bei der dieselmotorischen Verbrennung) erfolgen.

Unter Rußbildung wird der Übergang von gasförmigen Kohlenwasserstoffspezies zu festen Kohlen(wasser)stoffpartikeln verstanden. Es erfolgt ein Gas-Festkörper-Übergang. Wegen der verschiedenen Eigenschaften (z. B. molekular, partikulär, gasförmig, fest) der unterschiedlichen Ausgangssubstanzen und Endprodukte sowie den nacheinander und gleichzeitig stattfindenden physikalischen und chemischen Reaktionen wird der Prozess der Rußbildung (Gleichung 2-2) in mehrere Stufen aufgeteilt [62, 65, 68]:

- Bildung von molekularen Rußvorläufern
- Keimbildung oder Bildung von Partikeln
- Massenzunahme der Partikel durch die Addition von Molekülen aus der Gasphase
- Koagulation durch reaktive Partikel-Partikel-Kollisionen
- Carbonisierung des partikulären Materials
- Oxidation

Abbildung 2-2 fasst diese Stufen grob zusammen. Der Kraftstoff (ein Kohlenwasserstoff) wird bei der Oxidation zu kleinen Kohlenwasserstoffen (kurzkettigen Alkanen, Alkinen, Alkenen, teilweise auch kleinen Aromaten), Wasser sowie Wasserstoff zersetzt. Bei entsprechenden Bedingungen können diese kleinen Kohlenwasserstoffe über Additionsreaktionen zu größeren Molekülen (vor allem aromatische Ringe) anwachsen. Durch Koagulation werden die ersten Partikel aus den Molekülen gebildet. Diese Partikel wachsen durch Koagulation mit weiteren Partikeln sowie Oberflächenreaktionen weiter an, um am Ende Rußagglomerate mit einer Größe von mehreren 100 nm zu bilden [62]. Die einzelnen Schritte und Theorien der Rußbildung sollen im Folgenden genauer erläutert werden.



**Abb. 2-2:** Schematischer Rußbildungsreaktionspfad nach [62]

### Bildung von molekularen Rußvorläufern

Zu diesem Schritt der Rußbildung sind unterschiedlichste Theorien und Ansätze zu finden. Im Allgemeinen sind diese phänomenologischen Ansätze, Modelle und Mechanismen aus experimentellen Ergebnissen (z. B. Massenspektrometrie, Spektroskopie, Elektronenmikroskopie) abgeleitet, bei denen Moleküle und Flammenbestandteile analysiert wurden. Es existieren Rußbildungstheorien mit Acetylenen, Polyacetylenen und Polyinen [63, 69–73], polyzyklischen Kohlenwasserstoffen [63, 65–68, 73–76], Ionen [64] sowie aliphatischen Molekülen mit und ohne Seitenketten [77] als molekulare Rußvorläufer. Als Hauptroute für die Rußbildung wird in der Literatur die aromatische Route über die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH, *polycyclic aromatic hydrocarbon*) gesehen, wobei die Beteiligung der Komponenten vom Kraftstoff und den

## 2. Theoretische Grundlagen

Verbrennungsbedingungen abhängig sein kann [65, 67, 71]. Als erster, entscheidender Schritt der aromatischen Route wird die Bildung der ersten aromatischen Ringe gesehen, wobei mehrere Wege zur Verfügung stehen [65]. Hier soll je eine Route über Moleküle mit geradzahigen und ungeradzahigen Anzahlen an Kohlenstoffatomen dargestellt werden (nach [67, 68]).

Eine Möglichkeit der Bildung eines Kohlenstoffsechsringergerüsts aus geradzahigen Fragmenten beginnt mit der Addition eines Vinylrestes an Acetylen. Bei hohen Temperaturen bildet sich Vinylacetylen (Gleichung 2-3). Nach der Abspaltung eines Wasserstoffes zum  $n$ -C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>-Radikal (Gleichung 2-4) kommt es zur Acetylenaddition und Bildung eines Phenylradikals (Gleichung 2-5) [67, 68, 75, 78].



Bei niedrigeren Temperaturen hingegen reagieren der Vinylrest und Acetylen zum  $n$ -C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>-Radikal (Gleichung 2-6), das durch Acetylenaddition zu Benzol (Gleichung 2-7) reagiert [67, 68, 75, 78].



Das Phenylradikal und Benzol stehen hierbei im Gleichgewicht und können durch Wasserstoffabspaltung ineinander umgewandelt werden (Gleichung 2-8) [68, 75].



Ein alternativer Ringbildungsmechanismus aus einem Molekül mit einer ungeraden Zahl an Kohlenstoffatomen ist die Bildung von Benzol aus zwei Propargylradikalen (Gleichung 2-9) [67, 68, 79].



Nach der Bildung des ersten Ringes können die Moleküle über die Addition freier Radikale oder Polyacetylene anwachsen. Die Hauptwachstumsreaktion ist jedoch der Mechanismus der Wasserstoffabspaltung gefolgt von einer Acetylenaddition (HACA, *hydrogen-abstraction/acetylene-addition*) [65, 67, 68, 75, 80]. Diese zweistufige Wachstumsreaktion wurde von Frenklach und Wang [75] beschrieben und gilt als die wahrscheinlichste und häufigste PAH-Wachstumsreaktion [65]. Je nach Zusammensetzung des Kraftstoffes und Verbrennungsbedingungen kann die Wachstumsreaktion auch bei aromatischen Kraftstoffen von der direkten Addition der aromatischen Radikale zum HACA-Mechanismus wechseln. Dies ist der Fall, wenn die Acetylen-Konzentration aus der Kraftstoffersetzung die der Aromaten übersteigt [75].

Der HACA-Mechanismus ist ein zwei-Stufen-Prozess zur Bildung eines weiteren aromatischen Rings am bestehenden Ringsystem. Die Aktivierung des Aromaten erfolgt durch die Abspaltung eines Wasserstoffes an einem Aromaten A mit  $i$  konjugierten aromatischen Ringen (Gleichung 2-10). Die entstandene radikalische Position reagiert mit einem Acetylen das addiert wird

(Gleichung 2-11). Durch die Addition eines zweiten Acetylens unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms an die neu entstandene radikalische Position kann der neue Ring geschlossen werden (Gleichung 2-12) [68, 75, 78, 80].



Neben dem direkten Wachstum durch den HACA-Mechanismus treten beim PAH-Wachstum auch Migrationsreaktionen auf, sowie die Addition anderer Komponenten als Acetylen wie C2-/C3-Komponenten und anderen kleinen Kohlenstoffeinheiten (z.B. Methyl-, Propargyl- oder Cyclopentadienyl-Radikale) [67, 68].

### Keimbildung oder Bildung von Partikeln

Als Partikelkeimbildung wird der Übergang aus der molekularen Phase zum partikulären System verstanden. Je nach Rußbildungstheorie und Vorläufermolekül (Polyine oder PAHs) läuft dies unterschiedlich ab. Zur Keimbildung durch PAHs kann es kommen, sobald PAHs eine bestimmte Größe erreicht haben. Bei der Kollision der Moleküle sind die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den PAHs groß genug, sodass es zur Anhaftung der PAHs und damit der Bildung von Dimeren, Trimeren und höheren Oligomeren kommt. Durch irreversible Kollisionen der PAHs erfolgt die Bildung physikalisch gebundener Cluster. Gleichzeitig laufen dabei weitere molekulare Wachstumsreaktionen (z. B. HACA) ab. Die Beschreibung des Keimbildungsmechanismus kann dabei mittels zweier Extremen erfolgen. Für harsche Bedingungen (hohe Temperaturen) dominiert das chemische Wachstum durch den HACA-Mechanismus zu kompakten PAHs, die bei der irreversiblen Kollision physikalisch gebundene Cluster bilden. Bei weniger harschen Bedingungen dagegen bildet sich durch Additionsreaktionen von verschiedenen gasförmigen Kollisionspartnern eine Vielzahl an unterschiedlichen (auch weniger stabilen) Strukturen aus, was zu einem Netzwerk an verbundenen aromatischen und aliphatischen Verbindungen führen kann. In der Praxis treten beide Reaktionen gemischt auf. Es entstehen nascente Ruß-Partikel mit einer Masse von ca. 2000 u und Durchmessern von ca. 1.5 nm [67, 68, 75].

### Massenzunahme der Partikel durch die Addition von Molekülen aus der Gasphase

Nach der Bildung der nascenten Rußpartikel in der vorherigen Stufe kommt es in dieser Rußbildungsstufe zur Massenzunahme durch die Addition von Gasphasenspezies wie Acetylen, PAHs und PAH-Radikalen. Acetylen, das in der ersten Stufe des PAH-Wachstums als Hauptkomponente verstanden wurde, ist auch bei dieser Rußbildungsstufe die primäre gasförmige Reaktionskomponente. Das Wachstum der Rußpartikel erfolgt an aktiven (radikalischen) Oberflächenpositionen. Hierbei wird die Oberfläche der Rußpartikel ähnlich der Kante eines großen PAHs angenommen, die mit C-H Bindungen bedeckt ist. An den Kohlenstoffpositionen an der Kante  $C_s$  kann die Rußmasse durch heterogene Oberflächenwachstumsreaktionen mittels Oberflächen-HACA-Reaktionen erweitert werden (Gleichungen 2-13 – 2-15) [81]. Dabei tritt eine Oberflächenwanderung sowie eine Umformung der Oberfläche auf. Die Atome sitzen nicht fest an ihren Positionen, sondern können über Reaktionen ihre Position auf der Oberfläche ändern.

## 2. Theoretische Grundlagen

Mit der Alterung des Rußes nimmt die Oberflächenwachstumsrate und damit die Zunahme des Partikelwachstums ab [67, 68, 82].



### Koagulation durch reaktive Partikel-Partikel-Kollisionen

Kollisionen mit Anhaftung der Rußpartikel erhöhen die Partikelmasse und reduzieren die Partikelanzahl ohne dabei die Totalmasse des Rußes zu beeinflussen. Die Kollisionen zwischen den Rußpartikeln führen zum einen zur Bildung größerer Partikel und zum anderen zur Bildung von Aggregaten. Daher wird die Koagulation in Koagulationswachstum und Agglomeration zu fraktalen Aggregaten aufgeteilt. Hierbei wird unter Koagulationswachstum die Verschmelzung der kollidierten Partikel zu sphärischen Partikeln verstanden. Bei der Agglomeration dagegen haften die sphärischen Partikel nach der Kollision aneinander ohne zu verschmelzen und bilden kettenähnliche Strukturen. Die Bildung der sphärischen Partikel geht der Agglomeratbildung voran. Die Kollisionskoeffizienten sind hierbei abhängig von der Größe und der Partikelgrößenverteilung. Da die Massenzunahme durch Oberflächenreaktionen gleichzeitig voranschreitet, wird die Form und Gestalt der Ursprungspartikel oft verborgen/überdeckt [67, 68].

### Carbonisierung des partikulären Materials

In späten Stufen der Rußbildung kann es zur Carbonisierung der Rußpartikel kommen. Die polyaromatischen Strukturen, die die Rußpartikel formen, durchleben eine Eliminierung der funktionellen Gruppen verbunden mit Ringbildungsreaktionen, Ring-Kondensationen, sowie Ringverschmelzungen in Kombination mit Wasserstoffabspaltung. Dabei kommt es zum Wachstum und der Ausrichtung der polyaromatischen Schichten. Der ursprüngliche, amorphe Ruß wird dabei in einen graphitischeren Ruß umgewandelt, wobei ein Teil der Masse durch die Abspaltungsreaktionen verloren geht. Da die aktiven Oberflächenfunktionalitäten weniger werden kommt es bei weiteren Kollisionen der Partikel nicht mehr zur Verschmelzung sondern nur zur Anheftung und zur Bildung kettenähnlicher Agglomerate (wie in der vorherigen Rußbildungsstufe beschrieben) die aus 30–1800 Primärpartikeln bestehen [68].

### Oxidation

Der konkurrierende Prozess zur PAH- und Rußbildung in allen Stufen der Rußbildung ist die Oxidation. Dabei findet sowohl eine Oxidation der molekularen Vorläufer als auch der Rußpartikel selbst statt. Die Oxidation der Rußpartikel erfolgt heterogen auf der Rußoberfläche, was zu einer Abnahme der Rußmasse durch die Bildung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid aus dem Rußkohlenstoff führt. Die Reaktionen sowie die Stärke der Oxidation sind abhängig von den Verbrennungsbedingungen und dem Flammentyp. Typische Oxidationskomponenten in der Flamme sind Hydroxid und Sauerstoff (OH, O und O<sub>2</sub>). Dabei stellt OH bei fetten Verbrennungsbedingungen (hoher Kraftstoffanteil) und O<sub>2</sub> bei mageren Bedingungen (geringer Kraftstoffanteil) den vorherrschenden Oxidationsreaktanden dar. Auch Wasser, Kohlenstoffdioxid sowie Stickoxide (NO, N<sub>2</sub>O und NO<sub>2</sub>) können den Ruß oxidieren. Dabei läuft die Rußoxidation zweistufig ab. Beginnend mit dem Transfer eines Sauerstoffatoms auf die Oberfläche, folgt

der Zerfall des Komplexes mit der Abspaltung des Kohlenstoffes von der Rußoberfläche [68, 83]. Die Oxidation von Ruß wird im Kapitel 2.3 genauer behandelt.

Die gebildete Rußmenge sowie die Zusammensetzung und Struktur des Rußes hängt vom Kraftstoff genauso ab, wie von den Verbrennungsbedingungen. Die Stärke der Rußbildung in Abhängigkeit der Kraftstoffzusammensetzung folgt dem Trend [84]:

Aromaten > Alkine > Alkene > Alkane.

Das Verhältnis von Sauerstoff und Kraftstoff in der Flamme ist dabei eine entscheidende Größe, da unter einem kritischen C/O-Verhältnis keine Rußbildung stattfindet. Als C/O-Verhältnis wird das molare Verhältnis an Kohlenstoff zu Sauerstoff in der Flamme bezeichnet [63, 85]. Als Äquivalenzverhältnis ( $\phi$ ) ist das Verhältnis des aktuellen C/O-Verhältnisses zum C/O-Verhältnis der stöchiometrischen Verbrennung definiert, wobei bei der stöchiometrischen Verbrennung nur Wasser und Kohlenstoffdioxid als Produkte entstehen [64, 86].

$$\phi = \frac{(\text{Kraftstoff}/\text{O}_2)_{\text{aktuell}}}{(\text{Kraftstoff}/\text{O}_2)_{\text{stöchiometrisch}}} \quad (2-16)$$

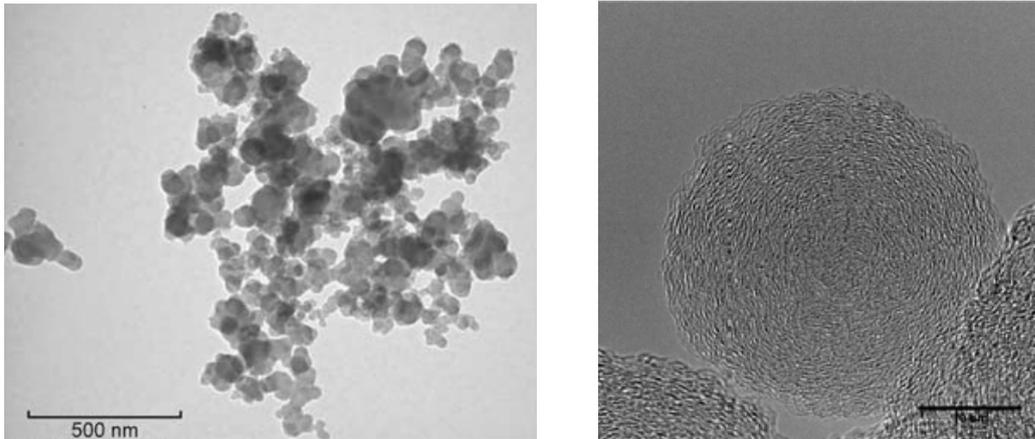
Auch die Flammentemperatur, die unter anderem vom C/O-Verhältnis abhängt, sowie der Druck bei der Verbrennung beeinflussen die Rußbildung. Hierbei begünstigen geringe Drücke die Rußbildung [64]. Der Temperatureffekt ist dagegen komplexer. Höhere Temperaturen in kraftstoffreichen Flammen erhöhen die Rußbildung, ansonsten begünstigen zumeist niedrigere Temperaturen die Rußbildung [63]. Daneben spielen auch Additive wie z. B. Zündbeschleuniger, Schmiermittel, Fließverbesserer oder Detergenzien, die der Verbrennung zugegeben werden, eine große Rolle. Während einige Additive erst bei hohen Konzentration einen Effekt zeigen, gibt es Substanzen, die im sub-ppm-Bereich die Rußbildung beeinflussen. Der Einfluss nichtmetallischer Spezies ist eher gering anzusehen. Eine Verdünnung mit Inertgas besitzt erst ab einem Anteil von 5 % ( $n(\text{Gas})/n(\text{Kraftstoff})$ ) einen Einfluss auf die Rußmasse [63], wobei die Partikelstruktur und die Partikelgrößenverteilung beeinflusst werden können. Wasser unter 10 % ( $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Kraftstoff})$ ) besitzt kaum einen Einfluss auf die Rußausbeute, während Stickoxide und Schwefelverbindungen die Rußbildung verringern [63]. Stärkere Effekte werden durch Metalle in der Flame verursacht. Besonders Alkali- und Erdalkalimetalle reduzieren die Rußbildung [63]. Die Alkalimetalle verringern auch die Partikelgröße, da sie ihre Ladung auf die Rußpartikel übertragen und somit eine Koagulation verhindern [63, 82].

### 2.2.3 Rußzusammensetzung und Rußstruktur

Flammruß besteht zum größten Teil aus Kohlenstoff (> 80 m%) [87]. Auch Wasserstoff kann mit einem atomaren Anteil von 1:8 bis 1:12 vertreten sein [64]. Bei jungen Rußpartikeln kann der Wasserstoffanteil auch höher liegen [68]. Neben Kohlenstoff und Wasserstoff können weitere Elemente im Ruß vorliegen. Sauerstoff aus dem Verbrennungsprozess liegt zumeist chemisch gebunden vor [68], während anorganische Bestandteile (Asche), z. B. aus dem Kraftstoff in den Ruß eingelagert werden oder im Fall von Sulfaten oft auf der Oberfläche adsorbiert sind [68]. Auch Metalle oder Metalloxide können neben Salzen Bestandteile der Rußpartikel sein, falls sie im Kraftstoff enthalten sind oder über den Verbrennungsraum mit dem Ruß in Kontakt treten [88]. Weitere Flüssigkeiten und Gase, die auf der Rußoberfläche adsorbiert werden können, sind

## 2. Theoretische Grundlagen

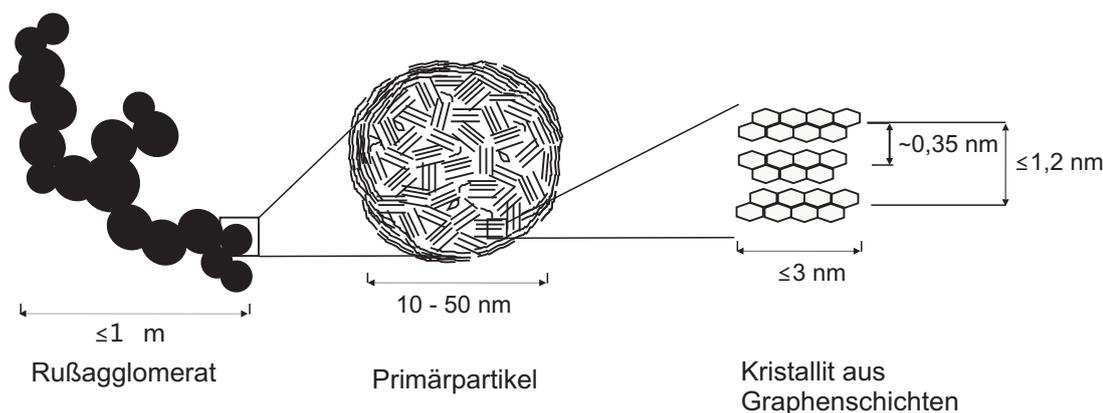
Schwefelsäure, Stickoxide und vor allem Wasser [88]. Auch organische Bestandteile als Neben- und Zwischenprodukte der Verbrennung können auf die Rußoberfläche adsorbiert vorliegen. Unter dem löslichen organischen Anteil (SOF, *soluble organic fraction*) der Rußpartikel werden diese organischen Verbrennungsnebenprodukte verstanden. Dazu gehören aliphatische Kohlenwasserstoffe und aromatische Verbindungen wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und oxidierte sowie andere Heteroatome enthaltene Verbindungen [88]. Je nach Stärke der Adsorption können die organischen Komponenten vom Ruß gelöst werden oder sind als nicht extrahierbare Fraktion auf den Rußpartikeln adsorbiert [88].



**Abb. 2-3:** Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme (TEM) der Agglomeratstruktur eines Rußpartikels aus den einzelnen Primärpartikeln [89] (links) und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme (HRTEM, *high resolution transmission electron microscopy*) eines Ruß-Primärpartikels (Flammenruß), die die interne Nanostruktur verdeutlicht [90] (rechts).

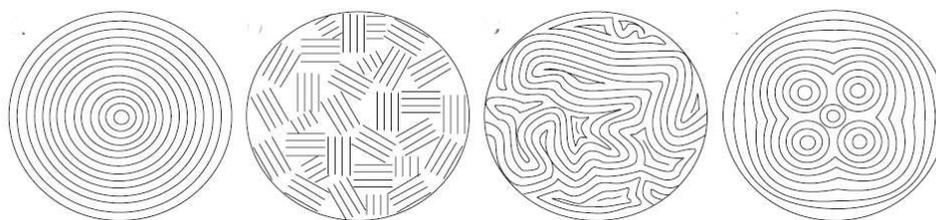
Rußpartikel bestehen aus kettenförmigen Agglomeraten mit Längen bis zu einem Mikrometer, treten jedoch üblicherweise im Größenbereich von 10–600 nm auf [91–93]. Die Agglomerate bestehen aus bis zu mehreren 1000 nahezu sphärischen Partikeln (Abbildung 2-3, links) [10, 68, 84, 94, 95]. Diese sphärischen Partikel werden Primärpartikel genannt. Die Agglomeratstruktur des Partikelkonglomerates wird als Sekundärstruktur bezeichnet [68]. Die nahezu sphärischen Primärpartikel besitzen typischerweise einen Durchmesser von 1–50 nm [10, 54, 68, 84, 87, 91, 95].

Die Primärpartikel selbst bestehen aus geordneten und ungeordneteren Bereichen (Abbildung 2-4 und Abbildung 2-3, rechts) [87]. Die geordneten Bereiche werden aus Kristalliten gebildet. Die Kristallite bestehen aus zwei bis zehn kleinen, turbostratisch (willkürlich zueinander verdreht) angeordneten Kohlenstoffschichten (Graphenschichten) [12]. Der Schichtabstand zwischen den einzelnen Kohlenstoffschichten beträgt dabei 0.344–0.355 nm [84, 85, 95] und ist damit etwas größer als der Schichtabstand in Graphit (0.335 nm [84, 95]), da die Kohlenstoffschichten zwar größtenteils wie im Graphit parallel zueinander liegen, jedoch zufällig gestapelt sind [84, 95]. Die Kohlenstoffschichten besitzen eine laterale Ausdehnung von bis zu 3 nm [10, 68, 84, 87, 95]. Die Kristallite selbst erreichen Dicken von bis zu 12 nm und sind zumeist turbostratisch mit einer Vorzugsrichtung bezüglich der Partikelmitte im Primärpartikel angeordnet [96]. Fünf- und Siebenringe in den Kohlenstoffschichten können Krümmungen und Faltungen der Kohlenstoffschichten und Kristallite verursachen [68].



**Abb. 2-4:** Struktur und Substruktur von Rußpartikeln (mit Werten aus [84, 95]).

Eine große Anzahl an PAHs in ungeordneter oder zwiebelartiger Anordnung sowie die Anwesenheit anderer organischer Substanzen und anorganischer Komponenten führt zu amorphen Strukturen im Ruß [87]. Auch können Rußpartikel eine Beschichtung mit unverbrannten Kohlenwasserstoffen, PAHs oder anderen Verbrennungsnebenprodukten aufweisen, die auf die Partikeloberfläche adsorbiert vorliegen. Da die Kristallitgrößen und Kohlenstoffschichtabstände im Nanometerbereich liegen, wird die Kohlenstoffstruktur innerhalb der Primärpartikel als Nanostruktur bezeichnet und oft als geordnet (große Kristallite) bis sehr ungeordnet (kleine, sehr gebogene Kohlenstoffschichten) beschrieben. In Abbildung 2-5 sind mögliche Nanostrukturen innerhalb der Primärpartikel schematisch dargestellt. Links ist eine fulleren- oder zwiebelartige Anordnung der Graphenschichten mit gebogenen Kohlenstoffschichten gezeigt [96–98]. Turbostratische Anordnungen kleiner Kristallite mit nicht definierten Orientierungen (Mitte links) sowie reine turbostratische Schichten (Mitte rechts) sind seltener [97]. Zusätzlich sind Strukturen aus kleinen sphärischen Kernen umgeben von Graphenschichten (rechts), die durch die Koaleszenz und Verschmelzung kleinerer Partikelvorläufer und anschließendem Oberflächenwachstum entstehen, möglich [97, 99, 100]. Bei der Beschreibung der Struktur des Gesamtrußagglomerates, also der Gesamtgröße sowie der fraktalen Form, wird hier der Ausdruck Mikrostruktur verwendet. Die Mikro- und Nanostruktur des Rußes hängen stark vom Kraftstoff sowie den Verbrennungsbedingungen ab [15, 16, 96, 101] und können die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Rußes mitbestimmen [12, 16, 98, 101, 102].



**Abb. 2-5:** Mögliche Formen der Nanostruktur innerhalb von Primärpartikeln: fullerenartig (links), mit turbostratisch angeordneten Kristalliten (Mitte links), mit turbostratischen Schichten (Mitte rechts) sowie mit einer Kern-Schalen Struktur (rechts) [97].

## 2.3 Oxidation von Ruß

### 2.3.1 Theorie der Oxidation von Ruß

Unter der Oxidation von Ruß oder Kohlenwasserstoffen wird die Umwandlung dieser mit Sauerstoff oder anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen in Verbrennungsprodukte verstanden [103]. Wie in Kapitel 2.2.2 erwähnt, tritt die Oxidation von Ruß oder von Rußvorläufern während des gesamten Rußbildungsvorgangs auf und wirkt diesem entgegen. Die Oxidation ist damit ein wirkungsvoller Mechanismus zur Verringerung sowie zur Vermeidung von Ruß. Auch nach der Rußbildung kann die Oxidation verwendet werden, um Ruß (oder Kohlenwasserstoffe) in gasförmige Oxidationsprodukte zu überführen, was zum Beispiel in der Abgasnachbehandlung bei Dieselfahrzeugen zur Schadstoffreduktion verwendet wird.

Die Oxidation von Kohlenstoffverbindungen und damit Ruß oder Rußvorläufermolekülen kann durch Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid, Stickstoffdioxid, Stickstoffmonoxid oder Distickstoffoxid erfolgen (Gleichungen 2-17 – 2-23) [11, 103–106]:



Vor allem während der Rußbildung sind bei der Oxidation auch reaktive, kurzlebige Spezies, wie das Hydroxyradikal oder atomarer Sauerstoff, die in einer Flamme vorliegen können, beteiligt [11, 103]. Dabei wird die Oxidation in zwei Stufen unterteilt. In der ersten Stufe muss das gasförmige Oxidationsmittel die Rußoberfläche erreichen und darauf chemisch in der Form eines Oberflächenkomplexes adsorbieren und ein Sauerstoffatom übertragen. In der zweiten Stufe wird nach der Umformung des Oberflächenkomplexes eine Sauerstoff-Kohlenstoffverbindung als Produkt der Oxidation desorbiert und in die Gasphase entlassen, wobei ein Kohlenstoffatom vom Festkörper abgetragen wird [11, 103, 107].

Bei der Oxidation von Kohlenstoff können alle in der Flamme oder in einem Abgas vorkommenden Oxidationsmittel an der Oxidation beteiligt sein. Für die Oxidation sind das Oxidationsmittel, die Temperatur, die Rußoberfläche, die Rußstruktur sowie eventuell vorhandene Materialien, die die Rußoxidation katalysieren können von entscheidender Bedeutung für die Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit der Oxidation [11–13, 90, 101, 103, 108].

Stanmore *et al.* [11] unterscheiden zwischen der Rußoxidation bei hohen Temperaturen (> 800 °C), wie sie in der Flamme bei isolierten Partikeln vorkommen, und der Rußoxidation bei niedrigen Temperaturen, wie sie bei der Regeneration von Dieselpartikelfiltern im Filterkuchen auftreten. Bei niedrigen Temperaturen kommt es zuerst zu einer Adsorption von Sauerstoff, die zu metastabilen Sauerstoffkomplexen führt. Der Sauerstoff kann wieder desorbieren oder

bei genügend hohen Temperaturen und einer genügend hohen Aktivierungsenergie durch Oxidation des Kohlenstoffes als Kohlenstoffmonoxid emittiert werden. Die reaktiven Kohlenstoff-Sauerstoffkomplexe auf der Rußoberfläche können als Carbonyle, Semichinone oder Pyrone vorliegen [11, 107]. Aus den unterschiedlich hohen Desorptionsenergien für Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid wurde auf zwei unterschiedliche Arten von aktiven Bindungsstellen auf der Rußoberfläche geschlossen [11, 109]. Die aktiveren Bindungsstellen, die zur Bildung von Kohlenstoffmonoxid führen, werden während der Adsorption besetzt. Allerdings sind nur die „langsameren“ Bindungsstellen, die zur Kohlenstoffdioxidbildung führen, während der Oxidation aktiv [11, 109]. Der Faktor, der laut Du *et al.* die Art und Geschwindigkeit der Rußoxidation bestimmt, ist die Struktur des Kohlenstoffes, die sich durch unterschiedliche Energieverteilungen der verschiedenen Kohlenstoffzentren auszeichnet [109]. Dadurch ist auch die Aktivierungsenergie für die Oxidation von der Kohlenstoffstruktur abhängig und steigt mit zunehmender Ordnung der Struktur [110].

Wie bereits erwähnt beinhaltet die Oxidation mit Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid sowie Distickstoffmonoxid mindestens zwei Schritte: die Übertragung eines Sauerstoffmoleküls aus der Gasphase zur Bildung eines Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexes sowie die Zersetzung des Kohlenstoff-Sauerstoff-Oberflächenkomplexes und die Freisetzung eines Oxidationsproduktes unter Ablösen eines Kohlenstoffoberflächenatoms [11, 107]. Das Reaktionsschema zur Oxidation einer Kohlenstoffverbindung mittels Sauerstoff (Gleichung 2-17) nach Marsh und Kuo [83] beginnt mit der Adsorption von Sauerstoff an eine aktive freie Kohlenstoffbindestelle  $C_f$  zur Bildung eines chemisorbierten molekularen Sauerstoffkomplexes  $C(O_2)$ , der sowohl lokal als auch in der Form eines mobilen Komplexes auf der Kohlenstoffoberfläche vorliegen kann (Gleichung 2-24). Der chemisorbierte molekulare Sauerstoffkomplex (lokal sowie mobil) zerfällt auf der Kohlenstoffoberfläche unter Einbeziehung eines weiteren Kohlenstoffes zu chemisorbierten atomaren Sauerstoffkomplexen  $C(O)$ , die entsprechend ebenfalls lokal sowie mobil vorliegen können (Gleichung 2-25). Die Weiterreaktion der chemisorbierten Sauerstoffkomplexe auf der Kohlenstoffoberfläche führt zur Freisetzung der Oxidationsprodukte  $CO_2$  und  $CO$  sowie neuer freier aktiver Kohlenstoffzentren (Gleichungen 2-26 – 2-29) [11, 83].



Dabei sind bis zu  $700^\circ C$  die Raten der Desorption  $k_d$ , also der Freisetzung, von  $CO_2$  und  $CO$  deutlich größer als die Rate der  $O_2$ -Adsorption  $k_a P_{ox}$ , sodass die Adsorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und die Gesamtreaktionsrate  $k$  (Gleichung 2-30) ähnlich der Adsorptionsrate ist.

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_a P_{ox}} + \frac{1}{k_d} [s] \quad (2-30)$$

Auch die Bedeckung (Verhältnis von besetzten zu unbesetzten Bindungsstellen) der reaktiven Kohlenstoffzentren ist im Temperaturbereich von  $350\text{--}700^\circ C$  gering. Die beobachtbare Reakti-

## 2. Theoretische Grundlagen

Reaktionsordnung  $n$  (als Exponent des Sauerstoffpartialdruckes  $P_{ox}$ ) liegt bei 1 (Gleichung 2-31), wenn die Gesamtrate proportional zum Sauerstoffpartialdruck ist [11, 110].

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) P_{ox}^n \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (2-31)$$

Während einige Studien eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des Sauerstoffes beschreiben [111], finden andere Studien je nach Temperatur, Rußart und Abbrand Reaktionsordnungen von 0.81–0.90 [110] für die Freisetzung von CO und ungefähr 1 [112] oder 0.87–0.97 [110] für die Freisetzung von CO<sub>2</sub>. Jedoch sind die Unsicherheiten oftmals groß und die Reaktionsordnungen deshalb nicht signifikant von 1 zu unterscheiden [110]. Als Gesamtordnungen der Oxidation ergeben sich grundsätzlich Werte um 1 [110, 111] oder für Dieselruß auch niedrigere Reaktionsordnungen von 0.76–0.80 in Abhängigkeit des Abbrands [110]. Das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis liegt üblicherweise in der Größenordnung von 1. Da das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis jedoch von der Sauerstoffkonzentration, der Temperatur und der Anwesenheit von Wasser abhängt, kann es bei einem Sauerstoffüberschuss und niedrigen Temperaturen deutlich kleiner sein [11, 110]. Neef *et al.* [110] berichten von einem CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis für Dieselruße von 0.5–0.7. Das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis steigt mit der Temperatur [11, 110]. Bei Temperaturen über 600 °C ist CO das Hauptoxidationsprodukt [11], das allerdings oberhalb 700 °C zu CO<sub>2</sub> oxidiert wird [11, 108].

Untersuchungen zum Einfluss der adsorbierten Kohlenwasserstoffe, der SOF oder auch VOC (*volatile organic compounds*, flüchtige organische Verbindungen), auf dem Ruß zeigten, dass diese zu einem Unterschied bei der Rußoxidation führen können. Die SOF werden üblicherweise während des Aufheizens des Rußes verdampft, was bei Oxidationsexperimenten mit Überwachung der Oxidations- und Gasphasenkomponenten in Abhängigkeit der Temperatur, zu zwei Emissionsmaxima, einem für SOF und einem für Ruß, führen kann [11, 113]. Auch die ungewöhnlich hohen Oxidationsraten zu Beginn einer Verbrennung beruhen neben der Oxidation „chaotischer“ Kohlenstoffkanten auf den SOF, da diese, wenn sie verdampft oder oxidiert werden, die Poren auf der Oberfläche freigeben, die zuvor durch die Adsorption der SOF blockiert wurden. Durch die Entfernung der SOF steigt somit die Oberfläche, die für die Reaktion und O<sub>2</sub>-Adsorption zur Verfügung steht und damit die Reaktionsgeschwindigkeit [11].

Wie bereits erwähnt, kann die Rußoxidation neben Sauerstoff auch mit anderen sauerstoffhaltigen Komponenten als Oxidationsmittel erfolgen. Bei der Oxidation mit Wasserdampf (Gleichung 2-19) wurde für Temperaturen unter 500 °C nur eine vernachlässigbare Oxidation festgestellt. Bei höheren Temperaturen ist, bei einer Reaktionsordnung von 1 bezüglich der Wasserkonzentration, wie in Gleichung 2-19 beschrieben, CO das Hauptprodukt der Oxidation mit einem CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von ungefähr 9. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch geringer als bei der Oxidation mit Sauerstoff [11]. Auch die Oxidation von Ruß durch Kohlenstoffdioxid (Gleichung 2-20) besitzt eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit als die Oxidation mittels Sauerstoff oder Wasserdampf. Die Reaktionsordnung mit CO<sub>2</sub> als Oxidationsmittel ist ebenfalls 1 [11]. Das Reaktionsschema für den Ablauf der Oxidation beinhaltet wie bei der Oxidation durch Sauerstoff zuerst die Adsorption des Oxidationsmittels CO<sub>2</sub> an ein aktives freies Kohlenstoffzentrum C<sub>f</sub> was zur Bildung eines CO-Moleküls und eines relativ stabilen (Semichinon-) Oberflächenkomplexes C(O) führt (Gleichung 2-32). Durch die Oxidation eines benachbarten Kohlenstoffes CC(O) wird der Oberflächenkomplex in die reaktivere Form eines Carbonylkomplexes C(CO) überführt (Gleichung 2-33). Der Abschluss der Oxidation erfolgt durch den Zerfall der Sauerstoffkomplexe

unter der Freisetzung von CO und der Bildung neuer freier Kohlenstoffzentren (Gleichungen 2-34 und 2-35) [11, 107].



Verglichen mit der Reaktionsgeschwindigkeit der Rußoxidation mit Wasserdampf oder Kohlenstoffdioxid, ist die Oxidation durch Stickstoffdioxid (Gleichung 2-23) bei niedrigen Temperaturen bei derselben Konzentration deutlich größer als die Oxidation durch Sauerstoff. Zudem kann die Anwesenheit von Sauerstoff oder Wasserdampf die Reaktion von Ruß mit  $\text{NO}_2$  beschleunigen [11, 114]. Die Oxidation von Ruß durch  $\text{NO}_2$  ist eine Reaktion zweiter Ordnung bezüglich des Stickstoffdioxids. Wie bei der Reaktion mit Sauerstoff ist die Adsorption von  $\text{NO}_2$  auf der Oberfläche an ein freies aktives Kohlenstoffzentrum die Voraussetzung zur Reaktion. Als gebildete Sauerstoff- und Stickoxidoberflächenkomplexe wurden von unterschiedlichen Arbeitsgruppen unter anderem  $\text{C}(\text{NO}_2)$ ,  $\text{C}(\text{ONO})$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)$ ,  $\text{C}(\text{ONO}_2)$  sowie  $\text{C}(\text{O})$  identifiziert [105, 114–116]. Bei der Adsorption von  $\text{NO}_2$ , die bereits bei niedrigen Temperaturen (50–100 °C) stattfindet, wird zwischenzeitlich unter der Freisetzung von Kohlenstoffmonoxid ein Sauerstoffkomplex (wie bei der Oxidation mit Sauerstoff selbst) auf der Rußoberfläche gebildet (Gleichung 2-36), der mit einem weiteren  $\text{NO}_2$  zu einem stickstoffdioxidhaltigen Oberflächenkomplex reagiert (Gleichung 2-37). Bei der  $\text{NO}_2$ -Adsorption entstehen somit sowohl Sauerstoffkomplexe als auch Stickoxidkomplexe auf der Rußoberfläche. Der Oberflächenkomplex  $\text{C}(\text{ONO}_2)$  kann über drei mögliche Reaktionen zerfallen. Er kann entweder unter der Bildung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$  und eines neuen aktiven Kohlenstoffzentrums (Gleichung 2-38) oder der Bildung von  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$  und eines neuen aktiven Kohlenstoffzentrums (Gleichung 2-39) zerfallen. Auch die Rückreaktion von Gleichung 2-37 zu  $\text{NO}_2$  und dem intermediär gebildeten Sauerstoffkomplex (Gleichung 2-40) ist möglich [114, 115]. Dabei trägt die Reaktion in Gleichung 2-38 bei Temperaturen bis 250 °C zur  $\text{CO}_2$ -Entstehung bei, während bei höheren Temperaturen die  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Emissionen durch den Zerfall von gebildeten Sauerstoffkomplexen (wie bei der Rußoxidation mit Sauerstoff) entstehen [115].



Wird die Oxidation nicht nur mit einem einzelnen Oxidationsmittel, sondern mit einem Gemisch an Oxidationsmitteln durchgeführt, können sich die Reaktionen gegenseitig beeinflussen. Durch das Wassergas- oder Konvertierungsgleichgewicht (Gleichung 2-41) können die  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen bei der Anwesenheit von Wasser beeinflusst werden. Bei Temperaturen über 830 °C verschiebt sich das Gleichgewicht der exothermen Reaktion auf die Seite des  $\text{CO}$ , bei Temperaturen unter 830 °C liegt das Gleichgewicht auf der Seite des  $\text{CO}_2$  [106]. Bei der Zugabe von Wasser zu Sauerstoff als Oxidationsmittel kommt es durch die Reaktion des gebildeten  $\text{CO}$

## 2. Theoretische Grundlagen

mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CO}_2$  zum Absinken des  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnisses der Oxidationsprodukte durch das Konvertierungsgleichgewicht [11, 106, 117].



Auch durch Gleichgewichtsreaktionen bei der Rußoxidation wie dem Boudouard-Gleichgewicht (Gleichung 2-42) können die Konzentrationen der gasförmigen Oxidationsmittel beeinflusst werden [106]. Die Komproportionierung des festen Kohlenstoffes  $\text{C}_s$  und des Kohlenstoffdioxids ist temperaturabhängig. Da die Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit dem festen Kohlenstoff endotherm abläuft und zu einer Volumenvergrößerung führt, verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur und fallendem Druck auf die Seite des  $\text{CO}$ . Bis  $400^\circ\text{C}$  liegt es komplett auf der Seite des  $\text{CO}_2$ , während es ab  $1000^\circ\text{C}$  ganz auf der Seite des  $\text{CO}$  liegt [106].



Auch das  $\text{NO}_2/\text{NO}$ -Gleichgewicht ist temperaturabhängig und beeinflusst die Konzentrationen an  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{O}_2$ , die als Oxidationsmittel für die Rußoxidation zur Verfügung stehen [106].  $\text{NO}$  reagiert exotherm mit dem Luftsauerstoff zu  $\text{NO}_2$  (Gleichung 2-43). Wegen der Exothermie der Reaktion verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur auf die Seite des  $\text{NO}$ . Bei  $150^\circ\text{C}$  beginnt der Zerfall des  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}$  bis bei  $650^\circ\text{C}$  das  $\text{NO}_2$  vollständig zu  $\text{NO}$  und  $\text{O}_2$  zerfallen ist [106]. Je nach Temperatur bei der die Rußoxidation stattfindet stehen demnach unterschiedlich hohe Konzentrationen von  $\text{NO}_2$  als Oxidationsmittel zur Verfügung.



Sind Wasser und  $\text{NO}_2$  gleichzeitig vorhanden, kann das  $\text{NO}_2$  zu Salpetersäure sowie Salpetriger Säure disproportionieren (Gleichungen 2-44 und 2-45) [114]. Auch wenn diese Säuren nur als Spuren bei der Oxidation vorhanden sind, da die Disproportionierung gering ist, beschleunigen sie die Reaktion bei Temperaturen um  $300^\circ\text{C}$  deutlich. Bei höheren Temperaturen nimmt der beschleunigende Effekt durch Wasserdampf in Kombination mit  $\text{NO}_2$  jedoch ab, da die  $\text{NO}_2$ -Konzentration abnimmt. Auch scheint der beschleunigende Effekt von Wasserdampf in Gegenwart von Sauerstoff schwächer zu sein als bei einer Oxidation nur mit Wasserdampf und  $\text{NO}_2$  [115].



### 2.3.2 Einfluss der Rußstruktur auf die Oxidationsreaktivität von Ruß

Die Rußoxidation ist ein komplexer Prozess von großem Interesse. Neben Studien, die sich mit der Bestimmung und Untersuchung der Kinetik der Rußoxidation beschäftigen [109, 118, 119], werden die Einflüsse der Ordnung der Rußstruktur selbst [12, 24, 98, 102] oder die Effekte von anorganischen, potentiell katalytisch aktiven Rußbestandteile oder Zusätzen [13, 120–124] auf die Rußoxidationsreaktivität untersucht. Hinzu kommt der Zusammenhang von Rußoberfläche und Rußpartikelgröße [125, 126] mit der Oxidationsreaktivität. Daneben ist der zur Rußerzeugung verwendete Kraftstoff [14–16, 19–22, 96, 101, 127, 128] von Bedeutung, wobei heutzutage

vor allem der Einfluss verschiedener Biodieselszusätze untersucht wird. Neben den Verbrennungsbedingungen selbst [96] können sich, bei der motorischen Verbrennung Motorbetriebsparameter wie Drehzahl, Ladung, Leistung, Einspritz- und Ladeluftdruck sowie die Abgasrückführung [20, 99, 126, 129–132] auf die Rußbildung und die Reaktivität des erzeugten Rußes auswirken.

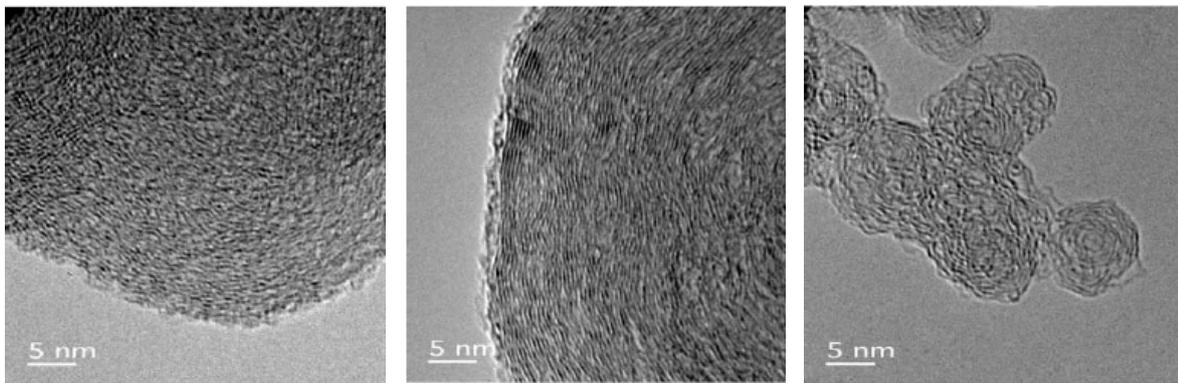
Im Folgenden soll der Einfluss der Rußstruktur auf die Oxidationsreaktivität von Ruß näher betrachtet werden. Der Einfluss der katalytischen Rußoxidation durch anorganische Bestandteile im Ruß wird im Kapitel 2.3.3, der Effekt der Motorbetriebsparameter in Kapitel 2.4.6 und der Einfluss von Biodiesel auf den motorischen Ruß in Kapitel 2.4.7 behandelt.

Wie im Kapitel 2.3.1 erwähnt beeinflusst die Struktur von Kohlenstoffzentren mit unterschiedlichen Energieverteilungen die Rußoxidation [109]. Durch die komplexe Struktur der Rußpartikel können sowohl die Partikelgröße (Agglomeratgröße und Größe der Primärpartikel), die mit der Rußoberfläche verknüpft ist, als auch die Nanostruktur des Rußes innerhalb der Primärpartikel (strukturelle Ordnung, Anzahl und Form der Kanten, Krümmungen, Flächen und Größe der Kristallite und Graphenschichten), die Oxidationsreaktivität beeinflussen. Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben besteht der Ruß aus Agglomeraten von Primärpartikeln (aus kleinen Kristalliten turbostratisch angeordneter Graphensegmente). In Kapitel 2.3.1 wurde erwähnt, dass die Adsorption des Oxidationsmittels an freien, aktiven Kohlenstoffzentren oder Bindestellen stattfindet. Durch den Aufbau der Kristallite, liegen Kohlenstoffatome sowohl auf der ebenen Graphenbasalfläche als auch an Ecken und Kanten der Kristallite vor [12, 133]. Dabei sind Bindestellen an Kanten und Ecken der Kristallite die potentiell reaktiven Bindestellen, an denen Umorientierungen und/oder Bindungen mit benachbarten Schichten (bei der Graphitisierung) [12, 134] oder die Oxidation des Kohlenstoffes [12] stattfinden können.

Bei Graphit verläuft die Oxidationsreaktion anisotrop an den Schichtkanten ab [12, 133]. Nach einem vorgeschlagenen Mechanismus von Schlögl [133] sind dabei zwei unterschiedliche aktive Zentren auf der Kohlenstoffoberfläche beteiligt. Sauerstoff als Oxidationsmittel wird über die Adsorption an die elektronenreiche Basalschicht an einem Aktivierungszentrum aktiviert und gespalten. Dazu wird das Sauerstoffmolekül chemisorbiert und durch die Elektronendichte des Substrats in ein Radikal(anion) umgewandelt. Die Oxidation selbst, also die Ablösung eines Kohlenstoffes findet jedoch nicht in der Basalschicht statt, sondern an den Ecken der Schichten, die wegen ihrer Position eine Defektstruktur darstellen und keine delokalisierte Elektronen besitzen. Deshalb bewegen sich die aktivierten Sauerstoffatome, durch die Verwendung eines Teils ihrer Bindungsenergie, auf der Oberfläche, bis sie entweder rekombinieren und desorbieren oder bei einer Defektstruktur mit einem geringen Potential ankommen. An der elektronenarmen Defektstruktur, dem Reaktionszentrum, findet die Redoxreaktion des Sauerstoffatoms mit dem Kohlenstoff statt. Durch eine wegen eines benachbarten Defekts lokalisierte Doppelbindung oder ein gebundenes Heteroatom wird eine kovalente Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung erzeugt. Je nach Temperatur, Sauerstoffbedeckung und dem Auftreten von Heteroatomen kommt es zur Bildung von Oberflächenkomplexen und der Umwandlung der Oberflächen-Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung in thermodynamisch stabiles Kohlenstoffmonoxid. Durch die Freisetzung des Kohlenstoffmonoxids wird eine neue Reaktionsstelle zurückgelassen. Ebenfalls möglich ist die Weiteroxidation der Oberflächen-Kohlenstoff-Sauerstoff-Gruppe zu Kohlenstoffdioxid und dessen Freisetzung [133].

## 2. Theoretische Grundlagen

Da die Oxidationsreaktion bei Graphit vor allem an den Ecken stattfindet, steigt die Reaktivität mit der Abnahme des Partikeldurchmessers bei Graphit-Partikeln kleiner 100 nm. Stapelfehler und Orientierungsfehler der Graphenschichten, also eine Stapelung der Schichten abweichend von der hexagonalen Bernalstruktur sowie Verdrehungen und turbostratische Orientierung verändern die Reaktivität kaum. Dagegen steigt die Reaktivität mit der Zunahme der inneren Oberfläche der Kristallite. Bei der Verkippung der Schichten ineinander sowie bei inneren Defekten (Gitterdefekten, Linienfehlern und Aggregaten von Punktfehlern der Schichten) werden zusätzliche reaktive Zentren im Inneren der Kristallite erzeugt [133], die die Reaktivität bei der Oxidation erhöhen. Da bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten die Aktivierung des Sauerstoffes nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, folgert Schlögl [133], dass je nach Reaktionsparametern (z. B. Temperatur, Sauerstoffkonzentration und Bedeckung) die Defektstruktur oder die elektronenreiche Graphitstruktur die makroskopische Kinetik und damit Geschwindigkeit und Reaktivität der Oxidationsreaktion von Graphit bestimmen.



**Abb. 2-6:** HRTEM-Bilder von bei unterschiedlichen Bedingungen mittels Pyrolyse erzeugten Acetylenrußen zur Verdeutlichung der strukturellen Unterschiede: bei 1250 °C und langer Aufenthaltszeit im Reaktor (links), bei 1650 °C und langer Aufenthaltszeit im Reaktor (Mitte) und bei 1650 °C und kurzer Aufenthaltszeit im Reaktor (rechts) [96].

Ruße besitzen eine deutlich ungeordnetere Struktur als Graphit. Auch wenn Graphit sowie Ruß aus Kohlenstoffschichten aufgebaut ist, weichen Ausdehnung, Krümmung und Schichtabstände (Kapitel 2.2.3) beider Formen deutlich voneinander ab. Auch kann die Nanostruktur bei unterschiedlichen Rußen stark variieren (Abbildung 2-6). Die Nanostruktur beeinflusst durch die Kristallitlängen sowie durch die Krümmung der Graphenschichten die Rußoxidationsreaktivität [12]. Für die Oxidationsreaktivität von Rußen, die deutlich höher ist als die von Graphit [133], beschreiben Vander Wal und Tomasek [12] die relative Anzahl und Zugänglichkeit potentieller aktiver Kohlenstoffkantenpositionen und damit die Rußnanostruktur als die die Oxidationsreaktivität bestimmende Größe, in Anlehnung an die Oxidation von Graphit, die (nach einer Sauerstoffaktivierung) an den Kanten stattfindet [12, 133]. Wie bei Graphit wird die höhere Reaktivität der kantenständigen Kohlenstoffatome durch die bessere Zugänglichkeit und die Valenzelektronen beschrieben [12, 83]. Durch die Kantenposition können die Kohlenstoffatome durch ihre ungepaarten  $sp^2$ -Elektronen kovalente Bindungen mit chemisorbiertem Sauerstoff bilden, während die Kohlenstoffe der Basalfläche nur geteilte  $\pi$ -Elektronen für die Bindungsbildung zur Verfügung hätten [12]. Da die festgestellte Gesamtreaktivität eine gemittelte Reaktivität über die Reaktivität aller Flächen ist, steigt sie mit der Abnahme der lateralen Ausdehnung

der Kristallite, da dadurch der Anteil der Kohlenstoffe in den reaktiven Eckpositionen zunimmt. Daneben steigt die Reaktivität mit einer Zunahme der Schichtkrümmung, die von fünf-Ringen in den Kohlenstoffschichten hervorgerufen wird [12, 135]. Durch die Schichtkrümmung werden die Bindungen verzerrt, was die Resonanzstabilisierung der Schichten verringert und die Kohlenstoffbindungen schwächt, sodass einzelne Kohlenstoffpositionen ungeschützt und damit für den Sauerstoffangriff leichter zugänglich sind [12].

Dadurch beeinflussen sowohl die Kristallitgröße als auch die Schichtkrümmung eines Rußes die Oxidationsreaktivität deutlich, wobei die Schichtkrümmung einen größeren Einfluss als die Kristallitgröße zu haben scheint [12]. Da die Rußoxidationsreaktivität ein Produkt beider Einflüsse und damit der strukturellen Ordnung des Rußes ist, die sich während der Oxidation jedoch ändern kann [133], kann sich auch die Oxidationsreaktivität des Rußes während der Oxidation verändern. Neben der Nanostruktur kann die Oxidationsreaktivität auch von der Mikrostruktur des Rußes wie der Primärpartikelgröße [15, 136], der Agglomeratgröße [126] und der fraktalen Dimension der Agglomerate beeinflusst werden. Größere Primärpartikel verringern das Oberflächen zu Volumenverhältnis, sodass bei kompakteren Strukturen die Zugänglichkeit für den Sauerstoff geringer ist [136] und die Reaktivität abnimmt [125]. Neben den Strukturparametern wird in der Literatur auch der Einfluss der funktionellen Gruppen auf der Rußoberfläche auf die Rußoxidationsreaktivität diskutiert und sowohl bestätigt [127, 136], als auch bestritten [101].

### 2.3.3 Katalytische Rußoxidation

Neben dem Oxidationsmittel selbst und der Nanostruktur des Rußes können auch katalytisch aktive Materialien die Rußoxidation beeinflussen. Sie sollen die Zündtemperatur für die Rußoxidation senken und somit die Verbrennung des Rußes beschleunigen. Die Zugabe eines Katalysators kann direkt bei der Rußbildung geschehen, wenn z. B. ein katalytisch aktives Material in den Kraftstoff oder die Oxidationsluft zugegeben wird, das bei der Rußbildung in den Ruß eingelagert wird und damit einen intern mit dem Katalysator gemischten Ruß erzeugt [11, 120, 121]. Zudem sind auch die physikalische Mischung eines Katalysators mit einem Ruß, wie sie bei vielen Rußoxidationsexperimenten üblich ist [11, 124], sowie die Abscheidung eines Rußes auf einem katalytisch aktiven Träger weitere Möglichkeiten den Ruß mit einer katalytisch aktiven Substanz in Kontakt zu bringen. Auch die katalytische Umsetzung eines Oxidationsmittels selbst kann die Rußoxidation beschleunigen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Rußoxidation beschleunigt wird, wenn  $\text{NO}_2$  im Beisein von Wasserdampf katalytisch aus  $\text{NO}$  gebildet wird, was durch Katalysatoren aus  $\text{Ce/Pt}$ ,  $\text{Pt/SiO}_2$  oder  $\text{Cu/V/K/Cl/Ti}$  geschehen kann [11, 137].

Es existieren viele Metalle, die eine katalytische Aktivität bei der Kohlenstoffoxidation zeigen. Die aktivsten sind Übergangsmetalle, Alkalimetalle und Erdalkalimetalle [83]. Die Parameter die bestimmen wie groß die Beschleunigung der Oxidation für einen bestimmten Katalysator ist, sind das Metall selbst, die Oxidationsreaktion und die zugrundeliegenden thermischen Bedingungen, die Größe der Katalysatorpartikel sowie die Verteilung eben dieser im Kohlenstoff, der chemische Zustand des Katalysators sowie seine relative Menge im Vergleich zum Kohlenstoff [83].

Ein Katalysator ist definiert als ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne verbraucht zu werden, und damit in der Reaktionsgleichung nicht auftritt. Er

## 2. Theoretische Grundlagen

eröffnet neue Reaktionspfade mit einer niedrigeren Aktivierungsenergie als für die nicht katalysierte Reaktion notwendig wäre. Durch die Erniedrigung der Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes kommt es zum Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit [83, 106]. Die Änderung der Aktivierungsenergie wird von einer Änderung des präexponentiellen Faktors  $A$  in Gleichung 2-31 (S. 22) begleitet. Hierbei ist  $A$  eine beschreibende Größe für die Dichte der aktiven Bindestellen auf der Kohlenstoffoberfläche [83].

Zur Beschreibung der Katalyse bei der Rußoxidation existieren in der Literatur zwei Mechanismen, der Sauerstoffübertragungsmechanismus und der Elektronübertragungsmechanismus. Dabei ist der Sauerstoffübertragungsmechanismus der überwiegend akzeptierte. Bei dem, der Vollständigkeit halber erwähnten, Elektronübertragungsmechanismus überträgt oder akzeptiert der Katalysator Elektronen vom Kohlenstoff, sodass die  $\pi$ -Elektronen im Kohlenstoff umverteilt werden, was zu einer Schwächung der Kohlenstoffbindung führt [83]. Beim Sauerstoffübertragungsmechanismus hingegen ist der Katalysator als Sauerstoffüberträger einem Oxidations-Reduktions-Kreislauf unterworfen. Dabei unterstützt der Katalysator die Oxidation des Rußes dadurch, dass der Ruß vom Gerüstsauerstoff des Metalloxides oxidiert wird, da Kohlenstoff metallgebundenen Sauerstoff leichter adsorbieren kann als molekular gebundenen. Der reduzierte Katalysator wird anschließend vom gasförmigen Luftsauerstoff zurück oxidiert [11, 83, 138, 139]. Die Alkali und Erdalkalimetalle zeigen eine katalytische Aktivität bei der Rußoxidation mit Sauerstoff, Wasser und Kohlenstoffdioxid. Die Reaktivität der Alkalimetalle entspricht ihrer Anordnung im Periodensystem, wobei die Reaktivität mit der Periode ansteigt [124, 139]. Die zunehmende Reaktivität wurde dabei über die unterschiedliche Anzahl der aktiven Stellen begründet [139].

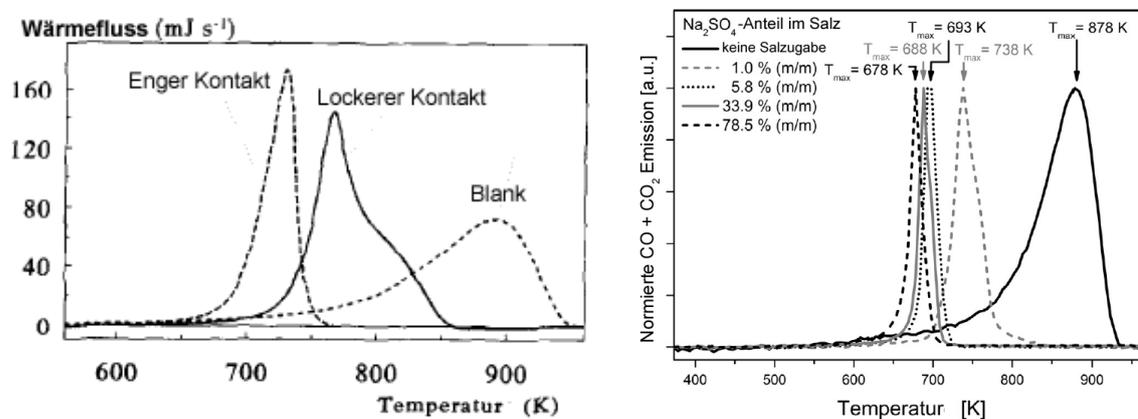
Auch bei den Erdalkalimetallen sind die schweren Elemente Sr und Ba aktivere Katalysatoren als Mg und Ca [11, 140, 141]. Studien zur Aktivität der Metalle oder Metallsalze bestätigen den Sauerstoffübertragungsmechanismus, da sie zeigten, dass die Anwesenheit der Alkalimetalle die Anzahl der aktiven C(O)-Komplexe erhöht. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidation bleibt derselbe wie bei der unkatalysierten Reaktion. Die aktivsten Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen sind Carbonate und Oxide sowie andere Salze, die sich unter den Verbrennungsbedingungen in Carbonate und Oxide umwandeln können und die Oxidation in einem Redoxkreislauf katalysieren:

Carbonat > Nitrat > Oxid > Chlorid > Sulfat.

Auch die Übergangsmetalle Cu, Fe und Ce, mit denen Automobilkraftstoff oftmals versetzt wird, können die Oxidationsreaktivität von Rußen maßgeblich beeinflussen, wobei Eisen bei 600 °C eine Reaktivitätserhöhung um das Dreifache und Kupfer um das Fünffache bewirkt [11, 119]. Da Kupfer jedoch als Additiv zu umweltschädlich ist, wird heutzutage oftmals Cer als Additiv verwendet. Cer liegt im Ruß als Oxid vor und verringert bereits bei der Rußbildung die Partikelgröße. Bei der Rußoxidation verringert es die Oxidationstemperatur [142], sodass über 600 °C eine sehr schnelle Oxidation des Rußes auftritt [11]. Bei der Oxidation tritt trotz der erhöhten Reaktivität keine Änderung der Aktivierungsenergie der Rußoxidation auf [11].

Bei der physikalischen Mischung von Ruß und Katalysator ist der Kontakt zwischen dem Ruß und dem Katalysator von großer Bedeutung (Abbildung 2-7, links). Wenn der Katalysator nicht mit dem Ruß in engem Kontakt steht, verringert sich der Effekt des Katalysators deutlich [11, 112]. Oft wird deshalb zwischen engem (*tight*) und lockerem (*loose*) Kontakt unterschieden [124]. Der

lockere Kontakt entspricht dabei dem Oxidationsverhalten in einem monolithischen, mit einem Katalysator beschichteten Partikelfilter [11]. Manche Katalysatoren wie Molybdänoxid ( $\text{MoO}_3$ ) zeigen sowohl im lockeren als auch im engen Kontakt mit Ruß einem Effekt, wobei die Reaktivität des Rußes bei engem Kontakt größer ist. Für andere Substanzen, wie Eisen(III)oxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) hingegen ist ein enger Kontakt zum Ruß für einen Effekt auf die Rußreaktivität notwendig [124]. Wird statt der physikalischen Mischung mit Eisenoxid, der Kontakt noch weiter verstärkt durch die Erzeugung intern direkt in der Flamme mit Eisen gemischten Rußen [121], so ist der reaktivitätserhöhende Effekt des Eisenoxides noch deutlicher. Auch andere Metalle und Metallverbindungen zeigen katalytische Effekte bei der Rußoxidation.  $\text{PbO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}$  aber auch  $\text{Cu}^{2+}$  führen zu einer erhöhten Rußreaktivität [11]. Im Vergleich zeigen  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$  und  $\text{Co}$  eine deutlich höhere Reaktivität als  $\text{Ni}$  und  $\text{Zn}$  [11].  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{NiO}$  sind wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nur im engen Kontakt katalytisch aktiv, während  $\text{PbO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  wie  $\text{MoO}_3$  sowohl im engen als auch im lockeren Kontakt mit Ruß katalytisch aktiv sind [11, 13].



**Abb. 2-7:** Abbrandraten in der dynamische Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, DSC) mit einem  $\text{MnO}$ -Katalysator im engen und lockeren Kontakt übersetzt nach [13] (links) und Konzentrationsabhängigkeit des Emissionsprofils bei der Temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) mit intern mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gemischten Rußen übersetzt nach [120] (rechts).

Neben dem Katalysator selbst sowie der Stärke des Kontaktes zwischen Katalysator und Ruß, ist die Konzentration der katalytisch aktiven Verbindung für die Aktivität des Katalysators von Bedeutung. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit der Rußoxidation mit der Katalysatorkonzentration wurde von Neeft *et al.* [124] mit Metalloxiden bei einer Oxid-zu-Rußmasse von 1/1–1/10 (*m/m*) untersucht. Die Konzentrationen betragen dabei z. B. für  $\text{CuO}$  80 %  $\text{Cu}$ /Ruß (*m/m*) bis 8 %  $\text{Cu}$ /Ruß (*m/m*). Es zeigte sich, dass die Form der Verbrennungskurve (Reaktionsgeschwindigkeit gegen Rußumsetzung) unabhängig von der Katalysatorkonzentration, jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit selbst eine Funktion der Katalysatorkonzentration war. Hierbei stieg die Reaktionsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Katalysatorkonzentration an [124]. Bei der Untersuchung der Rußreaktivität von intern mit anorganischen Salzen oder Eisenoxid gemischten Rußen, zeigten Blatt *et al.* [121] eine deutliche Reaktivitätserhöhung mit zunehmender Eisenkonzentrationen sowie mit höheren Konzentrationen von Salzen ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaCl}$ ) im Ruß [120] (Abbildung 2-7, rechts). Hierbei erzielte bereits 0.3 % (*m/m*)  $\text{NaCl}$

## 2. Theoretische Grundlagen

oder 1 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  einen deutlichen Reaktivitätsanstieg verglichen mit reinem Ruß. Auch kleinere Konzentrationen von 50 ppm einer anorganischen Verbindung reichen bei intern gemischtem Rußen laut Stanmore *et al.* für eine Reaktivitätserhöhung aus [11].

## 2.4 Dieselmotorische Verbrennung und Emission

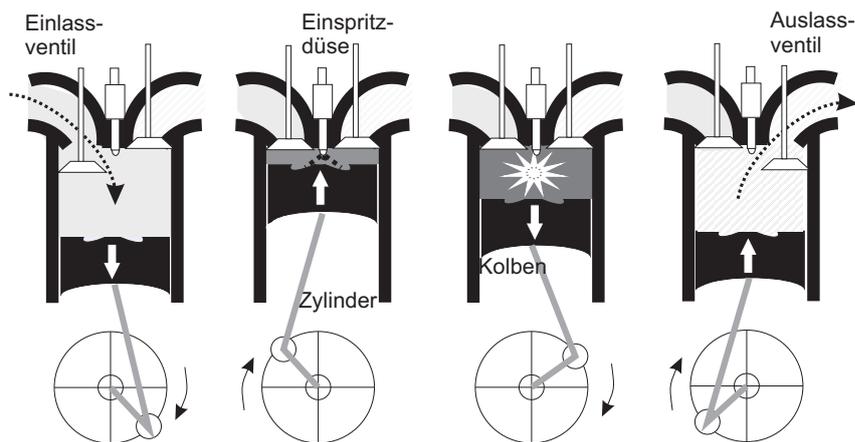
### 2.4.1 Dieselmotorische Verbrennung

Unter der motorischen Verbrennung wird die Nutzung der in einem Kraftstoff chemisch gebundener Energie durch die exotherme Verbrennung mit Sauerstoff verstanden. Der Verbrennungsprozess tritt ein, wenn es zuvor zur Zündung des Kraftstoff-Luft-Gemisches kommt. Der Verbrennungsprozess selbst ist in mehrere Teilprozesse untergliedert: die Gemischbildung, die Entflammung und die Verbrennung selbst. Je nach Motorart und Bauweise laufen diese Prozesse unterschiedlich ab [143–145].

Dieselmotoren (benannt nach Rudolf Diesel) sind Selbstzündungsmotoren mit interner Gemischbildung, die vielseitig eingesetzt werden können. Wegen ihres hohen Wirkungsgrads finden sie Verwendung als Stationärmotoren, in Pkw, in Nkw, in Bau- und Landmaschinen sowie in Lokomotiven und als Schiffsmotoren. In einem Dieselmotor wird die Luft hochverdichtet, sodass sie sich stark erwärmt. Durch die hohen Temperaturen entzündet sich der eingespritzte Kraftstoff. Dadurch erfolgt die Umsetzung der im Kraftstoff enthaltenen thermischen Energie in Wärme und anschließend in Arbeit [144, 145]. Als Hubkolbenmotoren bestehen Dieselmotoren meistens aus mehreren Zylindern. In den Zylindern führen die Kolben eine periodische Aufwärts- und Abwärtsbewegung durch, die durch die Verbrennung des Kraftstoffes im Zylinder hervorgerufen und angetrieben wird. Die Aufwärts- und Abwärtsbewegung der Kolben wird über die Kurbelwelle in eine Drehbewegung umgewandelt. Die Frequenz der Drehung wird als Drehzahl bezeichnet [144].

Oftmals erfolgt der Betrieb von Dieselmotoren im Viertaktbetrieb (Abbildung 2-8). Beginnend mit dem Ansaugtakt wird der Kolben von der obersten Position (dem oberen Totpunkt) nach unten bewegt. Dadurch wird das Volumen im Zylinder vergrößert und Luft wird durch das geöffnete Einlassventil in den Zylinder gesogen, bis der Kolben den tiefsten Punkt und damit das Volumen im Zylinder sein Maximum erreicht.

Es folgt der Verdichtungstakt (Abbildung 2-8, Mitte links). Der Kolben bewegt sich bei geschlossenen Ventilen wieder nach oben, vermindert das Volumen im Zylinder und komprimiert dadurch die enthaltene Luft. Ein hohes Verdichtungsverhältnis ist notwendig, damit sich die Luft weit genug erwärmt, sodass es zur Selbstzündung des Kraftstoffes nach der Einspritzung kommen kann. Bei Pkw-Motoren erreicht die Verdichtung 30–50 bar (Saugmotor) bzw. 70–150 bar (aufgeladener Motor), bei einem Verdichtungsverhältnis von 16:1 bis 24:1. Durch die starke Verdichtung kommt es zur Erwärmung der Luft im Zylinder auf 700–900 °C. Kurz bevor der Kolben den oberen Totpunkt und damit das minimale Volumen im Zylinder erreicht, wird der Kraftstoff mittels der Einspritzdüse mit einem Druck von bis zu 2200 bar und einer hohen Geschwindigkeit ( $> 100 \text{ m s}^{-1}$ ) in die heiße, verdichtete Luft eingespritzt. Wegen der großen Relativgeschwindigkeit des eingespritzten Kraftstoffes zur umgebenden Luft und durch die Implosion der in den Spritzlöchern entstandenen Kavitationsblasen unmittelbar nach dem Düsenaustritt, kommt es



**Abb. 2-8:** Viertaktbetrieb eines Dieselmotors, von links: Ansaugtakt, Verdichtungsstakt, Arbeitstakt und Ausstoßtakt; nach [144].

zum Abreißen des Kraftstoffstrahls direkt am Düsenaustritt. Dadurch werden Kraftstofftropfen unterschiedlicher Größen gebildet, die wegen der hohen Temperaturen im Zylinder verdampfen. Es bildet sich ein heterogenes Gemisch in der Tröpfchenumgebung mit Temperatur- und Konzentrationsgradienten. Dies führt zur Gemischbildung durch Diffusionsvorgänge. Durch die heterogene Verteilung des Kraftstoffes können die Zündbedingungen nach einer gewissen Zeitspanne in bestimmten Bereichen im Brennraum erreicht werden, wenn die Temperatur des Gemisches hoch genug ist. Es kommt zur Selbstzündung des Kraftstoff-Luft-Gemisches. Die Vermischung von Kraftstoff und Luft sowie das Erreichen der optimalen Zündbedingungen ist die Voraussetzung für die Verbrennung des Kraftstoffes. Die Gemischbildung von zerstäubtem Kraftstoff und Luft im Zylinder wird von den Kraftstoffeigenschaften, der Kraftstoffeinspritzung, der Ladungsbewegung, der Brennraumgeometrie sowie dem thermischen Zustand der Zylinderladung und der Brennraumbegrenzung bestimmt. Da die Gemischbildung im Zylinder von selbst erfolgt, wird sie als innere Gemischbildung bezeichnet. Die Zeit zwischen der Einspritzung und der Zündung wird Zündverzögerung genannt [143–145].

Mit der Zündung beginnt der Arbeitstakt (Abbildung 2-8, Mitte rechts). Durch die Zündung und den Start der Verbrennung steigt die Temperatur noch einmal an. Dadurch kommt es zur Druckerhöhung, der Kolben wird nach unten gedrückt und treibt die Kurbelwelle weiter an. Im letzten Takt, dem Ausstoßtakt, wird das Auslassventil geöffnet. Die heißen Verbrennungsgase strömen aus dem Zylinder bis auch die restlichen Abgase durch die Aufwärtsbewegung des Kolbens ausgestoßen werden. Mit zwei Kurbelwellenumdrehungen sind die vier Takte des Motorbetriebes abgeschlossen und der nächste Ansaugtakt kann begonnen werden [143–145].

### 2.4.2 Dieselkraftstoff

Diesel wird neben anderen Kraftstoffen über die stufenweise Destillation von Rohöl gewonnen. Deshalb besteht Diesel aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit 9–26 Kohlenstoffatomen unterschiedlicher Verknüpfung. Die Hauptbestandteile von Diesel sind Alkane, Cycloalkane und Aromaten, wobei die mittlere chemische Zusammensetzung durch die Formel  $C_{12}H_{23}$  beschrieben werden kann. Sauerstoffverbindungen sind üblicherweise nicht enthalten. Die Ei-

## 2. Theoretische Grundlagen

genschaften und Grenzwerte für Diesel wie z. B. Viskosität, Flammpunkt, Cetanzahl, Dichte, Schmierfähigkeit und Schwefelgehalt sind in der Norm DIN EN 590 festgelegt. Da Diesel ein Stoffgemisch ist, besitzt er nicht einen Siedepunkt, sondern wird über seine Siedelinie charakterisiert. Die Siedelinie beschreibt hierbei das Siedeverhalten (Siedetemperatur) in Abhängigkeit des bereits verdampften Anteils. Der Siedebereich von Diesel liegt dabei zwischen 180 °C und 370 °C. Die charakteristische Größe für die Zündfähigkeit von Diesel ist die Cetanzahl (CZ). Diese gibt an, wie sich ein Kraftstoff im Vergleich mit einer Mischung aus *n*-Hexadecan (Cetan) und 1-Methylnaphthalin bezüglich der Zündwilligkeit verhält. Die Cetanzahl ist dabei der Volumenanteil des *n*-Hexadecans im entsprechenden *n*-Hexadecan und 1-Methylnaphthalin-Gemisch. Die Cetanzahl ist höher, je unverzweigter und daher leichter entzündlich der Diesel ist. In der Norm ist eine Cetanzahl größer als 51 vorgeschrieben. Eine hohe Cetanzahl sowie ein niedriges Siedeende, eine Dichte und Viskosität mit geringer Streuung und ein niedriger Aromaten-, Polyaromaten- und Schwefelgehalt zeichnen einen guten Dieseldieselkraftstoff aus. Auch bis zu 7 % Fettsäuremethylester (FAME, *fatty acid methyl ester*) können dem Kraftstoff zugesetzt werden, um die Biokraftstoffquote zu erfüllen. Zusätzlich kann der Zusatz von Additiven erfolgen. Als Additive werden Stoffe mit einer Gesamtkonzentration kleiner als 0.1 % zugesetzt, die als Hilfsstoffe die Eigenschaften des Kraftstoffes verbessern sollen. Salpetersäureester von Alkoholen werden als Zündbeschleuniger eingesetzt, Fettsäureester (falls nicht ohnehin vorhanden) als Schmiermittel, Polymere als Fließverbesserer, Detergenzien zur Reinhaltung sowie Korrosionsinhibitoren und Antischaummittel sind übliche Additive in Dieseldieselkraftstoff [143, 144, 146, 147].

**Tab. 2-1:** Vergleich der Kraftstoffeigenschaften von Diesel und Biodiesel [148].

Kraftstoffeigenschaft	Diesel	Biodiesel
Dichte (15 °C) [kg m <sup>-3</sup> ]	820–850	870–890
Kinematische Viskosität (40 °C) [cSt]	2–3.5	3.5–6.2
Cetanzahl	≥51	46–65
Heizwert [kJ kg <sup>-1</sup> ]	~43000	36500–39500
Sauerstoffanteil [Massen%]	0	10–12
Luft-Kraftstoff-Äquivalenzverhältnis	~15	12.5 (Mittelwert)
Molekulargewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	~170	290 (Mittelwert)
Siedepunkt [°C]	180–360	345 (Mittelwert)
Flammpunkt [°C]	50–90	140–180

Alternative Kraftstoffe neben dem aus Rohöl gewonnenen fossilen Dieseldieselkraftstoff sind Biodiesel oder Mischungen aus fossilem Dieseldieselkraftstoff und Biodiesel. In Tabelle 2-1 sind ausgewählte Eigenschaften zum Vergleich von fossilem Dieseldieselkraftstoff und Biodiesel gegeben. Als Biodiesel werden üblicherweise Fettsäuremethylester bezeichnet. In Europa wird Biodiesel überwiegend aus Raps hergestellt. Allgemein können Pflanzenöle, die aus Triglyceriden, also mit drei Fett- oder Carbonsäuren verestertem Glycerin, bestehen, durch das Auspressen ölhaltiger Pflanzen gewonnen werden. Die Fettsäuren in Rapsöl setzen sich aus 64 % Ölsäure (*cis*-9-Octadecensäure, 18:1, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>), 22 % Linolsäure ((*cis,cis*)-Octadeca-9,12-diensäure, 18:2, C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>), 8 %  $\alpha$ -Linolensäure ((*all-cis*)-Octadeca-9,12,15-triensäure, 18:3, C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>) sowie 3 % Palmitinsäure (Hexadecansäure, 16:0, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>) zusammen [146, 149]. Da die Pflanzenöle (auch Rapsöl) eine hohe Viskosität besitzen, erfolgt oftmals mit Methanol (oder Ethanol) eine zumeist alkalika-

talysierte Umesterung, was die Viskosität herabsetzt. Dadurch entstehen Pflanzenöl- oder, bei der Verwendung von Rapsöl, Rapsmethylester (RME). Durch die Esterbindung in der Struktur besitzt Biodiesel einen Sauerstoffanteil von ca. 11 %. Die Eigenschaften und Grenzwerte von Biodiesel sind wie die Eigenschaften von fossilem Diesel in Normen (DIN 14214, DIN V 51605) festgelegt [143, 144, 147].

Um die Treibhausgasemissionen zu verringern und die Nachhaltigkeit zu fördern, hat die EU festgelegt, dass die Verwendung von Energie aus erneuerbaren Energieträgern bis 2020 auf 20 % [150] und bis 2030 auf 27 % [151] ansteigen soll. Der Leitplan der EU sieht vor, die CO<sub>2</sub>-Emissionen verglichen mit 1990 um 80–95 % zu senken. Dies soll unter anderem durch die Minderung der Treibhausgase im Transportsektor um mindestens 60 % bis 2050 geschehen [152, 153]. Deshalb wurde in der Richtlinie 2009/28/EC [150] festgelegt, dass bis 2020 mindestens 10 % des Kraftstoffes aus Biokraftstoffen bestehen soll.

### 2.4.3 Grenzwerte und Richtlinien für Dieselaabgase

Dieselaabgas ist von der Weltgesundheitsorganisation (WHO, *world health organization*) als krebserregend für Menschen (Gruppe 1) [154] eingestuft. Zudem wurde die schädliche Wirkung auf die menschliche Gesundheit ausführlich untersucht und mehrfach nachgewiesen [3, 4, 155–158]. Deshalb sind von der EU Grenzwerte für Emissionen von Personenkraftwagen (Pkw) und Lastkraftwagen (Lkw) festgeschrieben. Grenzwerte existieren sowohl für gasförmige Schadstoffe (Kohlenwasserstoffe (HC, *hydrocarbons*, THC, *total hydrocarbons*) Stickoxide und Kohlenstoffmonoxid), als auch für partikuläre Emissionen (PM, *particulate matter*) und Partikelanzahlemissionen (PN, *particle number*) (Tabelle 2-2 und Tabelle 2-3).

**Tab. 2-2:** Abgasgrenzwerte für Diesel-Pkw (abweichende Grenzwerte für Pkw mit Direkteinspritzung (DI, *direct injection*) markiert).

Emissionsklasse	CO [mg km <sup>-1</sup> ]	HC+NO <sub>x</sub> [mg km <sup>-1</sup> ]	NO <sub>x</sub> [mg km <sup>-1</sup> ]	PM [mg km <sup>-1</sup> ]	PN [km <sup>-1</sup> ]
Euro 1 [159, 160]	3160	1130	-	180	-
Euro 2 [159, 161]	1000	700/900 (DI)	-	80/100 (DI)	-
Euro 3 [159, 162]	640	560	500	50	-
Euro 4 [159, 162]	500	300	250	25	-
Euro 5a [163–166]	500	230	180	5	-
Euro 5b [163–166]	500	230	180	4.5	6 · 10 <sup>11</sup>
Euro 6 [163–166]	500	170	80	4.5	6 · 10 <sup>11</sup>

Die Grenzwerte für die Partikelmassenemission (PM) von Personenkraftwagen wurden von Euro 1–3 (für Erstzulassungen ab 1993) [159, 160] bis Euro 5b (für Erstzulassungen ab 2013) [163–166] von 180 mg km<sup>-1</sup> auf 4.5 mg km<sup>-1</sup> abgesenkt. Grenzwerte für die Partikelanzahlemissionen (PN) wurden für Euro 5b-Fahrzeuge eingeführt. Als Grenzwert wurden hierbei 6 · 10<sup>11</sup> km<sup>-1</sup> festgelegt [163–166].

## 2. Theoretische Grundlagen

Auch bei den schweren Nutzfahrzeugen wurden die Grenzwerte für die Partikelmassenemission von Euro I (Typprüfung ab 1992) [167] bis Euro VI (Typprüfung ab 2013) [168] von  $360 \text{ mg kWh}^{-1}$  auf  $10 \text{ mg kWh}^{-1}$  abgesenkt. Grenzwerte für die Partikelanzahlemmissionen wurden für Euro VI Fahrzeuge eingeführt. Als Grenzwert wurden hierbei  $8 \cdot 10^{11} \text{ kWh}^{-1}$  festgelegt [168].

**Tab. 2-3:** Abgasgrenzwerte für schwere Nutzfahrzeuge  $>3.5 \text{ t}$  für die stationären Testzyklen ESC R-49 (Euro I und II), ESC/ELR (Euro III-V) und WHSC (Euro VI). Die vorgegebenen Testzyklen sind: der europäische stationäre Testzyklus (ESC, *European stationary cycle*), der europäische Testzyklus Lastansprechverhalten (ELR, *European load response*) und der weltweit harmonisierte stationäre Testzyklus (WHSC, *World harmonized stationary cycle*).

Emissionsklasse	CO [mg kWh <sup>-1</sup> ]	THC [mg kWh <sup>-1</sup> ]	NO <sub>x</sub> [mg kWh <sup>-1</sup> ]	PM [mg kWh <sup>-1</sup> ]	PN [kWh <sup>-1</sup> ]
Euro I [167]	4500	1100	8000	360	-
Euro II [167]	4000	1100	7000	250	-
Euro III [169]	2100	660	5000	100	-
Euro IV [169]	1500	460	3500	20	-
Euro V [169]	1500	460	2000	20	-
Euro VI [168]	1500	130	400	10	$8 \cdot 10^{11}$

Nach Angaben des Kraftfahrt-Bundesamtes waren zum 1. Januar 2015 31.2% ( $\sim 14000000$ ) der Personenkraftfahrzeuge in Deutschland Dieselfahrzeuge. Davon entsprachen 3% der Euro 6 Norm, 42% der Euro 5 Norm und 4% der Euro 4 Norm. Der Rest wurde anderen/älteren Emissionsklassen zugeordnet [170]. Die Lastkraftwagen ( $\sim 2700000$ ) in Deutschland entsprachen zu 30% der Euro III Norm, zu 8% der Euro IV Norm, zu 35% der Euro V Norm und zu 1% der Euro VI Norm. Auch hier wurde der restliche Bestand anderen/ältere Emissionsklassen zugeordnet [170].

### 2.4.4 Automobilabgas von Dieselfahrzeugen und Abgasnachbehandlung

Die Abgase eines Dieselmotors bestehen aus den Verbrennungsprodukten der vollständigen Verbrennung, Nebenprodukten aus Verunreinigungen oder Additiven sowie Produkten, die durch die unvollständige Verbrennung entstehen. Im Abgas kommen gasförmige sowie partikuläre Bestandteile vor. Grundsätzlich sind im Dieselaabgas die Gase Stickstoff und Sauerstoff in hohen Konzentrationen vorhanden, da der Stickstoff der angesaugten Luft an der Verbrennung selbst nicht beteiligt ist (außer bei der Bildung von Stickoxiden) und der Sauerstoff nicht vollständig verbrennt. Auch die Verbrennungsprodukte Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf, die bei der Verbrennung des Kraftstoffes entstehen, liegen in Konzentrationen im %-Bereich vor. Den Rest des Abgases bilden Schadstoffe, also umwelt- und gesundheitsschädliche Substanzen. Dazu gehören unter anderem die Gase Kohlenstoffmonoxid als Produkt der unvollständigen Verbrennung und die Stickoxide, die als Nebenreaktionen bei hohen Verbrennungstemperaturen im Zylinder aus Stickstoff und Sauerstoff entstehen können. Unter dem Begriff Stickoxide (NO<sub>x</sub>) werden hierbei Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid sowie Distickstoffdioxid zusammengefasst. Weitere Produkte

der unvollständigen Verbrennung sind Kohlenwasserstoffe. Diese können in der Form von Alkanen, Alkenen, Aromaten oder PAHs bei der Verbrennung entstehen und liegen im Abgas entweder gasförmig vor, oder können auf partikuläre Bestandteile adsorbieren. Die partikulären Bestandteile des Abgases bestehen aus Ruß, Asche (anorganische Bestandteile) sowie bei der Verwendung von schwefelhaltigen Kraftstoffen zusätzlich aus Sulfaten [144, 171]. Die Konzentration der einzelnen Bestandteile ist sowohl vom Kraftstoff, als auch vom Motor und dem Motorbetrieb und damit den Verbrennungsparametern abhängig, und kann stark variieren [144, 171]. Die Konzentrationsbereiche der Bestandteile des Rohabgases eines Diesel-Pkws sind in Tabelle 2-4 zusammengefasst.

**Tab. 2-4:** Zusammensetzung des Abgases eines Diesel-Pkw.

Abgasbestandteil	Konzentration	Quelle
N <sub>2</sub>	70–75 %	[144, 172]
O <sub>2</sub>	4–15 %	[144, 172]
CO <sub>2</sub>	2–12 %	[171, 172]
H <sub>2</sub> O	1.8–11 %	[171, 172]
Schadstoffe:		
CO	100–800 ppm	[171, 172]
NO <sub>x</sub>	340–2000 ppm	[144, 171]
HC	50–500 ppm	[144, 171, 172]
PM	50–120 mg m <sup>-3</sup>	[171]

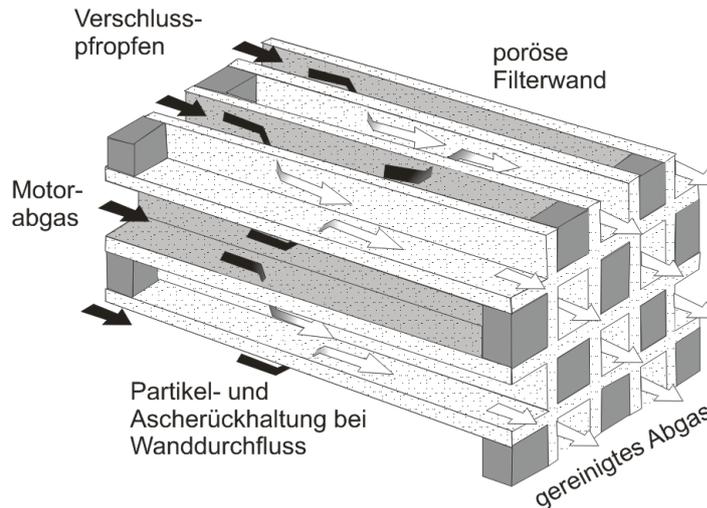
Um die gesetzlichen Grenzwerte der Emissionen zu erreichen und die Schadstoffemissionen so gering wie möglich zu halten, werden neben Motoroptimierungen (z. B. Optimierung der Geometrien, Prozesszeitpunkte, Drücke und der Abgasrückführung [173]) diverse Abgasnachbehandlungssysteme für die Reinigung der Dieselabgase verwendet. Im Folgenden wird die Abgasnachbehandlung mittels Diesel-Oxidationskatalysator, Partikelfilter und NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator oder der selektiven katalytischen Reduktion erläutert.

Der Diesel-Oxidationskatalysator (DOC, *diesel oxidation catalyst*) dient in erster Linie der Verringerung der Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenwasserstoffkonzentration sowie der Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid [144, 174]. Der DOC besteht aus einem keramischen (Kordierit, 2MgO-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiO<sub>2</sub> [173]) oder metallischen Monolithen mit Wabenstruktur. Der Monolith ist mit einer porösen, oxidischen Beschichtung, dem Washcoat, der häufig aus Aluminiumoxid, Ceroxid oder Zirkonoxid besteht, versehen. Im Washcoat sind Platin-, Rhodium- und/oder Palladiumpartikel eingebettet. Durch die Platin-, Rhodium- und/oder Palladiumpartikel werden Kohlenstoffmonoxid (Gleichung 2-46), Stickstoffmonoxid sowie Kohlenwasserstoffe (Gleichung 2-47) katalytisch mit dem im Abgas vorhandenen Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid, Stickstoffdioxid und Wasser oxidiert [144, 175–177].



## 2. Theoretische Grundlagen

Für die Oxidation der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenstoffmonoxids sind Temperaturen über 200 °C notwendig [144, 175–177]. Da Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid bei der Anwesenheit von Sauerstoff im Gleichgewicht stehen (Gleichung 2-48), dient der DOC neben der katalytischen Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid dazu, bei Temperaturen von 180–230 °C die Konzentration von Stickstoffdioxid zusätzlich zu erhöhen [144, 175], was für die weiteren Komponenten der Abgasnachbehandlung wichtig ist.



**Abb. 2-9:** Schematische Struktur eines Wandflussfilter-DPFs mit angedeutetem Fluss des Abgases, wobei hohe Partikelkonzentrationen durch eine schwarze Farbe des Pfeils dargestellt sind, während das gereinigte Abgas durch einen weißen Pfeil dargestellt wird; nach [173, 178].

Der Dieselpartikelfilter (DPF) kommt zumeist dem DOC nachgeschaltet zum Einsatz und dient dem Filtern der festen Bestandteile. Ein DPF kann sowohl in der Form eines keramischen Wandstromfilters oder auf Basis von keramischen oder metallischen Fasern oder Schäumen vorliegen [176, 177]. Die derzeit häufigsten DPFs sind geschlossene Wandstromfilter (Abbildung 2-9). Die Wandstromfilter bestehen aus Monolithen aus nicht vollständig gesintertem Siliziumcarbid oder keramischem Kordierit mit parallelen Kanälen, von denen die Hälfte alternierend schachbrettartig am oberen Ende und die andere Hälfte am unteren Ende verschlossen ist. Das Abgas tritt durch die einseitig offenen Kanäle in den DPF ein, wird durch die porösen Wände mit einer Wandstärke von 0,3–0,6 mm und einer Porengröße von ca. 10 µm geleitet und verlässt den DPF durch die auf der Auslassseite offenen Kanäle. Die im Abgas enthaltenen Partikel werden zurückgehalten und lagern sich in den Poren und den Kanälen ab (durch eine dunklere Einfärbung dieser Kanäle in Abbildung 2-9 angedeutet) [9, 10, 94, 173, 175–177].

Unabhängig von der Bauart haben alle DPFs gemeinsam, dass sie regeneriert werden müssen. Die Regeneration ist dabei die Oxidation des gesammelten Rußes zu gasförmigen Produkten, da der Rückdruck mit steigender Rußmasse ansteigt und der Kraftstoffverbrauch zunimmt [9, 10, 118, 173, 175–177]. Die Regeneration des DPFs kann auf zwei Weisen erfolgen. Eine Möglichkeit ist die aktive Regeneration, bei der der Ruß periodisch über das Anheben der Abgastemperatur oxidiert wird. Die zweite Möglichkeit ist die passive Regeneration, bei der der Ruß kontinuierlich mit dem im Abgas enthaltenen Stickstoffdioxid und Sauerstoff oxidiert wird [10, 94].

Bei Temperaturen von mindestens 600 °C kann Ruß periodisch von im Abgas enthaltenen Sauerstoff bei der aktiven Regeneration oxidiert werden. Da eine Abgastemperatur von 600 °C im normalen Betrieb jedoch nicht erreicht wird, muss die Abgastemperatur für die Rußoxidation im DPF auf 600 °C angehoben werden. Die Erhöhung der Abgastemperatur erfolgt über motorische Maßnahmen, wie einer Nacheinspritzung, einer Verschiebung des Einspritzzeitpunktes oder einer Drosselung der Ansaugluft. Alternativ kann in Verbindung mit den motorischen Maßnahmen zur Abgastemperaturerhöhung eine Additivzugabe im Kraftstoff erfolgen. Durch die Zugabe von Cer- oder Eisenverbindungen, die die Rußoxidationstemperatur auf 450–500 °C absenken können, reicht die Erhöhung der Abgastemperatur auf diesen Temperaturbereich für die Regeneration des DPFs aus. Der Nachteil der Additivzugabe über den Kraftstoff ist jedoch der erhöhte Ascheanteil in den partikulären Emissionen des Motors, da zusätzlich zum Motoröl als Aschequelle auch Asche aus den Additivbestandteilen entsteht. Durch die stärkere Anlagerung der Asche im DPF (da die Asche bei der Regeneration nicht entfernt wird), muss der DPF bei der Zugabe von Additiven schneller ausgetauscht oder gereinigt werden [9, 173]. Durch die Aufbringung einer katalytisch aktiven Platinbeschichtung auf den DPF, kann die zusätzliche Ascheeinlagerung vermieden werden, da die Rußoxidationstemperatur herabgesetzt wird ohne den Ascheanteil zu erhöhen. Jedoch ist die Absenkung der Oxidationstemperatur geringer als bei der Zugabe der Additive [9, 173, 175–177].

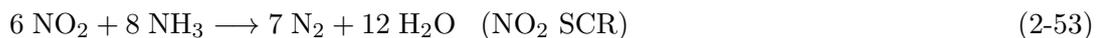
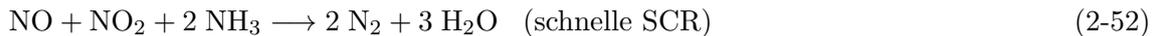
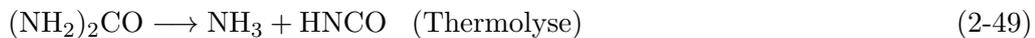
Da für eine kontinuierliche (passive) Regeneration (CRT, *continuously regeneration trap*) eine hohe Konzentration an NO<sub>x</sub> erforderlich ist, wird sie zumeist bei Nutzfahrzeugen verwendet, die mit hohen Drehzahlen betrieben werden, was das Erreichen hoher NO<sub>x</sub>-Konzentrationen erleichtert. Bei normalem Betrieb von Nutzfahrzeugen ist, wenn der DOC zur Voroxidation (NO → NO<sub>2</sub>) vor dem DPF angebracht ist, ein Verhältnis von NO<sub>2</sub> zu Ruß von 8:1 gegeben, weshalb Temperaturen von 300–450 °C ausreichen, um den Ruß mittels NO<sub>2</sub> kontinuierlich zu oxidieren [9, 175–177].

Nach der Reinigung des Abgases von Partikeln und der Oxidation von Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid, wird der NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysator (NSC, *NO<sub>x</sub> storage catalyst*) oder die selektive katalytische Reduktion (SCR, *selective catalytic reduction*) als weitere Komponente der Abgasnachbehandlung für den Abbau der Stickoxide verwendet. Im NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysator werden die Stickoxide durch die Reaktion der katalytischen Beschichtung mit Stickstoffdioxid und dem Sauerstoff im Abgas bei mageren Bedingungen (Sauerstoffüberschuss zur Oxidation) als Nitrate gespeichert. Neben Alkali- oder Erdalkaliverbindungen wird zumeist eine Bariumcarbonatbeschichtung auf dem Aluminiumoxid Washcoat verwendet, die zu Bariumnitrat reagiert. Da Stickstoffmonoxid nicht direkt im Katalysator gespeichert werden kann [144], sondern mit im NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysator vorhandenem Platin zuerst oxidiert werden müsste, ist die Leistung des NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysators für die Speicherung von Stickstoffdioxid besser als für die Speicherung von Stickstoffmonoxid [175]. Spätestens wenn der NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysator voll beladen und nicht mehr in der Lage ist Stickstoffdioxid zu binden, muss die Regeneration erfolgen. Dazu wird das Abgas als fett eingestellt (zusätzliche CO- und Kohlenwasserstoff-Anteile). Die Regeneration erfolgt durch die Reduktion der freigesetzten Stickoxide zu Stickstoff mit den Reduktionsmitteln (CO und Kohlenwasserstoffe) im Abgas, unterstützt durch eine katalytisch aktive Rhodium-Beschichtung [144, 174].

Die selektive katalytische Reduktion erfolgt dagegen kontinuierlich. Die Stickoxide werden dabei selektiv mittels Ammoniak (aus Harnstoff als Trägermaterial, Gleichungen 2-49 und 2-50 zur

## 2. Theoretische Grundlagen

Ammoniakbildung mittels Thermolyse und Hydrolyse) reduziert. Je nach Temperatur und der Einstellung des NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnisses erfolgt die Reduktion der Stickoxide nach den Gleichungen 2-51 – 2-53, mittels der Standard-SCR, der schnellen SCR oder durch Stickstoffdioxid. Die optimale Betriebstemperatur des SCR liegt bei 250–450 °C. Hierbei erfolgt die Stickoxidreduktion vor allem über die schnelle SCR (Gleichung 2-52) [144, 175].

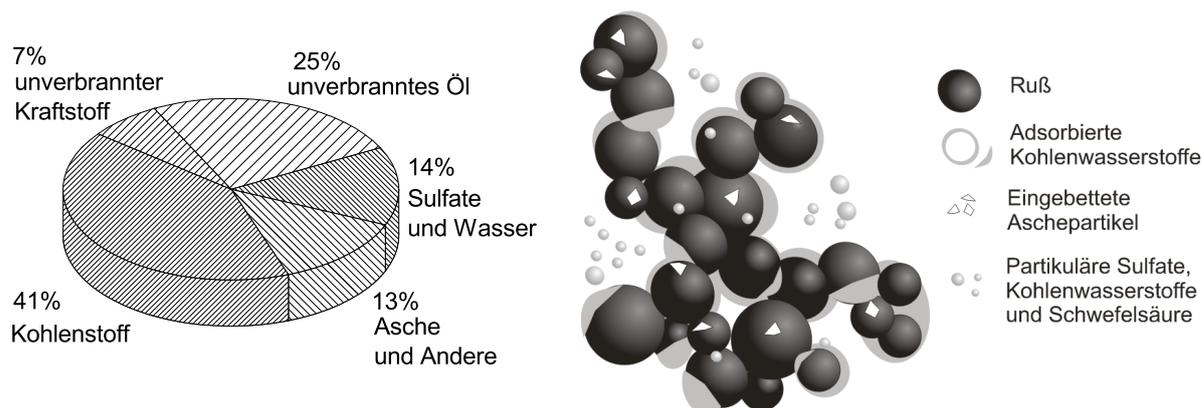


### 2.4.5 Entstehung und Zusammensetzung von Dieselruß

Wie bereits beschrieben wird beim Dieselmotor der Kraftstoff in die verdichtete Luft eingespritzt. Die Zerstäubung des Kraftstoffes führt zur Bildung feiner Tröpfchen und wegen der hohen Temperatur zur Verdunstung der Tröpfchen. Die Vermischung des Kraftstoffes und der Luft geschieht durch Diffusion. Auch nach der Selbstzündung des Kraftstoff-Luft-Gemisches ist der Gemischbildungsprozess noch nicht vollständig abgeschlossen. Der Kraftstoff verbrennt demnach in einer Diffusionsflamme (Kapitel 2.2.2), also einer nicht vorgemischten Flamme, mit verschiedenen Gemischbereichen, an denen variable Gemischkonzentrationen im Bereich von sehr mager (Sauerstoffüberschuss) über stöchiometrisch bis sehr fett (Kraftstoffüberschuss) vorliegen können. Durch die verschiedenen Gemischbereiche und Kraftstoffkonzentrationen während der Verbrennung können Schadstoffe wie Stickoxide und Rußpartikel gebildet werden [143, 173].

Während der motorischen Verbrennung und im Abgastrakt laufen Schadstoffbildung und Schadstoffabbau teilweise gleichzeitig ab [145, 179]. Die Homogenität der Gemischbildung bei der Kraftstoffeinspritzung bestimmt den örtlichen und zeitlichen Ablauf der Verbrennung und damit ihre Vollständigkeit und die Schadstoffbildung [145]. Bezüglich der Rußbildung stehen Rußbildungsprozesse und Rußoxidation in direkter Wechselwirkung [68, 173, 179]. Überwiegt die Rußoxidation im Motor, findet nur eine geringe Emission an Rußpartikeln im Abgas statt. Kommt es zur starken Rußbildung bei einer gleichzeitig nur geringen Oxidation, können große Mengen an Rußpartikeln emittiert werden. Die Oxidation des Rußes wird vom Druck im Motor, der Temperatur, der Sauerstoffkonzentration, der Partikelgröße sowie von der Kohlenwasserstoffkonzentration bestimmt [179]. 60 % bis 95 % des gebildeten Rußes werden normalerweise in und außerhalb des Zylinders wieder oxidiert [173].

In Abbildung 2-10 (links) ist die Zusammensetzung der partikulären Phase (PM) des Dieselabgases eines Schwerlast-Diesel-Motors aus festen kohlenstoffhaltigen Materialien, Asche sowie flüchtigen organischen Komponenten und Schwefelverbindungen [7, 10, 173] gezeigt. Der Ruß, der im Motor nicht oxidiert wird, verlässt ihn als Rußagglomerat. Auch ein kleiner Teil des Kraftstoffes sowie verdampftes und atomisiertes Schmieröl werden nicht vollständig oxidiert und (neben Rußvorläufern) als flüchtiger (VOC, VOF) oder löslicher organischer Anteil (SOF) emittiert. Der SOF/VOF besteht aus polyzyklischen aromatischen Verbindungen, die neben Kohlenstoff auch Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten können [7, 173]. Der Anteil



**Abb. 2-10:** Bestandteile der partikularen Dieselemissionen eines Schwerlast-Diesel-Motors nach [7] (links) und schematische Zusammensetzung eines Dieselrußpartikels nach [7, 178, 180] (rechts).

(aus nicht verbranntem Kraftstoff und Schmieröl) kann je nach Motor und Betriebsparameter zwischen 10 % und 90 % liegen, wobei tendenziell der Anteil an organischen Verbindungen bei kleinen Motorlasten am höchsten ist [7]. Sie treten oftmals in adsorbierter Form auf den Rußpartikeln oder als kleine Tröpfchen neben den Rußpartikeln auf (Abbildung 2-10 (rechts)) [173]. Auch wenn der größte Schwefelanteil zu  $\text{SO}_2$  oxidiert wird, kann ein kleiner Anteil zu  $\text{SO}_3$  oxidiert werden und zur Bildung von Sulfaten und Schwefelsäure im Abgas führen [7]. Anorganische und metallische Bestandteile im Kraftstoff oder Schmieröl sowie durch Motorabrieb entstandene Partikel werden als Asche in den Ruß eingebaut oder darauf abgeschieden [7, 54].

Die meisten Partikel im Dieselabgas liegen im Größenbereich der Akkumulationsmode mit Partikeldurchmessern von  $0.1\text{--}2\ \mu\text{m}$  vor, da die Rußagglomerate in diesem Größenbereich zu finden sind. Durch die Adsorption weiterer Stoffe wird die Partikelgröße kaum verändert. Die Partikel der Nukleationsmode bestehen aus Schwefelverbindungen und flüchtigen Kohlenwasserstoffen und werden durch das Abkühlen des Abgases gebildet. In der Nukleationsmode können zudem noch kleine Kohlenstoffpartikel oder Metallverbindungen vorkommen [7]. Auch wenn die ultrafeinen Partikel bei modernen Dieselmotoren nur  $0.1\text{--}1.5\%$  der Partikelmasse ausmachen, repräsentieren sie  $35\text{--}97\%$  der Partikelanzahl. Bei älteren Motoren dagegen dominiert die Akkumulationsmode häufig die Partikelanzahl [54], da in neueren Motoren die Partikelmasse oftmals soweit gesenkt ist, dass schwere organische Moleküle sowie Säuren in Übersättigung in der Gasphase vorliegen und dort Partikel bilden anstatt auf die Rußpartikel zu kondensieren [7, 54].

Die Rußbildung im Dieselmotor und die Struktur der entstehenden Ruße werden stark durch die Temperatur und die Brenndauer beeinflusst. Eine Theorie ist, dass sich bei niedrigeren Temperaturen eine amorphere Rußstruktur ausbildet als bei hohen Temperaturen, die zu einer graphitischen Struktur führen [12, 96, 129]. Andere Theorien machen den Rußbildungszeitpunkt für die Ordnung der Rußstruktur verantwortlich und legen fest, dass eine spätere Rußbildung zu einer amorpheren Rußstruktur führt [20]. Da der Rußbildungszeitpunkt mit der Flammentemperatur zusammenhängt (früher Rußbildungszeitpunkt wegen höherer Konzentration der Rußvorläufer mit steigender Flammentemperatur [20]) sind beide Theorien stimmig. Eine spätere Rußbildung führt zu einer ungeordneteren Struktur, da der Zeitraum für eine Umorientierung und Selbst-

## 2. Theoretische Grundlagen

organisation der Rußvorläufer und des Rußes geringer ist. Die Struktur ist damit näher an der originalen amorphen Struktur der Vorläufermoleküle als an einer geordneten Struktur, die einen langen Zeitraum für Strukturorientierungen zur Verfügung hatte [20]. Eine höhere Verbrennungstemperatur begünstigt den Zerfall des Kraftstoffs in kleine Kohlenwasserstoffspezies wie  $C_2H_2$ , die mittels HACA-Mechanismus an die PAH-Verbindungen und den Ruß angebaut werden können, um geordnetere Graphenschichten zu bilden. Es sind mehr Oberflächenpositionen für die Reaktion und damit mehr thermodynamisch bevorzugte Orientierungen verfügbar, was zu einer geordneteren Struktur führt [96, 99]. Bei niedrigeren Temperaturen hingegen sind schwere PAHs die Hauptspezies für die Wachstumsreaktion und das Partikelwachstum hängt vor allem von der Verschmelzung der PAH-Cluster ab, was zur Bildung amorpherer Strukturen führt [96, 99].

### 2.4.6 Einfluss der Motorbetriebsparameter auf den Dieseleruß

Da sich die Verbrennungsbedingungen im Motor je nach Betriebsparametern ändern, und die Rußbildung von den Verbrennungsbedingungen abhängt, beeinflussen die Motorbetriebsparameter auch die Rußbildung im Dieselmotor. Vor allem die Temperatur im Zylinder, die zur Verbrennung zur Verfügung stehende Zeit und die Gemischbildung beeinflussen die Konzentration des entstehenden Rußes sowie seine Struktur. Der Einspritzzeitpunkt [66], der im Zylinder herrschende Druck [66] sowie der Einspritzdruck [20] spielen dabei genauso eine Rolle wie Motorlast [39, 126] und Drehzahl [39, 66, 179].

Eine Erhöhung der Motorlast führt zu einer leichten Verringerung der Partikelanzahlkonzentration und einer Verringerung des mittleren Partikeldurchmessers zu einer intensiveren Nukleationsmode [39]. Mit steigender Drehzahl steigt die Partikelanzahlkonzentration, da die Aufenthaltszeit im Zylinder und damit die für die Oxidation zur Verfügung stehende Zeit abnimmt [39, 66, 179]. Der mittlere Partikeldurchmesser (Agglomeratgröße) sinkt dabei mit steigender Drehzahl [99, 181]. Mit steigender Drehzahl sinkt auch die Größe der erzeugten Primärpartikel [97, 99]. Ein Anstieg des Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnisses führt zu einer Abnahme der Partikelmasse, da im Verhältnis weniger Kraftstoff eingespritzt wird, der in der Diffusionsflamme verbrennt und durch die mageren Bedingungen weniger Ruß entsteht. Auch die Partikelanzahl nimmt mit steigendem Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnis ab und es entstehen kleinere Rußagglomerate [99]. Der Durchmesser der Primärpartikel weist eine Abnahme mit steigendem Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnis auf [97, 99].

Bezüglich der Ordnung der Nanostruktur des erzeugten Rußes gilt, dass im Leerlauf eine deutlich ungeordnete Rußstruktur entsteht [182, 183]. Mit der Erhöhung der Drehzahl sinkt die Anzahl der unregelmäßig geformten großen Primärpartikel, da bei der höheren Geschwindigkeit und kürzeren Verbrennungszeit die Verschmelzung und das Partikelwachstum stärker unterdrückt werden. Die Struktur der Primärpartikel, aus kleineren Rußvorläuferpartikeln im Kern und der Hülle herum, wird von der Drehzahl nicht beeinflusst [99]. Die Nanostruktur innerhalb der Primärpartikel (Kristallitgröße, Schichtabstand und Tortuosität) wird ebenfalls von der Drehzahländerung nicht beeinflusst [99]. Ein steigendes Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnis (eine geringere Motorlast) führt dazu, dass kleinere Rußvorläuferpartikel gebildet werden, die bei der Verschmelzung zur Bildung der eigentlichen Primärpartikel ihre Struktur verlieren und komplett verschmelzen, sodass kein Unterschied innerhalb der Primärpartikel erkennbar ist und

keine differenzierte Struktur mit Kern und Hülle vorliegt [99]. Bei kleineren Motorlasten und größeren Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnissen nimmt die Ordnung in der Nanostruktur, wegen der geringeren Verbrennungstemperaturen, ab und es bilden sich amorphe Ruße mit kleineren Kristallitlängen, größeren Schichtabständen und einer größeren Tortuosität [96, 99, 184]. Über den Einfluss von Motorlast und der Drehzahl auf die fraktale Struktur der Rußpartikel herrscht geteilte Meinung. Während die fraktale Dimension der Rußagglomerate von der Motorlast und der Drehzahl teilweise nicht beeinflusst werden [183, 185] steigt die fraktale Dimension der Rußagglomerate mit sinkendem Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnis bei Lapuerta *et al.* an [181].

Unter Abgasrückführung wird die Einspeisung eines Teils des Abgases in den Ansaugstutzen verstanden. Dieses Vorgehen soll die  $\text{NO}_x$ -Emissionen reduzieren, da die Zuführung der für die Oxidation inerten Bestandteile die Wärmekapazität des Verbrennungsgemisches erhöht und den Sauerstoffanteil erniedrigt, sodass die Verbrennung bei geringeren Temperaturen stattfindet und die  $\text{NO}_x$ -Bildung, die bei hohen Temperaturen aus Stickstoff und Sauerstoff auftritt, verringert wird. Durch die verringerte Temperatur sowie den geringeren Sauerstoffanteil steigt jedoch die Rußbildung [39]. Zudem verändert die Abgasrückführung die Partikelgrößenverteilung der emittierten Rußpartikel. Sie führt zu einer Verschiebung der Partikelgröße vom Bereich der Nukleationsmode zur Akkumulationsmode [39]. Auch die Struktur der Rußpartikel wird durch die Abgasrückführung so verändert, dass ihr Einsatz zu einer ungeordneteren Rußstruktur führt [129].

Da die Einspritz-Parameter die Verteilung und Gemischbildung im Zylinder und damit die Verbrennung beeinflussen, üben auch sie einen Einfluss auf die Rußbildung und die Struktur des Rußes aus. Eine Verringerung des Einspritzdruckes führt zu einer verstärkten Rußbildung [9], da die Verteilung des Kraftstoffes im Zylinder schlechter ist. Eine Erhöhung des Einspritzdruckes dagegen verringert die Rußbildung, da sie zu einer besseren Durchmischung und damit zu mageren Bedingungen und einer höheren Temperatur führt, die die Rußoxidation begünstigt [39]. Die Primärpartikel des entstandenen Rußes bei erhöhtem Einspritzdruck sind deshalb bei Mathis *et al.* kleiner als bei niedrigeren Einspritzdrücken [186], während Ye *et al.* keinen signifikanten Einfluss des Einspritzdruckes auf die Größe der Primärpartikel feststellen [20]. Jedoch verschiebt sich die Partikelgrößenverteilung der Rußagglomerate mit Veränderung des Einspritzdruckes [186]. Die Erhöhung des Einspritzdruckes führt zur Verringerung der Akkumulationsmode und zur Verstärkung der Nukleationsmode [20, 39]. Der mittlere Partikeldurchmesser sinkt somit mit steigendem Einspritzdruck [186]. Auch die Partikelanzahl nimmt mit steigendem Einspritzdruck ab [186]. Eine Änderung des Einspritzzeitpunktes ändert die Form der Partikelgrößenverteilung teilweise und kann den mittleren Partikeldurchmesser in Abhängigkeit der restlichen Motorbetriebsparameter bei früherer Einspritzung zu kleineren Werten verschieben [39, 186] und die Partikelanzahl der erzeugten Partikel reduzieren [39, 186]. Auch die Primärpartikelgröße wird bei einer früheren Einspritzung verringert [186]. Die Oxidationsreaktivität des entstandenen Rußes steigt mit steigendem Einspritzdruck [20].

Eine Erhöhung des Ladeluftdruckes, also der Vorverdichtung der Luft in der Ansaugleitung, führt zu einer Erhöhung des Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnisses, verändert aber die Gemischbildung kaum. Durch das höhere Luft-zu-Kraftstoff-Verhältnis kommt es zur stärkeren Rußoxidation bei vergleichbarer Rußbildung, sodass bei einer Erhöhung des Ladeluftdruckes kleinere Primärpartikel sowie Rußagglomerate mit einem kleineren mittleren Durchmesser gebildet werden. Auch die Partikelanzahl wird bei einer Erhöhung des Ladedruckes geringer [187].

### 2.4.7 Einfluss von Biodiesel auf Dieselruß

Es ist bekannt, dass der Kraftstoff die Verbrennungsbedingungen und damit die Rußbildung beeinflusst [96]. Da der gemäß der gesetzlichen Verordnungen festgelegte Biodieselanteil in Dieselkraftstoffen (Kapitel 2.4.2) steigt, muss der Einfluss des Biodiesels auf die Rußbildung und die physikochemischen Eigenschaften des Rußes untersucht werden, um die DPF-Regeneration möglicherweise anzupassen.

Die Verwendung von Biodiesel im Kraftstoff führt zu einer sinkenden Rußmassenemission, da die Partikelgrößenverteilung zu kleineren Partikelgrößen verschoben wird [38, 188]. Mit steigendem Biodieselanteil sinkt die Anzahl der Partikel der Akkumulationsmode (Partikel  $> 30$  nm) zudem verschiebt sich das Maximum zu kleineren Partikeln. Die Anzahl der Partikel der Nukleationsmode ( $< 30$  nm) dagegen steigt mit steigendem Biodieselanteil und das Maximum verschiebt sich zu größeren Partikeln. Tan *et al.* [38] nennen als Grund dafür die höhere Übersättigung, die höhere Viskosität und den höheren Sauerstoffgehalt des Biodiesels. Auch die entstehenden Primärpartikel sind bei der Verbrennung von Biodiesel kleiner als bei der Verbrennung von fossilem Diesel, da die Flammentemperatur von Biodieselflammen höher ist, was zudem zu einer geordneteren Struktur der Primärpartikel führt [188].

Bezüglich der Oxidationsreaktivität von mit Biodiesel erzeugtem Ruß herrscht der überwiegende Konsens, dass die Reaktivität bei der Verwendung von Biodiesel zunimmt [14, 15, 19, 127, 189], auch wenn vereinzelte Arbeiten eine geringere Reaktivität feststellten [22]. Die Begründung für die erhöhte Rußoxidationsreaktivität erfolgt jedoch durch unterschiedliche Rußeigenschaften [14–22, 101, 127, 128]. Boehman *et al.* [18] erklärten die höhere Reaktivität von Biodieseluß (20 vol% Methylester in Diesel) gegenüber von Ruß aus fossilem Diesel mit einer ungeordneteren, amorphen Struktur. Mittels HRTEM zeigten sie, dass Biodieseluß aus gebogenen und gefalteten Graphenschichten besteht, die eine geringe Ausrichtung zueinander, dafür jedoch einen hohen Anteil an Defekten aufweisen. Die Autoren nahmen an, dass als Ursache für die amorphere Struktur verschiedene Rußbildungsmechanismen bei der Verwendung von reinem Dieselkraftstoff und mit Biodiesel gemischtem Dieselkraftstoff zu Grunde liegen.

Lapuerta *et al.* [15] dagegen verwendeten Raman-Spektroskopie und Röntgendiffraktion (XRD, *x-ray diffraction*) zur Strukturanalyse und fanden eine geordnetere, graphitischere Struktur von Biodieseluß (reiner Biodiesel aus Tierfett), verglichen mit Ruß aus fossilem Diesel. Die höhere Reaktivität des Biodieselußes konnte von Lapuerta *et al.* deshalb nicht über die Nanostruktur des Rußes erklärt werden. Stattdessen steht die höhere Oxidationsreaktivität des Biodieselußes mit der kleineren, mittels TEM ermittelten, Primärpartikelgröße sowie mit dem dünneren Rußkuchen des Biodieselußes in den untersuchten DPF-Kanälen in Zusammenhang, die die Exposition der Rußoberfläche gegenüber externen Sauerstoff begünstigt.

Pinzi *et al.* [21] und Song *et al.* [127] erklärten die höhere Reaktivität des Biodieselußes mit dem höheren Anteil interner Sauerstoffgruppen von Rußen aus Fettsäurealkylestern und 40 vol% Rapsmethylester [21], sowie aus purem Biodiesel und einer Mischung aus 20 % Biodiesel im Vergleich mit Dieselkraftstoff [127]. Der Sauerstoff liegt gebunden in der SOF sowie in der nichtlöslichen organischen Fraktion des Rußes vor. Ab einem Abbrand von 40 % kam es bei Ruß aus reinem Biodiesel zu einem abrupten Abfall der Sauerstoffkonzentration im Ruß [127]. Dagegen fanden Yehliu *et al.* [101] und Zhang *et al.* [190] keinen Einfluss von Sauerstoffverbindungen auf

die Reaktivität von Rußen aus Dieselmotorkraftstoff, reinem Biodiesel und einem Fischer-Tropsch-Kraftstoff in einem Motor für leichte Nutzfahrzeuge [101] und einer Diffusionsflamme [190].

Beim Vergleich der Rußreaktivität von Rußen aus Kraftstoffen mit variierendem Biodieselan- teil ist zudem auf den Ascheanteil und die Aschekomponenten zu achten, da der Ascheanteil für verschiedene Kraftstoffe unterschiedlich sein kann. Liati *et al.* [19] fanden bei der Unter- suchung von Kraftstoffmischungen mit 0%, 20% und 100% Biodiesel einen mit steigendem Biodieselan- teil steigenden Ascheanteil im Ruß. Diese Ergebnisse wurden von Lapuerta *et al.* [15] bestätigt, die den höheren Ascheanteil in Rußen mit höherem Biodieselan- teil über die sinkende Partikelgesamtemission und deshalb den ansteigenden relativen Aschenteil durch das Schmieröl erklärten.

## 2.5 Rußcharakterisierung

### 2.5.1 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Mittels eines Kondensationskernzählers (CPC, *condensation particle counter*) kann die Parti- kelanzahl von Aerosolpartikeln je nach Bauart im Größenbereich ab wenigen Nanometern [191] bis zu einigen Mikrometern [192] bestimmt werden. Dazu wird ein definierter Aerosolvolumen- strom in den CPC geleitet. Der Aerosolvolumenstrom passiert eine Sättigungskammer, in die ein Filz eingebracht ist, der mit *n*-Butanol (oder je nach Bauart auch mit Wasser) aus ei- nem Reservoir getränkt ist. Anschließend wird der Aerosolvolumenstrom durch den Kondensa- tionsbereich des CPCs geführt. In diesem Bereich herrscht eine niedrigere Temperatur als in der Sättigungskammer, sodass es zur Übersättigung des *n*-Butanols und zur Kondensation des *n*-Butanols auf die Partikel kommt, wodurch die Partikel anwachsen. Die vergrößerten Partikel können über die 90°-Lichtstreuung eines Laserstrahles detektiert und gezählt werden [193]. Ein CPC eignet sich zur Partikelzählung von Partikelkonzentrationen ab  $0.1 \text{ cm}^{-3}$  [193] bis  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  [192].

Bei einem *Scanning mobility particle sizer* (SMPS) wird ein differentieller Mobilitätsanalysator (DMA, *differential mobility analyzer*) mit einem CPC kombiniert. Hierbei dient der DMA zur Auftrennung des Aerosols in Größenfraktionen, deren Konzentration anschließend vom CPC be- stimmt wird, um eine Größenverteilung zu erhalten. Vor dem DMA ist ein elektrischer Auflader (Neutralisator oder bipolarer Diffusionsauflader) wie z. B. eine radioaktive Quelle (Kr-85) ange- bracht. Sobald das Aerosol die Quelle passiert, wird es durch die  $\beta$ -Strahlung geladen/entladen und in eine bipolare Ladungsverteilung (Boltzmann-Ladungsverteilung) gebracht.

Der DMA selbst besteht aus zwei konzentrischen zylindrischen Elektroden an denen eine Hoch- spannung angelegt ist. Zwischen diese Elektroden werden ein Schleierluftstrom sowie der Ae- rosolluftstrom (im Verhältnis von ca. 10:1) laminar eingeleitet. Durch die laminare Strömung findet keine Durchmischung der Luftströme statt. Die angelegte Hochspannung sorgt dafür, dass geladene Partikel zusätzlich zur Trägheitskraft in Flussrichtung mit dem Luftstrom eine dazu senkrechte Kraft in Richtung der Elektroden erfahren. Die Spannung wird dahingehend einge- stellt, dass nur Partikel mit einer bestimmten Elektromobilität (abhängig von der Ladung  $z$  und dem Durchmesser der Partikel  $D_P$ ) einen Schlitz am Ende der Elektroden passieren und den DMA verlassen können.

## 2. Theoretische Grundlagen

Der DMA sortiert somit einen Größenbereich (Partikel mit einem bestimmten Elektromobilitätsdurchmesser) aus, sodass aus dem eingespeisten polydispersen Aerosol ein monodisperses Aerosol hervorgeht. Das erhaltene monodisperse Aerosol wird in den CPC eingeleitet, der die Partikelkonzentration bestimmt. Durch das Abfahren eines Spannungsbereichs werden monodisperse Aerosole unterschiedlicher Größen erzeugt, deren Konzentration mittels CPC bestimmt wird. Je nachdem in welchen Schritten die Hochspannung am DMA abgefahren wird, werden unterschiedlich große Partikelgrößenschritte und damit unterschiedlich aufgelöste Partikelgrößenverteilungen erhalten [194–196].

### 2.5.2 Filtration und thermophoretische Partikelabscheidung

Soll eine off-line Analyse von Rußen durchgeführt werden, müssen diese aus der Aerosolphase auf einem Probenträger aufgebracht werden. Zwei Möglichkeiten die Rußpartikel aus der Gasphase auf einen Probenträger zu überführen sind Filtration und Thermophorese.

#### Filtration

Bei der Filtration wird der Ruß-enthaltende Aerosolstrom mittels einer Pumpe durch einen Filter gesogen. Die Rußpartikel scheiden sich dadurch auf dem Filter ab. Auch wenn es je nach Anwendung unterschiedliche Filtermaterialien mit verschiedenen Eigenschaften gibt, ist der physikalische Abscheidungsmechanismus bei allen ähnlich [197]. Die kleinen Partikel ( $< 0.1 \mu\text{m}$ ) werden mittels Diffusion an den Poren oder Fasern des Filters abgeschieden, da die Diffusion der Partikel mit sinkendem Durchmesser ansteigt, während die Abscheidung über Impaktion mit dem Filtermaterial bei größeren Partikeln ( $> 0.5 \mu\text{m}$ ) der Hauptabscheidungsmechanismus ist. Die Partikel im Größenbereich  $0.1\text{--}0.5 \mu\text{m}$  werden am schwersten zurückgehalten. Die Abscheidung wird von der Flussgeschwindigkeit sowie den Filtereigenschaften (z. B. Porengröße, Filterdicke, Filtermaterial, Porenform) bestimmt, wobei diese so gewählt werden können, dass Rußpartikel aller Größenbereiche mit einer Filtereffizienz  $> 99\%$  gesammelt werden können [197].

Als Filtermaterialien stehen sowohl Tiefen- als auch Oberflächenfilter zur Verfügung. Der Unterschied ist hierbei, dass die Partikel bei Oberflächenfiltern auf dem Filtermaterial abgeschieden werden, während die Abscheidung bei Tiefenfiltern innerhalb der Filter- oder Faserstruktur geschieht. Oberflächenfilter sind z. B. Nucleporefilter, die aus dünnen homogenen, nicht hydrophoben Polycarbonatmembranen bestehen, die senkrecht zur Oberfläche mit regelmäßigen kreisrunden Poren durchsetzt sind [198]. Tiefenfilter sind oftmals Faserfilter, die aus unregelmäßig verwebten, überlagerten Fasern bestehen. Filter aus Quarzfasern, Glasfasern, Metallfasern oder auch anderen Materialien sind möglich. Je nach Faserdicke und Dichte der Anordnung bilden sich unregelmäßig geformte Poren in der Filterstruktur. Die Charakterisierung der Filter kann über ihr Material, die Porengröße (bei einer definierten Porengröße), die Filtereffizienz oder das Rückhaltevermögen für bestimmte Partikelgrößenbereiche erfolgen.

#### Thermophoretische Abscheidung

Alternativ zur Filtration kann eine Partikelabscheidung mit der orthogonalen Trennmethode Thermophorese erfolgen. Als Thermophorese wird die Bewegung von Teilchen in einem Fluid auf Grund eines Temperaturgradienten bezeichnet. Wird ein Temperaturgradient senkrecht zur Flussrichtung des Aerosols angelegt, so erfahren die Partikel eine thermophoretische Kraft, die

eine Bewegung zur niedrigeren Temperatur hin zur Oberfläche des Flusskanals [199], und bei geeigneten Geometrien auch eine Abscheidung, bedingt. Theoretisch stoßen Gasmoleküle im Mittel gleichmäßig von jeder Seite an einen Aerosolpartikel. Statistische Schwankungen der Gasmolekülbewegung, die zu einer Ungleichmäßigkeit der Anzahl der Stöße an unterschiedlichen Seiten der Partikel führen, erzeugen eine ungerichtete und statistische Brown'sche Bewegung der Partikel. Je wärmer das Gas ist, desto höher ist die kinetische Energie der Gasmoleküle. Dadurch stoßen von der wärmeren Seite mehr und schnellere Luftmoleküle an den Partikel, was wegen des größeren Impulses von dieser Seite zu einer Netto-Bewegung der Partikel zur kalten Seite führt [200]. Die Geschwindigkeit der Bewegung der Partikel  $v_{th}$  im Temperaturgradienten  $\Delta T$  kann mittels Gleichung 2-54 beschrieben werden [201].

$$v_{th} = -K_{th} \frac{\mu_g \Delta T}{\rho_g T_p} \quad (2-54)$$

Hierbei ist  $K_{th}$  der thermophoretische Koeffizient,  $\mu_g$  die dynamische Gasviskosität,  $\rho_g$  die Gasdichte und  $T_p$  die Temperatur der Partikel. Für das freie Molekulare Regime ( $Kn \gg 1$ ; mit der Knudsen-Zahl  $Kn$ , also das Verhältnis der mittleren freien Weglänge  $\lambda_g$  zur charakteristischen Länge  $l$  des Strömungsfeldes  $Kn = \lambda_g/l$ ) ist der thermophoretische Koeffizient  $K_{th} = 0.55$ , während er für das Übergangs- ( $Kn \approx 1$ ) und Kontinuumsregime ( $Kn \ll 1$ ) von der Partikelgröße abhängig ist [201]. Messerer *et al.* [201] konnten zeigen, dass auch für unregelmäßig geformte Rußpartikel in einem thermophoretischen Abscheider, bestehend aus einer beheizten und einer gekühlten Platte mit einem Flusskanal dazwischen, die thermophoretische Abscheideeffizienz  $\varepsilon_{th}$  von 4–95 % vom Plattenabstand, dem Temperaturgradienten und der Flussgeschwindigkeit abhängt, jedoch für den Partikelgrößenbereich von 34–300 nm nahezu unabhängig von der Partikelgröße sowie der Knudsenzahl ist. Die Abscheideeffizienz (Gleichung 2-55) für die thermophoretische Partikelabscheidung in einem rechteckigen Kanal hängt von den Geometrien des Abscheiders (Länge  $L$  und Höhe  $H$ ), vom Temperaturgradienten  $\Delta T$  und der Flussgeschwindigkeit  $v_x$  ab [199, 201]:

$$\varepsilon_{th} = \frac{v_{th} L}{v_x H} = K_{th} \frac{L \mu_g \Delta T}{\rho_g H^2 T} \quad (2-55)$$

### 2.5.3 Reaktivitätsanalyse mittels Temperaturprogrammierter Oxidation (TPO)

Zur Analyse der Rußoxidationsreaktivität wird der zu untersuchende Ruß zumeist unter kontrollierten Bedingungen oxidiert. Dazu wird der Ruß entweder in Pulverform [13, 124, 202], auf einem Filter oder anderem Probensträger abgeschieden [120, 121, 203] oder in einem Flachbettreaktor, innerhalb eines Dieselpartikelfilters [118], isotherm [118, 124, 129] oder mittels einer konstanten Aufheizrate ( $> 0 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) [13, 120, 121, 202, 203] behandelt. Die Gaszusammensetzung variiert dabei von reinem Inertgas zur Analyse der Desorptionsprodukte [118, 204] über Oxidationsmittel wie Sauerstoff, Stickstoffdioxid sowie Wasser bis zu unterschiedlichen Kombinationen und Konzentrationen der Gase [13, 120, 121, 124, 203, 204]. Die Gaszusammensetzung richtet sich danach, ob die Rußoxidation z. B. ein reales Abgas eines bestimmten Betriebspunktes repräsentieren soll oder zur systematischen Rußuntersuchung verwendet wird. Die meisten Analysemethoden beinhalten die Quantifizierung der Oxidationsprodukte [118, 120, 121, 203].

## 2. Theoretische Grundlagen

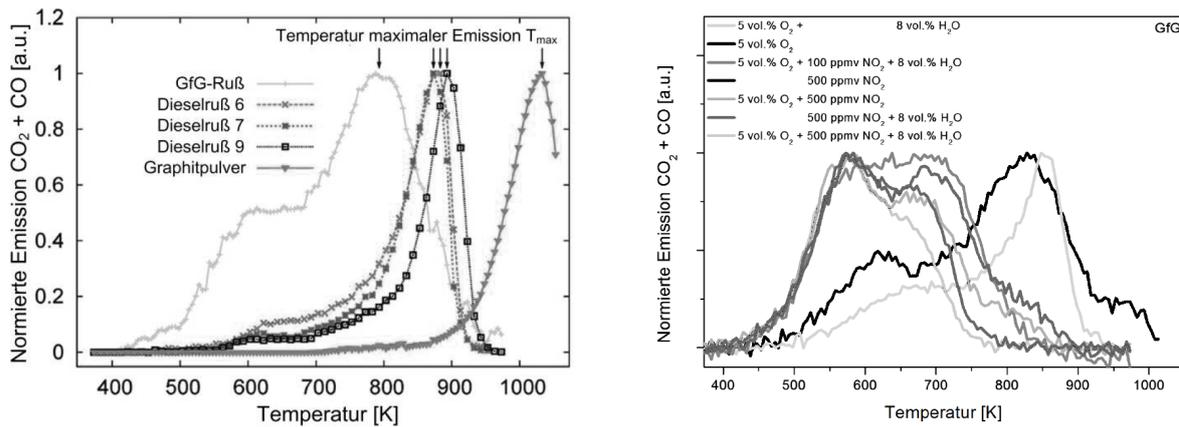
Alternativ kann die Abnahme der Rußmasse während der Oxidation gravimetrisch mittels der thermogravimetrischen Analyse (TGA) [13, 124, 129] bestimmt werden.

In dieser Arbeit wird die Rußoxidationsreaktivität mittels der Temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) bestimmt. Bei der TPO wird die Rußoxidation mittels konstanter Aufheizrate ( $5\text{ °C min}^{-1}$ ) mit der Detektion der Oxidationsprodukte durch Gasphasen-FTIR-Spektroskopie kombiniert. Ein Filter, auf dem der Ruß abgeschieden ist, wird von einem beheizten Gasstrom definierter Zusammensetzung durchflossen. Während der TPO-Analyse wird die Temperatur des Gasstroms kontinuierlich erhöht. Die Oxidationsprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  werden neben eventuell vorhandenem eingespeisten oder entstehenden  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  im nachgeschalteten FTIR-Spektrometer quantifiziert. Dadurch wird ein temperaturabhängiges Emissionsprofil, das TPO-Profil, erhalten, das die  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Emissionen in Abhängigkeit der Temperatur direkt an der Rußschicht darstellt. Exemplarische TPO-Profile sind in Abbildung 2-11 (links) dargestellt. Mittels des TPO-Profils kann die Aussage getroffen werden, ab und bis zu welcher Temperatur es zur Oxidation des Rußes kommt. Zudem kann der Ruß nach Schmid *et al.* [203] über die Lage des Maximums des TPO-Profils, der Temperatur der maximalen Emission  $T_{\text{max}}$ , mit anderen Rußen sowie Referenzmaterialien verglichen werden, um die Reaktivität zu bestimmen und einzuordnen [120, 121, 203].

Obwohl auch aus der Rußoxidation mittels konstanter Aufheizrate ( $>0\text{ °C min}^{-1}$ ) die Kinetik der Oxidation bestimmt werden kann [205, 206], erfolgt die Kinetikbestimmung zumeist unter isothermen Bedingungen [11, 118]. Bei der isotherm durchgeführten TPO wird der mit Ruß beladene Filter in die vorgeheizte Anlage eingelegt oder im Inertgas in der Anlage aufgeheizt. Die Temperatur des den Filter durchströmenden Gases wird analog zur Oxidation mittels Aufheizrate direkt an der Rußschicht bestimmt. Die Quantifizierung der Oxidationsprodukte erfolgt ebenfalls mittels FTIR, wobei hierbei die Auftragung der Oxidationsprodukte zeitlich erfolgt. Alternativ kann auch ein Aufbau gewählt werden, bei dem der Rußfilter nicht vom Gasstrom durchflossen wird, sondern der Ruß vom Gas überströmt wird. Dies ist z. B. bei der TGA der Fall, da dort der Ruß auf kleinen Filterstücken oder in Pulverform in einem Tiegel oxidiert wird, der vom Gasstrom um- sowie überströmt wird. Dabei wird die Massenabnahme der Rußprobe im Tiegel gravimetrisch bestimmt [124, 129]. Wegen des durchströmten Filters simuliert die TPO die Strömungsverhältnisse in einem DPF besser als wenn die Rußprobe vom Gasstrom überströmt wird, da der Ruß, der sich im DPF als Rußschicht ablagert, (bei der Regeneration) ebenfalls vom Gas durchströmt wird [11]. Jedoch ist bei der Überströmung des Rußes im Gegensatz zur Durchströmung eine Kombination mit einer weiteren Analysemethode zur Charakterisierung des Rußes einfacher, da die Rußschicht parallel zur Gasströmungsrichtung liegt und dadurch z. B. durch ein Fenster für eine spektroskopische Untersuchung zugänglich ist.

Die TPO wurde bereits verwendet, um den Zusammenhang der Rußnanostruktur und der Oxidationsreaktivität zu bestimmen [23, 24, 203], sowie um die Einflüsse unterschiedlicher Salze [120] (Kapitel 2.3.3 und Abbildung 2-7, rechts) und des Eisenanteils [121] auf die Oxidationsreaktivität von Flammrußen zu untersuchen. Auch Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Zusammensetzung des Gasstromes erfolgten [204].

Schmid *et al.* [203, 207] betrieben die TPO mit einem Gasstrom von 5 vol.%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  und einer Aufheizrate von  $5\text{ °C min}^{-1}$  in einem Temperaturbereich von  $100\text{ °C}$  bis  $780\text{ °C}$ . Die TPO-Profile der Dieselruße wurden mit den TPO-Profilen der Referenzmaterialien Graphit und Graphitfun-



**Abb. 2-11:** TPO-Profile von GfG-Ruß, drei Dieselrußen unterschiedlicher Reaktivität und Graphitpulver (links) übersetzt nach [203] sowie die TPO-Profile von GfG-Ruß bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen (rechts) modifiziert nach [204].

kenruß (GfG-Ruß) verglichen, wobei die Temperatur der maximalen Emission als Vergleichsgröße und Reaktivitätskriterium diente. Graphit wurde als Referenz für ein sehr unreaktives Kohlenstoffmaterial ( $T_{\max} = 760^\circ\text{C}$ ) verwendet und von Schmid *et al.* als obere Reaktivitätsgrenze festgesetzt. Im Gegensatz dazu diente der GfG-Ruß als Referenzruß mit einer sehr hohen Reaktivität ( $T_{\max} = 515^\circ\text{C}$ ) [203]. Neben den Temperaturen der Emissionsmaxima lässt sich für die beiden Referenzsubstanzen feststellen, dass bei unreaktivem Graphit die Emissionen von  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  erst ab Temperaturen größer  $550^\circ\text{C}$  einsetzen, während der GfG-Ruß bei deutlich geringeren Temperaturen eine erste Emissionsschulter neben dem Hauptemissionsmaximum aufwies. Die Schulter im TPO-Profil wurde von Schmid *et al.* amorphem und ungeordneten graphitischen Bereichen im Ruß zugeordnet, während das Hauptmaximum mit geordneteren graphitischen Bereichen im Ruß erklärt wurde. Zusätzlich ist von einem geringen Anteil höchst geordneter Graphiteinheiten im GfG-Ruß auszugehen, da die Oxidation des Rußes bis zur Höchsttemperatur der durchgeführten TPO von  $700^\circ\text{C}$  nicht abgeschlossen ist [203].

Bladt *et al.* [120, 121] analysierten intern mit Fe,  $\text{CaSO}_4$ , Ce(IV),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder NaCl gemischte, in einer Propandiffusionsflamme erzeugte, Ruße mittels TPO mit einer Gaszusammensetzung von 5 vol.%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  und einer Aufheizrate von  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  in einem Temperaturbereich von  $100^\circ\text{C}$  bis  $720^\circ\text{C}$ . Eine deutliche Erhöhung der Reaktivität, also eine Erniedrigung der  $T_{\max}$ , mit steigendem Anteil anorganischer Bestandteile, die Asche in realen Rußproben simulieren sollen, wurde festgestellt (Kapitel 2.3.3 und Abbildung 2-7 rechts, S. 29). Zur Analyse des Einflusses der Gaszusammensetzung [204] wurden neben den Standard-TPO-Bedingungen (5 vol.%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ ,  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ ) Messungen von Referenzmaterialien (GfG-Ruß und Graphitpulver), Dieselrußen und Flammrußen bei verschiedenen Gasmischungen aus zwei bis vier Gasen der Komponenten 5 vol.%  $\text{O}_2$ , 8 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$ , 100 ppmv  $\text{NO}_2$ , 500 ppmv  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2$  durchgeführt (Abbildung 2-11, rechts). Bei Verwendung des gleichen Rußes stellten sich Gasmischungen aus allen drei Komponenten ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_2$ ) als am reaktivsten bei der Rußoxidation heraus, da die Emission und das Emissionsmaximum dort bei den niedrigsten Temperaturen auftraten. Daraus wurde geschlossen, dass beim Vergleich der Rußreaktivität neben den Rußeigenschaften auch die Analyseparameter wie die Gaszusammensetzung wichtig sind [204].

## 2. Theoretische Grundlagen

Insgesamt ist die TPO somit eine effektive Methode zur Bestimmung der Rußreaktivität, da sie die schnelle Analyse unterschiedlichster Rußproben (z. B. Dieselruße, Flammruße, Referenzmaterialien, Ruße mit Asche) bei verschiedenen Gaszusammensetzungen für systematische Modellexperimente oder die Analyse bei Zusammensetzungen, die das reale Abgas (Tabelle 2-4, S. 35) widerspiegeln, mit konstanten Aufheizraten ( $> 0^\circ\text{C min}^{-1}$ ) oder für isotherme Experimente ermöglicht.

### 2.5.4 Strukturanalyse mittels Raman-Mikrospektroskopie (RM)

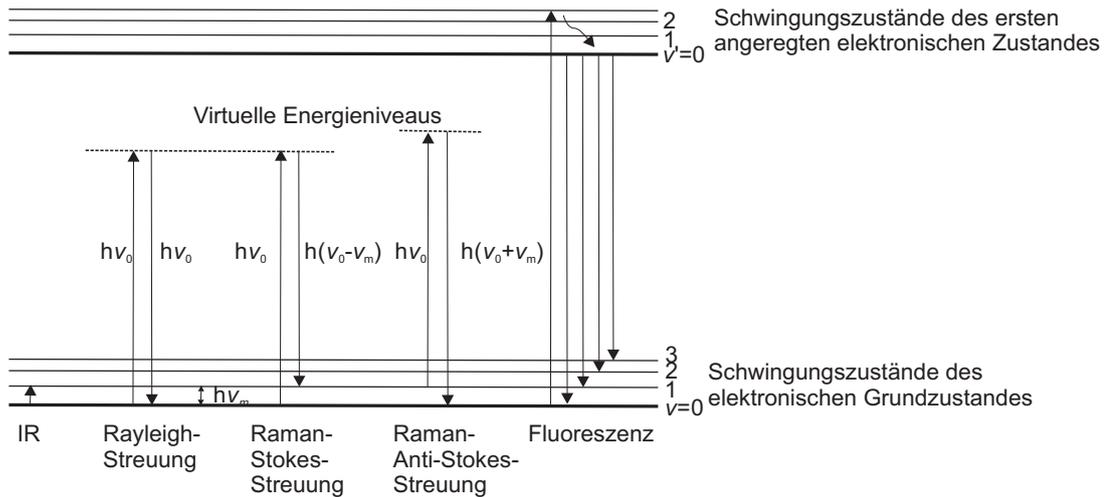
#### Theoretische Grundlagen der Raman-Spektroskopie

Trifft Licht auf Materie, so stehen grundsätzlich mehrere Möglichkeiten der Wechselwirkung zur Verfügung. Zum einen ist es möglich, dass keine Wechselwirkung stattfindet und das Licht die Materie passiert. Möglich ist jedoch auch eine Absorption, eine Reflexion oder Streuung des Lichtes. Damit ein Photon absorbiert werden kann, muss die Energie des Photons  $E_{Ph}$ , die über das Planck'sche Wirkungsquantum  $h$  von der Frequenz  $\nu$  des Lichtes abhängt und über die Lichtgeschwindigkeit  $c$  mit der Wellenlänge  $\lambda$  und der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  verknüpft ist (Gleichung 2-56), zum Energieunterschied  $\Delta E$  zwischen Grundzustand und einem angeregten elektronischen Zustand oder Schwingungszustand im Molekül passen. In diesem Fall wird die Photonenenergie auf das Molekül übertragen, das Photon somit absorbiert und das Molekül angeregt [208].

$$E_{Ph} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (2-56)$$

Bei der Lichtstreuung trifft das Licht auf Materie und wird wieder emittiert. Dabei muss die Photonenenergie nicht zur Energie der Übergänge passen. Der Großteil des Lichtes ändert seine Energie bei der Streuung nicht. Diese Streuung ist elastisch und wird Rayleigh-Streuung genannt. Ein Teil der Streuung kann jedoch mit geänderter Energie detektiert werden (Anteil ca.  $10^{-5}$  verglichen mit dem einfallenden Strahl [209]). Diese als Raman-Effekt bekannte inelastische Streuung von Licht wurde erstmals von C. Raman und K. Krishnan im Jahr 1928 experimentell nachgewiesen [210]. Bei der Raman-Streuung wechselwirkt das Licht mit dem Molekül oder Feststoff und stört oder polarisiert die Elektronenwolke. Es wird ein instabiler, kurzlebiger virtueller Zustand, energetisch zwischen den elektronischen Zuständen liegend, gebildet, der unter Aussendung eines Photons sofort wieder zerfällt. Raman-Streuung tritt auf, wenn durch die Streuung eine Bewegung/Schwingung des Moleküls angeregt oder abgeregt wird, und damit entweder Energie vom ursprünglichen Photon auf das Molekül oder vom Molekül auf das gestreute Photon übertragen wird. Dadurch wird der Streuprozess inelastisch. Der übertragene Energiebetrag entspricht der Energie einer Molekülschwingung. Wird die Energie vom einfallenden Photon auf das Molekül übertragen, besitzt das anschließend emittierte Photon eine geringere Energie als das einfallende Photon. Diese Art der Raman-Streuung wird Stokes-Streuung genannt. Wird hingegen die Energie vom Molekül auf das emittierte Photon übertragen, so besitzt dieses eine höhere Energie als das einfallende Photon. Diese Raman-Streuung wird Anti-Stokes-Streuung genannt [208]. In Abbildung 2-12 ist das Energiediagramm zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Streuungsmöglichkeiten und weiterer Strahlungsarten gezeigt. Der größte Teil der Streuung erfolgt als elastische Rayleigh-Streuung, bei der das einfallende Photon  $h\nu_0$  die selbe Energie wie das gestreute Photon  $h\nu_0$  besitzt. Bei der Stokes-Streuung wird eine Schwingung angeregt, sodass das gestreute Photon die Energiedifferenz aus der Energie des einfallenden Photons und

der Schwingung besitzt  $h(\nu_0 - \nu_m)$ . Bei der Anti-Stokes-Streuung ist die Energie des emittierten Photons  $h(\nu_0 + \nu_m)$  um den Betrag der Schwingungsenergie höher als die Energie des einfallenden Photons. Da bei Raumtemperatur die Energien nach der Boltzmannverteilung besetzt sind, und sich daher deutlich mehr Moleküle im Grundzustand als im angeregten Schwingungszustand befinden, ist die Stokes-Streuung deutlich intensiver als die Anti-Stokes-Streuung [208]. Die bei der Raman-Spektroskopie gemessene Größe ist die Verschiebung der Energie relativ zur eingestrahlten Energie, die sogenannte Raman-Verschiebung, die der Energie der Schwingung  $h\nu_m$  entspricht und in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben wird [209].



**Abb. 2-12:** Energiediagramm der Raman-Streuung sowie der IR-Absorption und der Fluoreszenz nach [208, 209]

Nach der klassischen Theorie des Lichtes wird bei der Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes des Lichtes  $E$ , mit der Frequenz  $\nu_0$  und der Amplitude  $E_0$ , mit einem Molekül eine Störung/Polarisierung der Elektronenstruktur hervorgerufen, die von der Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Moleküls abhängig ist. Dadurch wird ein molekularer Dipol  $\mu$  induziert.

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2-57)$$

Kombiniert mit der Verschiebung der Kerne  $q$  mit der Amplitude  $q_0$  bei einer molekularen Schwingung mit der Frequenz  $\nu_m$ , und der Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von der Verschiebung der Kerne lässt sich das Dipolmoment als Funktion des Lichtes und der Kernbewegungen schreiben (Gleichung 2-58) [209].

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_m)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_m)t)] \quad (2-58)$$

Dabei ist  $\alpha_0$  die Polarisierbarkeit der Bindung an der Gleichgewichtsposition und  $(\partial\alpha/\partial q)_0$  der Grad der Änderung der Polarisierbarkeit in Abhängigkeit der Kernverschiebung an der Gleichgewichtsposition. Der erste Term in Gleichung 2-58 repräsentiert die Rayleigh-Streuung ohne eine Änderung der Photonenenergie mit gleichbleibender Frequenz  $\nu_0$ . Der zweite Term entspricht der Raman-Streuung, wobei bei der Stokes-Streuung Photonen der Frequenz  $(\nu_0 - \nu_m)$  und bei der Anti-Stokes-Streuung mit der Frequenz  $(\nu_0 + \nu_m)$  erzeugt werden. Der zweite Term tritt nur auf, wenn der Grad der Änderung der Polarisierbarkeit  $((\partial\alpha/\partial q)_0)$  für eine Schwingung

## 2. Theoretische Grundlagen

ungleich Null ist [209]. Die Auswahlregel, dass eine Schwingung Raman-aktiv ist, ist folglich, dass sich bei der Schwingung die Polarisierbarkeit im Molekül ändert (Gleichung 2-59) [208].

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0 \quad (2-59)$$

Ein Molekül besitzt  $3N$  Bewegungsfreiheitsgrade, wobei  $N$  die Anzahl der Atome ist. Drei der Bewegungsfreiheitsgrade beschreiben die Translationsbewegung in die drei Raumrichtungen und drei, bzw. zwei bei linearen Molekülen, Bewegungsfreiheitsgrade beschreiben die Rotation eines Moleküls. Dadurch stehen für die Schwingung  $3N - 6$  bzw.  $3N - 5$  (lineare Moleküle) Bewegungsfreiheitsgrade zur Verfügung [208]. Jedoch ist nicht jede der möglichen Schwingungen oder Normalmoden eines Moleküls Raman-aktiv. Um die Auswahlregel (Gleichung 2-59), dass sich die Polarisierbarkeit bei der Schwingung ändern muss, zu erfüllen, müssen auch die Symmetrien der entsprechenden Schwingungen stimmen. Entsprechend der Symmetrie des Moleküls kann seine Punktgruppe bestimmt werden und aus der Charaktertafel können die Raman-aktiven Schwingungen des Moleküls aus den irreduziblen Darstellungen bestimmt werden. Da die Gesamtwellenfunktion zur Beschreibung des Molekülzustandes wegen der unterschiedlichen Zeitskalen der Rotations-, Schwingungs- und Elektronischen Übergänge in ihre Rotations-  $r$ , Schwingungs-  $\Phi$  und Elektronischen  $\Theta$  Zustände aufgesplittet werden kann (Born-Oppenheimer-Näherung:  $\Psi = \Theta \cdot \Phi \cdot r$ ) [208], reicht eine Betrachtung der Schwingungswellenfunktionen aus. Eine Schwingung ist Raman-aktiv, wenn der Ausdruck  $\langle \Phi_{vib}^{v'} | \alpha | \Phi_{vib}^v \rangle$  in einer Raumrichtung ungleich Null ist, wobei  $\Phi_{vib}^v$  den Schwingungsgrundzustand mit der Quantenzahl  $v$  und  $\Phi_{vib}^{v'}$  einen angeregten Schwingungszustand der Quantenzahl  $v'$  beschreibt. Der Polarisierbarkeitstensor  $\alpha$  besitzt die Raumkomponenten  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{yz}$  und  $\alpha_{xz}$ . Wenn demnach eines der Raumintegrale (Bsp. Gleichung 2-60) über die Normalkoordinate  $Q_a$  der Normalschwingung  $a$  und eine der Raumkoordinaten des Polarisierbarkeitstensors (beispielhaft nur  $\alpha_{xx}$ ) ungleich Null ist, ist die Normalschwingung  $a$  Raman-aktiv.

$$[\alpha_{xx}]_{v,v'} = \int \Phi_{vib}^{v'*}(Q_a) \alpha_{xx} \Phi_{vib}^v(Q_a) dQ_a \quad (2-60)$$

Der Schwingungsgrundzustand ist immer totalsymmetrisch. Somit müssen bei Anregungen aus dem Grundzustand (Stokes-Streuung) nur die Symmetrien des Polarisierbarkeitstensors und der angeregten Schwingung betrachtet werden. Die Symmetrieeigenschaften der Komponenten des Polarisierbarkeitstensors sind in Charaktertafeln gegeben. Ist bei der Reduktion der Multiplikation dieser Darstellungen mit den Symmetriedarstellungen der Schwingungen die totalsymmetrische Darstellung enthalten, so ist die Schwingung Raman-aktiv [208, 209].

Die Raman-Streuung kann nicht nur an Molekülen (in Flüssigkeiten, als Feststoffe und in der Gasphase) stattfinden, sondern auch an Kristallen. Bei Kristallen erfolgt die Wechselwirkung des Lichtes mit den Gitterschwingungen [209], also den Phononen [211], da dort keine lokalisierten kovalenten Bindungen vorliegen. Durch die Wechselwirkung mit dem Licht können Schwingungen durch den gesamten Kristall gebildet werden. Die zwei möglichen Arten der Schwingungen sind longitudinale Schwingungen, in Ausbreitungsrichtung der Strahlung (L-Moden) und transversale Schwingungen, senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Strahlung (T-Moden). Die Schwingungsmoden bilden sich im gesamten Kristall und bestehen jeweils aus vielen einzelnen Schwingungen unterschiedlicher Energien, die ein Energieband im Kristall darstellen. Die Energiebänder werden als Gittermoden bezeichnet [208]. Grundsätzlich existieren Gittermoden, bei denen sich die

benachbarten Atome gemeinsam bewegen, und solche, bei denen sich benachbarte Atome gegeneinander bewegen, was zur Ladungstrennung führen kann. Da die Energien der gemeinsamen Bewegung in den akustischen Bereich fallen, werden diese als akustische Schwingungsmoden bezeichnet (TA und LA für transversale und longitudinale akustische Moden). Die gegeneinander gerichteten Bewegungen werden optische Schwingungsmoden genannt (TO und LO für transversale und longitudinale optische Moden) [208], da ihre Frequenzen im sichtbaren oder infraroten Bereich liegen. Die Auslenkung der Atome  $u_n$  an ihren Gitterplätzen in der  $n$ -ten Elementarzelle ist bei einem einfachen Gittermodell über die Welle im Kristall, die nur an den besetzten Gitterplätzen definiert ist, mit dem Wellenvektor  $k = 2\pi/\lambda$ , dem Gittervektor  $a$  und der Amplitude  $u_0$  bei beschränkten Frequenzen  $\omega$  festgelegt (Gleichung 2-61) [212].

$$u_n(t) = u_0 e^{i(kan - \omega t)} \quad (2-61)$$

Durch die Verwendung der Bewegungsgleichungen der Atome im Gitter ergibt sich daraus die Dispersionsrelation, also die Verknüpfung der Frequenz  $\omega$  oder Energie mit dem Wellenvektor  $k$ , mit der Atommasse  $M$  und der Kraftkonstante  $\gamma$  (Gleichung 2-62).

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad (2-62)$$

Da die Anordnung von Atomen in einem Gitter periodisch ist, ist auch  $\omega(k)$  mit der Periode  $2\pi/a$  periodisch in  $k$ , was dem reziproken Gittervektor entspricht. Bei der Betrachtung der Bandstruktur eines Kristalls und somit den Lösungen  $\omega$  für  $k$  muss deshalb nur ein Bereich der Länge  $\pi/a$  betrachtet werden. Das Gebiet zwischen  $k - \pi/a$  und  $k + \pi/a$  wird deshalb erste Brillouin-Zone des Gitters genannt. In einem allgemeinen Gitter ist die Brillouin-Zone durch die Punkte definiert, die einem Punkt des reziproken Gitters (dem Ursprung) näher sind als alle anderen Punkte [212]. Da das reale Gitter nicht unendlich ist, gelten Randbedingungen und Quantisierungen der Phononen [212]. Da Raman-Spektren üblicherweise mit Anregungswellenlängen im Bereich 1064–229 nm (1.2–5.4 eV) aufgenommen werden [211], werden bei der Raman-Spektroskopie die optischen Gitterschwingungen angeregt. Nach der fundamentalen Raman-Auswahlregel sind bei einer Raman-Streuung erster Ordnung nur Phononen erlaubt, die einen Wellenvektor nahe Null ( $q \approx 0$ ) besitzen [211].

Die Intensität des Raman Signals  $I$  ist abhängig von der Leistung der Anregungsquelle  $P$ , der Polarisierbarkeit der Schwingung  $\alpha$  sowie der Wellenlänge der zur Anregung verwendeten Strahlung  $\lambda_0$  (Gleichung 2-63) [208].

$$I \propto P \alpha^2 \lambda_0^{-4} \quad (2-63)$$

Als Anregungsquelle werden zumeist Dauerstrichlaser (CW-Laser, *continuous wave laser*) verwendet, da diese eine hohe Intensität sowie eine monochromatische Strahlung besitzen. Für ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis ist nach Gleichung 2-63 eine hohe Laserleistung sowie eine geringe Laserwellenlänge gewünscht. Jedoch muss bei der Wahl der Laserleistung auch die thermische Stabilität der Probe berücksichtigt werden, da empfindliche Proben bei einer zu hohen Laserleistung durch den Temperatureintrag verändert oder verbrannt werden können. Eine geringe Laserwellenlänge im ultravioletten Bereich (UV) kann zwar ein hohes Signal hervorrufen, jedoch absorbieren viele Materialien UV-Strahlung, was in Kombination mit der hohen Photonenenergie zu einer Verbrennung oder Zersetzung der Probe führen kann [208]. Bei der Kopplung mit

## 2. Theoretische Grundlagen

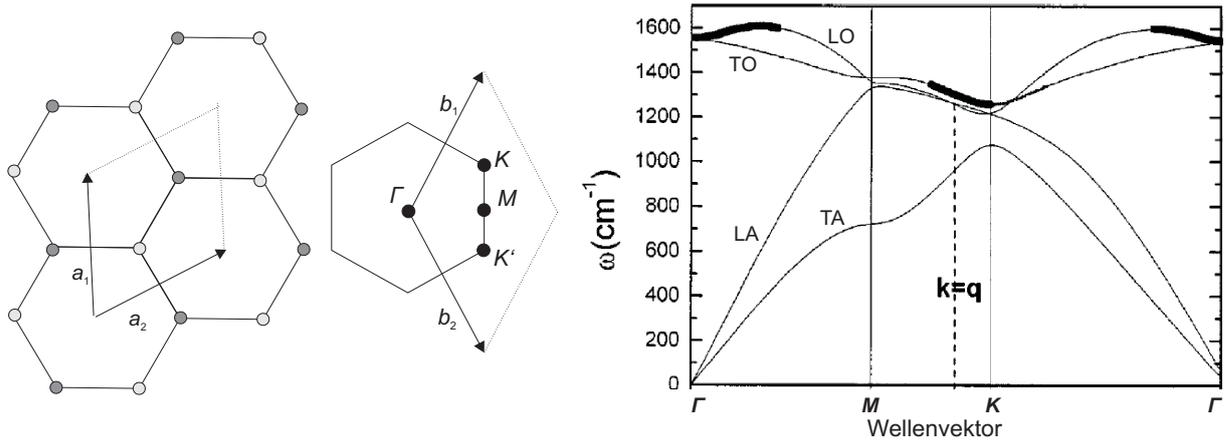
einem Mikroskop werden normalerweise Laser mit Anregungswellenlängen im sichtbaren Bereich verwendet, da sich diese Wellenlängen optisch gut mit dem Mikroskop koppeln lassen. Die Anregungswellenlänge, die verwendete Laserleistung sowie die Messzeit müssen für die untersuchten Proben so eingestellt werden, dass die Probe nicht verändert oder verbrannt wird, jedoch ein gutes Signal erhalten wird [213]. Auch die Fluoreszenz muss bei der Wahl der Laseranregungswellenlänge berücksichtigt werden, um einen Bereich zu wählen, an dem ein möglichst geringer Fluoreszenzuntergrund vorliegt. Deshalb wird bei der Fourier-Transformations-Raman-Spektroskopie oft im infraroten Bereich mit  $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$  angeregt.

Raman-Spektroskopie kann qualitativ und quantitativ erfolgen. Bei der qualitativen Raman-Spektroskopie werden Substanzen anhand ihrer charakteristischen Schwingungsbanden zugeordnet. Die Schwingungsfrequenz ist dabei abhängig von der Kraftkonstante der Bindung sowie den an der Schwingung beteiligten Atommassen. Mit leichteren Atomen verschiebt sich die Schwingung zu höheren Frequenzen und damit größeren Raman-Verschiebungen, genauso wie bei stärkeren Bindungen [208]. Über Tabellenwerke oder den spektralen Bereich, in dem charakteristische Schwingungen auftreten, kann eine qualitative Identifizierung von Substanzen erfolgen. Auch eine quantitative Raman-Spektroskopie ist möglich, da die relativen Intensitäten im Raman-Spektrum neben der Laserleistung, der Wellenlänge und dem Raman-Querschnitt direkt proportional zur Konzentration einer Substanz sind [208].

Ein Raman-Spektrometer kann für eine hohe Ortsauflösung an der Probe mit einem Mikroskop gekoppelt werden, was Raman-Mikrospektroskopie (RM) genannt wird. Der Aufbau des Raman-Spektrometers und eines mit einem Mikroskop gekoppelten Raman-Spektrometers ist, bis auf die Mikroskopeinheit, prinzipiell derselbe. Die Hauptkomponenten eines Raman-Spektrometers sind der Laser als Anregungsquelle, optische Komponenten um den Laserstrahl zur Probe und die emittierte Raman-Streuung zum Spektrometer zu leiten, Kerb- oder Kantenfilter, die die Rayleigh-Streuung (und die Anti-Stokes-Streuung) filtern, ein wellenlängendispersives Element (Monochromator, z. B. Gitter) sowie ein Detektor [209]. Über optische Elemente wie Spiegel wird der Laserstrahl mit dem Mikroskop gekoppelt. Oftmals werden Bandpassfilter verwendet, um jede Wellenlänge außer der gewünschten Laserwellenlänge zu filtern [208]. Zudem können Filter verwendet werden um die Laserleistung abzuschwächen. Über die Reflexion an einem Kanten- oder Kerbfilter [208] und das Objektiv des Mikroskops wird der Laserstrahl auf die Probe fokussiert. Dadurch wird nur der sich im Fokus befindliche Teil der Probe bestrahlt und angeregt, sodass neben einer Ortsauflösung auch eine hohe Intensität der Laserstrahlung erreicht wird. Das gestreute Licht wird durch das Mikroskop zurück auf den Kerb- oder Kantenfilter geleitet, wo das Licht der gestreuten Anregungswellenlänge bei der Verwendung eines Kerbfilters, oder alles Licht ab der Anregungswellenlänge bei der Verwendung eines Kantenfilters, geblockt wird. Das Licht der den Filter passierenden Raman-Streuung wird über einen Monochromator, z. B. ein Gitter, in seine Wellenlängen aufgetrennt und mittels eines Detektors, z. B. einer CCD-Kamera (*charge-coupled device*, ladungsträgergekoppelte Schaltung) detektiert [208].

### **Raman-Spektroskopie von Graphit und Ruß**

Die Elementarzelle (auch Einheitszelle, kleinste Wiederholungseinheit, das von den Basisvektoren eines Kristallgitters gebildete Parallelepipet) von Graphen besteht aus zwei Atomen (Abbildung 2-13, links, zwei Atome in der im Graphengitter eingezeichneten von den Basisvektoren  $a_1$  und  $a_2$  gebildeten Elementarzelle), die Elementarzelle von Graphit aus vier Atomen. Die Hälfte

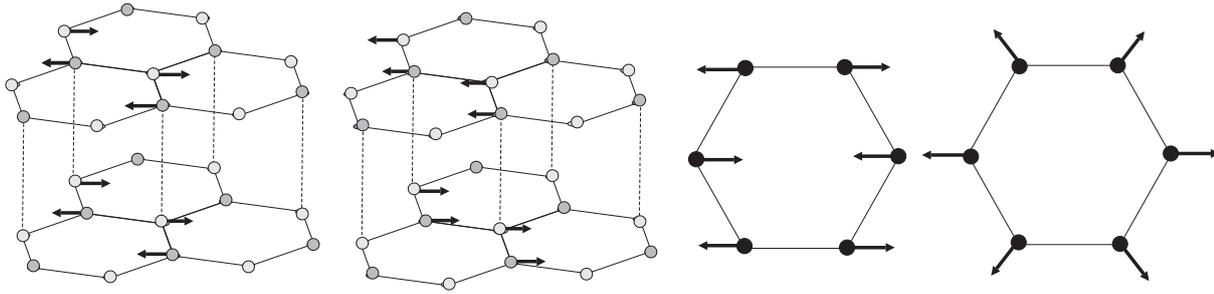


**Abb. 2-13:** Graphen-Gitter mit den grundlegenden Gittervektoren nach [214] (links) und reziprokes Graphengitter mit der ersten Brillouin-Zone mit den markierten Punkten  $\Gamma$ ,  $K$  und  $M$  nach [214, 215] (Mitte) sowie die Phononendispersion einer Graphenschicht, wobei hier die dicken Linien die  $E_{2g}$  und  $A_{1g}$  ähnlichen Eigenvektoren anzeigen, zusammengefasst nach [211, 216, 217] (rechts).

der Atome im Graphit besitzt ein viertes benachbartes Atom, das direkt über oder unter dem Atom in der benachbarten Graphenschicht liegt (Abbildung 2-14 links und Mitte links). Deshalb sind die beiden Atome einer Schicht in der Elementarzelle des Graphites nicht identisch, wodurch die Anzahl der optischen Moden im Vergleich zu Graphen verdoppelt wird [211]. Die Normalmoden im Zentrum der Brillouin-Zone im Graphitgitter mit der Raumgruppe  $D_{6h}^4$  (Abbildung 2-13, Mitte) sind dieselben wie im Graphen (homomorphe Punktgruppe  $D_{6h}$ ). In Graphit ergeben sich unter der Berücksichtigung der fundamentalen Auswahlregel ( $q \approx 0$ ), dass alle Elementarzellen mit derselben Phase schwingen müssen, Normalmoden mit den Symmetrieeigenschaften  $\Gamma = A_{2u} + 2 B_{2g} + E_{1u} + 2 E_{2g}$  [218]. Nur die  $E_{2g}$ -Mode ist davon Raman-aktiv [211], und wird deshalb als G-Mode „Graphit-Mode“ bezeichnet. Die  $E_{2g}$ -Moden (Abbildung 2-14, links und Mitte links) beinhalten Streck-schwingungen von Paaren  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome in der Ebene und treten bei der dreidimensionalen Analyse zweifach auf. Die hochfrequente  $E_{2g}$ -Mode (Abbildung 2-14, links) tritt als „G-Peak“ bei Wellenzahlen von ungefähr  $1575 \text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum auf [217, 218]. Die zweite  $E_{2g}$ -Mode (Abbildung 2-14, Mitte links) liegt bei ungefähr  $42 \text{ cm}^{-1}$  und wird oft durch die Kanten- und Kerbfilter abgeschnitten [211]. Bei hochgeordnetem Graphit (HOPG, *highly oriented pyrolytic graphite*) und Graphiteinkristallen erscheint nur der G-Peak im Raman-Spektrum [218].

Bei ungeordneten Materialien als Graphiteinkristallen ist die Betrachtung nur einer Graphenschicht (und damit die Elementarzelle mit zwei Atomen) sinnvoller [218]. Auch hierbei ist die  $E_{2g}$ -Mode (Abbildung 2-14, Mitte rechts) die einzige durch die fundamentale Auswahlregel ( $q \approx 0$ ) erlaubte Raman-aktive Schwingung. Bei polykristallinem Graphit und Defekten im Graphitgitter, wie z. B. Ecken, Kanten und Störstellen, tritt eine zusätzliche Bande im Graphit-Raman-Spektrum bei  $\sim 1355 \text{ cm}^{-1}$  auf. Dieser sogenannte „D-Peak“ (D von Defekt oder *disordered*, ungeordnet) ist für perfekten, hochgeordneten Graphit verboten und erscheint nur, wenn Defekte im Gitter auftreten [217], sowie bei kleinen Kristalliten [218] und ist stark mit dem Vorhandensein von Sechsringen im Kristallgitter verknüpft [217]. Nach Tuinstra und Koenig [218] können we-

## 2. Theoretische Grundlagen



**Abb. 2-14:** Hochfrequente („G-Mode“, links) und niederfrequente (Mitte links)  $E_{2g}$ -Mode im dreidimensionalen Graphitgitter nach [211] sowie  $E_{2g}$ -Mode „G-Mode“ (Mitte rechts) und  $A_{1g}$ -Mode, „D-Mode“ (rechts) in der zweidimensionalen Graphenschicht nach [217].

gen der unregelmäßigen Grenzen stehende Wellen an anderen Punkten als an  $K$  als Ursache des D-Peaks ausgeschlossen werden, da nur Phononen in  $K$  eine genügend hohe Symmetrie besitzen. Der D-Peak wird demnach von TO-Phononen in  $K$  hervorgerufen, die im reziproken Raum der Symmetrie der Punktgruppe  $D_{3h}$  entsprechen. Die Raman-aktive Schwingung, die den D-Peak im Spektrum hervorruft, ist eine symmetrische  $A_{1g}$  Ringschwingung (*ring breathing mode*) (Abbildung 2-14, rechts) [211, 218]. Eine weitere Erklärung für das Auftreten des D-Peaks ist die resonante Raman-Kopplung durch die hohe Verstärkung des Raman-Querschnittes des Photonen-Wellenvektors  $q$ , wenn dieser dem Wellenvektor  $k$  des elektronischen Überganges entspricht, der vom einfallenden Photon angeregt wird. Dadurch erlaubt  $q = k$  als „quasi-Auswahlregel“ das Auftreten des D-Peaks [217]. Übersteigt die Energie der einfallenden Photonen die Bandlücke der elektronischen Zustände, so können Elektronen aller Energien angeregt werden. In Graphit liegen Bandlücken mit Energien von Photonen im sichtbaren Bereich nur um den  $K$ -Punkt herum. Die entsprechenden Elektronen haben  $\pi$ -Charakter und erzeugen bei einer symmetrischen Schwingung eine Polarisationswelle mit einer weitreichenden Kohärenz. Die Kopplung ist dann am stärksten, wenn Elektronen- und Phononenzustände im Bereich der Polarisierung in Phase sind, was zur „quasi-Auswahlregel“ führt. Da für eine Raman-Streuung erster Ordnung die fundamentale Auswahlregel dafür jedoch gelockert werden muss, sind Störstellen notwendig, um die Verstärkung der Photonen mit  $q = k$  zu erlauben [217].

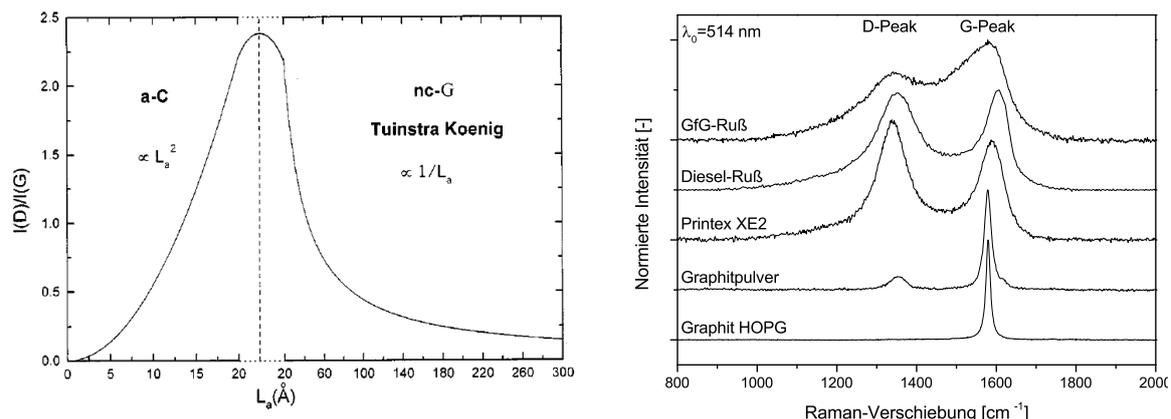
Die  $A_{1g}$ -Schwingung tritt in unendlichen Kristallen nicht auf, da sich die Änderungen der Polarisierbarkeit bei der Schwingung gegenseitig aufheben. Für kleine Graphitkristalle findet diese Aufhebung nicht statt und die D-Mode kann an den Kristallgrenzen großer Kristalle oder in kleinen Kristallen auftreten [218]. Wegen der Kohn-Anomalien am  $K$ -Punkt ist der D-Peak dispersiv und von der Laseranregungswellenlänge abhängig [211, 217, 219]. Die Band- und Phononendispersionen sind ziemlich isotrop um den Punkt  $K$  verteilt (Abbildung 2-13, rechts). Bei der Änderung der Anregungswellenlänge und damit der Energie der einfallenden Photonen, wird durch die  $q = k$ -Auswahlregel ein anderer Ring an Phononen um den  $K$ -Punkt angeregt [217]. Der TO-Zweig der Phononendispersion, der zum Auftreten des D-Peaks führt, verläuft von  $K$  nach  $M$  zu höheren Energien (Abbildung 2-13, rechts). Er ist verknüpft mit größeren Bandlücken in dieselbe Richtung, da sich das  $\pi$ - und das  $\pi^*$ -Band am Punkt  $K$  kreuzen. Bei einer Erhöhung der Laseranregungswellenlänge, also einer Erniedrigung der Energie der Photonen, führt dies zu einer Verschiebung des D-Peaks zu kleineren Wellenzahlen näher am  $K$ -Punkt [217]. Auch

eine zweite, schwächere Bande erscheint in fehlerhaften graphitischen Materialien bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  [220, 221], diese Bande wird von  $E_{2g}$ -Moden der Randschichten, die nicht zwischen zwei Graphenschichten liegen oder die interkalierten Schichten benachbart sind, hervorgerufen [222]. Da diese Bande mit der G-Mode überlagert, und mit den Defekten zunimmt, verursacht sie bei der Anwesenheit vieler Defekte eine scheinbare Verschiebung des G-Peaks zu höheren Wellenzahlen [221].

Beim Übergang von hochgeordnetem Graphit zu nanokristallinem Graphit (nc-G), also mit zunehmender Unordnung und kleiner werdenden Kristalliten, verschiebt sich der G-Peak wegen des Auftretens der zweiten Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  von  $1581\text{ cm}^{-1}$  nach  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Zudem steigt die Intensität des D-Peaks und damit das Intensitätsverhältnis von D- zu G-Peak ( $I(D)/I(G)$ ) [217], da mit abnehmender Kristallitgröße der Anteil der Kanten zunimmt (Abbildung 2-15, links) [218]. Aus dem Intensitätsverhältnis der Raman-Peaks kann die mittlere Kristallitgröße (die laterale Ausdehnung der Kristallite)  $L_a$  für Kristallite  $> \text{ca. } 2\text{ nm}$  mittels der Korrelation der indirekten Proportionalität von Tuinstra und Koenig bestimmt werden (Gleichung 2-64) [217, 218].

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda_0)}{L_a} \quad (2-64)$$

Die Proportionalitätskonstante  $C(\lambda_0)$  ist wegen der Dispersivität des D-Peaks abhängig von der Laseranregungswellenlänge  $\lambda_0$  und wird experimentell aus der Korrelation des Intensitätsverhältnisses von D- zu G-Peak zur mit XRD bestimmten Kristallitgröße  $L_a$  ermittelt. Für eine Laseranregungswellenlänge von  $515.5\text{ nm}$  ist die Proportionalitätskonstante  $\sim 4.4\text{ nm}$  [217]. Da jedoch XRD bei einer ungleichen Kristallitgrößenverteilung große Kristallite stärker gewichtet, werden die mittels der Relation von Tuinstra und Koenig aus  $I(D)/I(G)$  bestimmten Kristallitgrößen unterbestimmt, da bei der Raman-Analyse der Einfluss der kleineren Kristallite dominiert [217].



**Abb. 2-15:** Änderung des Peakverhältnisses  $I(D)/I(G)$  in Abhängigkeit der Kristallitgröße  $L_a$  [217] (links) sowie Raman-Spektren von Rußen und Graphit, von oben nach unten mit zunehmender Ordnung (rechts).

Auch bei der Betrachtung von graphitischen Clustern mit kleinen lateralen Ausdehnungen  $L_a$  liegen die Eigenvektoren der Haupt-Raman-Moden im Bereich der graphitischen Phononen entlang  $\Gamma$ ,  $K$  und  $M$  (Abbildung 2-13, Mitte und rechts). Die  $A_{1g}$ -Moden der molekularen aromatischen

## 2. Theoretische Grundlagen

Cluster liegen bei Phononen zwischen  $K$  und  $(K - M)/2$ , während die  $E_{2g}$ -Moden bei den Phononen im Bereich  $\Gamma$  bis  $(\Gamma - K)/4$  zu finden sind. Daraus kann geschlossen werden, dass aromatische Cluster, die elektronischen und Schwingungszustände betreffend, wie ein Teil eines Graphitgitters behandelt werden können [217]. Wie zuvor beschrieben sinkt die strukturelle Ordnung von Graphit zu nanokristallinem Graphit (nc-G) und das Intensitätsverhältnisses von D- zu G-Peak nimmt mit sinkender Kristallitgröße zu. Nimmt die Ordnung in der Struktur noch weiter ab, sinkt die Anzahl der Cluster. Die Cluster werden kleiner und die Störungen nehmen zu, bis sich die Cluster öffnen. Da der G-Peak nur mit der relativen Bewegung von  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffen verknüpft ist, der D-Peak jedoch von aromatischen Sechsringschwingungen verursacht wird, nimmt die Intensität des D-Peaks im Vergleich zum G-Peak ab. Für den Übergang von nanokristallinem Graphit zu amorphem Kohlenstoff (a-C) gilt die Korrelation von Tuinstra und Koenig nicht mehr. Für kleine Kristallitgrößen  $L_a < \text{ca. } 2 \text{ nm}$  ist die Intensität des D-Peaks proportional zur Wahrscheinlichkeit einen aromatischen Sechsring im Kohlenstoffcluster zu finden und damit proportional zur Clustergröße. Der Anstieg des Intensitätsverhältnisses von D- zu G-Peak ( $I(D)/I(G)$ ) zeigt beim Übergang von amorphem Kohlenstoff zu nanokristallinem Graphit eine Zunahme der Kristallitgröße an (Gleichung 2-65) und verhält sich damit gegenteilig zum Übergang von nanokristallinem Graphit zu Graphit (Abbildung 2-15, links). Für eine Kontinuität der Korrelation der Kristallitgröße mit  $I(D)/I(G)$  und einen Übergang der Korrelation mit indirekter Proportionalität für  $L_a > 2 \text{ nm}$ , nach Tuinstra und Koenig, zu  $L_a < 2 \text{ nm}$  und einer quadratischen Abhängigkeit wurde die Konstante  $C^*$  für eine Anregungswellenlänge von  $514 \text{ nm}$  zu  $0.0055$  bestimmt [217]. Für amorphe Kohlenstoffe sinkt die Intensität des D-Peaks bei sehr kleinen Kristalliten soweit, dass der D-Peak zu einer niederfrequenten Schulter des G-Peaks abnimmt [217].

$$\frac{I(D)}{I(G)} = C^*(\lambda_0)L_a^2 \quad (2-65)$$

Neben der Dispersion des D-Peaks mit der Laseranregungswellenlänge, die auch beim Übergang von nanokristallinem Graphit zu amorphen Kohlenstoffen auftritt, kann auch die Clustergröße sowie die Anzahl der geordneten aromatischen Ringe die Position des D-Peaks beeinflussen. Mit der Abnahme der Kristallitgröße wird der D-Peak zu höheren Wellenzahlen hin verschoben, da kleinere Cluster höher energetische Moden besitzen, während eine Abnahme der Anzahl der geordneten aromatischen Ringe von nanokristallinem Graphit zu amorphem Kohlenstoff den D-Peak wegen der Aufweichung der Schwingungszustandsdichte zu geringeren Wellenzahlen verschiebt und zu einer geringeren Intensität führt [217].

Neben den bereits genannten Hauptpeaks weisen die Raman-Spektren von Rußen oder rußähnlichen Materialien oftmals eine hohe Intensität im Bereich zwischen D- und G-Peak sowie eine Schulter bei  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  auf [220]. Eine Schulter bei  $1200 \text{ cm}^{-1}$  wird organischen Verbindungen wie C-O-Gruppen in Laktone und Anhydride [223] oder Schwingungen aus Bindungen mit gemischten  $sp^2$ - $sp^3$ -Zuständen sowie Kohlenstoffstretschwingungen in polyenähnlichen Verbindungen [224] zugeordnet. Die Intensität im Bereich zwischen D- und G-Peak wird durch interstitielle, also Zwischenräume bildende Defekte [225] und deshalb Schwingungen von amorphen Kohlenstoffstrukturen [87] hervorgerufen.

### Auswertung von Ruß-Raman-Spektren

Die Auswertung und Interpretation von Ruß-Raman-Spektren kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. Oftmals werden Schwingungsbanden der zuvor beschriebenen Schwingungen (G-Bande bei  $1580\text{ cm}^{-1}$ , D-Bande bei  $1350\text{ cm}^{-1}$ , Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$ , Schulter bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  und Bereich zwischen den Peaks) in das Rußspektrum eingepasst. Die Bandenzahl kann dabei je nach Ansatz stark variieren, von zwei Banden für den D- und den G-Peak [220], über drei [220, 224, 226, 227] oder vier Banden [220, 228] bis zu fünf Banden [87]. In Tabelle 2-5 sind die Banden der 5-Banden-Regression nach Sadezky *et al.* [87] gegeben. In Abbildung 2-16 (links) ist ein Rußspektrum mit eingezeichneten Banden der 5-Banden-Regression gezeigt.

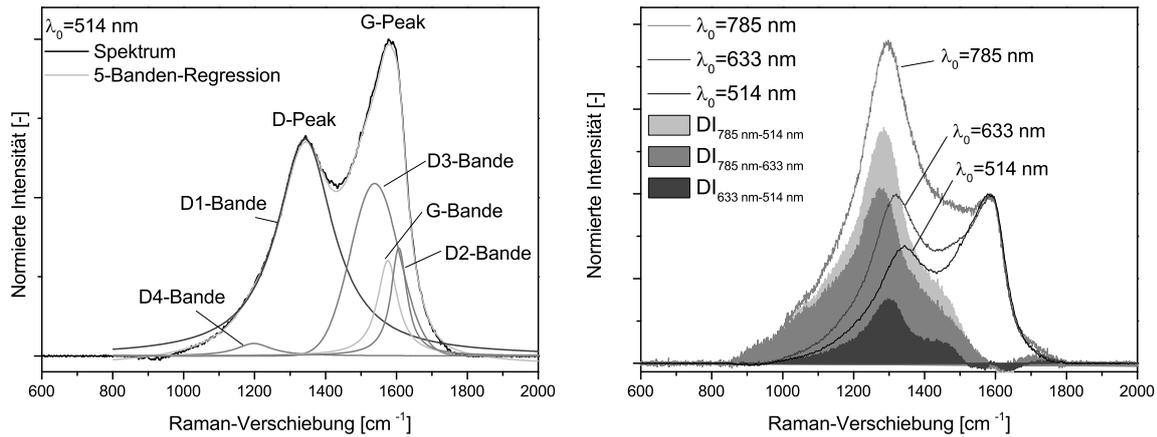
**Tab. 2-5:** Übersicht der Raman-Banden nach der 5-Banden-Regression (übersetzt nach [87]; vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach).

Banden	Raman-Verschiebung [ $\text{cm}^{-1}$ ]			Schwingungsmodus
	Ruß	Graphit ungeordnet	Graphit HOPG	
G	$\sim 1580$ , s	$\sim 1580$ , s	$\sim 1580$ , s	ideales graphitisches Gitter ( $E_{2g}$ ) [218, 222]
D1	$\sim 1350$ , vs	$\sim 1350$ , m	-	ungeordnetes graphitisches Gitter (Graphenkanten, $A_{1g}$ ) [218, 222]
D2	$\sim 1620$ , s	$\sim 1620$ , w	-	ungeordnetes graphitisches Gitter (oberflächliche Graphenschichten, $E_{2g}$ ) [222]
D3	$\sim 1500$ , m	-	-	amorpher Kohlenstoff [227]
D4	$\sim 1200$ , w	-	-	ungeordnetes graphitisches Gitter ( $A_{1g}$ ), organische (Polyene, Ketone, Lactone etc.) und anorganische Verbindungen [223, 224, 229]

Mittels mathematischer Regression der Raman-Spektren können die spektralen Parameter zur Beschreibung der Rußstruktur bestimmt werden. Neben dem Intensitätsverhältnis des D- zu G-Peaks  $I(D)/I(G)$  direkt aus den Spektren [217], können auch über die Halbwertsbreiten beider Peaks sowie dem Intensitätsverhältnis der Flächen der D1-Bande zu G-Bande der angepassten Banden,  $I(D1)/I(G)$ , Aussagen über die strukturelle Ordnung getroffen werden [222, 227], da mit zunehmender Ordnung das Intensitätsverhältnis  $I(D)/I(G)$  über die Amplituden ansteigt und das Intensitätsverhältnis  $I(D1)/I(G)$  über die Flächen der angepassten Banden mit zunehmender Ordnung abnimmt. Auch die Halbwertsbreite der D1-Bande sowie die relative Intensität der D3-Bande ( $I(D3)/(I(G) + I(D2) + I(D3))$  über die jeweiligen Flächen) dienen zur Beschreibung der Struktur verschiedener Ruße [23–25, 230]. Sie lassen sich mit den Verhältnissen der Gehalte an elementarem Kohlenstoff (EC) zu Gesamtkohlenstoff (TC) in den jeweiligen Rußen [230] oder dem Rußabbrandverhalten während der Temperaturprogrammierten Oxidation korrelieren [23, 24].

Neben der 5-Banden-Regression lässt sich auch die Dispersivität der Rußspektren bei der Mehrwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie (MWRM) (Abbildung 2-16, rechts) zur Auswertung von Ruß-Raman-Spektren verwenden. Durch Resonanzeffekte [231] der Raman-Streuung ändert

## 2. Theoretische Grundlagen



**Abb. 2-16:** Raman-Spektrum von GfG-Ruß mit 5-Banden-Regression (links) und Raman-Spektrum von GfG-Ruß aufgenommen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen mit eingezeichneten Differenzintegralen (rechts).

sich die relative Intensität und die Raman-Verschiebung des D-Peaks in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge  $\lambda_0$ , während der G-Peak unverändert bleibt [87, 217]. Nach Schmid *et al.* [203] lässt sich aus den Differenzintegralen DI, die durch die Subtraktion der mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen  $\lambda_0$  aufgenommenen Spektren erhalten werden, eine Aussage über die Reaktivität des entsprechenden Rußes treffen, da eine Korrelation zwischen der aus der TPO erhaltenen  $T_{\max}$  und den Differenzintegralen aus der MWRM besteht. So nehmen die Differenzintegrale  $DI_{633\text{ nm} - 532\text{ nm}}$  sowie  $DI_{633\text{ nm} - 514\text{ nm}}$  und  $DI_{785\text{ nm} - 532\text{ nm}}$  mit steigender Reaktivität eines Rußes zu [203].

Neben Studien zur Korrelation der Raman-Parameter mit der Rußoxidationsreaktivität, existieren Arbeiten, die die Änderung der Rußstruktur während der Oxidation mittels Raman-Spektroskopie verfolgen. Strukturelle Änderungen nach zeitlich definierten isothermen Oxidationsschritten oder bis zu einer bestimmten Massenabnahme wurden für Temperaturen von 250–500 °C verfolgt [127, 129, 230]. Die strukturelle Änderung bei der Temperaturprogrammierten Oxidation wurde nach dem Abbruch des Aufheizvorgangs bei unterschiedlichen Temperaturen bis 600 °C für GfG-Ruß sowie Dieseluß untersucht [24]. Im GfG-Ruß sanken der relative Anteil der D3-Bande zum Gesamtspektrum sowie die D1-Bandenbreite mit steigender Temperatur infolge des Abbrands amorphen Kohlenstoffs, bevor der Abbrand des graphitischen Kohlenstoffs einsetzte [24]. Bei höheren Temperaturbereichen von 600–2600 °C wurde die strukturelle Änderung bei der isothermen Oxidation von Kohle untersucht [232]. Während alle diese Studien die Raman-Analyse nach dem Abbruch oder der Unterbrechung der Oxidation durchführten, erfolgte die Analyse der strukturellen Änderung während der Oxidation von Ruß mit Luft oder Ozon bei 25 °C von Liu *et al.* [223] *in situ* sowohl mittels Raman-Spektroskopie als auch mittels Diffuser-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transform-Spektroskopie (DRIFTS), wobei die Ordnung der Rußnanostruktur sowie der Anteil der sauerstoffhaltigen Oberflächenverbindungen während der Oxidation zunahm [223]. Raman-Spektroskopie ist somit sowohl geeignet die strukturelle Ordnung in Rußen festzustellen, was mit HRTEM-Aufnahmen überprüft wurde [24], als auch die Oxidationsreaktivität von Rußen vor und während der Oxidation zu verfolgen, wobei beim Vergleich unterschiedlicher Arbeiten die unterschiedliche Interpretation und Auswertung

der Raman-Spektren berücksichtigt werden sollte. Außerdem müssen im Raman-Spektrum nicht sichtbare, oder die Rußstruktur nicht ändernde, jedoch die Reaktivität beeinflussende, Komponenten wie Asche berücksichtigt werden, wenn Raman-Analysen und Rußoxidationsreaktivität korreliert werden sollen.

### 2.5.5 Strukturbeschreibung mittels TEM/HRTEM

Mittels Elektronenmikroskopie sind deutlich höhere Auflösungen als mit der Lichtmikroskopie erreichbar. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht die Erfassung der Form und Größe der Rußagglomerate und der Primärpartikel in den Rußagglomeraten (Abbildung 2-3, links, S. 18). Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) kann zusätzlich die innere Struktur der Primärpartikel mit Auflösungen im Ångstrombereich darstellen (Abbildung 2-3, rechts, S. 18). In den Hellfeld-Mikroskopaufnahmen sind die kristallitbildenden Graphenschichten als dunkle Linien erkennbar, da sie den einfallenden Elektronenstrahl blockieren oder streuen und somit am Detektor ein dunkles Bild erzeugen [12]. In den Hellfeld-Bildern können aus der Anordnung der Graphenschichten die Form der Schichten [12, 24], die Länge der Kristallite, die Krümmung der Strukturen [12, 24] sowie Schichtabstände bestimmt werden.

HRTEM liefert somit direkt einen Einblick in die Nanostruktur von Rußen (siehe Abbildung 2-3, S. 18) und wird als Referenzmethode für die Charakterisierung der Rußstruktur angesehen. Vander Wal *et al.* verwendeten HRTEM, um den Einfluss der Synthesebedingungen auf die Rußstruktur [96], den Einfluss der Rußstruktur auf die Oxidationsreaktivität [12], oder um die Struktur von Dieselußpartikeln [233] zu untersuchen. Knauer *et al.* [24] korrelierten die mittels HRTEM ermittelte Nanostruktur mit Raman-Ergebnissen und fanden eine Übereinstimmung beider Methoden. Song *et al.* [127] verwendeten ebenfalls eine Kombination aus HTREM- und Raman-Analysen zur Untersuchung der Strukturänderungen von Biodieselußen nach definierten Abbrandgraden und konnten mittels HRTEM einen Oxidationsmechanismus für Biodieseluße identifizieren. Dabei nahm die strukturelle Ordnung zu Beginn ab, da die äußeren geordneten Kohlenstoffschichten zuerst oxidiert wurden und Mikroporen in der Partikelhülle geöffnet wurden. Anschließend wurden die inneren, amorphen Strukturen der Rußpartikel oxidiert, wodurch eine hohle kapselartige Struktur entstand. Al-Qurashi *et al.* [129] konnten die strukturellen Änderungen während der Oxidation ihrer motorischen Ruße in den Raman-Spektren während und nach der Teiloxidationen mittels HTREM erklären. Sie stellten jedoch fest, dass sie die Art der Verbrennung also den Unterschied zwischen interner und externer Verbrennung mit Raman-Spektroskopie im Gegensatz zur HRTEM-Analyse nicht unterscheiden konnten.

HRTEM ist somit eine leistungsstarke Methode zur Identifizierung der Rußnanostruktur. Jedoch besteht die Gefahr, dass bei der Probenvorbereitung, wie einem Aufbringen von Ruß auf den Probenträger mittels einer Suspension der Partikel in einem Lösungsmittel [24, 233], oder aufgrund des niedrigen Druckes in der Probenkammer, die Rußprobe verändert wird und z. B. Beschichtungen aus adsorbierten Kohlenwasserstoffen gelöst werden oder verdampfen. Zudem ist die Analyse vieler Partikel und HRTEM-Aufnahmen erforderlich, um repräsentative Daten für die strukturbeschreibenden Parameter zu erhalten und die Gesamtheit der Partikel und nicht nur eine kleine Stichprobe zu beschreiben.

### 2.5.6 Analyse der funktionellen Gruppen mittels IR-Spektroskopie

Wie die Raman-Spektroskopie ist auch die IR-Spektroskopie eine Schwingungsspektroskopie. Anders als bei der Raman-Spektroskopie erfolgt hierbei die Anregung einer Schwingung durch die direkte Absorption von IR-Strahlung der zur Schwingungsanregung passenden Energie  $\Delta E_{vib}$  (Abbildung 2-12, S. 49 und Gleichung 2-66).

$$E_{Ph} = \Delta E_{vib} \quad (2-66)$$

Als Anregungsquelle wird eine Lichtquelle verwendet, die Licht im IR-Bereich emittiert.

Durch den unterschiedlichen Ursprung der Anregung besitzen Raman-Spektroskopie und IR-Spektroskopie unterschiedliche Auswahlregeln. Während eine Schwingung Raman-aktiv ist, wenn sich ihre Polarisierbarkeit während der Schwingung ändert, ist eine Schwingung IR-aktiv, wenn eine Änderung des Dipolmoments während der Schwingung erfolgt (Gleichung 2-67).

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 \neq 0 \quad (2-67)$$

Damit eine Schwingung IR-aktiv ist, muss auch der Ausdruck  $\langle \Phi_{vib}^{v'} | \mu | \Phi_{vib}^v \rangle$  in einer Raumrichtung ungleich Null sein, wobei  $\Phi_{vib}^v$  den Schwingungsgrundzustand mit der Schwingungsquantenzahl  $v$  und  $\Phi_{vib}^{v'}$  einen angeregten Schwingungszustand der Schwingungsquantenzahl  $v'$  beschreibt. Das Dipolmoment  $\mu$  besteht aus Komponenten der drei Raumrichtungen  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  und  $\mu_z$ . Wenn eines der Raumintegrale (Bsp. Gleichung 2-68) über die Normalkoordinate  $Q_a$  der Normalschwingung  $a$  und eine der Raumkoordinaten des Dipolmoments (beispielhaft  $\mu_x$ ) ungleich Null ist, ist die Normalschwingung  $a$  IR-aktiv.

$$[\mu_x]_{v,v'} = \int \Phi_{vib}^{v'*}(Q_a) \mu_x \Phi_{vib}^v(Q_a) dQ_a \quad (2-68)$$

Der Schwingungsgrundzustand ist immer totalsymmetrisch. Somit müssen die Komponente des Dipolmoments und die angeregte Schwingung dieselbe Symmetrie besitzen. Die Symmetrieeigenschaften der Komponenten des Dipolmoments ( $\mu_x(x)$ ,  $\mu_y(y)$  und  $\mu_z(z)$ ) sind in Charaktertafeln der Molekülgeometrien angegeben. Ist bei der Reduktion der Multiplikation dieser Darstellungen mit den Symmetriedarstellungen der Schwingungen die totalsymmetrische Darstellung enthalten, so ist die Schwingung IR-aktiv [209].

IR-Spektroskopie kann für die qualitative Analyse einer Verbindung sowie zur Quantifizierung von Substanzen (sowohl gasförmig, als auch flüssig oder als Feststoff) verwendet werden. Die Probe absorbiert selektiv die Energien der Lichtquelle, die IR-aktive Schwingungen anregen. Beim Vergleich der eingestrahlten Intensität  $I_0(\nu)$  mit der transmittierten Strahlung  $I_1(\nu)$  können die Energien der Schwingungen bestimmt werden. Die qualitative Zuordnung der Schwingungsbanden erfolgt analog zur Zuordnung der Raman-Schwingungen in Abhängigkeit der Kraftkonstanten und der an der Schwingung beteiligten Atommassen. Die Quantifizierung einer Substanz dagegen erfolgt über das Gesetz von Lambert-Beer (Gleichung 2-69) [209, 234].

$$A = \lg \frac{I_0}{I_1} = \varepsilon cd \quad (2-69)$$

Die Extinktion  $A$ , also der Logarithmus der inversen Transmission (dem Verhältnisses der transmittierten Strahlung zur eingestrahlten Intensität ( $I_1/I_0$ )) ist dabei direkt proportional zur Konzentration der Substanz  $c$ , der Länge der Messzelle  $d$  und dem molaren Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon$  [209, 234].

Neben traditioneller IR-Spektroskopie, bei der das Licht der Anregungsquelle (Nernst-Stift oder Global) geteilt und nach der Transmission eines Strahles durch die Probe beide Strahlen verglichen werden, findet die schnellere und auflösungsstärkere Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) Anwendung [234]. Bei der FTIR-Spektroskopie wird ein Michelson-Interferometer, bei dem ein interferierter Strahl in Abhängigkeit der Spiegelposition erzeugt und durch die Probe geleitet wird, statt der Strahlteilung verwendet. Der interferierte Strahl wird durch die Probe geleitet und der Detektor misst die Summe der nach der Interferenz auftretenden Lichtintensitäten. Durch Fourier-Transformation wird das Interferogramm in die einzelnen Frequenzen zerlegt, sodass ein IR-Spektrum erhalten wird. Da eine Strahlteilung unnötig ist wird das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert. Außerdem kann mit einer Messung das ganze Spektrum erfasst werden und der Detektor muss nicht jede Wellenlänge einzeln abscannen, sodass die Aufnahme eines Spektrums viel schneller vonstatten geht. Durch die Verwendung eines Lasers als internen Kalibrierstandard im Interferometer wird eine höhere Auflösung erreicht [234]. Für stark absorbierende Proben, wie z. B. Ruße, kann auf die Technik der abgeschwächten Totalreflexion (ATR, *attenuated total reflection*) zurückgegriffen werden. Dabei wird nicht direkt die Transmission gemessen, sondern die Probe fest auf einen Kristall gepresst, durch den der IR-Strahl unter mehrfachen Reflexionen an der Kristallaußenseite geleitet wird. Wegen des höheren Brechungsindex des Kristalls verglichen mit der umgebenden Luft, tritt innerhalb des Kristalls eine Totalreflexion auf. An den Stellen der Reflexion dringt der Lichtstrahl wenige Ångstrom weit in die auf dem Kristall aufgebrachte Probe ein und wird dort entsprechend der Schwingungsenergien teilweise absorbiert/abgeschwächt, wenn Schwingungen angeregt werden. Die Auswertung erfolgt analog der von traditionellen Spektren [235].

### 2.5.7 Bestimmung des EC/OC-Verhältnisses

Neben der Charakterisierung eines Rußes nach seiner chemischen Zusammensetzung über die elementare Zusammensetzung, wird Ruß oder auch atmosphärisches Aerosol oftmals über verschiedene Eigenschaften in enthaltene Kohlenstofffraktionen unterteilt. In Kapitel 2.2.1 sind die Definitionen der häufig verwendeten über thermooptische Reflexions- und Transmissionsmethoden definierten Kohlenstofffraktionen elementarer Kohlenstoff (EC), organischer Kohlenstoff (OC) und Gesamtkohlenstoff (TC) erklärt [58, 236].

Als wichtige Größe zur Aerosolcharakterisierung kann die EC/OC-Zusammensetzung eines Rußes Auskunft über seine Zusammensetzung geben, und wird zumeist für die Charakterisierung von atmosphärischen Kohlenstoffaerosolen verwendet [30]. Die OC/EC-Zusammensetzung wurde bereits verwendet, um die Wechselwirkungen von Wasser und Ruß zu beschreiben [237, 238] und wurde mit der Rußdichte korreliert [239, 240]. Da es keine EC/OC-Standards gibt, ist die Definition der OC/EC-Zusammensetzung umstritten und die Ergebnisse der Methode sind durch unterschiedliche Programme (verschiedene Temperaturprogramme und Gaszusammensetzungen) und Fehlerquellen mit Vorsicht zu betrachten und schwer zu vergleichen, da die Trennung von OC und EC verschwommen ist und nicht auf einer physikalischen Größe, sondern einem Messprotokoll beruht [30, 58, 236]. Deshalb kann bei der Analyse identischer Proben bei der Messung mittels verschiedener Protokolle der EC-Anteil um den Faktor zwei oder mehr variieren [30].

## 2. Theoretische Grundlagen

OC kann sich während der Analyse in EC umwandeln [236], Komponenten können verdampfen, oxidiert werden oder mit anderen Probenbestandteilen reagieren [30]. Zudem kann die sukzessive Abnahme der thermochemischen Widerstandfähigkeit und der optischen Absorption von graphitischen Strukturen zu nicht lichtbrechenden farblosen organischen Verbindungen [37] zu verschiedenen Ergebnissen und Problemen beim Vergleich von EC/OC-Verhältnissen führen. Auch katalytisch aktive Komponenten, die die optischen Eigenschaften nicht beeinflussen, jedoch die Rußoxidationsreaktivität stark verändern, können zu verschobenen oder sogar falschen OC- und EC-Zuordnungen führen, da sie bei der Analyse nicht zu erkennen sind [241]. Oftmals werden deshalb andere Methoden als die thermooptischen verwendet, um die Rußzusammensetzung zu bestimmen. In der Automobilbranche werden anstelle von OC die löslichen organischen Bestandteile (SOF) und flüchtigen organischen Bestandteile (VOC, VOF) zur Beschreibung der auf der Rußoberfläche adsorbierten Kohlenwasserstoffe verwendet, die ansonsten beide in die Fraktion OC fallen würden. Die löslichen Bestandteile werden dabei zumeist durch eine Soxhlet-Extraktion bestimmt während die flüchtigen Bestandteile über eine Verdampfung im Vakuum quantifiziert werden [205].

Die Bestimmung des OC/EC-Verhältnisses variiert je nach verwendeter Methode/verwendetem Protokoll, über die Gaszusammensetzungen und Temperaturprofile festgelegt werden. Neben dem der Vollständigkeit halber genannten NIOSH Protokoll (*National Institute of Occupational Safety and Health*) zur Bestimmung von EC, OC und TC ist eine weitverbreitete Methode das Protokoll IMPROVE (*Interagency Monitoring of Protected Visual Environments*), das für städtische, regionale und internationale Aerosolcharakterisierungsstudien verwendet wurde [30]. Das Protokoll IMPROVE [242] unterscheidet acht verschiedene Kohlenstofffraktionen, die über das Temperaturprogramm, die Gaszusammensetzung und den Reflexionsgrad eines HeNe-Lasers definiert sind. Die lichtabsorbierenden Kohlenstofffraktionen werden normalerweise summiert und als EC bezeichnet, während die Summe der nicht absorbierenden Kohlenstofffraktionen als OC definiert wird. Alle Fraktionen zusammen sind TC [30]. Das IMPROVE Protokoll basiert auf dem Protokoll von Huntzicker *et al.* [243], in welchem die Probe zuerst in einer Heliumatmosphäre in Stufen auf 600 °C geheizt, auf 400 °C abgekühlt und in 2 % Sauerstoff in Helium wieder auf 600 °C geheizt wird [30, 243]. Die Reflexion der Probe besitzt dabei in der Heliumatmosphäre ein konstantes Minimum und steigt bei der Sauerstoffzugabe und damit während der Oxidation des Kohlenstoffes an. Für die Korrektur der Pyrolyse, also der Umwandlung von OC zu EC während des Erhitzens in der Heliumatmosphäre, wird der Reflexionsgrad vor dem Beginn des Heizens und nach dem Start der Oxidation in 2 % Sauerstoff verwendet (bei dem Protokoll NIOSH die Transmission) [30]. Im IMPROVE Protokoll (insgesamt 30 min, NIOSH ca. 22 min) wird die Probe in Helium auf 120 °C (OC1), 250 °C (OC2), 450 °C (OC3) und 550 °C (OC4) geheizt und die Temperatur jeweils für eine definierte Zeit gehalten. Nach der Oxidation der emittierten Kohlenstoffkomponenten mittels MnO<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub> erfolgt, in einem mit Wasserstoff angereicherter Nickel-Katalysator, die Umsetzung des entstandenen CO<sub>2</sub> zu Methan, welches zur Quantifizierung der emittierten Kohlenstoffmenge mittels Flammenionisationsdetektor (FID) dient. Gleichzeitig wird der Reflexionsgrad der Probe überwacht [30, 242]. Die unterschiedlichen OC-Fraktionen sind über die Temperatur, bei der sie emittiert werden, definiert. Der Wechsel zu 2 % Sauerstoff in Helium erfolgt bei 550 °C. Ab dem Zeitpunkt, an dem der Reflexionsgrad den Ausgangswert vor der Erhitzung in Helium erreicht hat, beginnt die EC-Emission. Vorherige Emissionen werden trotz der oxidierenden Atmosphäre noch zu OC gezählt, um die vorangegangene OC-Pyrolyse zu korrigieren [242]. Es erfolgt auch in der oxidativen Atmosphäre eine

stufenweise Erhitzung zur Ermittlung der einzelnen EC-Fractionen von 550 °C (EC1) auf 700 °C (EC2) und 850 °C (EC3). Zum Schluss erfolgt die Injektion einer bekannten Menge Methan zur Kalibrierung des FID. [30].

### 2.5.8 Ascheanalyse mittels ICP-MS

Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS, *inductively coupled plasma mass spectrometry*) ist eine spurenanalytische Methode zum simultanen Nachweis vieler Elemente (bis zu 70) mit niedrigen Nachweisgrenzen von bis zu 1-100 ppt und einem linearen Bereich von über acht Größenordnungen [244, 245]. Aufgeschlossene und in Lösung überführte Proben werden in einem Argon-Trägergasstrom zerstäubt. Mittels eines Hochfrequenzgenerators und einer Induktionsspule (40 MHz, 900–1200 W) wird ein Argonplasma mit elektronischen Temperaturen bis zu 10 000 °C erzeugt. Wird die zerstäubte Probe in das Plasma geleitet, verdampft das Lösungsmittel, die molekulare Struktur wird in Atome aufgebrochen und die Atome werden ionisiert. Über das Druckgefälle wird ein Teil der ionisierten Probe durch einen Übergang aus Blenden und Skimmern in das Massenspektrometer (MS) überführt. Als Massenspektrometer können Quadrupol-MS, Sektorfeld-MS, Laufzeitmassenspektrometer oder Kombinationen dieser Geräte verwendet werden. Im MS erfolgt die Auftrennung der Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis  $m/z$  und ihre Detektion mittels Zwei-Stufen-Multiplier mit diskreten Dynoden oder Faraday-Detektoren [244, 245]. Durch Matrix-Effekte und sich überlagernder Massen können Fehler auftreten, sodass die Verwendung interner Standards [244] sinnvoll ist. Auch die Verwendung und Methodenüberprüfung mittels zertifizierter Referenzmaterialien ist wünschenswert. Bei der Sammlung von Ruß auf einem Filter wird der Ruß zumeist zusammen mit dem Filter (z. B. Quarzfaserfilter) aufgeschlossen, da die Ablösung der kompletten Probe vom Filter schwierig ist. Bei dem Aufschluss werden zumeist die organischen Bestandteile mit Wasserstoffperoxid oder Salpetersäure oxidiert, während die anorganischen Bestandteile durch Mischungen starker Säuren in Lösung überführt werden. Zudem wird für einen effizienteren Aufschluss oft auf Mikrowellengeräte zurückgegriffen [244].

Da Aschebestandteile die Rußreaktivität stark beeinflussen können, ist eine Analyse der Asche für eine vollständige Rußcharakterisierung sinnvoll. Asche gelangt über Additive im Kraftstoff sowie über Motorabrieb, Motorverschleiß und anorganische Bestandteile des Motoröls in motorische Ruße. Zur Analyse der Asche in Rußen eignet sich die ICP-MS. Nach einem Aufschluss der auf einem Filter gesammelten Probe können die Aschebestandteile mittels ICP-MS identifiziert und quantifiziert werden. So zeigte Schmid [207], dass die Ruße, bei denen eine Korrelation der Differenzintegrale mit der mittels TPO ermittelten Reaktivität nicht gegeben war, einen hohen Ascheanteil aufwiesen. Bladt *et al.* [121] quantifizierten Eisen in intern gemischten Rußen mittels ICP-MS und konnten eine Abhängigkeit der Reaktivität von den Konzentrationen der mittels ICP-MS bestimmten anorganischen Bestandteile feststellen.

### 2.5.9 Leitfähigkeit zur Rußcharakterisierung

#### Theoretische Grundlagen zur Leitfähigkeit

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , also die Fähigkeit eines Materials elektrischen Strom zu leiten, oder ihr Kehrwert, der spezifische Widerstand (oder auch Resistivität)  $\varrho = 1/\sigma$ , ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Feststoffen, die sich bei Raumtemperatur über mehr als 25 Größenordnungen erstrecken kann (ohne Berücksichtigung von Supraleitern bei niedrigen Temperaturen mit  $10^{20} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ). Je nach Höhe der Leitfähigkeit werden Materialien in Leiter, Halbleiter und Nichtleiter unterteilt. Dabei besitzen die Leiter, meist Metalle, bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit im Bereich von  $10^4$ – $10^6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Nichtleitende Materialien besitzen eine Leitfähigkeit unter  $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ , mit  $10^{-7}$ – $10^{-22} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Die Materialien im Bereich dazwischen werden als Halbleiter mit einer Leitfähigkeit im Bereich  $10^{-6}$ – $10^3 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  bezeichnet [106, 246].

Die unterschiedliche Leitfähigkeit lässt sich durch die elektronische Struktur der Materialien erklären. Metalle besitzen freie Elektronen, die sich in einem elektrischen Feld bewegen können. Durch elektrostatische Wechselwirkungen (Stöße) mit Atomkernen verlieren die Elektronen Energie, was den elektrischen Widerstand ausmacht. Mit steigender Temperatur nehmen die Stöße zwischen Elektronen und Gitteratomen zu, was zu einer Abnahme der Leitfähigkeit führt. Bei Halbleitern und Isolatoren dagegen liegen wegen der starken Bindungen der Elektronen und Atome nur sehr wenige oder keine Elektronen als freie Elektronen vor, sodass die elektrische Leitfähigkeit gering ist. Dies lässt sich über das Bändermodell erklären. Durch den Zusammenschluss der Atome zu einem Festkörper bilden sich aus den lokalisierten Orbitalen Energiebänder, in denen sich die Elektronen aufhalten können. Jedes Material bildet dabei eine einzigartige Bandstruktur aus, in der die Energiebänder getrennt oder überlappend sowie je nach Elektronenkonzentration und Stärke der Überlappung komplett oder partiell besetzt oder unbesetzt vorliegen können. Die Energie des höchsten gefüllten Niveaus wird dabei als Fermi-Energie  $E_F$  bezeichnet.

Während Metalle teilweise befüllte Energiebänder besitzen, liegen bei Isolatoren und Halbleitern komplett gefüllte Energiebänder mit unterschiedlichen Abständen zum nächsthöheren Energieband vor. Nach der Quantentheorie können Materialien mit teilweise gefüllten Energiebändern elektrischen Strom leiten. Die Elektronen nahe der Fermi-Energie werden dafür leicht über die Fermi-Energie in einen erlaubten, aber unbesetzten Zustand angehoben und können im elektrischen Feld durch Beschleunigung einen Stromfluss erzeugen. Die Leitfähigkeit hängt dabei von der Geschwindigkeit der Elektronen (Fermi-Geschwindigkeit) und der Besetzungsdichte bei der Fermi-Energie ab [106, 246, 247].

Bei Halbleitern und Isolatoren liegt bei einer Temperatur von 0 K das höchste gefüllte Energieband, das Valenzband, komplett gefüllt vor. Über eine Energielücke (Bandlücke) ist es vom nächsthöheren unbesetzten Energieband, dem Leitungsband, getrennt. In der Bandlücke können sich keine Elektronen aufhalten. Wenn im Valenzband keine unbesetzten erlaubten Energiezustände vorliegen, in die Elektronen thermisch angeregt werden können, und das Leitungsband unbesetzt und energetisch weit entfernt ist, ist das Material ein Isolator. Wenn bei geringen Bandlücken eines Halbleiters (0.1–4 eV [106]) und Raumtemperatur einige Elektronen (eines aus  $10^{13}$ ) thermisch über die Bandlücke in das Leitungsband angeregt werden können, kann

eine Leitfähigkeit erzeugt werden. Bei Isolatoren ist die Bandlücke ( $> 4 \text{ eV}$  [106]) so groß, dass keine thermische Anregung der Elektronen ins Leitungsband erfolgen kann, sodass dieses auch bei höheren Temperaturen unbesetzt ist und keine Leitfähigkeit auftreten kann. Die Leitfähigkeit von Halbleitern ist abhängig von der Anzahl der Elektronen im Leitungsband und deren Beweglichkeit und damit von der Bandlücke, der Temperatur sowie Verunreinigungen und Gitterdefekten, die die Bandlücke und die Besetzung beeinflussen können. Im Gegensatz zur Leitfähigkeit bei Metallen steigt die Leitfähigkeit mit der Temperatur, da mehr Elektronen thermisch ins Leitungsband angeregt werden können. Durch die Anregung der Elektronen ins Leitungsband werden unbesetzte Stellen im Valenzband, die Defektelektronen oder Elektronenlöcher erzeugt, die als positive Ladungsträger genähert werden können und ebenfalls zur Leitfähigkeit beitragen. Die Gesamtleitfähigkeit ist damit die Summe der Leitfähigkeit der Elektronen und der Leitfähigkeit der Löcher und wird als intrinsische Leitfähigkeit bezeichnet. Als Fermi-Energie wird bei den intrinsischen (undotierten) Halbleitern oder Eigenhalbleitern, die mittlere Fermi-Energie der Elektronen und der Löcher bezeichnet, die dadurch ungefähr in der Mitte der Bandlücke angesiedelt ist [106, 246, 247].

Die gemessene Leitfähigkeit oder der ermittelte Widerstand einer Probe ist immer abhängig von der Geometrie der Probe. Jedoch können auch die Kontakte an der Probe sowie die physikalischen Bedingungen des Umfeldes wie Temperatur und Druck die ermittelten Werte beeinflussen. Bei elektrischen Leitern erfolgt die Messung des Widerstandes einer meist stangenförmigen Probe entlang einer Richtung über das Anlegen eines Stromes  $I$  an ein Stück des Leiters und die Messung des Spannungsabfalles  $U$  zwischen zwei Spannungssonden. Über das Ohm'sche Gesetz (Gleichung 2-70) kann der elektrische Widerstand  $R$  des Materials bestimmt werden [28, 246].

$$U = RI \quad (2-70)$$

Bei einem homogen leitenden Material ist dabei der Widerstand  $R$  proportional zum spezifischen Widerstand  $\rho$  und der Länge  $L$  der Probe und indirekt proportional zur Querschnittsfläche  $A$  der Probe (Gleichung 2-71) [246].

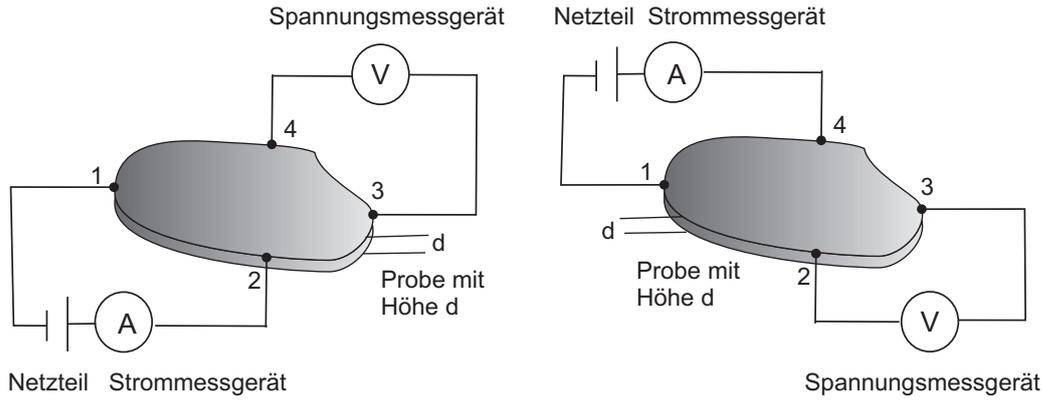
$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (2-71)$$

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit, die vor allem bei Halbleitern, aber auch bei Metallen, verwendet wird, ist die Messmethode mittels eines Vierpunktprinzips nach Van der Pauw [28, 29], für flache Proben mit ansonsten beliebigen Formen. Für die Anwendbarkeit der Methode nach Van der Pauw müssen vier Bedingungen erfüllt sein [28, 29]:

- Die Kontakte liegen am Rand der Probe.
- Die Kontakte sind genügend klein.
- Die Probe besitzt eine gleichmäßige Dicke.
- Die Probe darf keine isolierenden Löcher aufweisen.

Von den vier angebrachten Kontakten (Kontakte 1, 2, 3, 4) werden zwei nebeneinanderliegende (Kontakte 1, 2) benutzt, um einen Strom  $I_{12}$  durch die Probe zu leiten. Der Spannungsabfall  $U_{34}$  wird an den anderen beiden Kontakten (Kontakte 3, 4) bestimmt, woraus sich der Widerstand  $R_A = U_{34}/I_{12}$  ergibt (Abbildung 2-17, links). Analog ist ein zweiter Widerstand  $R_B = U_{23}/I_{14}$

## 2. Theoretische Grundlagen



**Abb. 2-17:** Kontaktierung der Probe bei der Bestimmung der Leitfähigkeit nach dem Prinzip von Van der Pauw. Bestimmung des Widerstandes  $R_A = U_{34}/I_{12}$  (links) und des Widerstandes  $R_B = U_{23}/I_{14}$  (rechts).

mittels des durch die Probe geleiteten Stromes  $I_{14}$  (Kontakte 1, 4) und dem Spannungsabfall  $U_{23}$  (Kontakte 2, 3) definiert (Abbildung 2-17, rechts).

Für den Zusammenhang der beiden Widerstände gilt mit dem spezifischen Widerstand  $\rho$  und der Dicke  $d$  der Probe Gleichung 2-72 [28, 29].

$$\exp\left(-\pi R_A \frac{d}{\rho}\right) + \exp\left(-\pi R_B \frac{d}{\rho}\right) = 1 \quad (2-72)$$

Um die Bestimmung des spezifischen Widerstandes zu erleichtern, kann Gleichung 2-72 zu Gleichung 2-73 umgeformt werden [28].

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_A + R_B}{2} f\left(\frac{R_A}{R_B}\right) \quad (2-73)$$

Hierbei ist  $f$  ein Korrekturfaktor in Abhängigkeit der Widerstände  $R_A$  und  $R_B$  (Gleichung 2-74). Gleichung 2-74 kann iterativ gelöst werden [28]. Bei gleichen Widerständen  $R_A$  und  $R_B$  ist  $f = 1$ .

$$\frac{R_A - R_B}{R_A + R_B} = f \operatorname{arccosh}\left(\frac{\exp(\ln 2/f)}{2}\right) \quad (2-74)$$

### Leitfähigkeit von Ruß

Kohlenstoffmaterialien können abhängig von ihrer Struktur eine sehr unterschiedliche Leitfähigkeit aufweisen. Während Diamant mit seinen lokalisierten kovalenten Bindungen ein Isolator mit einer Bandlücke von 5.2 eV und deshalb einer sehr geringen Leitfähigkeit  $\sigma \ll 10^{-10} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  [106] ist, wird Graphit als Halbmetall mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten entlang und entgegen der Graphenschichten bezeichnet. Entlang der Graphenschichten besitzt Graphit durch die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen eine um den Faktor  $10^4$  größere Leitfähigkeit als senkrecht zu den Schichten. Entlang der Graphenschichten ist Graphit als elektrischer Leiter mit einem Bandüberlapp von 36 meV zu verstehen, wobei hier die Leitfähigkeit mit der Temperatur abnimmt, dagegen nimmt die Leitfähigkeit senkrecht der Graphenschichten mit der Temperatur zu. In dieser Raumrichtung wird Graphit als Halbleiter gesehen [106, 248]. Als Leitfähigkeit sind in der Literatur

Werte von  $2.6 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  für Graphit [106], richtungsabhängige Leitfähigkeitswerte für Graphit von  $2 - 4 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  in Richtung der Graphenschichten und  $3 \cdot 10^2 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  senkrecht zu den Graphenschichten [248] sowie eine Leitfähigkeit von  $1.8 - 5 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  für graphitisierte Kohlenstofffasern [249] zu finden. Graphitische Ruße besitzen nach Sichel *et al.* [250] eine Leitfähigkeit von  $\sim 10^5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  wenn sie dicht genug gepackt sind, dass sich die Rußdomänen berühren. Probst gibt den Bereich der Leitfähigkeit für Ruße von  $10^1 - 10^4 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  an [251].

Neben der erwähnten Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und der Abhängigkeit von der Geometrie, liegen Unterschiede in der Leitfähigkeit von Rußen unter anderem in deren Struktur und Zusammensetzung. Als Mehrkomponentensystem (Ruß mit Verunreinigungen), inhomogenem Ruß oder als einfaches Ruß-Luft-Gemisch unterschiedlicher Dichte, können alle Komponenten des Gemisches mit einer teilweise sehr unterschiedlichen Leitfähigkeit zur Gesamtleitfähigkeit der Mischung beitragen. Oftmals wird eine Perkolationstheorie, also die Theorie vom Ausbilden von zusammenhängenden Gebieten (Clustern) bei zufallsbedingtem Besetzen von Strukturen aus leitenden und nichtleitenden Bestandteilen, zur Beschreibung der Leitfähigkeit der Mischung verwendet. Die Perkolationstheorie beschreibt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Volumenfraktion  $\phi$  der leitenden Komponente, der kritischen Volumenfraktion  $\phi_c$ , bei der die Mischung leitend wird und einem Leitfähigkeitsexponenten  $t'$ .  $\sigma_0$  ist dabei ein Vorfaktor, der mit der Leitfähigkeit der Bestandteile am Schwellenwert zusammenhängt [251, 252].

$$\sigma = \sigma_0(\phi - \phi_c)^{t'} \quad (2-75)$$

Deprez und McLachlan [252] bestimmten die Leitfähigkeit von Graphitpulvern bei der Kompression in einer hydraulischen Presse und konnten die Leitfähigkeit des Graphit-Luft-Gemisches unter Berücksichtigung der Perkolationstheorie als Funktion der Leitfähigkeit von Graphit, sowie des kritischen Volumenanteils, also des Perkulationschwellwertes des Graphit-Luft-Gemisches in der Presse und der Kombination der effektiven Entmagnetisierungskoeffizienten der Graphitpartikel und des kritischen Volumenanteils, beschreiben [252]. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Dichte von komprimierten Rußen wurde von Probst und Grivei [253] durch Kompression von Industrierußen zwischen zwei Kupferelektroden in einem isolierenden Zylinder untersucht. Durch eine höhere Kompression und somit einer höheren Dichte der Rußprobe wurde ein stärkerer Kontakt zwischen den Rußpartikeln erzeugt, das Probenvolumen und der spezifische Widerstand zeigten dadurch eine Abnahme, und erlaubten eine Unterscheidung der Industrieruße mit unterschiedlichen Leerraumvolumina (Zwischenräume zwischen Aggregaten sowie Porenvolumen) und Oberflächen [253].

Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, können Ruße unterschiedliche Ordnungen in ihrer Nanostruktur aufweisen, sowie Verunreinigungen oder Beschichtungen besitzen. Nach Grob *et al.* [26] besteht ein Zusammenhang zwischen der strukturellen Ordnung von Industrierußen ( $< 1\%$  anorganische und organische Bestandteile) und ihrer Leitfähigkeit. Dazu wurde die Leitfähigkeit der auf eine einheitliche Dichte ( $\sim 2.5 \text{ g cm}^{-3}$ ) gepressten Ruße mittels einer Anordnung nach Van der Pauw bestimmt und mit dem Peakverhältnis der Raman-Spektren verglichen, wobei ein Anstieg der Leitfähigkeit mit steigendem I(D)/I(G)-Verhältnis festgestellt wurde. Da die Reaktivität der analysierten Industrieruße mit zunehmender Ordnung abnahm, war auch eine direkte Korrelation der Leitfähigkeit mit der Reaktivität dieser Ruße bei der TPO möglich [26]. Auch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Volumenanteil einer anorganischen Komponente im Graphit wurde mit der Methode nach Van der Pauw bestimmt. Dabei konnte ein Perkola-

## 2. Theoretische Grundlagen

tionsverhalten mit einem starken Anstieg der Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen ab einem kritischen Massenanteil, bei dem sich leitende Verbindungen in der Mischung ausbilden konnten, gefolgt von einem linearen Zusammenhang der logarithmischen Leitfähigkeit mit dem Logarithmus der Differenz des Massenanteils und des kritischen Massenanteils, festgestellt werden. Als Erklärung für kleine kritische Massenanteile wurde die Möglichkeit des Tunnelns der elektrischen Ladungsträger durch die Potentialbarriere gegeben [26].

Eine Methode, bei der die elektrische Leitfähigkeit zur Quantifizierung von Rußaerosolen verwendet wird, ist die Leitwertbestimmung  $G$  mittels resistiven Sensoren mit einer interdigitalen Elektrodenstruktur. Diese kann zur Überwachung der Funktionstüchtigkeit eines DPFs im Abgasstrang eines Dieselfahrzeuges eingesetzt werden [27]. Der resistive Partikelsensor besteht aus einem Keramiksubstrat, das auf der Unterseite eine passivierte Platinmäanderstruktur als Heizelement für die Regeneration besitzt. Auf der Oberseite sind zwei Elektroden in einer interdigitalen Kammstruktur (oder als verschlungene Mäander) angebracht. Als Elektrodenmaterial werden leitfähige und temperaturstabile Materialien, z. B. Platin gewählt [254]. Solange keine Rußpartikel auf dem Sensor vorhanden sind, ist der Widerstand unendlich groß (nicht messbar). Bei der Abscheidung weniger, verstreuter Rußpartikel bleibt der Widerstand unmessbar groß. Mit der Zeit und einer zunehmenden Rußmenge bilden sich dendritische, leitende Pfade aus Rußpartikeln zwischen den Elektroden aus. Dabei erreicht der Sensor den Perkolationsschwellenwert, ab dem der Widerstand des Sensors plötzlich um mehrere Größenordnungen abnimmt. Durch die Abscheidung weiterer Rußpartikel nehmen die die isolierenden Bereiche überbrückenden Rußpfade zu und die Höhe der Rußschicht steigt. Dabei nimmt der Sensorwiderstand weiter ab. Zur Regeneration des Sensors können die eingebauten Heizelemente verwendet werden, die den Sensor bis zu Temperaturen ausreichend für den Rußabbrand aufheizen. Die Zeit die verstreicht, bis der Widerstand oder der Leitwert einen festgelegten Schwellenwert unterschreitet bzw. überschreitet, kann als Hinweis für die Filtereffizienz des DPFs gesehen werden [27].

### 2.5.10 Analyse mittels Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie (ESR)

Zur Untersuchung von elektronischen Zuständen paramagnetischer Spezies eignet sich die Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie (ESR, auch *electron paramagnetic resonance* (EPR)), die auf der Wechselwirkung der magnetischen Dipolmomente der Elektronen mit elektromagnetischer Strahlung im Frequenzbereich  $10^9\text{--}10^{12}\text{ s}^{-1}$  (1–1000 GHz) beruht [255]. Damit ein Material ein magnetisches Dipolmoment oder einen Elektronenspin-Drehimpuls besitzt, muss die Multiplizität der Elektronenzustände größer als eins sein, das Material muss also ungepaarte Elektronen aufweisen. Dies ist bei freien Radikalen in Festkörpern, Flüssigkeiten oder der Gasphase der Fall. Neben Materialien mit mehr als einem ungepaarten Elektron wie Systemen im Triplett-Zustand oder Biradikalen, können auch Übergangsmetallionen bis zu fünf oder sieben ungepaarte Elektronen aufweisen. Auch Festkörper mit Fehlstellen und Gitterlücken von negativen Ionen oder Materialien mit Leitungselektronen (Metalle und Halbleiter) können paramagnetische Einheiten bilden [255].

Das magnetische Moment des Elektrons  $\mu_e$  setzt sich aus dem Bohr'schen Magneton  $\beta_e$  mit der Elektronenladung  $e$ , der Elektronenmasse  $m_e$  und dem reduzierten Wirkungsquantum  $\hbar$ , der

Spinquantenzahl  $M_s$  sowie dem  $g$ -Faktor, dem Zeeman-(Korrektur-)Faktor zusammen (Gleichung 2-76) [255].

$$\mu_e = -g\beta_e M_s = -g \frac{|e|\hbar}{2m_e} M_s \quad (2-76)$$

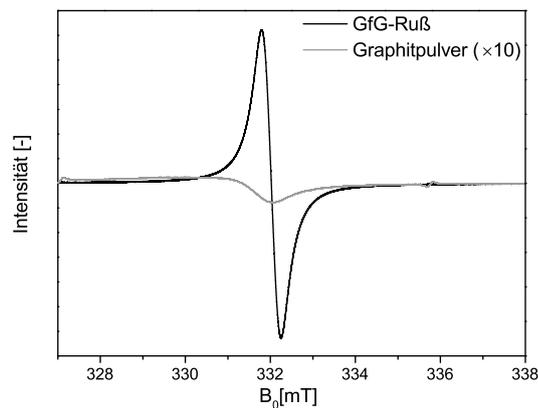
Die magnetischen Momente sind willkürlich im Raum orientiert, richten sich beim Anlegen eines Magnetfeldes mit der magnetischen Feldstärke  $H$ , die über die Permeabilität  $\mu_m$  proportional zur magnetische Flussdichte  $B$  ist, jedoch parallel oder antiparallel zum Magnetfeldvektor, aus. Da die magnetischen Energien  $U_m$  neben dem magnetischen Moment des Elektronenspins  $\mu_e$  von der magnetischen Flussdichte abhängen (Gleichung 2-77), spalten sich die Energien der Energieniveaus der einzelnen Spinquantenzahlen in Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte auf, was als Zeeman-Effekt bekannt ist [255].

$$U_m = g\beta_e B M_s \quad (2-77)$$

Bei der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung kommt es zum Übergang zwischen den Energieniveaus, wenn die Energie der Strahlung dem Energieunterschied der aufgespaltenen Energieniveaus entspricht (Gleichung 2-78 mit  $|\Delta M_s| = 1$ ) [255].

$$E_{Ph} = h\nu = \Delta U = g\beta_e B \quad (2-78)$$

Die Energie des Übergangs hängt somit nur von der magnetischen Flussdichte und dem  $g$ -Faktor ab. Der  $g$ -Faktor ist dabei verbindungsspezifisch und reicht oftmals zur Identifizierung der paramagnetischen Substanz aus. Für freie Elektronen im Vakuum nimmt er den Wert  $g_e=2.0023$  an [255]. Über Integration des Signals kann auch eine Quantifizierung der paramagnetischen Spezies erfolgen, da die Signalfäche direkt proportional zur statischen Suszeptibilität ist. Zur Bestimmung der Energien der Übergänge bei der ESR-Spektroskopie wird die Probe in einem Resonator in ein Magnetfeld (ca. 0.3 T [255]) eingebracht. Die Wellenlängen der Anregungsquelle sind im Mikrometerbereich (ca. 9 GHz [255]). Die Analyse kann je nach Spektrometer über eine Variation des Magnetfeldes bei einer festen Mikrowellenfrequenz oder bei einer Variation der Anregungsfrequenz bei einem konstanten Magnetfeld erfolgen. Als ESR-Spektrum wird üblicherweise die erste Ableitung des Signals angegeben (Abbildung 2-18).



**Abb. 2-18:** ESR-Spektren von GfG-Ruß und Graphitpulver (10× vergrößert).

Die ESR-Spektroskopie ist geeignet, die molekulare und elektronische Struktur von Kohlenstoffverbindungen zu untersuchen [256]. Nach Singer und Lewis [256] werden die ESR-Signale bei

## 2. Theoretische Grundlagen

Graphit (und bei bei hohen Temperaturen entstandenen Kohlen) durch ungepaarte Elektronen im Leitungsband hervorgerufen. Bei Materialien, die bei der Pyrolyse bei niedrigeren Temperaturen entstehen, stellen dagegen freie aromatische  $\pi$ -Radikale die stabilen paramagnetischen Spezies. Dabei sind die ungepaarten Elektronen über das mehrkernige aromatische Ringsystem delokalisiert und stark resonanzstabilisiert [256]. Die literaturbekanntesten  $g$ -Werte von Rußen liegen nahe dem Wert des freien Elektrons [257].

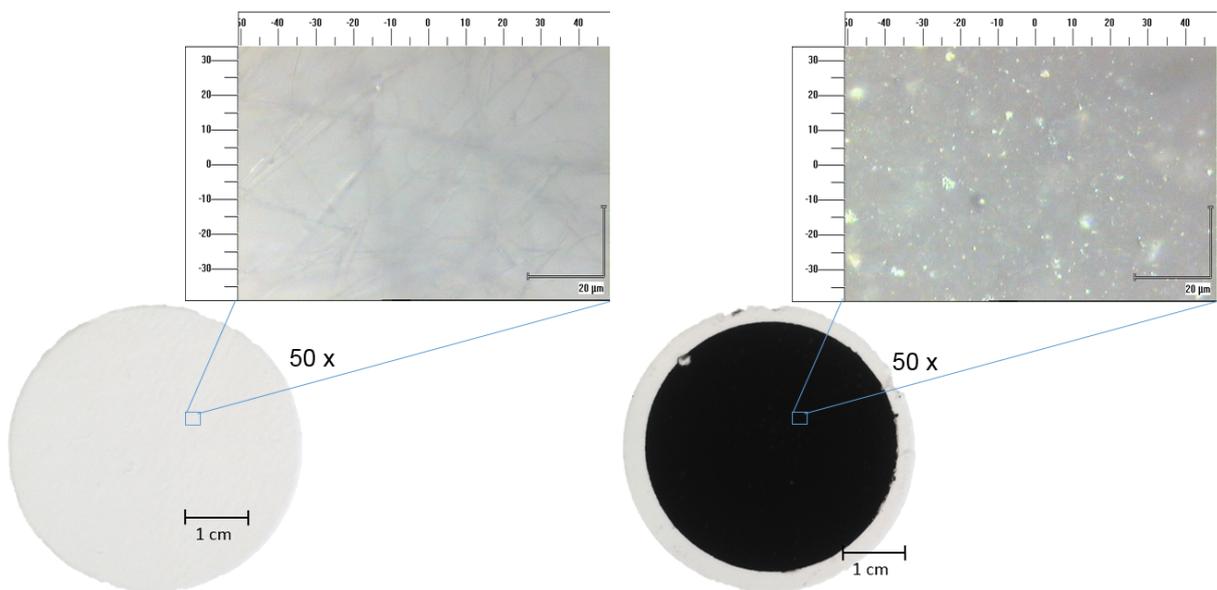
Bei der Rußanalytik wurde die ESR-Spektroskopie von Kamm [257] zur Bestimmung der Spindichte und des  $g$ -Wertes von Dieselrußen ( $(6 \pm 3) \cdot 10^{-5}$  Spins/C-Atom und  $g = 2.0039$  und  $g = 2.0020$ ) und GfG-Ruß ( $(7 \pm 2) \cdot 10^{-4}$  Spins/C-Atom und  $g = 2.0034$  und  $g = 2.0015$ ) verwendet. Kamm identifizierte dabei neben dem Haupt-ESR-Signal zusätzlich eine Schulter bei etwas höheren  $g$ -Werten. Zudem wurde das ESR-Signal mit fortschreitender partieller isothermer Oxidation von GfG-Ruß mit Ozon und Stickstoffdioxid verfolgt, das eine Abnahme der paramagnetischen Einheiten proportional zur Rußmasse zeigt. Während der Oxidation änderten sich die Intensitäten der beiden Signale zueinander, weshalb das Hauptsignal bei einem niedrigeren  $g$ -Wert amorphem Kohlenstoff zugeordnet wurde [257]. Dagegen verwendeten Yamanaka *et al.* [258] die ESR-Spektroskopie zur Analyse von Dieselruß und Dieselabgaspartikeln. Auch hier wurden zwei Signale für Dieselruß gefunden. Während das Kohlenstoffradikal ein Signal bei  $g = 2.003$  lieferte, konnte ein zusätzliches sehr breites Signal bei  $g = 2.1$  identifiziert werden das ebenfalls von Kohlenstoffradikalen einer anderen Konfigurationen, nämlich stark wechselwirkenden Aggregaten hervorgerufen wurde. Wärmebehandlungen der Ruße zeigten durch die Verbrennung organischer Bestandteile bis  $250^\circ\text{C}$  eine Zunahme des ESR-Signals bei  $g = 2.003$ , das *dangling bonds*, also  $\sigma$ -Radikalen zugeordnet wurde [258].

# 3 Experimenteller Teil

## 3.1 Probenmaterialien und Probengenerierung

### 3.1.1 Rußprobensammlung

Zur Analyse von Rußproben und Referenzmaterialien wurden diese mittels Filtration auf unterschiedlichen Filtermaterialien gesammelt oder mittels thermophoretischer Abscheidung auf entsprechende Probenplättchen abgeschieden, da die Ruße entweder direkt in der Aerosolphase generiert oder zur besseren Vergleichbarkeit und zur Aufbringung auf den gewünschten Probenträger in die Aerosolphase überführt wurden.

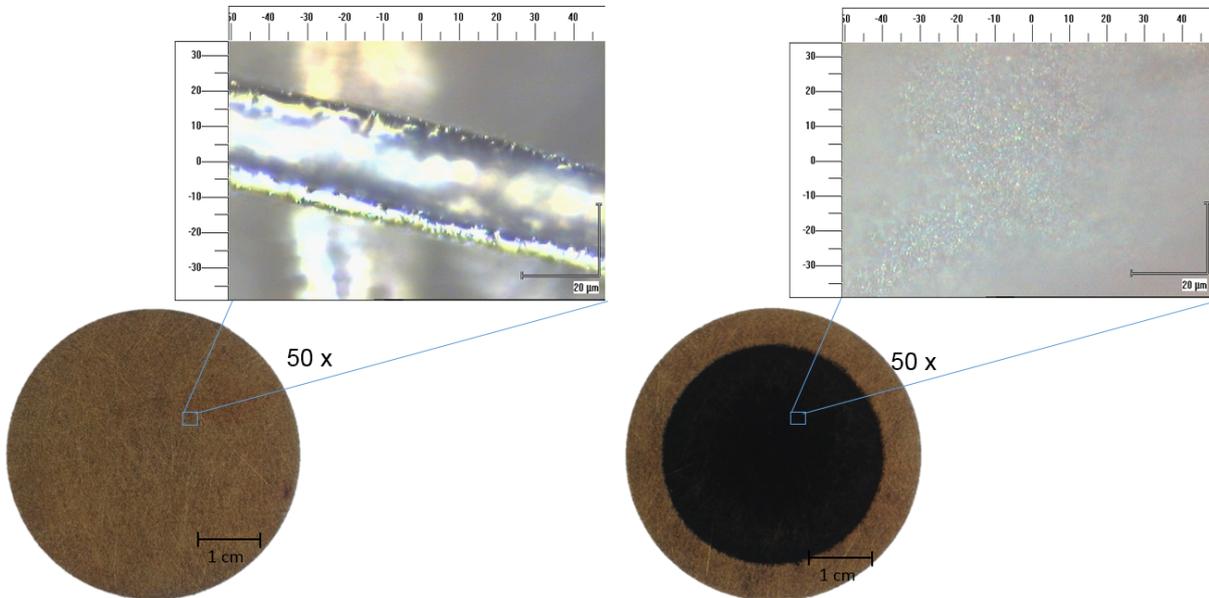


**Abb. 3-1:** Quarzfaserfilter ohne (links) und mit GfG-Ruß (rechts) jeweils Gesamtfilter sowie ein Ausschnitt bei 50-facher Vergrößerung.

Als Filtermaterialien wurden Quarzfaserfilter (QF) sowie Metallfaservliesfilter (MFV) verwendet. Die bindemittelfreien Quarzfaserfilter (QR-100, Advantec, Japan, Durchmesser 47 mm, Dicke 0.38 mm, Filtereffizienz DOP (Di-n-octylphthalat)  $0.3 \mu\text{m} = 99.99\%$  [259] oder Tissuquartz Pallflex, Pall Life Sciences, USA, Durchmesser 47 mm, Dicke 0.432 mm, Filtereffizienz DOP  $0.3 \mu\text{m} 99.9\%$  [260]) wurden vor der Beladung mit Ruß für 24 h im Muffelofen (MR 170 E, Heraeus, Deutschland) bei  $500^\circ\text{C}$  an Luft ausgeheizt, um eventuell vorhandene organische Verunreinigungen sowie adsorbierte Komponenten zu entfernen. Anschließend wurden sie bis zur Verwendung im Exsikkator an Luft über Silikagel (Silica Gel Orange, 2–5 mm mit Indikator, Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland) gelagert. In Abbildung 3-1 sind ein unbeladener und ein mit GfG-Ruß beladener Quarzfaserfilter zu sehen. Zudem sind mit einem Mikroskop (LeicaDMLM, Leica Microsystems, Deutschland) aufgenommene Vergrößerungen von Filterausschnitten ( $50\times$ -Objektiv) gezeigt. Die Berußung der Filter erfolgte in Filterhaltern (zwei konische Edelstahlhälften mit einem Öffnungswinkel von  $45^\circ$ , Schlauchanschlüssen, Dichtung und

### 3. Experimenteller Teil

einem breitmaschigen Stahlgeflecht zur Filterstabilisierung), durch die ein mittels Pumpe (Vakuumpumpe VDE 0530, KNF Neuberger, Deutschland) und Nadelventil geregelter definierter Volumenstrom an Rußaerosol gesogen wurde. Ein Edelstahlring von 4 mm Breite auf dem Filter verhinderte die Berührung des Filterrandes für eine bessere Handhabung des Filters.

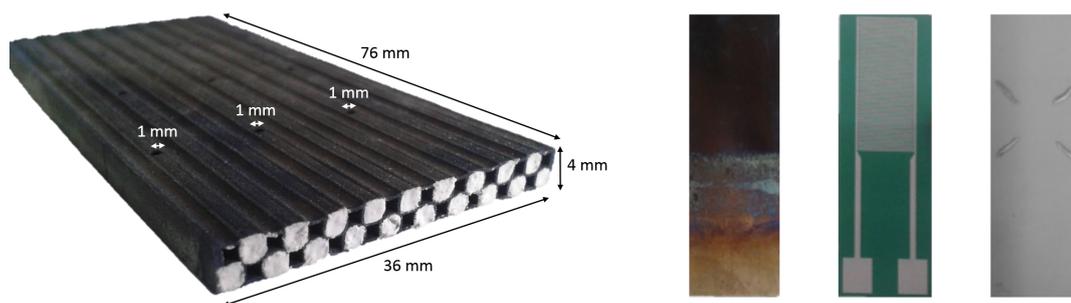


**Abb. 3-2:** Metallfaservliesfilter ohne (links) und mit GfG-Ruß (rechts) jeweils GesamtfILTER sowie ein Ausschnitt bei 50-facher Vergrößerung.

Die Metallfaservliesfilter (MFV) wurden mit einem Durchmesser von 46 mm aus Metallfasermatten (Bekipor ST DPF 701, Bekaert, Belgien, Fe-Cr-Al-Legierung nach DIN EN 1.4767, Porosität 80 %, Dicke 0.3 mm, Abscheideeffizienz ca. 30 % [25]) gestanzt. Dieses Material wurde wegen seiner hohen Temperaturbeständigkeit sowie des geringen Kohlenstoffanteils von 0.024 % [261] gewählt. Die Filter wurden analog zu den Quarzfaserfiltern ausgeheizt und gelagert. In Abbildung 3-2 sind ein un behandelter Metallfaservliesfilter und ein mit GfG-Ruß beladener Metallfaservliesfilter zu sehen, sowie mit einem Mikroskop (LeicaDMLM, Leica Microsystems, Deutschland) aufgenommene Vergrößerungen von Filterausschnitten (50 $\times$ -Objektiv). Die Beladung der Filter erfolgte analog der Beladung der Quarzfaserfilter.

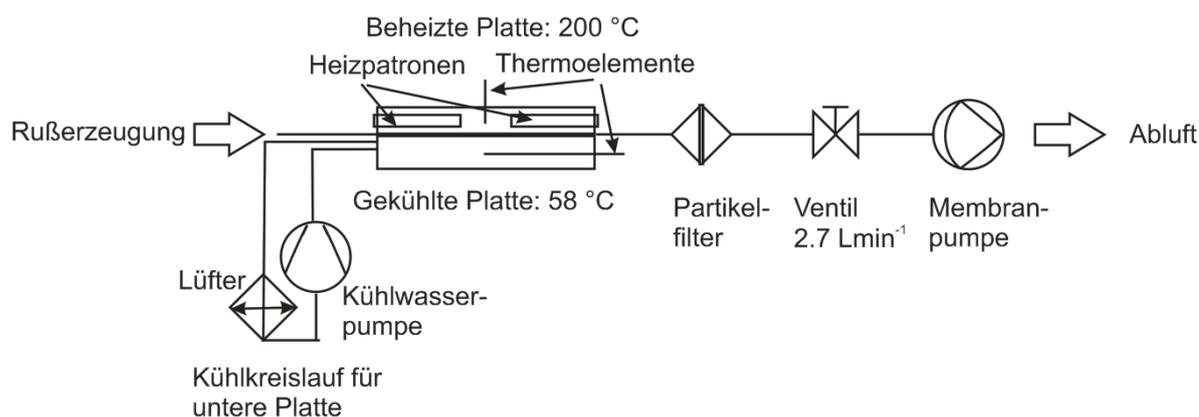
Zur Verfolgung der Änderung der Rußstruktur in Dieselpartikelfiltern (DPF) wurden DPF-Segmente (Abbildung 3-3, links) als Rußträger verwendet. Die DPF-Segmente (SG3, Standard Pkw-DPF, Saint-Gobain, Deutschland, reines SiC) wurden am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT, Universität Stuttgart) zweireihig zu 76  $\times$  36  $\times$  4 mm zugeschnitten, die Kanäle wechselseitig mit Zement (Sepp Zeug GmbH & Co. KG, Deutschland) verschlossen und die Kanäle auf der Oberseite mit neun Bohrungen mit 1 mm Durchmesser versehen (Abbildung 3-3, links). Am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse (LTTT, Universität Bayreuth) wurden die DPF-Segmente nach dem Ausheizen für 4 h bei 640 °C an Luft mittels eines am ICVT entwickelten Aufbaus [262, 263] berußt.

Neben Rußproben auf Filtern war es bei einigen Anwendungen, wie der Messzelle und den Leitfähigkeitsmessungen, notwendig, Ruß auf massiven Oberflächen wie Edelstahl, Silizium oder Glas abzuschneiden. Dafür wurde die Aerosolquelle an einen thermophoretischen Abscheider [26]



**Abb. 3-3:** DPF-Segment mit neun Löchern zur Raman-Analyse (links) und verwendete Probenträger: Edelstahlplättchen (Mitte links), Silizium-Leitwertsensor (Mitte rechts), Glasobjektträger (rechts).

angeschlossen, in dem der Probenträger (Edelstahlplättchen, Silizium-Leitwertsensor oder Glasobjektträger, Abbildung 3-3, Mitte links bis rechts) eingelegt war.



**Abb. 3-4:** Schematischer Aufbau zur Abscheidung von Rußpartikeln mittels des thermophoretischen Abscheiders.

Der schematische Aufbau für die Rußabscheidung mittels des thermophoretischen Abscheiders ist in Abbildung 3-4 zu sehen. Die obere Platte des Abscheiders wurde durch vier Heizpatronen (200 W, Watlow Firerod, Deutschland, 250 W) auf 200 °C geheizt. Die untere Platte wurde mittels einer Kühlflüssigkeit gekühlt, die durch eine Kühlwasserpumpe (Typ 1048, Eheim, Deutschland), die Mäanderstruktur der Platte sowie über eine Kühlerstruktur mit zwei PC-Lüftern geleitet wurde, sodass die untere Platte eine Temperatur von 58 °C aufwies. Die Temperatur der oberen Platte wurde über ein Thermoelement (Typ K, HKMTIN-IM075U-150, Newport Omega, Deutschland) mit PID-Regler (XMT7100, Pohl Technology & Marketing, Deutschland) geregelt. Das Thermoelement wurde direkt in eine Bohrung der Aluminiumplatte eingeschoben. Die Temperatur der unteren Aluminiumplatte wurde ebenfalls mit einem Thermoelement (Typ K, HKMTIN-IM100U-150, Newport Omega, Deutschland) überprüft. Der Probenträger wurde in eine Aussparung in die untere Platte eingelegt (der Glasträger direkt, das Edelstahlplättchen und der Silizium-Leitwertsensor über ein Trägerplättchen aus Edelstahl). Die Flusszelle im Abscheider wurde von der unteren Platte mit Probenplättchen, der oberen Platte und einer Dichtung aus Fluorkautschuk (Fluorkautschukplatte (Viton), Sahlberg GmbH, Deutschland) mit

### 3. Experimenteller Teil

einer Dicke von 0.45 mm gebildet. Das Rußaerosol wurde mit einem mittels Nadelventil und Pumpe (Vakuumpumpe VDE 0530, KNF Neuberger, Deutschland) auf  $2.7 \text{ L min}^{-1}$  geregelten Volumenstrom durch den Abscheider geleitet, was zur Abscheidung des Rußes auf der unteren Platte sowie dem Probenplättchen führte.

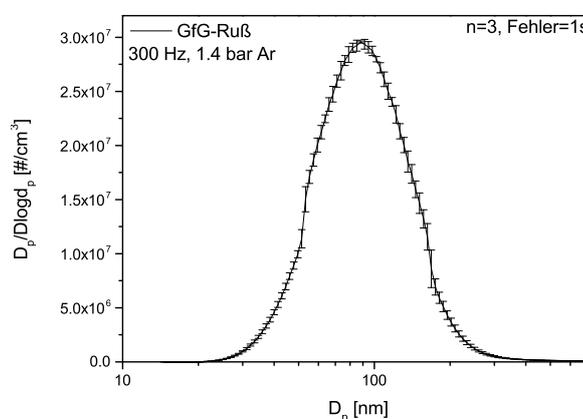
#### 3.1.2 Referenzmaterialien

Zum Vergleich der strukturellen Ordnung und um die Oxidationsreaktivität von Rußproben zu beurteilen und vergleichen zu können, wurden Referenzmaterialien verwendet. Graphitpulver (Sigma Aldrich, USA) mit einem Partikeldurchmesser kleiner als  $20 \mu\text{m}$  wurde als Referenzmaterial mit einer geringen Oxidationsreaktivität und einer hohen strukturellen Ordnung [23, 87, 203, 218] gewählt. Für die Abscheidung von Graphitpulver auf einem Filter, wurde das Graphitpulver mittels einer Pumpe (Vakuumpumpe VDE 0530, KNF Neuberger, Deutschland) auf den Filter gesaugt, um eine gleichmäßige Verteilung des Graphitpulvers auf dem Filter zu gewährleisten. Für die Abscheidung des Graphitpulvers mit dem thermophoretischen Abscheider wurde es mit einem Bürstengenerator (RBG1000, Palas GmbH, Deutschland) [264] in die Aerosolphase überführt. Das Prinzip des Bürstengenerators ist die Dispersion des Pulvers über einen rotierenden Bürstenkopf mittels einer Druckluftdüse bei kontinuierlicher Nachführung des Pulvers. Der Bürstengenerator wurde mit einem Vorschub von  $1 \text{ mm h}^{-1}$  bei einer Bürstengeschwindigkeit der Edelstahlbürste von 1200 Umdrehungen pro Minute und einem Druckluftvolumenstrom von ca.  $20 \text{ L min}^{-1}$  betrieben. Durch die starke Reibung waren die erzeugten Graphitaerosolpartikel hoch geladen. Deshalb wurde das Aerosol durch eine Kr-85-Quelle (10 mCi, 370 MBq, TSI, USA) geleitet, um die Partikel zu neutralisieren und ins Ladungsgleichgewicht (definierte bipolare Boltzmann-Ladungsverteilung) zu bringen.

Im Gegensatz zum Graphitpulver diente Graphitfunkenruß (GfG-Ruß) als Referenzruß mit einer hohen Oxidationsreaktivität sowie einer geringen strukturellen Ordnung [23, 87, 98, 102, 118, 203]. In der Literatur ist GfG-Ruß als Modell für Dieselruß bekannt, da er die wesentlichen physikalischen Eigenschaften (z. B. Größenverteilung und Agglomeratstruktur) von Dieselruß repräsentiert [98, 265]. Der GfG-Ruß wurde mittels eines Graphitfunken-Generators [49, 265] (GFG 1000, Palas GmbH, Deutschland; Graphitelektroden mit Durchmesser 6 mm, >99.9994 % Kohlenstoff, Alfa Aesar, USA) erzeugt. Das Prinzip eines Graphitfunkengenerators beruht auf der Erzeugung eines Überschlages zwischen zwei Kohlenstoffelektroden (Abstand ca. 1.8 mm) durch die Entladung eines Kondensators (Spannung: 2 kV, Kapazität: 20 nF [266]), bei der Temperaturen erreicht werden, die zur Verdampfung von Kohlenstoff von der Elektrodenoberfläche führen. Durch die Abkühlung des Kohlenstoffdampfes im Argonträrgas kommt es zur Rußbildung (50–200-nm-Agglomerate aus Primärpartikeln, BET-Oberfläche =  $395 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Oberfläche nach der Messmethode von S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller) [265]). Die elementare Zusammensetzung des GfG-Rußes ist 84 % Kohlenstoff, 12 % Sauerstoff und 2 % Wasserstoff [25]. Über die Überschlagsfrequenz (0–300 Hz) und den Argonvolumenstrom werden Rußmenge und Partikelgröße beeinflusst.

Bei den gewählten Betriebsparametern von 1.4 bar Argoneinlassdruck (Reinheit >99.996 %, Westfalen, Deutschland) und der höchstmöglichen Funkenentladungsfrequenz von 300 Hz wurde eine Rußmenge von etwa  $6 \text{ mg h}^{-1}$  erzeugt. Die Größenverteilung des erzeugten Rußes wurde nach einer Verdünnung (1:10, Verdünnungsstufe VKL 10, Palas GmbH, Deutschland) mittels SMPS

(DMA 3071, TSI, USA sowie CPC 3775, TSI, USA und Vakuumpumpe VDE 0530, KNF Neuberger, Deutschland) bestimmt. Dazu wurde der DMA des SMPS mit einem Schleierluftstrom von  $3 \text{ L min}^{-1}$  betrieben. Der CPC wurde bei einer Flussrate von  $0.3 \text{ L min}^{-1}$  betrieben und erzeugte dadurch einen Aerosolvolumenstrom durch den DMA von  $0.3 \text{ L min}^{-1}$ . Die Messung erfolgte über den gesamten möglichen Messbereich der Partikeldurchmesser von 15–660 nm innerhalb von 120 s. Die Auswertung und Berechnung der Partikelgrößenverteilung wurde von der Software Aerosol Instrument Manager 9.0.0.0 (TSI Incorporated, USA) durchgeführt. Die Messung der Partikelgrößenverteilung wurde dreifach wiederholt und die Ergebnisse gemittelt. Das Maximum der Partikelanzahlkonzentration ist bei 1.4 bar Argoneinlassdruck und 300 Hz Entladungsfrequenz bei  $89 \pm 2 \text{ nm}$  zu finden (Abbildung 3-5). Dieses Maximum der Partikelgrößenverteilung entspricht ungefähr dem in der Literatur für den GFG 1000 angegebenen (80 nm bei 290 Hz) [265].



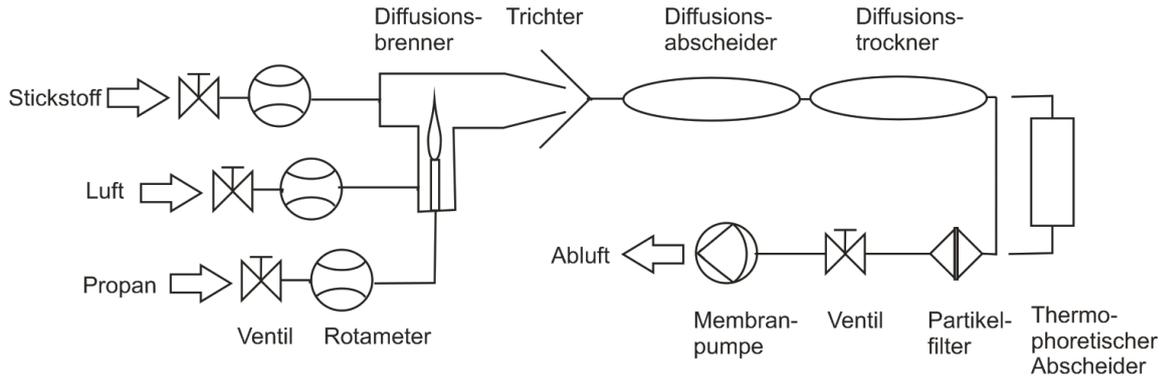
**Abb. 3-5:** Größenverteilung des mittels GFG1000 erzeugten Rußes bei 1.4 bar Argondruck und einer Funkenentladungsfrequenz von 300 Hz.

### 3.1.3 Modellruße

Neben den Referenzmaterialien GfG-Ruß und Graphitpulver wurden auch ein kommerziell erhältlicher Ruß, eine Huminsäure (Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland) sowie mit einem Diffusionsbrenner erzeugte Propanruße verwendet. Der verwendete kommerzielle Ruß war der Hochleitfähigkeitsruß Printex XE2 (Degussa, Deutschland) mit einer Schüttdichte von  $130 \text{ g L}^{-1}$  und einer hohen BET-Oberfläche von ca.  $975 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [267, 268]. Printex XE2 wurde als Vergleichspunkt für einen Ruß mit einer, für einen Ruß, hohen strukturellen Ordnung [230] gewählt.

Unter Huminsäuren werden Mischungen aus schwachen aliphatischen (ca. 35 %) und aromatischen organischen Säuren verstanden, die in Wasser nicht löslich sind. Dabei sind die chemischen Strukturen der Verbindungen sehr unterschiedlich [269]. Die Huminsäure wurde deshalb als Vergleichsmaterial in Form einer rußähnlichen Kohlenstoffverbindung mit einem hohen Anteil an Wasserstoff (ca. 5 %), Sauerstoff (ca. 36 %) und Stickstoff (ca. 4 %) [270] und deshalb einer sehr ungeordneten Struktur mit einem hohen Anteil an organischen Bestandteilen ( $\text{O/C} \approx 0.5$ ,  $\text{H/C} \approx 0.1$  [270]) gewählt.

### 3. Experimenteller Teil



**Abb. 3-6:** Schematischer Aufbau der Rußgenerierung mittels Diffusionsbrenner und Sammlung des Propanrußes.

#### Propanruße

Für die Erzeugung von Propanrußen wurde ein Diffusionsbrenner (Eigenbau Institut) [120, 121] verwendet. Ein schematischer Aufbau des Brenners mit der Rußsammelereinheit ist in Abbildung 3-6 zu sehen. Von unten wurde das Propangas (UN1965 Linde AG, Deutschland) über eine Düse (Durchmesser = 1 mm), die konzentrisch vom Luftstrom der Oxidationsluft (Druckluft, Hausleitung) umspült wurde, in den Brenner geleitet. Die Flamme des Brenners brannte über dieser Düse. Senkrecht zur Flamme in einem Abstand von 4.5 cm über der Düse wurde ein Stickstoffstrom (gewonnen aus Flüssigstickstoff, Westfalen AG, Deutschland) zum Löschen der Flamme in den Brenner geleitet. Um Ruße mit unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften zu generieren wurde die Zusammensetzung der Flamme, also das Verhältnis von Propan ( $\dot{V}_{\text{Propan}}$ ) zu Oxidationsluft ( $\dot{V}_{\text{Luft}}$ ) variiert. Die verwendeten Gasflüsse sowie das daraus resultierende C/O-Verhältnis (Gleichung 3-1 [271]) und das Äquivalenzverhältnis  $\phi$  nach Gleichung 2-16 (S. 17) sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

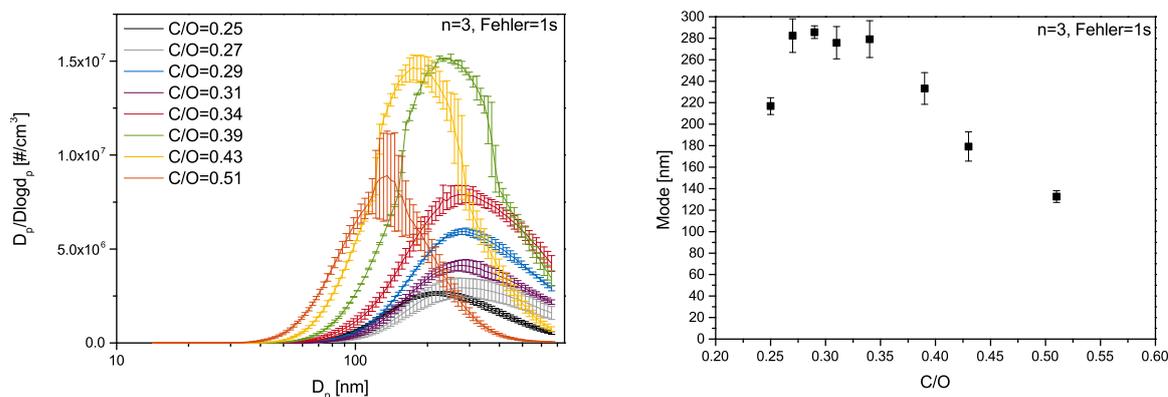
$$C/O = 7.16 \cdot \frac{\dot{V}_{\text{Propan}}}{\dot{V}_{\text{Luft}}} \quad (3-1)$$

**Tab. 3-1:** Herstellungsbedingungen der Propanruße mittels Diffusionsbrenner. Flüsse der Brennergases sowie C/O-Verhältnis und Äquivalenzverhältnis  $\phi$  in der Flamme.

$\dot{V}_{\text{Propan}}$ [mL min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{Luft}}$ [L min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{Stickstoff}}$ [L min <sup>-1</sup> ]	C/O	$\phi$
60	1.75	1.5	0.25	0.82
60	1.6	1.5	0.27	0.90
60	1.5	1.5	0.29	0.96
60	1.4	1.5	0.31	1.02
60	1.25	1.5	0.34	1.15
60	1.1	1.5	0.39	1.30
60	1.0	1.5	0.43	1.43
60	0.85	1.5	0.51	1.69

Der im Diffusionsbrenner entstandene Ruß wurde mittels einer Pumpe (Vakuumpumpe VDE 0530, KNF Neuberger, Deutschland) (Abbildung 3-6) zuerst durch einen Trichter, in den der Brenner gerichtet war, und anschließend durch einen mit Aktivkohle ( $\sim 3$  mm, dampfaktiviert, Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland) gefüllten Diffusionsabscheider und einen mit Silikagel (Silica Gel Orange, 2–5 mm mit Indikator, Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland) gefüllten Diffusionstrockner gesaugt, bevor es durch den thermophoretischen Abscheider und einen Filter zum Schutz der Pumpe oder direkt auf einen Filter gesaugt und dadurch gesammelt wurde. Die Aktivkohle sollte im Rußaerosol vorhandene flüchtige organische Komponenten, also bei der Verbrennung entstandene Kohlenwasserstoffe, adsorbieren. Das Silikagel diente zur Trocknung des Aerosolstroms und adsorbierte das beim Verbrennungsprozess entstandene Wasser.

Die Größenverteilung der erzeugten Ruße wurde analog der Größenverteilung des GfG-Rußes nach der Verdünnung bestimmt. Die Abnahme des Modalwertes mit zunehmendem C/O-Verhältnis bei fetteren Bedingungen, ausgehend von der stöchiometrischen Verbrennung (C/O = 0.3), und bei mageren Bedingungen ist in der Literatur für kommerzielle Propanbrenner beschrieben [86].



**Abb. 3-7:** Größenverteilung (links) und Modalwerte (rechts) der mittels Propanbrenner erzeugten Rußaerosole unterschiedlicher C/O-Verhältnisse.

### CAST-Ruße

Zusätzlich wurden für ein Kooperationsprojekt Propanruße von Dr. François-Xavier Ouf (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), Frankreich), die mit einem kommerziellen miniCAST-Brenner (*Combustion aerosol standard*) erzeugt wurden, verwendet. Im Folgenden werden diese Ruße als CAST-Ruße bezeichnet, während die selbst erzeugten Ruße unter der Bezeichnung Propanruße geführt werden. Die mittels den in Tabelle 3-2 aufgeführten Volumenströmen mit einem miniCAST (miniCAST 5201, Jing Ltd.) am IRSN erzeugten Rußproben wurden mittels Vakuumpumpe und Filterhalter auf ausgeheizten ( $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 h, in Luft) Quarzfaserfiltern (Pall tissuquartz 2500 QAT-UP, 47 mm Durchmesser) gesammelt.

Die thermooptische EC/OC-Analyse [273] dieser CAST-Ruße erfolgte am IRSN entsprechend des IMPROVE-A Protokolls [274] mittels Lab OC-EC Aerosol Analyzer (Sunset Laboratory Inc., USA). Eine Charakterisierung der CAST-Ruße über die Primärpartikelgrößenverteilung erfolgte durch Yon *et al.* [240], während die Morphologieparameter der Rußpartikel durch klassi-

### 3. Experimenteller Teil

**Tab. 3-2:** Herstellungsbedingungen der CAST-Ruße. Flüsse der Brennergases sowie das Äquivalenzverhältnis  $\phi$  in der Flamme [272].

$\dot{V}_{\text{Propan}}$ [mL min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{Luft}}$ [L min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{Stickstoff}}$ [L min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}_{\text{Verdünnungsluft}}$ [L min <sup>-1</sup> ]	$\phi$ -
60	1.5	0	20	0.95
60	1.15	0	20	1.23
60	1.0	0	20	1.43

sche Schwellenwert-TEM-Bilder bestimmt wurden [275]. Die Bestimmung der Rußnanostruktur mittels HRTEM (JEOL JEM 2010, JEOL (Europe) SAS, Frankreich, mit CCD-Kamera Ultra-Scan®1000XP model 994 und Software GATAN Image Suite®software v.2.31, Gatan France, Frankreich) erfolgte durch Dr. Daniel Ferry (Aix-Marseille Universität, Frankreich). Die Kanten-zu-Kanten-Auflösung des Gerätes betrug 0.23 nm bei 200 keV (Spannung, mit der die Analysen mit einem LaB<sub>6</sub>-Filament durchgeführt wurden). Die Analysen des direkten Raumes erfolgten im Hellfeld. Von jeder Probe wurden mindestens 200 Aggregate bei einer Vergrößerung von  $\times 200000$  untersucht. Das Profil der Kohlenstoffschichten wurde mittels Interferenzen der 000- und 002-Strahlen analysiert, woraus die Schichtlängen bestimmt werden konnten. Die Schichtabstände wurden über Aufnahmen des reziproken Raumes im Diffraktionsbetrieb ermittelt [272].

#### 3.1.4 Motorische Dieselruße

Die in dieser Arbeit analysierten motorischen Dieselruße wurden im Rahmen des FVV/FNR Projekts Nr. 1106 am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse (LTTT, Universität Bayreuth) mit einem Pkw-Reihenvierzylinder-Dieselmotor mit der Typbezeichnung OM651 der Daimler AG erzeugt und zur Analyse bereitgestellt.

**Tab. 3-3:** Technische Daten des verwendeten Dieselmotors [263, 276, 277].

Eigenschaft	Wert
Typ	Mercedes Benz OM651-EU5
Bauart	Vierzylinder Reihenmotor
Hub	99 mm
Bohrung	83 mm
Pleuellänge	143.55 mm
Hubraum	2143 cm <sup>3</sup>
Nennleistung	150 kW bei 4200 min <sup>-1</sup>
Maximales Drehmoment	500 N m bei 1600–1800 min <sup>-1</sup>
Verdichtungsverhältnis	16.2
Maximaler Mitteldruck	29.33 bar
Abgasnorm	Euro 5
Einspritzsystem	Common-Rail mit 4 direktbetätigten Delphi-Piezo-Injektoren
Maximaler Einspritzdruck	2000 bar

Die technischen Daten des Motors sind in Tabelle 3-3 aufgelistet. Die detaillierte Beschreibung der Probengenerierung ist im Abschlussbericht Nr. 1065-2015 [263] zu finden. Da das genannte Projekt dazu diente Aufschluss über den Einfluss der Motorparameter Einspritzdruck ( $p_{inj}$ , *injection pressure*) und Ladeluftdruck ( $p_{boost}$ , *boost pressure*) sowie des Biodieselanteils (Bx) auf den Ruß zu geben, wurde der Motor bei unterschiedlichen Ladeluftdruck- und Einspritzdruck-Kombinationen mit verschiedenen Dieselkraftstoffen betrieben. Als Dieselkraftstoffe wurden ein fossiler Dieselkraftstoff ohne Biodiesel (CEC RF-06-03, B0), ein kommerzieller Tankstellendiesel (nach DIN EN 590 mit bis zu 7% Biodiesel, B7) sowie Rapsölmethylester (RME) als reiner Biodiesel (nach DIN EN 14214, B100) verwendet. Die Kraftstoffeigenschaften sind in Tabelle 3-4 angegeben.

**Tab. 3-4:** Eigenschaften der verwendeten Kraftstoffe: Cetanzahl (CZ), Dichte bei 15 °C  $\rho_{15^{\circ}C}$ , dynamische Viskosität bei 40 °C  $\eta_{40^{\circ}C}$ , Oberflächenspannung bei 15 °C  $\sigma_{15^{\circ}C}$ , Brennwert  $H_U$ , Schwefelanteil, Sauerstoffanteil und Oxidasche [263, 277].

	CZ	$\rho_{15^{\circ}C}$	$\eta_{40^{\circ}C}$	$\sigma_{15^{\circ}C}$	$H_U$	Schwefel- anteil	Sauerstoff- anteil	Oxid- asche
	[-]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[mPas]	[mNm <sup>-1</sup> ]	[MJkg <sup>-1</sup> ]	[mgkg <sup>-1</sup> ]	[%]	[%]
B0	53	834	2.15	28.6	42.5	1.1	0	0.006
B7	55	837	2.04	27.9	42.2	5.3	0.5	<0.005
B100	53	883	3.53	31.9	37.5	1.8	11	-

Als Referenz-Betriebspunkt der Untersuchungen wurde eine Drehzahl von 1000 min<sup>-1</sup> bei 25 % Gaspedalstellung gewählt. Zur Untersuchung des Einflusses des Ladeluftdruckes und des Einspritzdruckes auf den entstehenden Ruß wurde der Motor bei konstantem Einspritzzeitpunkt und ohne Abgasrückführung betrieben. Wegen der unterschiedlichen Heizwerte der Kraftstoffe wurde zur besseren Vergleichbarkeit die Einspritzmenge angepasst, um den Motor auf dieselbe Leistung zu regeln. Die untersuchten Kombinationen an Einspritzdruck und Ladeluftdruck sind in Tabelle 3-5 zusammengefasst.

**Tab. 3-5:** Untersuchte Kombinationen von Einspritzdruck  $p_{inj}$  und Ladeluftdruck  $p_{boost}$  und im Weiteren verwendete Bezeichnungen der jeweiligen Proben.

Einspritzdruck $p_{inj}$ [bar]	Ladeluftdruck $p_{boost}$ [bar]	Bezeichnung im Text
620	1.33	„Basis“
300	1.33	„300 bar“
1000	1.33	„1000 bar“
620	1.10	„1.1 bar“
620	1.45	„1.45 bar“

Die Rußproben wurden vom LTTT auf Metallfaservliesfiltern (zur TPO Analyse und für RM-Untersuchungen), Quarzfaserfiltern (zur ICP-MS-Analyse) und in DPF-Segmenten (RM-Analysen für isotherme Oxidationsexperimente am ICVT) gesammelt. Die konditionierten Filter (MFV: 24 h, 500 °C, Luft; QF: 4 h, 850 °C, Luft; DPF: 4 h, 650 °C, Luft) wurden in Filterhalter

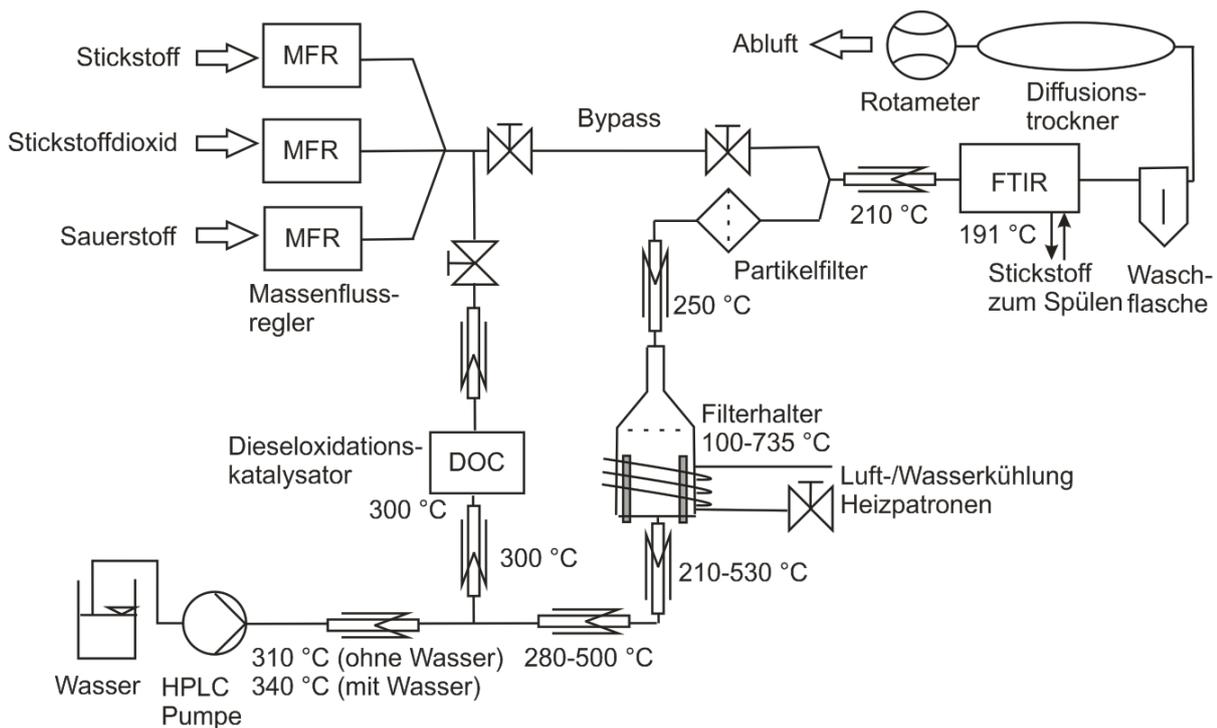
### 3. Experimenteller Teil

eingepasst und mit unverdünntem Abgas, das direkt hinter dem DOC entnommen wurde, beladen. Dabei waren die Filterhalter sowie die abgasführenden Leitungen auf 210 °C beheizt [263, 277].

## 3.2 Rußoxidation

### 3.2.1 Prüfstand für die Temperaturprogrammierte Oxidation

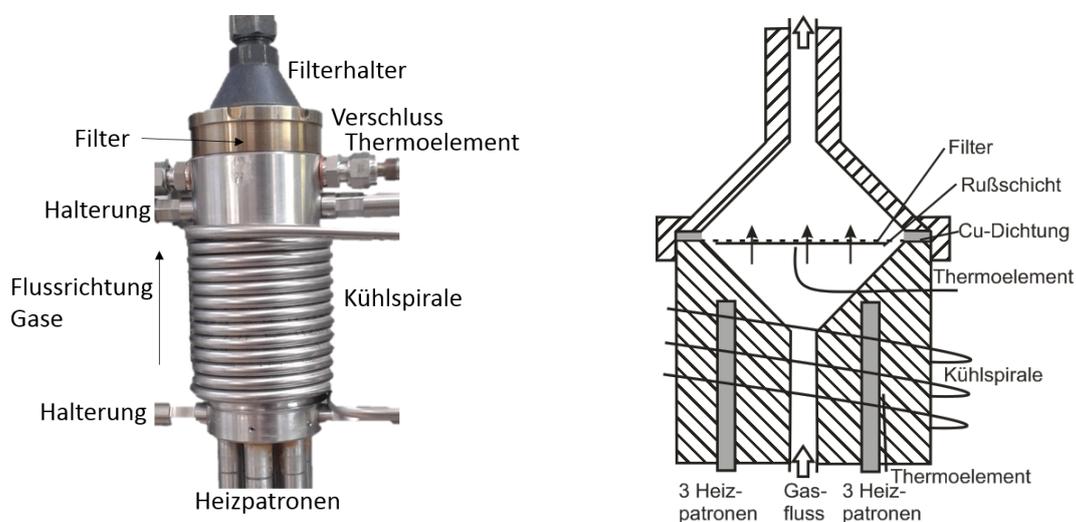
Die Rußreaktivität wurde mittels Temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) ermittelt. Dazu wurden in dieser Arbeit zwei ähnliche Aufbauten verwendet, von denen jedoch einer für die Bestimmung der Rußreaktivität von Rußproben auf Metallfaserfiltern oder Quarzfaserfiltern ausgerichtet war und der zweite zur Analyse von auf Probenplättchen thermophoretisch abgeschiedenen Rußproben in der Messzelle bestimmt war. In diesem Abschnitt soll der Prüfstand sowie die Durchführung der Oxidation der Filterproben beschrieben werden. Der Aufbau für die Analysen mit der Messzelle ist in Kapitel 3.6 zu finden.



**Abb. 3-8:** Schematischer Aufbau des TPO-Prüfstandes zur Analyse der Oxidationsreaktivität von Rußen.

Abbildung 3-8 zeigt den TPO-Prüfstandsaufbau, der für die TPO-Experimente entworfen, mehrfach optimiert und erweitert wurde [23, 118, 121, 203]. Rußproben mit einer Masse von 3–4 mg Ruß, der auf Quarzfaserfiltern oder idealer Weise auf Metallfaservliesfiltern abgeschieden wurde, können in den Filterhalter [23, 118, 207], eingebaut werden. Die Gase Stickstoff (Flüssiggastank, Westfalen AG, Deutschland), Sauerstoff (99.9990 %, Westfalen AG, Deutschland) und Stickstoffdioxid (2000 ppm in Stickstoff, Westfalen AG, Deutschland) wurden über Massenflussregler

(MFR) (red-y smart, Vögtlin Instruments, Deutschland) dosiert und zu einem Gasfluss mit  $3 \text{ L min}^{-1}$  mit der gewünschten Gaszusammensetzung geregelt. Die Gase passierten zuerst einen beheizten DOC, anschließend konnte Wasser über eine HPLC-Pumpe (*high performance liquid chromatography*, LC 6A, Shimadzu, Japan) in das System eingespeist werden, wo es bei  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  auf einem hydrophilen Metallfaserstück verdampft wurde. Alle Gasleitungen (Edelstahl) in Gasflussrichtung nach den Massenflussreglern wurden mittels Heizbänder (HS/030, 3 m, 350 W, bis  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ; HS/010, 1 m, 100 W, bis  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ; HSQ/010, 1 m, 170 bis  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Hillesheim, Deutschland) beheizt und nach außen mit Keramikbandstreifen (isoKeram Band mit Chromstahldraht, Frenzelit, Deutschland) isoliert, um Adsorption und Kondensation der Gase zu vermeiden und die Heizpatronen des Filterhalters zu entlasten. Die Kontrolle der Temperatur erfolgte über Thermoelemente Typ K (HKMTIN-IM100U-150, Newport Omega, Deutschland) und PID-Regler (XMT7100, Pohltechnic.com GbR, Deutschland).



**Abb. 3-9:** Foto und schematischer Aufbau (übersetzt nach [262]) des TPO-Filterhalters.

Die vorgeheizte Gasmischung wurde durch den Filterhalter aus Edelstahl geleitet, der von sechs Heizpatronen (Firerod, 300 W, KMFJ0185V002A, Watlow, Deutschland) auf maximal  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt werden konnte. Die Temperatur des Filterhalters wurde hierbei über ein Thermoelement (Typ K, HKMTIN-IM100U-150, Newport Omega, Deutschland) und einen PID-Regler (HT52-30N, Hillesheim, Deutschland) geregelt. Das Thermoelement war dabei einen Millimeter unterhalb der Rußschicht (Filter wird mit Rußschicht nach unten eingelegt) im Gasstrom in Gasflussrichtung vor dem Filter in der Mitte des Filterhalters angebracht (Abbildung 3-9). Der Filterhalter war von einer Kühlspirale aus Edelstahl umgeben, um ihn nach der Messung schnell mit Druckluft oder Wasser abkühlen zu können. Um den Filterhalter war eine Isolierung aus Keramikfasern (isoKeram Band mit Chromstahldraht, Frenzelit, Deutschland) angebracht, die die Wärmeabgabe an die Umwelt minimieren sollte. Nachdem der Gasstrom den Filter im Filterhalter mit einer Flussgeschwindigkeit von  $0.04 \text{ m s}^{-1}$  passiert hatte, wurde er durch einen Quarzfaserfilter (um eventuell vorhandene Partikel zu filtern) in ein FTIR (Multigas Analyser, MKS Instruments, USA) mit einer auf  $191 \text{ }^\circ\text{C}$  beheizten Gasmesszelle (0.2 L, Strahlengang 5.11 m) und einem Flüssigstickstoff-gekühlten MCT-Detektor (MKS Instruments, USA) geleitet. Im FTIR erfolgte die Bestimmung der Konzentrationen der Oxidationsprodukte ( $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ ) sowie der Komponenten Stickstoffdioxid, Stickstoffmonoxid und Wasser. Eine Spektrenaufnahme

### 3. Experimenteller Teil

dauerte 3 s. Die Software MG2000 (MKS Instruments, USA) berechnete mit der hinterlegten Kalibrierung (*Diesel method* 191) die Konzentrationen der Komponenten Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Wasser, Stickstoffdioxid, Stickstoffmonoxid sowie weiterer möglicher Abgasbestandteile. Um Schwankungen möglichst gering zu halten, wurde automatisch ein Mittelwert aus sechs Messpunkten gebildet. Die Konzentrationsausgabe erfolgte in ppm für Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid sowie in % für Wasser. Vor jedem Experiment wurde ein Hintergrundspektrum (64 s Messzeit) aufgenommen.

#### 3.2.2 Messbedingungen

Für die Standard-TPO-Messungen wurde der Filter in einem Gasstrom von  $3 \text{ L min}^{-1}$  bestehend aus 5 % Sauerstoff in Stickstoff mit einer Aufheizrate von  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $715 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei die Vorheizungen in regelmäßigen Abständen nachgeregelt wurden, um die Heizpatronen im Filterhalter zu entlasten. Alle motorischen Rußproben wurden bei diesen Standard-TPO-Bedingungen gemessen. Als Gaszusammensetzung kann neben der Standardbedingung auch Wasser und  $\text{NO}_2$  zudosiert werden, um eine Rußoxidation bei einer Gaszusammensetzung nahe am realen Abgas (Tabelle 2-4, S. 35) durchführen zu können.

Neben den TPO-Messungen mit einer Aufheizrate von  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  konnten mit dem beschriebenen Aufbau auch Messungen bei isothermen Bedingungen durchgeführt werden. Dazu wurde die Filterprobe im Stickstoffstrom auf die gewünschte Temperatur erhitzt oder bei der gewünschten Temperatur in die heiße Anlage eingebaut. Bei Erreichen der gewählten Temperatur wurde die für die Messung gewünschte Gaszusammensetzung aus Sauerstoff in Stickstoff und eventuell  $\text{NO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  eingestellt. Die Abgase der Rußverbrennung wurden analog zur Messung mit der Aufheizrate von  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  durch das angeschlossene FTIR-Spektrometer quantifiziert, während die Gase und der Filterhalter auf einer konstanten Temperatur gehalten wurden. Die für diese Arbeit durchgeführten isothermen Oxidationsexperimente der Diesel- und Biodieselproben wurden zum einen zur Simulation der aktiven Regeneration eines Dieselpartikelfilters bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  in 5 % Sauerstoff und 8.3 % Wasser in Stickstoff sowie zur Simulation der passiven Regeneration bei  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  in 5 % Sauerstoff, 8.3 % Wasser sowie 500 ppm Stickstoffdioxid in Stickstoff durchgeführt. Die Messung erfolgte über einen Zeitraum von zwei Stunden oder bis der Ruß komplett oxidiert war und keine messbaren Emissionen an CO und  $\text{CO}_2$  mehr detektiert werden konnten.

#### 3.2.3 Auswertung der TPO

Für die Auswertung der TPO-Analysen (Aufheizrate  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) wurden die quantifizierten Verbrennungsprodukte gegen die Temperatur des Thermoelementes (direkt unterhalb der Rußschicht) aufgetragen. Dadurch wurde ein temperaturabhängiges Emissionsprofil erhalten, über dessen Maximum, der Temperatur der maximalen Emission  $T_{\text{max}}$ , eine Aussage über die Reaktivität getroffen werden kann [120, 121, 203]. Die Unsicherheit der Methode wurde durch die vierfache Messung desselben Rußes und der Bildung der Standardabweichung aus den vier erhaltenen  $T_{\text{max}}$  zu  $3 \text{ }^\circ\text{C}$  ermittelt. Bei einem Versatz der Konzentrationen kann eine lineare Basislinienkorrektur durchgeführt werden. Neben dem Emissionsprofil konnte auch die abgebrannte Kohlenstoffmasse aus den Verbrennungsproduktkonzentrationen berechnet werden. Dazu wurde aus den CO- und  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen ( $c_{\text{CO}}$  und  $c_{\text{CO}_2}$ ) der Kohlenstoffmassenfluss  $\dot{m}_C$  (für den

Temperaturabschnitt während der FTIR-Analyse) über die Parameter der Gasmesszelle (Volumen  $V_{\text{Gasmesszelle}}$ , Volumenfluss  $\dot{V}_{\text{Gasmesszelle}}$  und die enthaltene Gesamtstoffmenge  $n_{\text{Gasmesszelle}}$ ) mit der molaren Kohlenstoffmasse  $M_C$  nach Gleichung 3-2 bestimmt.

$$\dot{m}_C = n_{\text{Gasmesszelle}} \cdot (c_{\text{CO}_2} + c_{\text{CO}}) \cdot M_C \cdot \frac{\dot{V}_{\text{Gasmesszelle}}}{V_{\text{Gasmesszelle}}} \quad (3-2)$$

Mittels der Simpson-Methode erfolgte daraus die Berechnung der Integralsumme des Kohlenstoffes über die Zeit aus der Summe der geraden  $\left(\sum_{k=2}^{n-1} \dot{m}_k\right)$  und ungeraden  $\left(\sum_{k=3}^{n-2} \dot{m}_k\right)$  Teilintervalle der Kohlenstoffmassenflüsse (Gleichung 3-3).

$$m(t_n) = \int_{t_1}^{t_n} \dot{m}(t) dt \approx \frac{\Delta t}{3} \left( \dot{m}_1 + \dot{m}_n + 2 \sum_{k=3}^{n-2} \dot{m}_k + 4 \sum_{k=2}^{n-1} \dot{m}_k \right) \quad (3-3)$$

Die Auswertung für die isothermen Rußoxidationsexperimente erfolgte analog. Im Unterschied zu den TPO-Experimenten mit einer Aufheizrate von  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  wurde hierbei jedoch kein temperaturabhängiges Emissionsprofil, sondern eine sich verringernde Emission über die Laufzeit des isothermen Experiments erhalten. Zusätzlich zu den Konzentrationen der Verbrennungsprodukte und dem Verlauf der Rußmasse (aus der Integration der Kohlenstoffemissionen) konnte die zum Zeitpunkt  $t$  stattfindende Rußmassenänderung  $\Delta m/\Delta t$  und damit die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet und auf die zu diesem Zeitpunkt noch vorliegende noch nicht oxidierte Rußmasse  $m(t)$  bezogen werden. Hierbei wurde  $m(t)$  jeweils aus dem Zeitintegral bis zum Zeitpunkt  $t$  bestimmt (Gleichung 3-4). Das Massenintegral bis zum vollständigen Rußabbbrand über die gesamte Oxidation stellte die Gesamtmasse dar.

$$m(t) = m_{(t=0)} - \sum_{t=0}^{t_{ges}} \Delta m(t) \quad (3-4)$$

### 3.3 Raman-Mikrospektroskopie

Zur Raman-mikrospektroskopischen Analyse von Rußen in DPF-Segmenten, auf Quarzfaserfiltern oder Metallfaservliesfiltern sowie in der Messzelle und mit einem beheizbaren Objektisch wurden zwei verschiedene Systeme verwendet. Das Raman-Mikroskop LabRAM HR Raman Microscope System (Horiba, Japan) wurde zur Untersuchung des motorischen Rußes innerhalb der DPF-Segmente sowie im Zusammenhang mit den CAST-Rußen und dem beheizbaren Objektisch verwendet. Zur Untersuchung von Filterproben sowie zur Rußanalyse innerhalb der Messzelle (Kapitel 3.6) diente das Raman-Mikroskop Renishaw 2000 (Renishaw, UK). Beide Raman-Systeme bestehen aus einer Mikroskop-Einheit kombiniert mit einem Raman-Spektrometer und werden im Folgenden beschrieben.

#### 3.3.1 Raman-Mikroskop LabRAM HR und Messparameter

Das Raman-Mikroskop LabRAM HR Raman Microscope System (Horiba, Japan) mit der Software LabSpec 5.58.25 (Horiba, Japan) ist mit drei Lasern unterschiedlicher Wellenlänge ( $\lambda_0$ ) ausgestattet. Es stehen ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm

### 3. Experimenteller Teil

und einer Ausgangsleistung von 150 mW, ein HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm und 40 mW Ausgangsleistung sowie ein infraroter Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 785 nm und einer Ausgangsleistung von 360 mW zur Verfügung. Die Laser können jeweils über Spiegel in das System eingekoppelt werden. Im Gerät wird der Laserstrahl durch einen Bandpassfilter geleitet, der Wellenlängen größer und kleiner als die Anregungswellenlänge absorbiert. Nach dem Passieren weiterer Spiegel können optische Dichtefilter in den Laserstrahl geschaltet werden. Es stehen sechs Filter zur Verfügung, die die Laserintensität auf 100 %, 25 %, 10 %, 1 %, 0.1 % oder 0.01 % abschwächen können. Über Spiegel wird der Laserstrahl nach einer Blende sowie der Reflexion an einem Kanten- oder Kerbfilter mittels einer Linse fokussiert. An dieser Stelle ist die *DuoScan*-Einheit angebracht. Durch die zwei darin orthogonal zur Probe beweglichen Spiegel kann mit dem Laserstrahl kontinuierlich über eine definierte quadratische Fläche gescannt werden, um gemittelte Spektren über diesen Bereich aufzunehmen. Nach der *DuoScan*-Einheit erreicht der Laserstrahl das Mikroskop (Olympus BXFM-ILHS, Olympus, Japan), wo er über eines der Objektive (4×, 10×, 50×, 100× oder 50× mit großem Arbeitsabstand (LWD, *long working distance*), Olympus, Japan) auf die Probe geleitet wird. Die Probe kann mittels des motorisierten Mikroskoptisches dreidimensional bewegt werden.

Das von der Probe gestreute und emittierte Licht folgt demselben Weg zurück bis zum Kerb- oder Kantenfilter, wo das Streulicht der Anregungswellenlänge (Rayleigh-Streuung) mittels Kerbfilter oder die Rayleigh-Streuung und die Anti-Stokes-Streuung mittels Kantenfilter geblockt wird. Das Streulicht der Stokes-Streuung (sowie der Anti-Stokes-Streuung bei Verwendung des Kerbfilters) wird über weitere Spiegel und eine Konfokalblende in das Spektrometer geleitet. Im Spektrometer nach dem Czerny-Turner-Prinzip, wird das Licht über das Gitter aufgespalten. Es besteht die Möglichkeit drei Gitter mit unterschiedlicher Linienanzahl ( $300\text{ mm}^{-1}$ ,  $600\text{ mm}^{-1}$  und  $1800\text{ mm}^{-1}$ ) und damit verschiedener spektraler Auflösung auszuwählen. Alle Messungen erfolgten mit dem  $600\text{ mm}^{-1}$ -Gitter. Um einen breiten Spektralbereich zu untersuchen, wird das Gitter stufenweise bewegt und das Licht auf die peltiergekühlte ( $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) CCD-Kamera ( $1024 \times 256$  Pixel, Synapse, Horiba, Japan) geleitet. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte über die nullte Ordnung des Gitters und die Phononenbande erster Ordnung von Silizium bei  $520.7\text{ cm}^{-1}$  [278].

Zur Messung des motorischen Rußes in den DPF-Segmenten wurden alle drei vorhandenen Laser verwendet, um die MWRM-Methode nach Schmid *et al.* [203] anzuwenden. Die *DuoScan*-Technik wurde mit einer untersuchten Probenfläche von  $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$  (532 nm) oder  $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$  (633 nm) verwendet, wobei die Laserintensität auf 1 % (532 nm und 633 nm) oder 10 % (785 nm) reduziert wurde, um einen Abbrand oder eine thermische Beschädigung des Rußes auszuschließen. Um den Ruß innerhalb der DPF-Segmente zu untersuchen, wurde das 50×-Objektiv mit großem Arbeitsabstand gewählt (Numerische Apertur  $\text{NA} = 0.50$ ). Die Spektren wurden über einen Spektralbereich von  $50\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Bei jeder Probe wurden alle optisch zugänglichen Löcher im DPF analysiert. Für jedes Loch erfolgte eine Summierung von 30 (532 nm und 633 nm) oder 40 (785 nm) Spektren mit einer Aufnahmezeit von 20 s, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen.

Für die CAST-Ruße wurden zur Aufnahme des kompletten Hintergrundes Raman-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm und dem 50×-Objektiv mit großem Arbeitsabstand ( $\text{NA} = 0.50$ ) im Bereich von  $4500\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$  (493–926 nm) aufgenommen (Akkumulation von 20 Spektren mit einer Aufnahmezeit von 20 s pro Aufnahme Fenster).

### 3.3.2 Objektisch zum Heizen von Proben

Zur Untersuchung der *in-situ*-RuBoxidation der CAST-Ruße vom IRSN wurde auf dem beweglichen Mikroskoptisch des LabRAM-Instruments ein kühl- und heizbarer Objektisch angebracht. Dieser Objektisch (LinkamTHMS600, Linkam Scientific Instruments Ltd., UK) besteht aus einem Metallgehäuse, an das Flüssigstickstoff für die Kühlung oder zum Spülen der Probe angeschlossen werden kann. Im Inneren dieses Gehäuses wurde auf einem Silber-Metallblock, der mit einer elektrischen Heizung sowie einem Thermoelement zur Temperaturregelung ausgestattet ist, die Probe zwischen zwei Quarzglasscheiben (Dicke = 0.17 mm) aufgebracht [279]. Die Probe sowie die Glasscheiben sind von einem Stahlring umgeben, der die Temperatur vom Heizblock gleichmäßig auch von der Seite an die Probe weitergeben soll. Die Heizung der Probe kann mittels Aufheizrate ( $> 0^\circ\text{C min}^{-1}$ ) erfolgen, es kann jedoch auch eine konstante Temperatur über einen längeren Zeitraum gehalten werden. Mittels des  $50\times$ -Objektives mit großem Arbeitsabstand ( $\text{NA} = 0.50$ ) kann die Probe innerhalb der beheizbaren Zelle des Objektisches untersucht werden. Zur Analyse wurde ein Stück eines berußten Quarzfilters (ca.  $1\text{ cm}^2$ ) in den beheizbaren Objektisch eingebaut. Der CAST-Ruß wurde auf  $600^\circ\text{C}$  erhitzt. Dazu wurde eine Aufheizrate von  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  gewählt, um die Probe auf  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  und letztendlich auf  $600^\circ\text{C}$  zu erhitzen. Bei der jeweiligen Temperatur angekommen, wurde 15 min gewartet, um die Probe zu äquilibrieren. Anschließend wurden an drei unterschiedlichen Stellen auf der Probe 35 Raman-Spektren mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_0 = 633\text{ nm}$  und einer Aufnahmezeit von je 20 s bei 1 % Laserleistung akkumuliert, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Nach der Messung wurde die Temperatur mittels der Rampe auf die nächsthöhere Temperaturstufe erhöht.

### 3.3.3 Raman-Mikroskop Renishaw und Messparameter

Zur Analyse von Rußen auf Metallfaserfiltern, Quarzfaserfiltern oder anderen Probenträgern (Leitwertensoren, Edelstahlplättchen und Glasobjektträger) sowie für Messungen mittels der Messzelle wurde das Raman-Mikroskop Renishaw 2000 (Renishaw, UK) mit der Software WiRE (Version 1.2, Renishaw, UK, basierend auf GRAMS 32, Thermo Galactic, USA) verwendet. Dieses Raman-System ist ebenfalls mit drei Lasern unterschiedlicher Wellenlängen ( $\lambda_0$ ) ausgestattet. Es verfügt über einen Argon-Ionen-Laser mit einer Wellenlänge von 514 nm bei einer Ausgangsleistung von 25 mW, einen HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm bei 40 mW Ausgangsleistung sowie einen Diodenlaser mit einer Wellenlänge im infraroten Bereich von 785 nm bei einer Ausgangsleistung von 300 mW. Jeder dieser Laser kann über Spiegel in das Gerät eingekoppelt werden. Im Gerät passiert der Laserstrahl einen verstellbaren Dichtefilter, der so gewählt werden kann, dass der Laserstrahl auf 100 %, 50 %, 25 %, 10 % und 1 % der Laserintensität abgeschwächt werden kann. Anschließend besteht die Möglichkeit den Laserstrahl über ein Linsensystem aufzuweiten, um später auf der Probe die Laserenergie auf eine größere Fläche zu verteilen, den lokalen Energieeintrag zu verringern und ein gemittelttes Spektrum über einen größeren Bereich aufzunehmen. Nach der Abschwächung und Aufweitung wird der Laserstrahl über Spiegel und die Reflexion am Kantenfilter in das Mikroskop (LeicaDMLM, Leica Microsystems, Deutschland) und dort über eines der Objektive (Leica, Deutschland) ( $5\times$ ,  $20\times$ ,  $50\times$  oder  $100\times$ ) auf die Probe geleitet. Die Probe kann mittels des motorisierten Mikroskoptisches in x- und y- Richtung bewegt werden. Die Fokussierung und Bewegung des Tisches in z-Richtung erfolgt von Hand

### 3. Experimenteller Teil

mittels eines Drehrades. Das von der Probe gestreute und emittierte Licht folgt dem selben Weg zurück bis zum Kantenfilter, wo das Streulicht der Anregungswellenlänge (Rayleigh-Streuung) und die Anti-Stokes-Streuung geblockt wird. Das Licht der Stokes-Streuung wird über eine Linse und einen verstellbaren Spalt auf das Gitter des Spektrometers nach dem Czerny-Turner-Prinzip geleitet und aufgespalten. Das Gitter besitzt eine Linienzahl von  $1800 \text{ mm}^{-1}$ . Um einen breiten Spektralbereich zu untersuchen, wird das Gitter kontinuierlich bewegt und das Licht auf die thermoelektrisch gekühlte CCD-Kamera ( $578 \times 385$  Pixel, Renishaw, UK) geleitet. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte an einem Si-Wafer über die Phononenbande erster Ordnung von Silizium bei  $520 \text{ cm}^{-1}$  [278].

Die Messung von Rußen auf Filtern oder anderen Probenträgern erfolgte entweder zur Anwendung der Mehrwellenlängen-Raman-Methode mit allen vorhandenen Laserwellenlängen nacheinander oder nur mit einzelnen Lasern. Die Laserleistung wurde dazu auf 1 % (514 nm und 633 nm) oder 10 % (785 nm) reduziert und der Laserstrahl zu 100 % aufgeweitet um den thermischen Eintrag in die Probe zu minimieren, einen Abbrand der Probe zu verhindern und ein gemittelttes Spektrum über diesen Bereich aufzunehmen. Bei der Verwendung des Objektivs mit  $50\times$ -Vergrößerung ( $\text{NA} = 0.75$ ) entspricht dies einer analysierten Fläche mit einem Durchmesser von  $40 \mu\text{m}$ . Die Spektren wurden über einen spektralen Bereich von  $200\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Auf jedem berußten Filter wurden 3–10 willkürlich verteilte Positionen Ramanmikrospektroskopisch untersucht. Für jede untersuchte Position wurden 15 (514 nm) oder 20 (633 nm und 785 nm) Spektren mit einer Aufnahmezeit von 10 s (514 nm) oder 20 s (633 nm und 785 nm) für ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis summiert.

Die Analyse von Rußen innerhalb der Messzelle (Kapitel 3.6) erfolgte bei einer Anregungswellenlänge  $\lambda_0 = 514 \text{ nm}$  unter Verwendung des Objektivs mit  $5\times$ -Vergrößerung, da nur dieses einen ausreichenden Arbeitsabstand für die Analyse des Rußes innerhalb der Messzelle aufwies. Die Laserleistung wurde nicht abgeschwächt (100 %), die Aufweitung des Laserstrahles betrug 25 % oder 50 %. Es wurden 10 Spektren mit einer Aufnahmezeit von 20 s für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis summiert.

#### 3.3.4 Spektrenbearbeitung und Auswertungsmethoden

Grundsätzlich wurde für alle Spektren eine Basislinienkorrektur und eine Normierung auf den graphitischen G-Peak bei ca.  $1600 \text{ cm}^{-1}$  mittels Matlab (R2014b, The MathWorks Inc., USA) nach einer Glättung mittels Glättungsalgorithmus mit LabSpec 5.58.25 (Horiba, Japan) durchgeführt. Anschließend wurden die Spektren der unterschiedlichen Messpositionen auf der Probe gemittelt. Dieses Vorgehen wurde für die motorischen Rußproben, die Propanrußproben sowie den Rußproben innerhalb der Messzelle angewendet. Bei den Spektren der CAST-Ruße war wegen des hohen nichtlinearen Untergrundes eine gerätespezifischen Intensitätskorrektur (*ICS, intensity correction system*) sowie eine Mehrpunktbasislinekorrektur (polynomische Basislinie dritter Ordnung) mittels LabSpec 5.58.25 (Horiba, Japan) notwendig. Bei den Rußproben innerhalb der Messzelle, bei denen die strukturelle Änderung während der Oxidation verfolgt werden sollte, wurde kein Mittelwert aus mehreren Spektren gebildet, da die Analyse nur an einer Position stattfand. Zudem war wegen der Quarzbanden des Fensters im Raman-Spektrum eine Korrektur der Spektren vor einer Analyse mittels der 5-Banden-Regression notwendig. Dazu wurde mittels LabSpec 5.58.25 (Horiba, Japan) von jedem Ruß-Spektrum ein Quarzspektrum,

das bei einer leeren Messzelle aufgenommen wurde, subtrahiert, indem beide Spektren zuvor auf die Quarzbande bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$  normiert wurden.

Neben dem qualitativen Vergleich der Spektren erfolgte je nach Aufgabenstellung und Probe eine Analyse mittels der 5-Banden-Regression nach Sadezky *et al.* [87] und/oder der Mehrwellenlängenmethode nach Schmid *et al.* [203]. Für die Mehrwellenlängen-Raman-Methode wurden die Integrale der Spektren, also die Flächen unter den Spektren, mittels Matlab (R2014b, The MathWorks Inc., USA) aus den Einzelspektren bestimmt und gemittelt. Zudem wurde die Standardabweichung der Integrale errechnet. Die Differenzintegrale DI zwischen den Spektren der unterschiedlichen Anregungswellenlängen wurden durch Subtraktion der Mittelwerte der Integrale der an verschiedenen Positionen aufgenommenen Raman-Spektren erhalten (Abbildung 2-16 rechts). Der Fehler ist nach dem Prinzip der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung als Wurzel der Summe der Quadrate der Standardabweichungen der Integrale der Raman-Spektren der verschiedenen Messpositionen gegeben.

Bei der 5-Banden-Regression werden die in Kapitel 2.5.4 beschriebenen Raman-Schwingungsbanden (Tabelle 2-5) mittels einer Matlab-Prozedur (R2014b, The MathWorks Inc., USA) an die Spektren für jede Messposition der Probe angepasst. Dabei wurden nach Sadezky *et al.* [87] Lorentz-Kurven für die Rußbanden D1, D2, G und D4 sowie eine Gaußkurve für die D3-Bande verwendet. Aus den Regressionsparametern der Einzelspektren (Bandenbreiten, Bandenamplituden, Bandenflächen und genaue Bandenpositionen) wurden Mittelwerte und Standardabweichungen gebildet. Auch die Kurven der 5-Banden-Regression (Abbildung 2-16 links) entsprechen den gemittelten Werten der Einzelspektren. Bei der Berechnung relativer Anteile oder Intensitäten einzelner angepasster Banden wurde auf die Mittelwerte der Regressionsparameter zurückgegriffen und der Fehler mittels der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung aus den Mittelwerten und Standardabweichungen bestimmt. Das Verhältnis der beiden Ruß-Raman-Peaks  $I(D)/I(G)$  wurde ebenfalls mittels Matlab-Prozedur (R2014b, The MathWorks Inc., USA) aus den Spektren der verschiedenen Messpositionen einer Probe bestimmt. Für die Berechnung des Intensitätsverhältnisses der Ruß-Raman-Peaks  $I(D)/I(G)$  wurde nach Ferrari und Robertson [217] das Intensitätsverhältnis der beiden Ruß-Raman-Peaks (D-Peak bei ca.  $1350\text{ cm}^{-1}$  und G-Peak bei ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) verwendet und keine angepassten Rußbanden der 5-Banden-Regression. Der Wert für ein Mittelwert-Raman-Spektrum ergab sich analog der anderen bestimmten Parameter als Mittelwert mit Standardabweichung.

## 3.4 Rußoberflächenanalytik mittels FTIR-Spektroskopie

Zur Untersuchung der funktionellen Gruppen im Ruß wurde ein FTIR-Spektrometer (Nicolet 6700 FTIR, Thermo Fisher Scientific Inc., USA) mit einer ATR-Einheit (Smart iTR Attenuated Total Reflectance, Thermo Fisher Scientific Inc., USA) verwendet. Bei dem FTIR-Spektrometer wird die Strahlung der Lichtquelle im Michelson-Interferometer zuerst durch einen halbdurchlässigen Strahlteiler geteilt. Während eine Hälfte des Strahl auf einen festen Spiegel trifft, trifft die zweite Hälfte des Strahls im  $90^\circ$ -Winkel dazu auf den beweglichen Spiegel. Nach der Rückreflexion interferieren beide Strahlen am Strahlteiler. Dieser Lichtstrahl wird in den ATR-Kristall geleitet. Durch die Wahl des Kristallmaterials und der Kristallform kommt es, wegen des hohen Brechungsindex des Kristalls und dem Auftreffwinkel des Lichtstrahls, innerhalb

### 3. Experimenteller Teil

des Kristalls zur Totalreflexion. Die zu untersuchende Probe wird von oben auf den Kristall gepresst. Während der Lichtstrahl den Kristall mehrfach durchläuft wird die Reflexion durch die Absorption der Probe auf der Kristalloberfläche in die er 100–1000 Å eindringt, abgeschwächt. Die Intensität des den Kristall wieder verlassenden Lichtstrahls wird vom Detektor gemessen. Durch Fourier-Transformation wird aus dem erhaltenen Interferogramm das Absorptions- oder Transmissionsspektrum der Probe erhalten [235].

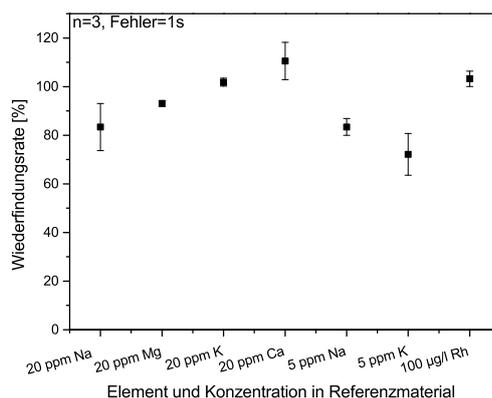
Bei den Rußproben wurde ein Spektralbereich von 10000–650 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Die Software OMNIC 8.0.342 (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) des Spektrometers subtrahierte das Hintergrundspektrum, das ohne Probe aufgenommen wurde, automatisch vom Spektrum, um das um den Hintergrund korrigierte Probenspektrum zu erhalten. Für jede Messung wurden 100 Aufnahmen (jeweils 1.3 s) der Probe gemittelt. Die gewählte Auflösung lag bei 4 cm<sup>-1</sup>.

### 3.5 Analyse der Ruße und Kraftstoffe mittels ICP-MS

Zur Bestimmung der anorganischen Aschebestandteile von Ruß-Proben wird die Methode des unter Atmosphärendruck betriebenen induktiv gekoppelten Plasmas (ICP) mit der Kombination der Massenspektrometrie (MS) verwendet. Zur Analyse der Aschebestandteile der motorischen Rußproben wurden die Ruße sämtlicher Kraftstoff- und Motorparametervariationen (auf Quarzfaserfiltern) mittels ICP-MS (Elan 6100 mit Quadrupol, PerkinElmer, USA) analysiert. Zusätzlich wurden die zu den Rußproben gehörenden Kraftstoffproben mittels ICP-MS analysiert. Vor der eigentlichen Analyse der Quarzfaserfilterproben bzw. der Kraftstoffproben war ein Aufschluss notwendig.

Für den Aufschluss der Quarzfaserfilter wurden die Proben in 8.00 mL Säure, bestehend aus 6.00 mL Salpetersäure (Salpetersäure Supra-Qualität, 69 Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland) und 2.00 mL Flusssäure (Flusssäure Supra-Qualität, 48 %, Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland), gegeben und mittels Mikrowellendruckaufschluss (MARSXpress, CEM, Deutschland) in Lösung überführt. Je nach Gehalt und Bestimmungsgrenze der jeweiligen Elemente wurden die Lösungen zur Messung mit Reinstwasser (Reinstwasseranlage Milli-Q Plus 185, Merck Millipore, USA) verdünnt. Die Elementgehalte der Ruße auf Quarzfaserfiltern wurden mittels der Elementgehalte eines unbeladenen Blind-Quarzfilterfilters korrigiert. Zusätzlich wurde jeweils ein Blind-Aufschluss ohne Filter, bestehend aus allen zugegebenen Aufschlusslösungen, analysiert. Es wurden die Elemente Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, Si, Sn, Pb, P, Sb, S, Y, Ti, Zr, V, Ta, Cr, Mn, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, La und Ce analysiert. Von den Absolutwerten der rußbeladenen Filter wurden die Werte der parallel analysierten Blindfilter subtrahiert. Für einige Elemente lagen die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen der Methode (Cd, La, Ga), es ergaben sich sehr geringe Konzentrationen in den Rußproben (Li, Rb, Mn, Sr, Sb, Ta, Y, Co, Ce) oder die Werte der Blind-Quarzfilter oder des Blind-Aufschlusses der Lösungen waren bereits erhöht (Na, K, Ca, Ba, B, Al, Si, P, S, Ti, Zr), sodass die Werte der Rußproben bei manchen Filtern nicht eindeutig von denen der Blindfilter unterscheidbar waren. Diese Elemente wurden daher nicht für eine Beurteilung der Aschegehalte der Proben herangezogen, die stattdessen über die Elemente Cr, Cu, Mg, Ni, Fe, Zn, V, Pb, Sn, Ta und Mo erfolgte.

### 3.6. Messzelle zur simultanen Rußcharakterisierung mittels RM und TPO



**Abb. 3-10:** Wiederfindungen der Elemente Ca, K, Mg und Na im 20-ppm-Biodieselstandard, K und Na im 5-ppm-Biodieselstandard und des internen Rh-Standards.

Die Kraftstoffe wurden ebenfalls einem Aufschluss unterzogen. Dabei wurden 350 mg des Kraftstoffes mit 8.00 mL Salpetersäure (Salpetersäure Supra-Qualität, 69 Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland) und 2.00 mL Wasserstoffperoxid (Wasserstoffperoxid p.a., 30 %, Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland) unter Zugabe eines internen Rh-Standards (200 µL, 10 µg L<sup>-1</sup>) mittels Mikrowellendruckaufschluss (MAR SXpress, CEM, Deutschland) aufgeschlossen. Die Aufschlusslösungen wurden mit Reinstwasser (Reinstwasseranlage Milli-Q Plus 185, Merck Millipore, USA) auf 20 mL aufgefüllt und verdünnt gemessen. Zudem wurden zwei zertifizierte Referenzmaterialien (5 ppm K & Na in Biodiesel, Conostan Custom Blend Multi-Element Standard 150-441-035, SCP Science, Canada, sowie 20 ppm Ca & K & Mg & Na in Biodiesel, Conostan Custom Blend Multi-Element Standard 150-441-025, SCP Science, Canada) analog zu den Kraftstoffproben aufgeschlossen und gemessen. Die Wiederfindungsraten bei einer Dreifachbestimmung für den 5-ppm-Standard waren 72 ± 9 % für K und 83 ± 3 % für Na. Für den 20-ppm-Standard ergaben sich Wiederfindungsraten von 83 ± 10 % für Na, 93 ± 1 % für Mg, 102 ± 6 % für K und 111 ± 8 % für Ca (Abbildung 3-10). Es wurden die Elemente Li, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Mg, Mn, Ni, Sr, Cd, Fe, Zn, V, Pb, Y, Ce, Mo, Rb, La, Al, K, Na, B, Ca, Ta, Sn, Sb, Ti und Zr analysiert. Die Elemente Ba, Co, Ga, Mn, Sr, Cd, Fe, Zn, V, Pb, Y, Ce, Mo, Rb, La, B, Ta, Sb und Zr waren in keiner der Kraftstoffproben nachweisbar. Eine Quantifizierung von Ca ist schwierig, da bei diesem Element Matrixeffekte die Messung erschweren. Somit kann die Ca-Konzentration in den Proben nur als Richtwert betrachtet werden. Die Kraftstoffproben wurden jeweils vierfach aufgeschlossen und jede dieser Aufschlusslösungen wurde einzeln gemessen. Der interne Rh-Standard wurde mitgeführt, um zu überprüfen, ob der Aufschluss erfolgreich war (indem eine Wiederfindung nahe 100 % erreicht wurde). Es wurden Mittelwerte sowie Standardabweichungen aus den vier Einzelmessungen gebildet.

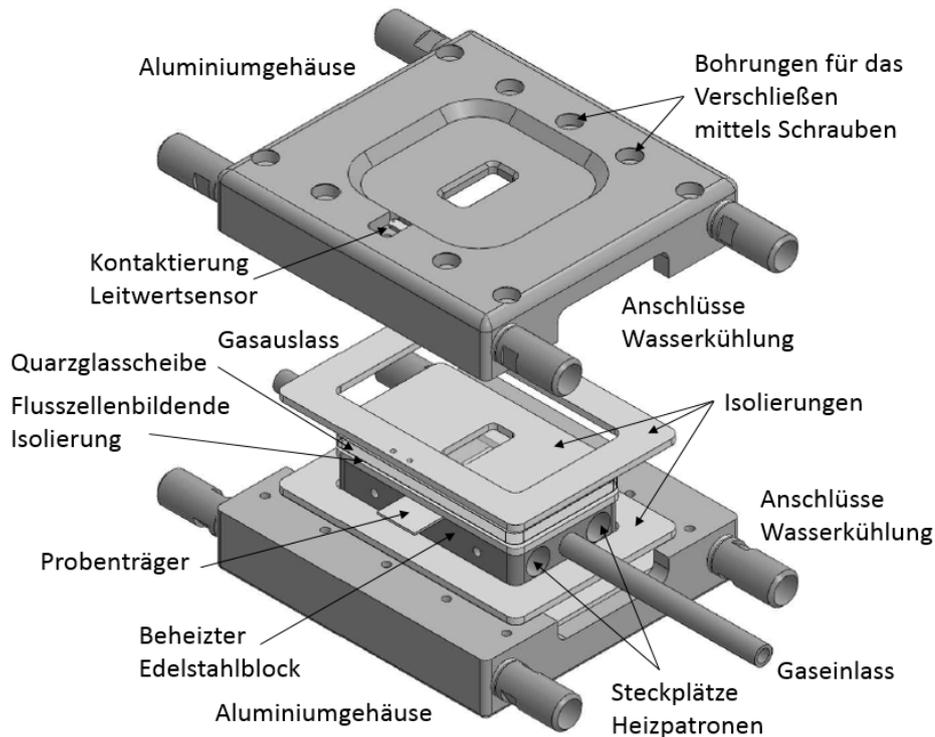
## 3.6 Messzelle zur simultanen Rußcharakterisierung mittels RM und TPO

### 3.6.1 Aufbau der Messzelle

Die Messzelle zur simultanen Rußcharakterisierung wurde von Benedikt Grob entwickelt und von der institutseigenen Werkstatt gebaut, um die drei Rußcharakterisierungsmethoden TPO,

### 3. Experimenteller Teil

Raman-Mikrospektroskopie sowie Leitfähigkeit in einem Aufbau zu kombinieren. In Abbildung 3-11 ist der Aufbau der Messzelle gezeigt.



**Abb. 3-11:** Schematischer Aufbau der Messzelle mit allen Bauteilen (Zeichnung B. Grob).

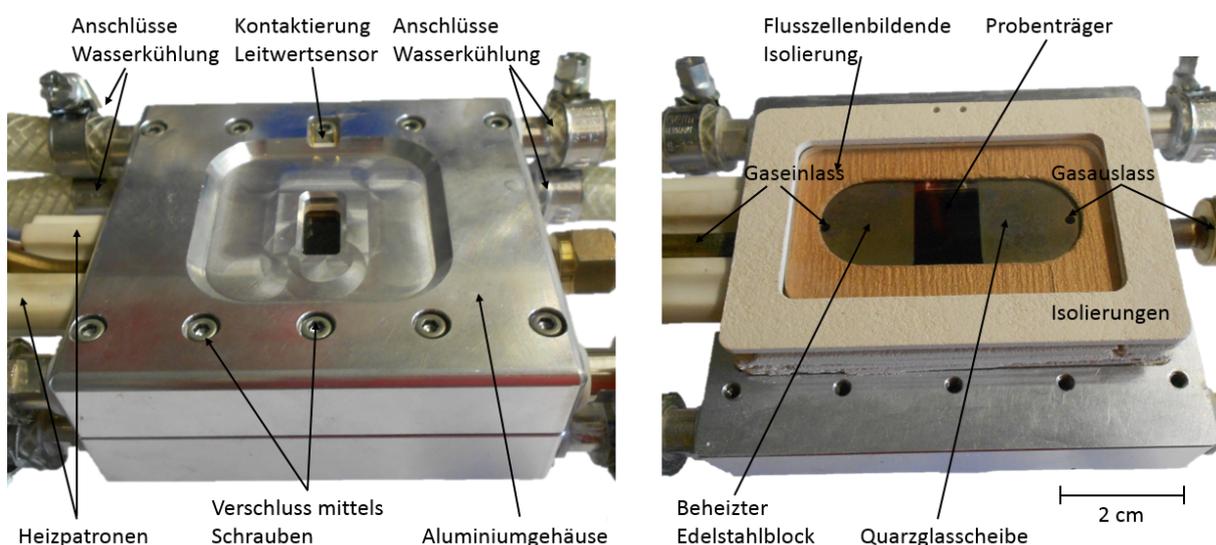
Fotos der Messzelle in geschlossener sowie offener Form sind mit Kennzeichnung der Bestandteile in Abbildung 3-12 zu sehen. Zur Durchführung der TPO oder anderen Experimenten mit erhöhter Temperatur enthält die Messzelle einen beheizbaren Edelstahlblock ( $60 \times 35 \times 10$  mm, abgerundete Ecken 3 mm Radius), der mit zwei Heizpatronen (Hochtemperaturheizelemente HTH-Rohrheizer-Einbauset, Rauschert Steinbach GmbH, Deutschland) ausgestattet ist. Auf der Oberseite des Edelstahlblocks ist auf einer Längsseite mittig eine Vertiefung ( $27.6 \times 12.6 \times 0.75$  mm) zum Einlegen eines Probenträgers gefräst. So kann die Probe über den Probenträger mit dem Edelstahlblock beheizt werden. Mittig der kurzen Seiten des Edelstahlblocks sind Edelstahlrohre ( $d = 6$  mm) befestigt, über die ein Gasstrom in eine Öffnung des Edelstahlblocks geleitet werden kann. Auf der Oberseite des Edelstahlblocks führen die Gasöffnungen zu beiden Seiten des Probenträgers an die Oberfläche. Durch das Auflegen einer gefrästen Isolierplatte (Flexitallic Thermicilite<sup>TM</sup> 867, INDUSEAL Gaskets GmbH, A Flexitallic Company, Deutschland,  $61 \times 36 \times 1$  mm, abgerundete Ecken 3 mm Radius) mit ovalem Flusszelleninnen (rechteckig  $30 \times 20$  mm mit zwei Halbkreisbögen 10 mm Radius an den kurzen Seiten) auf den Edelstahlblock und das Abdecken der Isolierung mittels einer Quarzglasscheibe ( $60.5 \times 35.85 \times 3.15$  mm, abgerundete Ecken 3 mm Radius) wird eine Flusszelle gebildet. Gase werden auf einer Seite der Messzelle durch die Öffnung auf der Oberseite des Edelstahlblocks in die Flusszelle, die aus dem Edelstahlblock, der Isolierung, dem Probenträger und der Quarzglasscheibe gebildet wird, geleitet. Die Gase überströmen die Probe und werden auf der anderen Seite der Flusszelle wieder aus der Messzelle geleitet. Dadurch ist es möglich, die Probe mit einer variablen Gasatmosphäre (z. B. inert oder oxidierend) zu behandeln. Durch die Quarzglasscheibe kann die

### 3.6. Messzelle zur simultanen Rußcharakterisierung mittels RM und TPO

Probe von oben beobachtet werden. Zudem kann eine Raman-mikrospektroskopische Analyse der Probe durch die Quarzglasscheibe hindurch durchgeführt werden (Abbildungen 3-11 und 3-12).

Um die Flusszelle abzudichten und thermisch zu isolieren ist der Edelstahlblock zwischen mehreren Schichten Isolationsmaterial (isoplan® 1000, Frenzelit, Deutschland) von einem Aluminiumgehäuse (zwei Hälften zu  $90 \times 85 \times 17$  mm) umschlossen. Das Aluminiumgehäuse besteht aus zwei schalenförmigen Hälften. In der unteren Hälfte (Hohlraummaße  $80 \times 55 \times 13$  mm) liegt der Edelstahlblock auf zwei Schichten des Isoliermaterials. Im Zwischenraum von Aluminiumgehäuse und Edelstahlblock rund um den Edelstahlblock, sind weitere sieben Schichten des passend zugeschnittenen Isoliermaterials eingebracht. Diese den Edelstahlblock sowie die flusszellenbildende Isolierung und die Quarzglasscheibe umhüllenden Isolierschichten haben Aussparungen für den Gaseinlass, den Gasauslass sowie die Enden der Heizpatronen. Auf der Quarzglasscheibe ist eine weitere Isolierungsschicht aufgelegt. Diese Isolierungsschicht ist mit einem Loch ( $18 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ , abgerundete Ecken mit  $1.5 \text{ mm}$  Radius) ausgestattet, um einen optischen Zugang zur Probe zu gewährleisten. Die obere Hälfte des Aluminiumgehäuses besitzt eine Aussparung, die mit dem Loch in der Isolierung übereinstimmt (Abbildungen 3-11 und 3-12).

Um die Außenseite der Messzelle kalt genug zu halten und eine Beschädigung des Raman-Mikroskops zu verhindern, sind beide Hälften des Aluminiumgehäuses im Inneren mit einer Mäanderstruktur ausgestattet und über vier Schlauchanschlüsse mit Leitungswasser kühlbar. Um die Temperatur im Inneren der Zelle zu regeln, ist die untere Hälfte des Aluminiumgehäuses mittig mit einer Bohrung ( $d = 3 \text{ mm}$ ) versehen. Durch das Loch wird ein Thermoelement (Typ K, HKMTIM-150-150, Newport Omega, Deutschland) über die Isolierungsschichten bis in eine Bohrung im Edelstahlblock eingeführt. Die Bohrung im Edelstahlblock befindet sich mittig zwischen den Heizpatronen,  $0.7 \text{ mm}$  unterhalb des Probenträgers.



**Abb. 3-12:** Bilder der Messzelle von außen in geschlossener Form (links) und vom Inneren der Zelle nach Abnehmen der oberen Hälfte des Aluminiumgehäuses und der Isolierungsschicht auf der Quarzglasscheibe (rechts).

### 3. Experimenteller Teil

Für Leitfähigkeitsexperimente besteht die Möglichkeit einen Leitwertsensor mit einer interdigitalen Elektrodenstruktur als Probenträger zu verwenden. Die Dimensionen sind so angepasst, dass der Leitwertsensor über zwei Federkontakte (SS-50-A-2.9-G,  $< 25 \text{ m}\Omega$ , Uwe electronic, Deutschland), die in der oberen Hälfte des Aluminiumblocks in eine Teflonhalterung eingepresst sind, von außen kontaktiert werden kann. An die Federkontakte sind an der Messzellenaußenseite Drähte für den Anschluss angelötet.

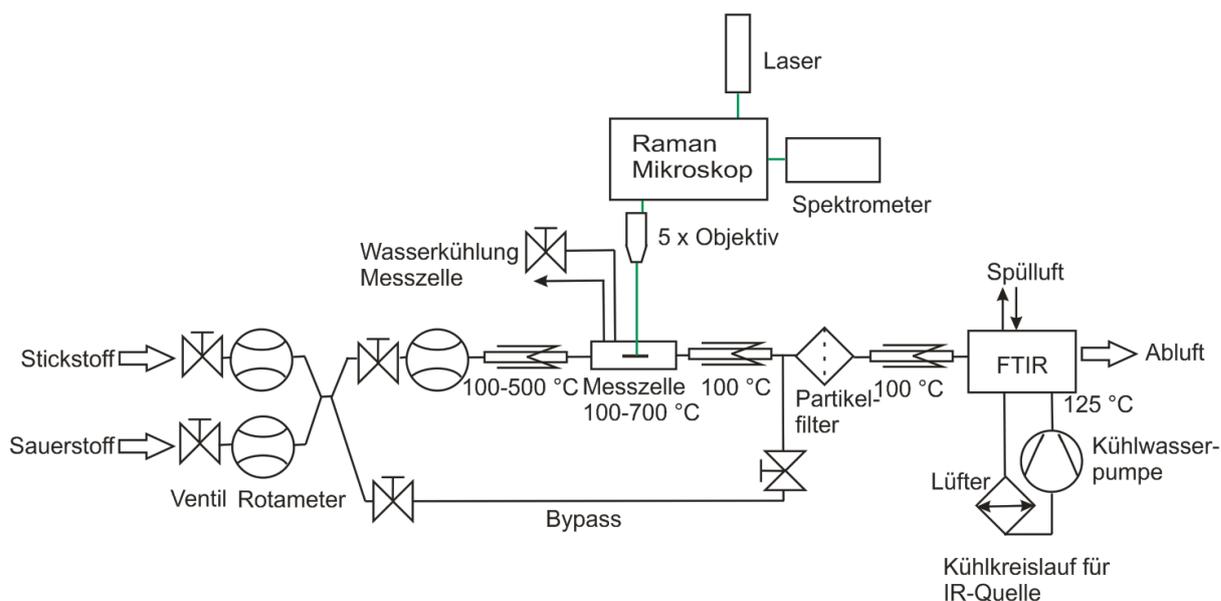
Das die Flusszelle formende Isoliermaterial wurde im Laufe der Experimente ausgetauscht, da das alte Material isoplan<sup>®</sup>1000 aus biolöslichen, mineralischen Fasern und hochtemperaturbeständigen Füllstoffen mit organischen Bindemitteln [280] bestand, und auch nach einer thermischen Behandlung im Muffelofen (MR 170 E, Heraeus, Deutschland) bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  für 24 h noch organische Bindemittel enthielt, die beim Aufheizen der Probe oxidiert, emittiert und in der Gasphase als CO und  $\text{CO}_2$  nachgewiesen wurden. Das optimierte Isoliermaterial Thermiculite<sup>™</sup> 867 besteht aus expandiertem Vermiculit, Quarz und Speckstein mit einer Streckmetalleinlage und ist bindemittelfrei [281]. Nach dem Ausheizen im Muffelofen (MR 170 E, Heraeus, Deutschland) bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  für 24 h traten keine Emissionen durch die Isolierung auf. Zudem ist das Isoliermaterial elektrisch isolierend, um bei Leitwertmessungen die Elektroden nicht zu überbrücken.

#### 3.6.2 Aufbau zur *in situ* RM-Analyse während der Rußoxidation

Mittels der Messzelle sollte die Strukturänderung des Rußes während der Oxidation *in situ* mittels RM verfolgt werden. Abbildung 3-13 zeigt den Aufbau für diese *in situ*-Messungen. Rußproben mit einer Masse von  $0.15\text{--}0.20 \text{ mg}$ , die mittels des thermophoretischen Abscheiders auf Edelstahl-Probenträgern abgeschieden wurden, können in der Messzelle analysiert werden. Dazu wurden die rußbeladenen Probenträger, wie im vorigen Kapitel beschrieben in die Messzelle eingebaut. Die Messzelle wurde auf dem motorisierten Mikroskop des Raman-Mikroskops Renishaw 2000 platziert.

Die Gase Stickstoff (99.999 %, Westfalen AG, Deutschland) und Sauerstoff (99.999 %, Westfalen AG, Deutschland) wurden über Nadelventile und Rotameter geregelt und gemischt, sodass sich ein Gesamtgasfluss von  $2 \text{ L min}^{-1}$  ergab.  $1.5 \text{ L min}^{-1}$  des Gases wurden über einen Bypass an der Messzelle vorbei geleitet, während  $0.5 \text{ L min}^{-1}$  des Gases nach dem Passieren einer Vorheizung die Messzelle erreichten. Die Vorheizung (Edelstahlrohr) war mittels eines Heizbandes (HSQ/030, 3 m, bis  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , 370 W, Hillesheim, Deutschland) beheizt. Die Temperaturkontrolle erfolgte über ein Thermoelement Typ K (HKMTIN-IM100U-150, Newport Omega, Deutschland) und einen PID-Regler (XMT7100, Pohltechnik.com GbR, Deutschland). Nach außen war die Vorheizung mit Keramikfaserbandstreifen (isoKeram Band mit Chromstahldraht, Frenzelit, Deutschland) und einer Rohrschale (Isover Protect, Steinwolle alukaschiert,  $12 \times 20 \text{ mm}$ , Hornbach, Deutschland) isoliert. Die Temperatur in der Messzelle, die bis maximal  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt werden kann, wurde mittels des durch die Unterseite der Messzelle bis in den Edelstahlblock kurz unterhalb des Probenträgers gesteckten Thermoelements (Typ K, HKMTIN-IM100U-150, Newport Omega, Deutschland) und den zugehörigen PID-Regler (HT40, Hillesheim, Deutschland) der Heizpatronen geregelt. Mittels Objektiv mit  $5\times$ -Vergrößerung des Raman-Mikroskops war eine Raman-mikrospektroskopische Analyse des Rußes innerhalb der Zelle unterhalb des Quarzglasfensters möglich. Um die Außentemperatur der Zelle gering zu halten, damit das Raman-Mikroskop durch die Temperatur nicht beschädigt wird, war die Wasserkühlung der Messzelle an Leitungswasser

### 3.6. Messzelle zur simultanen Rußcharakterisierung mittels RM und TPO



**Abb. 3-13:** Schematischer Aufbau für die *in situ* Raman-mikroskopische Analyse von Ruß in der Messzelle während der Oxidation und der Quantifizierung der Verbrennungsprodukte mittels FTIR.

angeschlossen. Ein Thermoelement (Typ K, HKMTIN-IM100U-150, Newport Omega, Deutschland), das an die Oberseite der Außenwand der Messzelle geklebt wurde, diente zur Überwachung der Messzellenaußentemperatur (20– max. 40 °C) und als Anhaltspunkt für die manuelle Regelung des Kühlwassers. Die Temperatur über der thermisch isolierenden Quarzglasscheibe direkt unterhalb des Objektivs (Abstand des Objektivs zur Quarzglasoberseite > 1 cm) überstieg 50 °C nicht.

Nachdem der Gasstrom die Messzelle passierte, wurde er über mittels Heizbändern (HS/030, 3 m, bis 450 °C, 350 W; HS/020, 2 m, bis 450 °C, 250 W; Hillesheim, Deutschland) beheizten Edelstahlrohren zu einem Partikelfilter (Quarzfaserfilter) geleitet um eventuell vorhandene Partikel zu filtern. Die Kontrolle der Temperatur erfolgte über Thermoelemente Typ K (HKMTIN-IM100U-150, Newport Omega, Deutschland) und PID-Regler (XMT7100, Pohltechnik.com GbR, Deutschland). Die Edelstahlrohre waren nach außen mit Keramikfaserbandstreifen (isoKeram Band mit Chromstahldraht, Frenzelit, Deutschland) und einer Rohrschale (Isover Protect, Steinwolle alukaschiert, 12 × 20 mm, Hornbach, Deutschland) isoliert. Direkt vor dem Partikelfilter erfolgte die Zusammenführung mit dem über den Bypass geleiteten Gasstrom. Der Gesamtgasstrom gelangte in ein FTIR (IFS 66/S, Bruker, Deutschland) mit einer auf 125 °C beheizten Gasmesszelle (2.0 L, Strahlengang verstellbar, eingestellt auf 6.4 m, Bruker, Deutschland) und einem mit Flüssigstickstoff gekühlten MCT-Detektor (Quecksilber-Cadmium-Tellurid, *Mercury-Cadmium-Telluride*, Bruker, Deutschland), um die Konzentration der Oxidationsprodukte CO sowie CO<sub>2</sub> zu bestimmen. Die Spektrenaufnahme erfolgte mit der Software OPUS (OPUS Version 3.1, Bruker Optik GmbH, Deutschland). Die Software mittelte jeweils 30 Spektren für eine Messung. Vor dem Beginn der Messungen wurde der Aufbau bei eingeschaltetem Gasstrom und einer Temperatur von 100 °C für etwa eine Stunde ausgeheizt, bis Wasser und Kohlenstoffdioxid aus dem Rohrleitungssystem entfernt waren und keine Wasser- und Kohlenstoffdioxidbanden mehr in den IR-Spektren erkennbar waren.

#### 3.6.3 Messbedingungen der *in situ* RM bei der Rußoxidation

Da die *in situ* Rußoxidation in erster Linie der Verfolgung der Änderung der Rußstruktur während einer TPO dienen sollte, wurden für die Standard-Messungen soweit möglich ähnliche Bedingungen wie bei der Durchführung der TPO am Prüfstand (Kapitel 3.2.2) gewählt. Der Gasfluss in der Messzelle von  $0.5 \text{ L min}^{-1}$  wurde so gewählt, dass ein laminarer Fluss in der Flusszelle der Messzelle herrschte und der Ruß nicht vom Probenträger abgetragen wurde. Um genügend hohe Gasflüsse zu erzielen und das Gas in der Gaszelle des FTIRs (2 L) in kurzen Zeitabständen auszutauschen, war die Verwendung eines Bypasses notwendig. Die Gaszusammensetzung wurde analog zur TPO am Prüfstand zu 5 % Sauerstoff in Stickstoff gewählt. Wasser oder andere Gase können im bestehenden Aufbau bisher nicht zudosiert werden. Die gewählte Aufheizrate von  $5 \text{ °C min}^{-1}$  entsprach der am TPO-Prüfstand. Die Raman-Analysen des Rußes innerhalb der Messzelle fanden wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben ( $\lambda_0 = 514 \text{ nm}$ , 5 $\times$ -Objektiv, 100 % Laserleistung, 25–50 % Defokussierung, 10 Akkumulationen von 20 s-Spektren) statt. Die reale Messzeit für ein Raman-Spektrum war 10 min, was bei der Aufheizrate von  $5 \text{ °C min}^{-1}$  zu einem gemittelten Spektrum über  $50 \text{ °C}$  Temperaturanstieg führte. Wegen der Messdauer und anschließenden Bearbeitung der IR-Spektren durch die Software (Phasenkorrektur, Fourier-Transformation) konnte alle 35 s ein IR-Spektrum der Gase in der Gasmesszelle des FTIRs aufgenommen werden.

Neben der Rußoxidation bei den Standardbedingungen der TPO, können mit der Messzelle auch Experimente bei abweichenden Bedingungen (andere Aufheizrate  $> 0 \text{ °C min}^{-1}$ , isotherme Oxidationsexperimente oder andere Gaszusammensetzungen) durchgeführt werden. Zur Variation der Gaszusammensetzung wurden GfG-Ruß und ein Propanruß beispielhaft mit einer Aufheizrate von  $5 \text{ °C min}^{-1}$  in reinem Stickstoff erhitzt. Die Verringerung der Aufheizrate auf  $2.5 \text{ °C min}^{-1}$  wurde in 5 % Sauerstoff in Stickstoff ebenfalls mit GfG-Ruß und einem Propanruß durchgeführt. Die mögliche Durchführung von isothermen Oxidationsexperimenten wurde anhand derselben Ruße (GfG-Ruß und ein Propanruß) gezeigt. Die Proben wurden dazu mit einer Aufheizrate von  $5 \text{ °C min}^{-1}$  in Stickstoff auf  $300 \text{ °C}$  erhitzt. Nach dem Erreichen von  $300 \text{ °C}$  erfolgte die Beobachtung der strukturellen Änderungen des Rußes mittels RM und möglicher Emissionsprodukte mittels FTIR in reinem Stickstoff sowie bei einer Gaszusammensetzung von 5 % Sauerstoff in Stickstoff für zwei Stunden.

#### 3.6.4 Auswertung der *in situ* Rußoxidationsexperimente

Die Auswertung der Raman-Spektren, die während der Oxidation oder des Erhitzens von Rußproben in der Messzelle aufgenommen wurden, erfolgte wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben. Neben dem Vergleich der Intensität und Intensitätsveränderung des Untergrundes aus den nicht korrigierten Spektren und dem Vergleich der Intensitäten der Quarzbanden zu den Rußbanden, erfolgte die Korrektur der Spektren um die Quarzbanden. Aus den erhaltenen, geglätteten Rußspektren (ohne Quarzbanden) wurde eine 5-Banden-Regression zur Quantifizierung von strukturellen Änderungen durchgeführt.

Die Auswertung der vom FTIR detektierten Emissionen von CO und CO<sub>2</sub> erfolgte analog der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Auswertung am Prüfstand. Jedoch konnte hierbei nicht auf eine kommerzielle, im Gerät hinterlegte, Kalibrierung zurückgegriffen werden. Stattdessen wurde die

von Dr. Markus Knauer [282] erstellte Kalibrierung verwendet. Bei Experimenten mit konstanter Aufheizrate (2.5 oder 5 °C min<sup>-1</sup>) konnte das normierte temperaturabhängige Emissionsprofil aus den erhaltenen CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen bestimmt werden. Da die Konzentrationen an CO und CO<sub>2</sub> meist kleiner 10 ppm waren (Nachweisgrenzen CO: 0.3 ppm und CO<sub>2</sub>: 0.1 ppm [282]), und die Schwankungen der Werte in den normierten Emissionskurven deshalb hoch waren, erfolgte eine Glättung der Emissionskurven (Origin 9.0, OriginLab Corporation, USA; 10-Punkte Savitzky-Golay-Methode, zweiter Ordnung). Die Unsicherheit des Maximums ( $T_{\max}$ ) wurde mittels dreifacher Messung einer Probe desselben Rußes und der Bildung der Standardabweichung der Ergebnisse zu 5 °C bestimmt. Die abgebrannte Rußmasse konnte über Gleichung 3-3 aus dem Kohlenstoffmassenfluss bestimmt werden. Die Emissionen und abgebrannten Kohlenstoffmengen der isothermen Experimente wurden analog bestimmt und zeitabhängig dargestellt.

## 3.7 Elektrische Leitfähigkeit

### 3.7.1 Leitwertmessungen mit der Messzelle

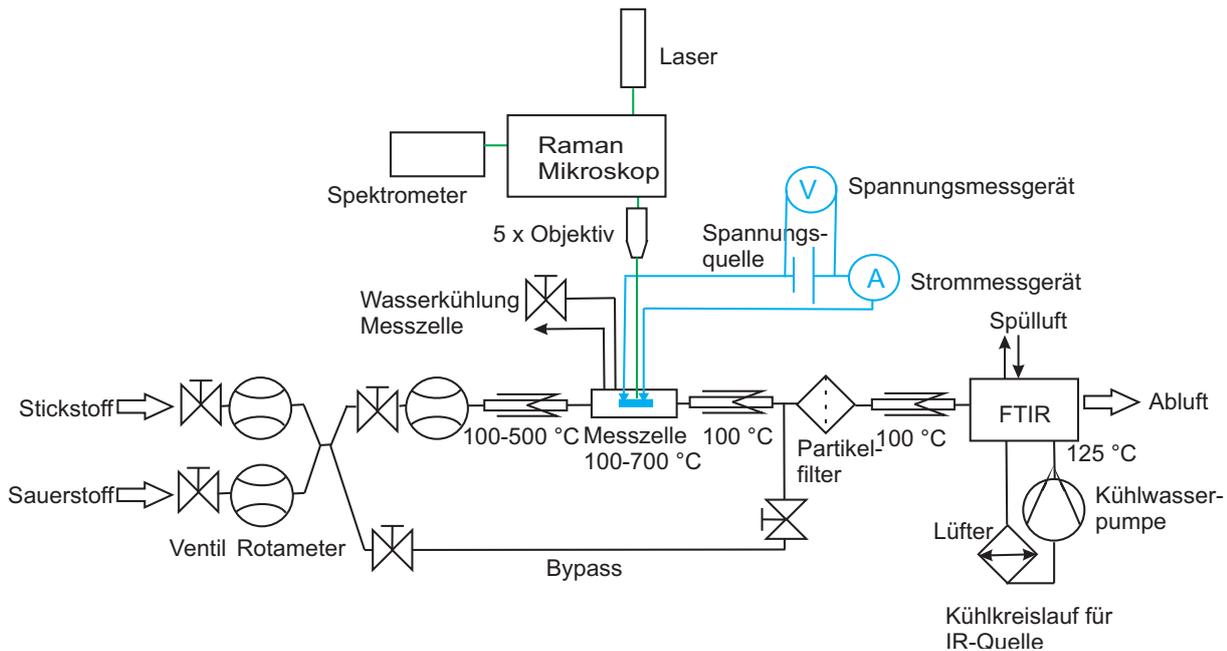
Die von Benedikt Grob als Entwurf entwickelte Messzelle sollte neben *in situ* RM-Analysen während der TPO auch zur Charakterisierung von Rußen über deren Leitwert auf einem Leitfähigkeitssensor mit einer interdigitalen Elektrodenstruktur und der Änderung dieses Leitwertes nach und unter Temperaturbehandlungen verwendet werden. Dazu bestand die Möglichkeit, einen im thermophoretischen Abscheider mit Ruß beladenen Leitfähigkeitssensor wie in Kapitel 3.6 beschrieben in die Messzelle einzubauen und von außen über die Federkontakte an eine Spannungsquelle und ein Strommessgerät anzuschließen. Ein schematischer Aufbau der Kombination der Leitwertmessung und der Quantifizierung möglicher Emissionsprodukte des Rußes mittels FTIR sowie der Strukturanalyse des Rußes mittels RM ist in Abbildung 3-14 zu sehen.

Der gezeigte, schematische Aufbau entspricht dem in Kapitel 3.6.2 beschriebenen, mit der Änderung, dass anstelle eines Edelstahlprobenträgers ein Leitwertsensor in die Messzelle eingebaut wurde und eine Spannung (10 V, Labornetzgerät PN300 (Grundig electronics GmbH, Deutschland), überwacht mit Multimeter (Keithley 2100, Keithley, USA)) an den Leitwertsensor angelegt wurde. Die Stromstärke wurde mittels eines als Strommessgerät betriebenen Multimeters (Keithley 2100, Keithley, USA) gemessen (Abbildung 3-14). Der Leitwertsensor bestand aus Silizium mit einer interdigitalen Fingerelektrode aus SiAlCu (Breite Elektrode 100 µm, Abstand Elektroden 50 µm, Institut für Mikroelektronik Stuttgart, Deutschland). Der Leitwert  $G$ , also der Kehrwert des Ohm'schen Widerstandes ( $R$ ) wurde direkt aus der angelegten Spannung ( $U$ ) und der gemessenen Stromstärke  $I$  bestimmt (Gleichung 3-5). Durch die Struktur des Sensors, ist der Leitwert eine Größe, die die elektrischen Eigenschaften des Rußes in Kombination mit den Sensoreigenschaften beschreibt.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \quad (3-5)$$

Zur Überprüfung der Eignung des Leitwertensors für die Rußcharakterisierung wurden Messungen mit Propanruß und GfG-Ruß durchgeführt. Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde über eine Wiederholung der Messung derselben Ruß-Probe in der Messzelle sowie die mehrfache

### 3. Experimenteller Teil

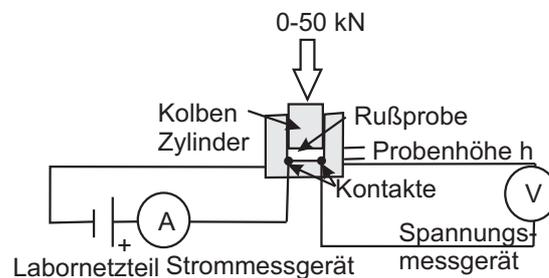


**Abb. 3-14:** Schematischer Aufbau für die Leitwertbestimmung von Ruß in der Messzelle in Kombination mit der Emissionsquantifizierung mittels FTIR und der Strukturanalyse mittels RM.

Untersuchung derselben Rußart auf einem Leitwertsensor durchgeführt. Auch die Abhängigkeit des Leitwertes von der angelegten Spannung wurde untersucht.

#### 3.7.2 Dichteabhängige Leitfähigkeitsmessungen

Wie in Kapitel 2.5.9 beschrieben ist die Leitfähigkeitsmessung nach Van der Pauw eine Methode, um die Leitfähigkeit von Halbleitern zu bestimmen. Da bei Rußen die Leitfähigkeit stark vom Kontakt zwischen den Partikeln abhängt, erfolgte die Charakterisierung der Leitfähigkeit der verwendeten Ruße in Abhängigkeit der Rußdichte. Dazu wurde der von Grob *et al.* [26] beschriebene Aufbau verwendet. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 3-15 gezeigt.



**Abb. 3-15:** Schematischer Aufbau für die Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit der Rußdichte.

Für die Messung wurden 400 mg des zu untersuchenden Rußes in Pulverform in den Polyvinylchlorid-Zylinder (PVC, Innendurchmesser 35 mm), mit vier in den Zylinderboden eingelassenen

Cu-Kontakten (Durchmesser 2 mm) im 90°-Abstand, 15.5 mm vom Kreismittelpunkt entfernt, eingefüllt. Mittels einer hydraulischen Presse (Paul Weber, Masch.- u. Apparatebau, Deutschland, Druck bis 50 kN) wurde der Ruß im Zylinder durch einen PVC-Kolben komprimiert. Eine Messuhr (10/58 mm HOLEX, Hoffmann Group, Deutschland) diente zur Bestimmung der Rußschichthöhe im Zylinder. Während der Druck auf den Kolben stufenweise erhöht wurde, erfolgte die Höhenbestimmung der Rußschicht im Zylinder und die Messung der Leitfähigkeit nach der Vier-Punkt-Methode nach Van der Pauw für jede Stufe. Für die Leitfähigkeitsmessung wurde jeweils eine Minute lang Strom (Labornetzgerät PN300 (Grundig electronics GmbH, Deutschland), überwacht mittels Multimeter (Keithley 2100, Keithley, USA) durch zwei benachbarte Kontakte geleitet und der Spannungsabfall (Keithley 2100, Keithley, USA) an den beiden anderen Kontakten bestimmt, bevor dieser Prozess nach dem Umstecken der Kontakte auf einer Steckplatine (EIC-408, E-CALL Enterprise Co., Taiwan) wiederholt wurde. Der durch die Probe geleitete Strom betrug 1 mA, soweit dies durch die Leitfähigkeit der Probe mit der verwendeten Stromquelle möglich war. War die Leitfähigkeit der Probe, vor allem bei geringen Rußdichten zu niedrig, wurde die maximale mit der verwendeten Stromquelle erreichbare Stromstärke gewählt. Die Komprimierung des Rußes erfolgte dabei von der Schüttdichte im Zylinder bis auf ca. 2000 kg m<sup>-3</sup>. Es wurde die dichteabhängige Leitfähigkeit der erzeugten Propanruße untersucht.

Die Auswertung der Leitfähigkeitsmessung für jede Stufe erfolgte mittels Gleichung 2-73 (S. 66). Die Höhe der Rußprobe  $h$  wurde dabei über die Anzeige der Messuhr als Differenz der Position des Kolbens des leeren Zylinders und des mit Ruß bei einem bestimmten Druck der Presse gefüllten Zylinders bestimmt. Die Widerstände  $R_A$  und  $R_B$  wurden aus den Mittelwerten der von den Multimetern ausgegebenen Werten für die Spannungen ( $U_{12}$  und  $U_{23}$ ) und die Stromstärken ( $I_{34}$  und  $I_{14}$ ) bestimmt (60 Einzelmessungen während einer Messzeit von 30 s mit der Aufnahme eines Messpunktes alle 0.5 s). Die Bestimmung des Korrekturfaktors  $f$  wurde mit Gleichung 3-6 abgeschätzt, was bei ähnlichen Widerständen möglich ist [28], da die iterative Lösung von Gleichung 2-74 (S. 66) zur Bestimmung von  $f$  keine signifikant anderen Werte lieferte.

$$f \approx 1 - \left( \frac{R_A - R_B}{R_A + R_B} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left( \frac{R_A - R_B}{R_A + R_B} \right)^4 \left( \frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right) \quad (3-6)$$

Der Fehler der Leitfähigkeit wurde mittels der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung bestimmt. Die Dichte des Rußes für jede Stufe konnte aus der eingewogenen Rußmasse sowie der mittels Messuhr bestimmten Höhe der Rußschicht und der Zylinderfläche bestimmt werden. Auch hierbei wurde der Fehler mittels der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung abgeschätzt.

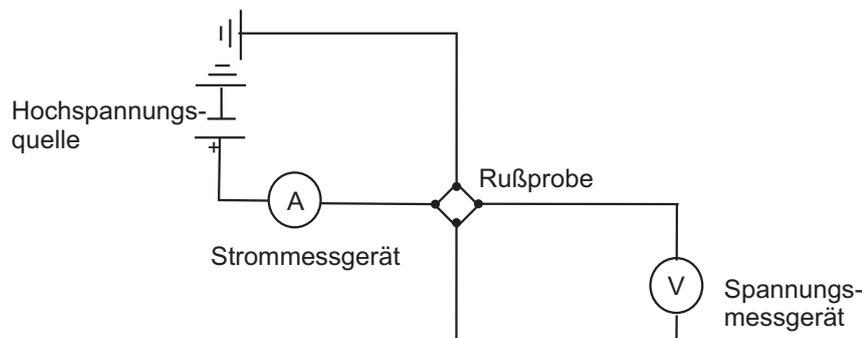
### 3.7.3 Leitfähigkeit von thermophoretisch abgeschiedenem Ruß

Es sollte getestet werden, ob die Messung der Leitfähigkeit nach der Methode von Van der Pauw auch geeignet ist, geringe Mengen thermophoretisch abgeschiedenen Rußes zu analysieren. Dazu wurden Propanruße verwendet, die mittels des thermophoretischen Abscheiders auf einem mit vier Elektroden versehenen Glasobjektträger abgeschieden wurden. Um die von Van der Pauw festgeschriebene Voraussetzung zu erfüllen [28], die Kontakte am Rand der Probe zu platzieren und eine vergleichbare Messung der Proben zu gewährleisten, wurden die Elektroden mit Silberleitlack (Silberleitlack, Ferro GmbH, Deutschland) nach einer Schablone auf

### 3. Experimenteller Teil

den Glasobjektträger gezeichnet. Die Elektroden wurden an den Ecken eines  $1 \times 1$  cm großem Quadrates, 1.4 cm lang im  $135^\circ$ -Winkel zu den beiden benachbarten Quadratseiten mit einer Breite von ca. 1–2 mm angebracht (Abbildung 3-3, rechts). Damit der Ruß nur innerhalb des von den Elektrodenenden gebildeten Quadrates abgeschieden wurde, wurde vor dem Einbau des Objektträgers in den thermophoretischen Abscheider eine Maske mit Polytetrafluoroethylen-Band (PTFE-Gewindeband, 12 mm, Stärke 0.08 mm, Carl Roth GmbH+Co. KG, Deutschland) auf den Objektträger aufgebracht, die nur den quadratischen Bereich zwischen den Elektroden frei ließ. Nach der thermophoretischen Abscheidung des Rußes, wurde das PTFE-Band entfernt, sodass eine Rußprobe mit definierter Form zwischen den Elektroden auf dem Glasobjektträger zurückblieb. Die Position der PTFE-Bandstreifen war zuvor so gewählt worden, dass an jeder Ecke die Elektroden nach dem Entfernen des PTFE-Bandes ca. 1 mm weit in die Rußfläche ragten.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der thermophoretisch abgeschiedenen Propanrußproben erfolgte analog der Bestimmung der Leitfähigkeit der dichteabhängigen Leitfähigkeitsbestimmung. Jeweils 30 s lang wurde Strom (Spannungsquelle HCN 7E-6500, FuG Elektronik GmbH, Deutschland), Überwachung Multimeter (Keithley 2100, Keithley, USA) durch zwei benachbarte Kontakte geleitet und der Spannungsabfall (Keithley 2100, Keithley, USA) an den beiden anderen Kontakten bestimmt, bevor dieser Prozess nach dem Umstecken der Kontakte auf einer Steckplatine (EIC-408, E-CALL Enterprise Co., LTD, Taiwan) wiederholt wurde. Da die Leitfähigkeit der thermophoretisch abgeschiedenen Propanrußproben sehr gering war, war die Nutzung einer Hochspannungsquelle notwendig, um einen messbaren Strom durch die Probe zu erzeugen. Der durch die Probe geleitete Strom betrug 1 mA, soweit dies durch die Leitfähigkeit der Probe mit der verwendeten Stromquelle möglich war. Oftmals war die Leitfähigkeit der Probe so gering, dass Stromstärken im Bereich von 0.001–1 mA gewählt werden mussten. Ein schematischer Aufbau der Messanordnung ist in Abbildung 3-16 gezeigt.



**Abb. 3-16:** Schematischer Aufbau der Leitfähigkeitsmessungen von thermophoretisch abgeschiedenem Ruß.

Die Bestimmung der Probenhöhe erfolgte mittels des Raman-Mikroskops (LabRAM HR, Horiba, Japan). Dazu wurde die Schichthöhe der Probe und die Höhe der Oberfläche des Glasobjektträgers jeweils an sechs Positionen mittels optischer Fokussierung und Fokussierung mit Hilfe des Laserstrahles ( $\lambda_0 = 633$  nm) mit dem  $50\times$ -Objektiv mit großem Arbeitsabstand und des in alle drei Raumrichtungen motorisch beweglichen Mikroskoptischs in Abhängigkeit der x- und y-Koordinaten bestimmt. Durch die Aufstellung einer Ebenengleichung für die Oberfläche des Glasobjektträgers durch drei auf dem Glasobjektträger liegende Punkte, konnte die

Höhe der Rußschicht als Abstand der Rußoberfläche zur Ebene bestimmt werden. Die Höhe der Rußschicht wurde als Mittelwert der Höhen der auf der Rußschicht analysierten Punkte und der restlichen auf dem Glasobjektträger liegenden Punkte bestimmt. Der Fehler der Rußschichthöhe wurde durch die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung aus den Standardabweichungen und Mittelwerten der für die Rußschichtoberfläche und die Glasobjektträgeroberfläche bestimmten Höhen bestimmt.

Die Widerstände  $R_A$  und  $R_B$  wurden aus den Mittelwerten der von den Multimetern ausgegebenen Werte für die Spannungen ( $U_{12}$  und  $U_{23}$ ) und die Stromstärken ( $I_{34}$  und  $I_{14}$ ) bestimmt (60 Einzelmessungen während einer Messzeit von 30 s mit der Aufnahme eines Messpunktes alle 0.5 s). Die Bestimmung des Korrekturfaktors  $f$  wurde mit Gleichung 3-6 abgeschätzt, was bei ähnlichen Widerständen möglich ist [28], sodass die Leitfähigkeit der Probe nach Gleichung 2-73 (S. 66) bestimmt werden konnte. Der Fehler der Leitfähigkeit wurde mittels der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung bestimmt. Es wurden die Propanruße mit unterschiedlichen Propan-zu-Luft-Verhältnissen bei der Erzeugung analysiert und die Ergebnisse mit denen der dichteabhängigen Leitfähigkeit verglichen.

### 3.8 ESR-Spektroskopie zur Analyse paramagnetischer Rußspezies

Die ESR-Spektroskopie wurde verwendet, um die Unterschiede der elektronischen Struktur der Ruße zu erkennen. Dazu wurde eine Auswahl der hergestellten Propanruße direkt mit dem thermophoretischen Abscheider gesammelt und jeweils 2 mg der Ruße in ESR-Röhrchen (707-SQ-250M, Wilmad LabGlass, USA) überführt.

Die ESR-Analysen selbst wurden an der Professur für Anorganische Chemie, Katalyse, TUM, Prof. Klaus Köhler, von Frau Dr. Carmen Haeßner mit dem ESR-Spektrometer JEOL JES-RE 2X (Jeol (Germany) GmbH, Deutschland) bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Mikrowellenfrequenz (x-Band Microwave Unit, Jeol (Germany) GmbH, Deutschland) lag bei ca. 9.26 GHz bei einer Mikrowellenleistung von 5 mW. Die Modulationsamplitude war 0.4 mT bei einer Aufnahmezeit von 4 min und einem aufgenommenen Bereich von 30 mT mit einer Zeitkonstante von 0.1 s und einer Modulationsfrequenz von 100 kHz. Die Mikrowellenfrequenz wurde mittels eines Mikrowellenfrequenzanalysators (Microwave frequency counter R5372, Advantest, Japan) bestimmt und die Temperatur mittels einer mit einem kalibrierten Thermoelement ausgestatteten Temperaturkontrollereinheit (JEOL ES DVT2 temperature controller, Jeol (Germany) GmbH, Deutschland) überwacht. Die  $g$ -Werte wurden über einen  $Mn^{2+}$ -Standard (Kernspin  $I = 5/2$ ) eingebettet in MgO mit einem  $g$ -Wert der vierten Niederfeldlinie von  $g = 1.981$  bestimmt [283]. Um die Konzentrationen der paramagnetischen Spezies in den Rußproben abzuschätzen, wurden die ESR-Signale zweifach integriert und unter der Berücksichtigung der bei der jeweiligen Messung verwendeten Verstärkung auf die sich im ESR-Röhrchen befindliche Rußmasse normiert.

# 4 Ergebnisse und Diskussion

## 4.1 Einfluss unterschiedlicher Motorparameter und Biodieselanteile auf Struktur und Reaktivität von Ruß

Ziel des FVV/FNR Projekts Nr. 1106 „Rußreaktivität von Biokraftstoffen“ war die Untersuchung des Einflusses von Biodiesel auf die Oxidationsreaktivität von motorischem Dieselruß. Da die Verwendung von erneuerbaren Energien gefördert wird und damit auch der Anteil an Biodiesel in Dieselkraftstoffen ansteigt, ist die Untersuchung der durch Biodiesel beeinflussten Rußoxidationsreaktivität für das Verhalten von Biodieselrußen in DPFs bei deren Regeneration von Bedeutung. Da der in der Literatur bekannte Anstieg der Rußoxidationsreaktivität bei der Verwendung von Biodiesel [14, 15, 19, 127, 189] im Vergleich mit fossilem Dieselkraftstoff durch unterschiedliche Rußeigenschaften [14–22, 101, 127, 128] (s. Kapitel 2.4.7) erklärt wurde, ist neben der Reaktivitätsbestimmung auch eine umfassende Rußcharakterisierung notwendig, um die Rußeigenschaften, die die Rußoxidationsreaktivität beeinflussen zu identifizieren. Dazu wurden die am LTTT der Universität Bayreuth erzeugten und zur Analyse bereitgestellten motorischen Rußproben mittels TPO auf ihre Oxidationsreaktivität und mittels RM auf ihre Nanostruktur untersucht. Auch eine Analyse der Aschebestandteile der Ruße (und der verwendeten Kraftstoffe) wurde mittels ICP-MS durchgeführt. Zudem wurde Ruß innerhalb von DPF-Segmenten, die am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart partiell isotherm oxidiert wurden, mittels RM auf seine Nanostruktur untersucht, um Änderungen der Rußstruktur während der DPF-Regeneration zu erkennen und zu verfolgen. Neben dem Einfluss des Biodieselanteils auf die Rußoxidationsreaktivität und die Rußeigenschaften sollte der Einfluss der Motorbetriebsparameter Einspritzdruck und Ladeluftdruck untersucht werden.

Aufgabe der Kooperationspartner am LTTT (Herr Wolfgang Mühlbauer, Herr Christian Zöllner bei Prof. Dieter Brüggemann) war der Betrieb und die Überwachung des Motors sowie die Bereitstellung der Rußproben für alle Kooperationspartner. Zudem wurde dort die Analyse der Partikelemission sowie des Rußes mittels TEM, HRTEM, SMPS, gravimetrisch und mittels TGA, Mikroskopie und Gaspyknometrie durchgeführt. Am LTTT erfolgte die zusätzliche Untersuchung zum Einfluss der untersuchten Motorparameter und des Biodieselanteils auf die Gemischbildung, die Verbrennung und die Partikelemission an einem optisch zugänglichen Motor. Das ICVT (Frau Simone Seher bei Prof. Ulrich Nieken) untersuchte an DPF-Segmenten in einem Flachbettreaktor den Einfluss des Biodieselanteils auf die Kinetik der isothermen Oxidation bei Bedingungen der aktiven DPF-Regeneration sowie der passiven DPF-Regeneration. Durch die Verwendung realer DPF-Segmente und eines Flachbettreaktors wurde eine realistische Durchströmung der Filter und deshalb eine realistische Regeneration gewährleistet. Zudem erfolgten am ICVT Untersuchungen zur Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten durch die DPF-Wand und die Rußschicht. Als dritter Kooperationspartner war der Lehrstuhl für Strömungsmechanik (LSM, Herr Markus Bürger bei Prof. Uwe Janoske) der Universität Wuppertal für die Entwicklung eines numerischen Rechenmodells zur Simulation instationärer Vorgänge der diffusiven mehrkomponentigen Gasbewegung innerhalb der Rußschicht und zur Simulation des Rußabbrandes verantwortlich. Die detaillierte Beschreibung der Ergebnisse aller

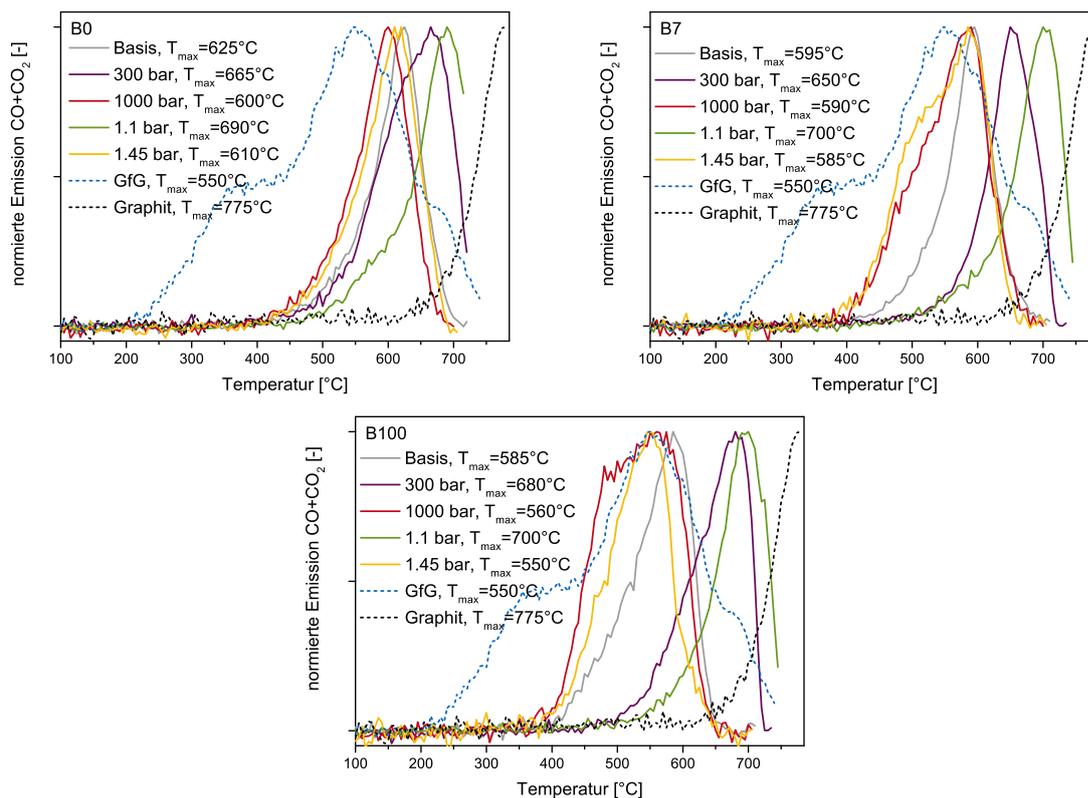
Kooperationspartner sind im Abschlussbericht Nr. 1065-2015 [263] zu finden. Im folgenden Kapitel sollen nur die eigenen Ergebnisse vorgestellt, diskutiert sowie teilweise mit Ergebnissen der Kooperationspartner korreliert und verglichen werden.

### 4.1.1 Oxidationsreaktivität der Ruße bei der TPO

Die TPO ist eine etablierte Methode zur Bestimmung der Oxidationsreaktivität von Rußproben durch die nicht-isotherme Oxidation. Auch wenn viele unterschiedliche Arbeitsgruppen TPO oder TGA zur Reaktivitätsanalyse von Rußen nutzen, lassen sich in der Literatur eine Vielzahl unterschiedlicher Messbedingungen wie die verwendeten Sauerstoffkonzentrationen oder unterschiedliche Aufheizraten finden. Während Neeft *et al.* [13] eine Sauerstoffkonzentration von 21 % verwendeten, wurde von Hansen *et al.* [122] 10 % Sauerstoff und von Müller *et al.* [102] nur eine Sauerstoffkonzentration von 5 % zur Reaktivitätsanalyse von Rußen eingesetzt. Da die TPO den Abbrand von Ruß im DPF simulieren soll, und die Sauerstoffkonzentration im realen Dieselaabgas je nach Betriebszustand des Motors von 5–15 % [172, 173] erreichen kann, wurde für die durchgeführten TPO-Experimente eine Sauerstoffkonzentration von 5 % gewählt, die bereits in vorangegangenen Experimenten [23, 120, 121, 203] Anwendung fand. Eine Sauerstoffkonzentration von 5 % entspricht der Sauerstoffkonzentration bei voller Motorlast [171] und ist die untere Grenze des im Abgas vorkommenden Sauerstoffkonzentrationsbereichs. Auch die zur Reaktivitätsanalyse verwendeten Temperaturprogramme variieren je nach Arbeitsgruppe. Die TPO-Analysen der motorischen Ruße erfolgten gemäß den in Kapitel 3.2.2 definierten Standardbedingungen und damit durch Oxidation der auf MFV abgeschiedenen Rußproben mit einer Aufheizrate von  $5\text{ °C min}^{-1}$  von  $100\text{ °C}$  auf bis zu  $740\text{ °C}$  in einem Gasstrom von 5 %  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ .

In Abbildung 4-1 sind die Emissionsprofile der motorischen Rußproben aufgeteilt nach den verwendeten Kraftstoffen, jeweils mit den TPO-Profilen der Referenzsubstanzen GfG-Ruß und Graphitpulver gezeigt. Zu erkennen ist, dass die meisten Emissionsprofile der motorischen Rußproben steil ansteigen und abfallen und einen schmalen Emissionspeak besitzen. Lediglich die B7-Ruße die bei erhöhtem Einspritzdruck ( $p_{\text{inj}} = 1000\text{ bar}$ ) und erhöhtem Ladeluftdruck ( $p_{\text{boost}} = 1.45\text{ bar}$ ) erzeugt wurden, weisen eine vorgelagerte Emissionsschulter bei niedrigeren Temperaturen und dadurch breitere Emissionspeaks auf. Der bei erhöhtem Einspritzdruck ( $p_{\text{inj}}=1000\text{ bar}$ ) erzeugte B100-Ruß besitzt den breitesten Emissionspeak aller motorischen Rußproben, jedoch keine Schulter. Im Vergleich mit den Referenzmaterialien fällt auf, dass die motorischen Ruße eine deutlich schmalere Emissionskurve als der GfG-Ruß besitzen, der ab  $200\text{ °C}$  bis über  $700\text{ °C}$  Emissionen aufweist. Die Oxidation der motorischen Ruße dagegen beginnt erst ab etwa  $400\text{ °C}$ . Wenn die Emission des Graphitpulvers ab ca.  $650\text{--}700\text{ °C}$  merklich ansteigt, sind die Emissionen der meisten motorischen Ruße bereits zurückgegangen und der Großteil der Ruße wurde oxidiert. Einzig die Rußproben, die bei niedrigem Einspritzdruck ( $p_{\text{inj}} = 300\text{ bar}$ ) und Ladeluftdruck ( $p_{\text{boost}} = 1.1\text{ bar}$ ) erzeugt wurden, besitzen in diesem Temperaturbereich Emissionen sowie teilweise ihr Emissionsmaximum. Insgesamt ist die Temperatur der maximalen Emission  $T_{\text{max}}$  bei allen motorischen Rußproben zwischen den  $T_{\text{max}}$  der Referenzmaterialien GfG-Ruß und Graphitpulver zu finden, außer beim B100-Ruß mit erhöhtem Ladeluftdruck ( $p_{\text{boost}} = 1.45\text{ bar}$ ), dessen Emissionsmaximum denselben Wert wie das des GfG-Rußes besitzt.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 4-1:** TPO-Emissionsprofile der motorischen Ruße aus unterschiedlichen Kraftstoffen B0 (links), B7 (rechts, nach [277]) und B100 (unten) unter Variation des Einspritzdruckes  $p_{inj}$  und des Ladeluftdruckes  $p_{boost}$ .

In Tabelle 4-1 sind  $T_{max}$  sowie die jeweiligen Unterschiede der  $T_{max}$  ( $\Delta T_{max, Basis}$ ) zur Basisapplikation ( $p_{inj} = 620$  bar,  $p_{boost} = 1.33$  bar) für jeden Kraftstoff gezeigt, um die Einflüsse der Motorparameter auf die Reaktivität zu verdeutlichen. Um den Kraftstoffeinfluss hervorzuheben, ist zusätzlich der Unterschied des Emissionsmaximums ( $\Delta T_{max, B7}$ ) zum Emissionsmaximum des mittels kommerziellen Standarddiesel (B7) bei denselben Motorparametern erzeugten Rußes gezeigt. Ein negatives  $\Delta T_{max}$  bedeutet dabei eine Reaktivitätszunahme, da der Ruß bei niedrigeren Temperaturen oxidiert wird, ein positives  $\Delta T_{max}$  dagegen bedeutet eine Reaktivitätsabnahme. Beim Vergleich der  $T_{max}$  der B7-Ruße ist eine deutliche Reaktivitätsabnahme mit einer Verschiebung des  $T_{max}$  um  $+55$  °C von  $595$  °C auf  $650$  °C bei einer Abnahme des Einspritzdruckes von  $620$  bar auf  $300$  bar zu erkennen. Die Verringerung des Ladeluftdruckes von  $1.33$  bar auf  $1.1$  bar verschiebt das Emissionsmaximum von  $595$  °C auf  $700$  °C und damit um  $+105$  °C zu höheren Temperaturen. Dagegen führt die Erhöhung des Einspritzdruckes von  $620$  bar auf  $1000$  bar oder des Ladeluftdruckes von  $1.33$  bar auf  $1.45$  bar zu einer leichten Reaktivitätserhöhung mit einer Verschiebung des Emissionsmaximums von  $595$  °C zu  $590$  °C bzw.  $585$  °C um nur  $-5$  °C bzw.  $-10$  °C. Dadurch ist zu erkennen, dass eine Abnahme des Einspritzdruckes und des Ladeluftdruckes einen höheren Effekt auf die Rußreaktivität besitzt und zu deutlich unreaktiveren Rußen führt, wie die Zunahme von Einspritzdruck und Ladeluftdruck, die eine im Vergleich dazu geringe Reaktivitätserhöhung bei der Rußoxidation hervorruft. Dabei ist die Reaktivitätsänderung in beide Richtungen bei einer Änderung des Ladeluftdruckes höher als bei einer Änderung des Einspritzdruckes.

**Tab. 4-1:** Zusammenfassung der mittels TPO ermittelten Temperaturen der maximalen Emission  $T_{\max}$  der mit unterschiedlichen Einspritzdruck  $p_{\text{inj}}$  und Ladeluftdruck  $p_{\text{boost}}$  erzeugten Ruße aller verwendeten Kraftstoffe (B0, B7, B100), sowie die Temperaturunterschiede zur Basisapplikation  $\Delta T_{\max, \text{Basis}}$  bzw. zum B7-Kraftstoff  $\Delta T_{\max, \text{B7}}$ .

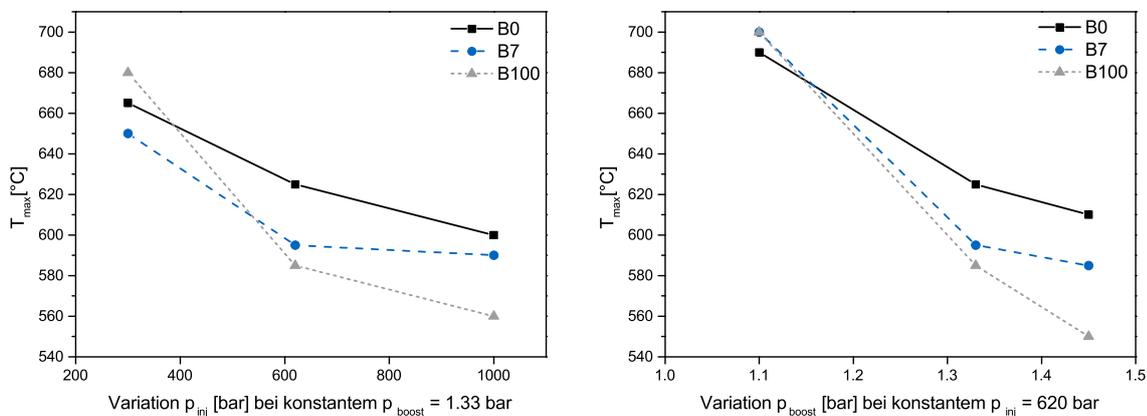
Kraftstoff	Motorparameter		$T_{\max}$ [°C]	$\Delta T_{\max, \text{Basis}}$ [°C]	$\Delta T_{\max, \text{B7}}$ [°C]
	$p_{\text{inj}}$ [bar]	$p_{\text{boost}}$ [bar]			
B0	620	1.33	625	-	+30
B0	300	1.33	665	+40	+15
B0	1000	1.33	600	-25	+10
B0	620	1.1	690	+65	-10
B0	620	1.45	610	-15	+25
B7	620	1.33	595	-	-
B7	300	1.33	650	+55	-
B7	1000	1.33	590	-5	-
B7	620	1.1	700	+105	-
B7	620	1.45	585	-10	-
B100	620	1.33	585	-	-10
B100	300	1.33	680	+95	+30
B100	1000	1.33	560	-25	-30
B100	620	1.1	700	+115	$\pm 0$
B100	620	1.45	550	-35	-35

Dieselben Einflüsse der Motorparameter auf die Rußreaktivität sind auch bei den aus fossilem Diesel und Biodiesel generierten Rußen zu erkennen. Auch bei diesen Rußen besitzt der Ladeluftdruck einen höheren Einfluss auf die Rußoxidationsreaktivität als der Einspritzdruck. Der Effekt bei der Abnahme des Einspritzdruckes und des Ladeluftdruckes auf die Abnahme der Rußreaktivität, also die Verschiebung der  $T_{\max}$  zu höheren Temperaturen, ist größer als bei der Zunahme von Einspritzdruck und Ladeluftdruck auf die Rußoxidationsreaktivitätszunahme. Quantitativ sind die Änderungen der Rußoxidationsreaktivität bei der Variation der Motorparameter bei den B100-Rußen größer als bei den B7-Rußen. Eine Zunahme des Einspritzdruckes und des Ladeluftdruckes führt hierbei zu einer Verschiebung der  $T_{\max}$  von 585 °C auf 560 °C bzw. von 585 °C zu 550 °C und damit zu einem Unterschied von -25 °C bzw. -35 °C. Die Abnahme des Einspritzdruckes und des Ladeluftdruckes führt zu einer deutlichen Verschiebung der  $T_{\max}$  von 585 °C auf 680 °C bzw. von 585 °C zu 700 °C und damit zu einem Unterschied von +95 °C bzw. +115 °C. Dagegen scheint die Oxidationsreaktivität der B0-Ruße von einer Änderung der Motorparameter deutlich weniger beeinflusst zu werden. Die Reaktivitätsabnahme bei der Abnahme von Einspritzdruck und Ladeluftdruck mit einer Verschiebung der  $T_{\max}$  von 625 °C auf 665 °C bzw. von 625 °C zu 690 °C und damit einem Unterschied von +40 °C bzw. +65 °C ist deutlich geringer als bei den B7- und den B100-Rußen. Dagegen ist die Reaktivitätszunahme bei der Erhöhung des Einspritzdruckes und Ladeluftdruckes mit einer Verschiebung der  $T_{\max}$  von 625 °C auf 600 °C bzw. von 625 °C zu 610 °C verbunden, was zu einem Unterschied von -25 °C bzw. -15 °C bezüglich der Basisapplikation mit B0-Kraftstoff führt. Damit ist die Stärke der

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Reaktivitätszunahme der B0-Ruße mit Erhöhung der Drücke im Bereich zwischen den Reaktivitätsänderungen der B7- und der B100-Ruße zu finden.

In Abbildung 4-2 sind alle  $T_{\max}$  der untersuchten Rußproben in Abhängigkeit der Motorparameter Einspritzdruck  $p_{\text{inj}}$  und Ladeluftdruck  $p_{\text{boost}}$  für die unterschiedlichen verwendeten Kraftstoffzusammensetzungen gezeigt. Der beschriebene Anstieg der Rußoxidationsreaktivität, also die Abnahme der  $T_{\max}$  mit einem Anstieg des Einspritzdruckes (Abbildung 4-2, links) und des Ladeluftdruckes (Abbildung 4-2, rechts) sind deutlich zu erkennen. Zugleich kann der Einfluss des Kraftstoffes für jeden einzelnen Motorbetriebspunkt verglichen werden. Bei der Basisapplikation ( $p_{\text{inj}} = 620$  bar,  $p_{\text{boost}} = 1.33$  bar) besitzt der B0-Ruß mit einer  $T_{\max}$  von  $625^\circ\text{C}$  die geringste Oxidationsreaktivität mit einem Reaktivitätsunterschied zum mit kommerziellem Tankstellendiesel erzeugten B7-Ruß ( $T_{\max} = 595^\circ\text{C}$ ) von  $+30^\circ\text{C}$ . Der B100-Ruß weist mit einer  $T_{\max}$  von  $585^\circ\text{C}$  die höchste Oxidationsreaktivität mit einem Reaktivitätsunterschied zum B7-Ruß ( $T_{\max} = 595^\circ\text{C}$ ) von  $-10^\circ\text{C}$  auf. Derselbe Trend, eine Reaktivitätszunahme mit steigendem Biodieselanteil, gilt bei den Motorbetriebspunkten mit erhöhten Einspritzdruck ( $p_{\text{inj}} = 1000$  bar) und erhöhten Ladeluftdruck ( $p_{\text{boost}} = 1.45$  bar). Bei erhöhtem Ladeluftdruck ist der Reaktivitätsunterschied zwischen den  $T_{\max}$  der Ruße der drei verschiedenen Kraftstoffe mit  $+25^\circ\text{C}$  für den B0-Ruß zum B7-Ruß und  $-35^\circ\text{C}$  für den B100-Ruß im Vergleich mit dem B7-Ruß am größten. Für die mit dem niedrigsten Ladeluftdruck ( $p_{\text{boost}} = 1.1$  bar) erzeugten Ruße ist  $T_{\max}$  und damit die Oxidationsreaktivität nahezu identisch. Dagegen zeigt bei den mit niedrigstem Einspritzdruck ( $p_{\text{inj}} = 300$  bar) erzeugten Rußen der B100-Ruß ( $T_{\max} = 680^\circ\text{C}$ ) die geringste Reaktivität mit einer Verschiebung der  $T_{\max}$  von  $+30^\circ\text{C}$  im Vergleich zum B7-Ruß ( $T_{\max} = 650^\circ\text{C}$ ), während der B0-Ruß ( $T_{\max} = 665^\circ\text{C}$ ) mit einer Verschiebung der  $T_{\max}$  von  $+15^\circ\text{C}$  im Vergleich zum B7-Ruß eine Oxidationsreaktivität zwischen den beiden anderen Rußen besitzt [277].



**Abb. 4-2:** Temperaturen der maximalen Emission  $T_{\max}$  der TPO-Analysen der B0-, B7- und B100-Ruße mit unterschiedlichem Einspritzdruck  $p_{\text{inj}}$  (links) und Ladeluftdruck  $p_{\text{boost}}$  (rechts) nach [277].

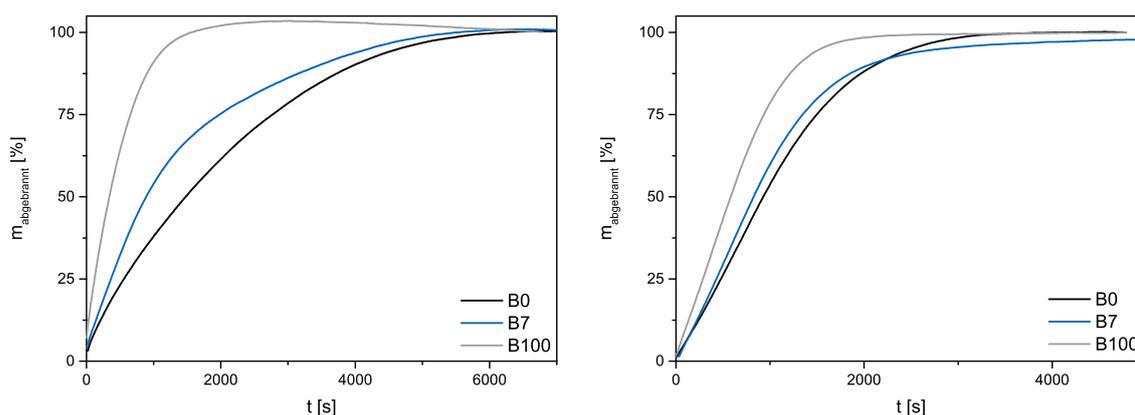
Generell führt für die untersuchten Ruße sowohl die Erhöhung der untersuchten Motorbetriebsparameter, Einspritzdruck und Ladeluftdruck, als auch die Erhöhung des Biodieselanteils im Kraftstoff zu einer höheren Oxidationsreaktivität. Dabei sollte erwähnt werden, dass die Beobachtungen spezifisch für die verwendeten Kraftstoffe sind und ein Rückschluss auf die Reaktivität von Rußen anderer Kraftstoffe nicht zwangsläufig gezogen werden kann, wie unter anderem Bhardwaj *et al.* [14] zeigten. Die Ergebnisse stimmen grundsätzlich mit der Literatur überein.

Für eine Erhöhung des Einspritzdruckes fanden Ye *et al.* [20] bei isothermen Oxidationsexperimenten eine Erhöhung der Oxidationsreaktivität des Rußes. Auch ein Biodieselanteil von 20% führte im Vergleich mit einem Dieselkraftstoff zu einer höheren Oxidationsreaktivität des bei gleichem Einspritzdruck erzeugten Rußes. Die höhere Oxidationsreaktivität von Biodieselußen verglichen mit fossilen Dieselkraftstoffen wurden in weiteren Studien [14, 18, 127] bestätigt. Jedoch spielt auch die Art des Biodiesels eine Rolle, da die Kettenlänge der Moleküle sowie der Sauerstoffanteil und die Sättigung der Kraftstoffmoleküle die Rußreaktivität beeinflussen können [16].

#### 4.1.2 Oxidationsreaktivität bei der isothermen Oxidation

Experimente zur isothermen Oxidation werden häufig genutzt, um die Kinetik der Rußoxidation zu bestimmen. Eine detaillierte Rußoxidationskinetik für den Vergleich der Oxidation der Rußproben der Basisapplikation mit unterschiedlichen Biodieselanteilen wurde von den Kooperationspartnern am ICVT erstellt. Dabei erfolgte die Kinetikbestimmung sowohl bei der Simulation der aktiven DPF-Regeneration mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen als auch für die Simulation der passiven Regeneration mit Stickstoffdioxid bei moderaten Temperaturen [263].

Am ICVT wurden zur Kinetikbestimmung bei der isothermen Oxidation reale rußbeladene DPF-Segmente in einem Flachbettreaktor (FBR) verwendet. In dieser Arbeit wurde die isotherme Oxidation dagegen auf rußbeladenen MFV durchgeführt. Für die Simulation der aktiven Regeneration wurden 5% O<sub>2</sub> und 8.3% H<sub>2</sub>O in Stickstoff bei 550 °C am TPO-Aufbau verwendet, da die zur Wassereinspeisung benutzte HPLC-Pumpe nicht stufenlos regelbar war, diese Wasserkonzentration der am ICVT verwendeten (10% Wasser) am nächsten kam und die Ergebnisse der Oxidation im FBR und in der TPO verglichen werden sollten. Bei der Simulation der passiven Regeneration wurden zusätzlich 500 ppm NO<sub>2</sub> zugeführt, wobei die Oxidation bei 400 °C durchgeführt wurde.



**Abb. 4-3:** Oxidierte Rußmasse der mittels unterschiedlicher Kraftstoffe erzeugten Ruße der Basisapplikation bei der aktiven (links) und passiven (rechts) Regeneration von rußbeladenen MFV in der TPO.

In Abbildung 4-3 ist der Vergleich der oxidierten Rußmasse normiert auf die gesamte oxidierte Rußmasse für die Ruße der unterschiedlichen Kraftstoffe gezeigt. Sowohl für die aktive Regeneration als auch für die passive Regeneration ist die Rußmassenabnahme und damit die Zunahme

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

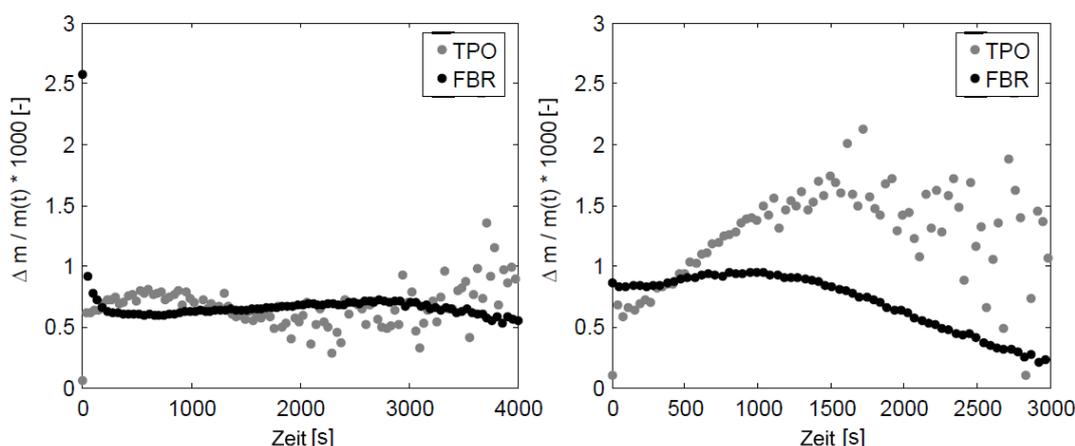
der oxidierten Rußmasse schneller, je höher der Biodieselanteil im Kraftstoff war. Die Steigung der zeitabhängigen Rußmassenkurve ist sowohl bei der Simulation der aktiven als auch bei der passiven Regeneration für den B100-Ruß am größten. Dieser erreicht das Plateau am schnellsten, was bedeutet, dass er die höchste Reaktivität aufweist und bei isothermen Bedingungen am ehesten verbrannt ist. Der B7-Ruß liegt bei der Massenabnahme zwischen dem reaktiven B100-Ruß und dem unreaktiven B0-Ruß.

Der Anstieg der Kurven bei der aktiven Regeneration ist für den B0-Ruß und den B7-Ruß geringer als bei der passiven Regeneration, da bei der passiven Regeneration, auch wenn diese bei einer niedrigeren Temperatur durchgeführt wurde, zusätzlich  $\text{NO}_2$  als starkes Oxidationsmittel zudosiert wird. Lediglich bei dem B100-Ruß ist der Unterschied zwischen aktiver und passiver Regeneration gering, da dieser Ruß ohnehin eine hohe Reaktivität aufweist. Die steigende Oxidationsgeschwindigkeit (Massenabnahme pro Zeit, Steigung in der gezeigten Kurve) mit höherem Biodieselanteil sowohl bei der Simulation der aktiven als auch bei der passiven Regeneration spiegelt auch die Ergebnisse der TPO wider, die ergaben, dass die Oxidationsreaktivität der mit der Standardapplikation generierten Rußproben mit steigendem Biodieselanteil zunahm. Die Unterschiede der Oxidationsgeschwindigkeiten der mittels verschiedener Kraftstoffe generierten Rußproben sind bei der aktiven Regeneration deutlich ausgeprägter als bei der passiven Regeneration, da dort das  $\text{NO}_2$  als starkes Oxidationsmittel für die Oxidation bei niedrigeren Temperaturen zur Verfügung steht und die Effekte der Rußeigenschaften selbst verringert werden.

Neben dem Vergleich der Reaktivitäten der unterschiedlichen Ruße der Basisapplikation, sollte getestet werden, ob die Ergebnisse der Rußoxidation der B7-Ruße im DPF (ICVT) mit denen der rußbeladenen Metallfaserfilter im isotherm betriebenen TPO-Aufbau verglichen werden können. Die Bedingungen für die isotherme Oxidation wurden bei beiden Aufbauten möglichst ähnlich gewählt, nur die Wasserkonzentrationen im Gasgemisch wichen voneinander ab. Neben den unterschiedlichen Filtermaterialien und Filtergeometrien, der damit verbundenen Raum- oder Wandflussgeschwindigkeiten sowie der im DPF etwa fünffachen Rußmenge unterschieden sich auch die für die Rußoxidation verwendeten Aufbauten deutlich, da der Flachbettreaktor am ICVT [284–287] für isotherme Experimente ausgelegt war, die TPO jedoch für die Oxidation mittels konstanter Aufheizrate ( $5\text{ °C min}^{-1}$ ) verwendet wird. Der FBR am ICVT ist ein flächiger Reaktor aus Edelstahl, in den die DPF-Segmente zwischen zwei Heizplatten eingelegt werden. Die Heizplatten mit jeweils sieben Heizpatronen und Thermoelementen zur Kontrolle der Temperatur sollen eine gleichmäßige Temperaturverteilung, Wärmezufuhr und -abfuhr gewährleisten. Die isothermen Bedingungen während der Oxidation wurden durch drei Thermoelemente vor, in und nach dem DPF-Segment in Gasflussrichtung überwacht. Die Raumgeschwindigkeit des das DPF-Segment durchströmenden Gases betrug während der Oxidation  $30000\text{ h}^{-1}$  und die Wandflussgeschwindigkeit  $0.012\text{ m s}^{-1}$ . Im Vergleich dazu besteht der TPO-Filterhalter (Abbildung 3-9, S. 81) aus zwei kegelförmigen Hälften, in denen der rußbeladene Metallfaserfilter nur am Rand einen Kontakt zum Filterhalter aufwies und die Heizung des Filters über den Gasstrom erfolgte. Die Heizung des Rußes über den Gasstrom, die Position des Thermoelements sowie die Isolierung der TPO-Anlage ist für die Analyse mittels konstanter Aufheizrate ( $5\text{ °C min}^{-1}$ ) ausgelegt, um reproduzierbare Bedingungen für die Oxidation jeder Rußprobe zu gewährleisten. Eine schnelle Reaktion auf einen Temperaturanstieg durch die exotherme Rußoxidation ist mit dem TPO-Aufbau nicht möglich, da die Temperatur der Rußschicht selbst (im Gegensatz zum

FBR) nicht bestimmt wird. Die Flussgeschwindigkeit durch den Metallfaserfilter betrug bei der Analyse  $0.04 \text{ m s}^{-1}$  und war damit etwas höher als bei der Oxidation im DPF [262].

In Abbildung 4-4 ist der Vergleich der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Rußoxidation des B7-Rußes im FBR und in der TPO bei aktiven (Abbildung 4-4, links) und passiven (Abbildung 4-4, rechts) Regenerationsbedingungen gezeigt. Als relative Reaktionsgeschwindigkeit wird hierbei die auf die noch vorliegende Rußmasse normierte Rußmassenänderung ( $\Delta m/m(t)$ ) verwendet. Unter der Berücksichtigung der beschriebenen Unterschiede der Aufbauten und Filter (Geometrie, Beheizung, Temperaturregelung, DPF-Segment und Metallfaserfilter, fünffache Rußmasse in DPF im Vergleich zum MFV) stimmen die relativen Oxidationsgeschwindigkeiten gut überein.



**Abb. 4-4:** Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit für die isotherme Oxidation von B7-Ruß im DPF im FBR und auf MFV in der TPO. Auf noch vorliegende Rußmasse normierte Rußmassenänderung ( $\Delta m/m(t)$ ) bei der aktiven (links) und passiven (rechts) Regeneration übersetzt nach [262].

Vor allem bei der aktiven Regeneration zeigen die Reaktivitätsentwicklungen eine gute Übereinstimmung, sowohl in der Größenordnung als auch beim Vergleich der direkten Werte. Lediglich am Ende des Experimentes streuen die Werte für die TPO, was der sehr geringen noch auf dem MFV vorhandenen Rußmasse und damit den geringen detektierten Konzentrationen der Verbrennungsprodukte geschuldet ist. Während die gesamte Rußmasse im DPF bei ca. 20 mg lag, betrug sie auf dem MFV 3–4.5 mg. Die durch die geringere Rußmasse auf dem MFV geringeren Emissionen der Oxidation im TPO-Aufbau, führten bei den kleineren Konzentrationen ab ca. 1000–1500 s (17–25 min) bei der Konzentrationsbestimmung mittels FTIR zu starken Schwankungen. Auch bei der passiven Regeneration zeigten sich zu Beginn ähnliche Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit. Nach einiger Zeit drifteten diese jedoch auseinander, wobei mit der TPO höhere Reaktionsgeschwindigkeiten festgestellt werden. Dies kann möglicherweise über eine Übertemperatur durch die exotherme Oxidation auf dem MFV, die nicht durch das Thermo-element im Gasstrom erkannt wird, oder katalytische Effekte des MFV erklärt werden. Die hohen Schwankungen werden wiederum von den geringen CO und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen, die zur Massenbestimmung verwendet wurden, hervorgerufen [262].

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Zusammenfassend kann beim Vergleich der isothermen Oxidation in der TPO mit der isothermen Oxidation im FBR (am ICVT) festgestellt werden, dass trotz der sehr verschiedenen Aufbauten und Probeneigenschaften keine signifikant unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten werden, wenn relative Reaktionsgeschwindigkeiten verglichen werden. Somit eignet sich auch der Aufbau der TPO für eine einfache und schnelle Abschätzung der Kinetik über isotherme Oxidationsexperimente. Lediglich die Abweichung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der passiven Regeneration nach ca. 15 min Oxidationszeit benötigt eine weitere Analyse [262].

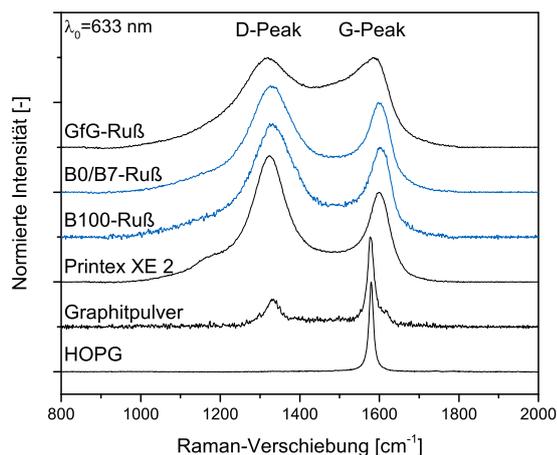
### 4.1.3 Rußnanostruktur

Zur Untersuchung der Nanostruktur des Rußes wurde die Raman-Mikrospektroskopie (RM) verwendet, da sie sensitiv für die strukturelle Ordnung ist. Die Untersuchung der mittels unterschiedlicher Kraftstoffe bei der Variation der Motorparameter erzeugten Ruße erfolgte mit dem Raman-Mikroskop Renishaw 2000 bei den Laseranregungswellenlängen  $\lambda_0 = 514$  nm,  $\lambda_0 = 633$  nm und  $\lambda_0 = 785$  nm, um zur Auswertung die Mehrwellenlängen-Raman-Methode nutzen zu können. Da das beste Signal-Rausch-Verhältnis bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_0 = 633$  nm erhalten wurde, erfolgt die Diskussion der Rußnanostruktur und die qualitative Auswertung sowie die Auswertung mittels der 5-Banden-Regression anhand der bei dieser Anregungswellenlänge aufgenommenen Spektren.

In Abbildung 4-5 sind die Raman-Spektren der mittels unterschiedlicher Kraftstoffe bei der Basisapplikation ( $p_{inj} = 620$  bar,  $p_{boost} = 1.33$  bar) erzeugten Dieseluße im Vergleich mit Graphit und anderen Rußen gezeigt. Die gezeigten Spektren sind von unten nach oben mit abnehmender struktureller Ordnung aufgetragen. Nach Ferrari und Robertson [217] kann die Kristallitgröße der Kohlenstoffkristallite und damit die strukturelle Ordnung mittels des Peakverhältnisses  $I(D)/I(G)$  dargestellt werden. Das am höchsten geordnete, gezeigte Material ist hochgeordneter pyrolytischer Graphit (HOPG), der aus weit ausgedehnten, parallelen Graphenschichten besteht. Durch die sehr geordnete Struktur mit wenigen Eckpositionen tritt die  $A_{1g}$ -Schwingung des Gitters kaum auf, was zu einer sehr geringen Intensität des D-Peaks führt. Wegen der sehr geringen Intensität des D-Peaks ist auch das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis quasi Null. Als Material mit der nächstgeringeren Ordnung ist Graphitpulver gezeigt. Durch die deutlich kleineren Kristallite nimmt die Anzahl der Ecken und Defekte deutlich zu, was einem Anstieg der Intensität des D-Peaks hervorruft [218]. Das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis beträgt dabei  $0.28 \pm 0.05$ .

Die  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisse bei Rußen verhalten sich nach Ferrari und Robertson [217] (s. Kapitel 2.5.4) umgekehrt wie graphitische Materialien bezüglich der strukturellen Ordnung, was bedeutet, dass ein höherer D-Peak und damit ein höheres  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis eine größere Kristallitgröße und damit eine höhere strukturelle Ordnung anzeigt. Deshalb ist in Abbildung 4-5 als nächste Verbindung der kommerzielle Ruß Printex XE2 eingeordnet, der eine hohe strukturelle Ordnung aufweist, was an dem  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis von  $1.42 \pm 0.01$  zu erkennen ist. Als Gegenstück dient der GfG-Ruß als Ruß mit einer sehr ungeordneten Struktur und kleinen Kristalliten. Mit einem  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis von  $1.01 \pm 0.01$  besitzt er eine deutlich ungeordnetere Struktur als Printex XE2-Ruß. Die Dieseluße der Basisapplikation liegen bezüglich ihres  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses zwischen GfG-Ruß und Printex XE2. Mit einem  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis von  $1.25 \pm 0.05$  (B100) und  $1.20 \pm 0.05$  (B0 und B7) besitzen die motorischen Ruße eine Kristallitgröße, die zwischen der von GfG-Ruß und Printex XE2 angesiedelt ist. Dabei weisen die mit B0

#### 4.1. Einfluss von Motorparametern und Biodieselanteil auf den Ruß

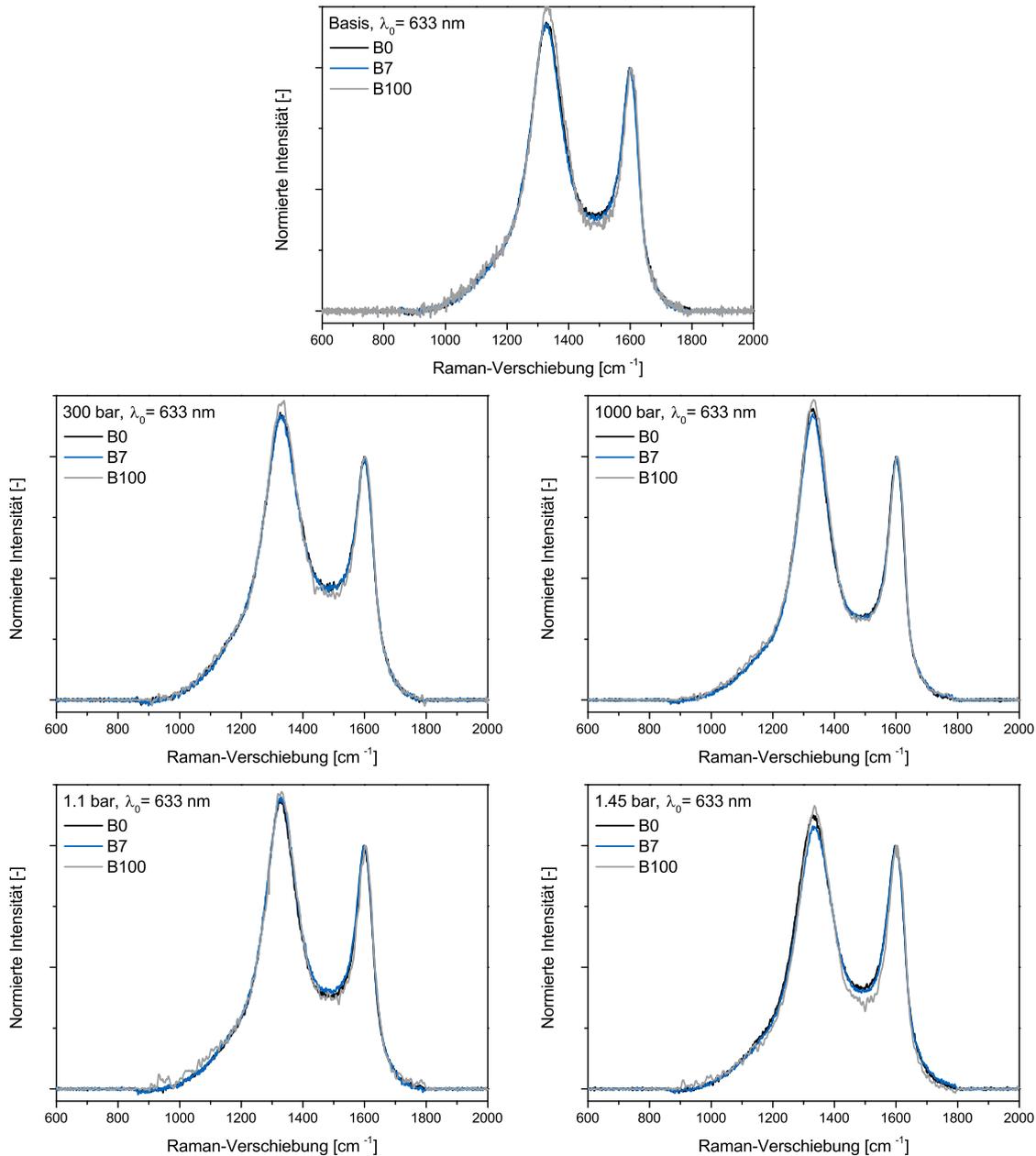


**Abb. 4-5:** Vergleich der Raman-Spektren ( $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ ) der Dieseluße der Basisapplikation mit anderen Kohlenstoffverbindungen zur Einordnung der Struktur; nach [277].

und B7 erzeugten Ruße ein nahezu identisches Raman-Spektrum und damit dieselbe strukturelle Ordnung auf. Dem B100-Ruß dagegen kann wegen des höheren  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses eine geordnetere Nanostruktur zugeordnet werden. Zudem fällt beim Vergleich der Dieseluße mit den Referenzrußen GfG-Ruß und Printex XE2 auf, dass die Form der Raman-Spektren dem Printex XE2-Ruß deutlich ähnlicher ist, da die Überlappung der beiden Ruß-Raman-Peaks nicht so stark ausgeprägt ist, wie bei GfG-Ruß. Da in diesem Bereich Schwingungen von amorphen Strukturen liegen [87], kann festgestellt werden, dass die motorischen Dieseluße deutlich weniger amorphe Strukturen aufweisen als der ungeordnete GfG-Ruß. Insgesamt besitzen die motorischen Dieseluße somit eine hohe strukturelle Ordnung mit einem geringen Anteil an amorphen Strukturen [277].

In Abbildung 4-6 (oben) sind die Raman-Spektren der, bei der Basisapplikation unter Verwendung unterschiedlicher Kraftstoffe, erzeugten Ruße direkt übereinander gelegt, um Unterschiede deutlich zu machen. Wie in Abbildung 4-5 bereits angedeutet, ist hierbei die höhere Intensität des D-Peaks bei dem B100-Ruß im Vergleich mit den anderen beiden Rußen erkennbar. Die Spektren des B0-Rußes und des B7-Rußes liegen übereinander und zeigen keine signifikanten Unterschiede. Daraus kann gefolgert werden, dass der Kraftstoff einen geringen Einfluss auf die Rußnanostruktur besitzt. Die Unterschiede zwischen dem B0- und dem B7-Kraftstoff reichen nicht aus, um Ruß einer abweichenden Nanostruktur zu erzeugen. Dagegen wird bei der Verwendung von reinem Biodiesel ein Ruß erzeugt, der eine höhere strukturelle Ordnung aufweist, als bei der Verwendung von fossilem Diesel oder Tankstellendiesel. Der selbe Trend ist auch beim Vergleich der Raman-Spektren der Ruße bei anderen Motorparametern als der Basisapplikation zu erkennen. Auch bei Erhöhung oder Verringerung des Einspritzdruckes (Abbildung 4-6, Mitte) sowie bei der Erhöhung oder Verringerung des Ladeluftdruckes (Abbildung 4-6, unten) weist der B100-Ruß die höchste Intensität des D-Peaks und damit die höchste strukturelle Ordnung auf. Die Unterschiede sind jedoch nicht bei allen Motorparametern gleich deutlich ausgeprägt. Bei der Variation des Ladeluftdruckes ist der Unterschied der Intensität des D-Peaks geringer. Die etwas geringere Intensität des B100-Rußes im Bereich zwischen den Ruß-Raman-Peaks, die bei der Basisapplikation kaum erkennbar ist, ist dafür bei einem erhöhten Ladeluftdruck ( $p_{\text{boost}} = 1.45 \text{ bar}$ ) deutlich zu erkennen und zeichnet sich auch bei einem verringerten Einspritz-

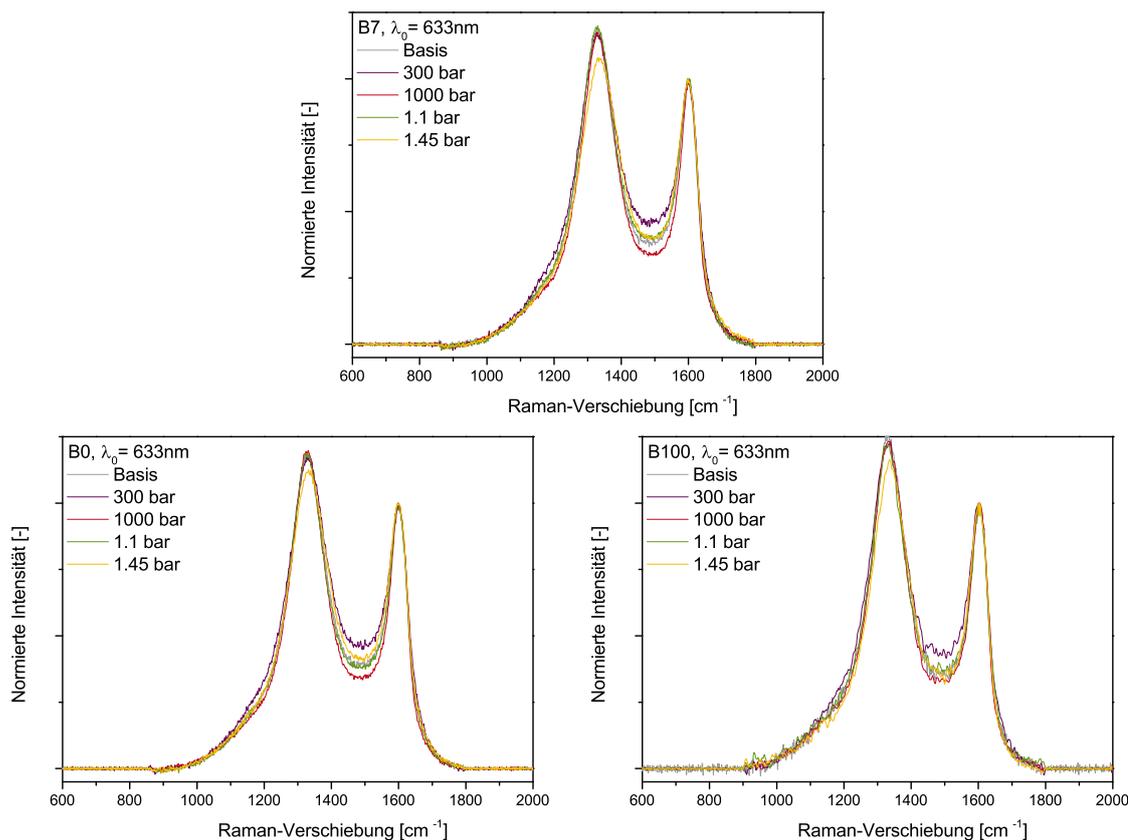
#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 4-6:** Raman-Spektren ( $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ ) der Dieseluße die mittels der Kraftstoffe B0, B7 und B100 bei den unterschiedlichen Motorbetriebsparametern erzeugt wurden: Basisapplikation (oben nach [277]), Variation des Einspritzdruckes  $p_{inj} = 300 \text{ bar}$  (Mitte links) und  $p_{inj} = 1000 \text{ bar}$  (Mitte rechts) sowie Variation des Ladeluftdruckes  $p_{boost} = 1.1 \text{ bar}$  (unten links) und  $p_{boost} = 1.45 \text{ bar}$  (unten rechts).

druck ( $p_{inj} = 300 \text{ bar}$ ) ab. Auch beim Vergleich der Spektren des B0- und des B7-Rußes ist bei erhöhtem Ladeluftdruck ( $p_{boost} = 1.45 \text{ bar}$ ) und erhöhtem Einspritzdruck ( $p_{boost} = 1000 \text{ bar}$ ) ein leichter Intensitätsunterschied beim D-Peak zu erkennen. Dabei weist der B0-Ruß eine etwas höhere Intensität und deshalb eine etwas höhere strukturelle Ordnung auf. Insgesamt sind die in den Raman-Spektren erkennbaren Unterschiede jedoch sehr gering, was bedeutet, dass alle Ruße eine ähnliche Nanostruktur aufweisen und lediglich der B100-Ruß geordneter ist als die B0- und B7-Ruße.

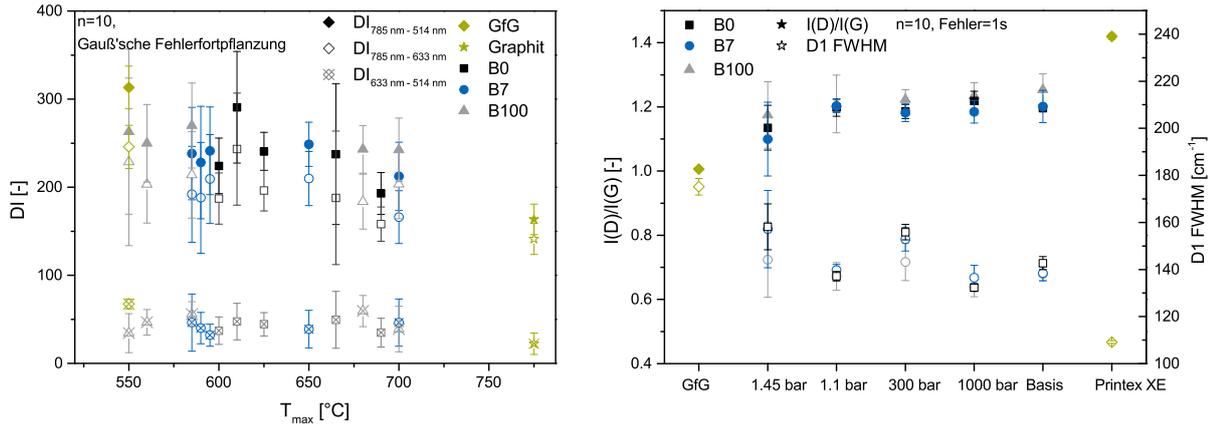
#### 4.1. Einfluss von Motorparametern und Biodieselanteil auf den Ruß



**Abb. 4-7:** Raman-Spektren ( $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ ) der Dieseluße, die bei den unterschiedlichen Motorbetriebsparametern mittels der Kraftstoffe B0 (unten, links), B7 (oben) und B100 (unten rechts, nach [277]) erzeugt wurden.

Der Vergleich des Einflusses der Motorbetriebsparameter Einspritzdruck und Ladeluftdruck ist in Abbildung 4-7 für die unterschiedlichen Kraftstoffe gezeigt. Auch hierbei ist zuerst die sehr ähnliche Struktur der Ruß-Raman-Spektren zu betonen. Abweichungen in den Spektren lassen sich bei der Intensität des D-Peaks und im Bereich der Überlappung der beiden Ruß-Raman-Peaks erkennen. Bei den Raman-Spektren der mittels B7 erzeugten Ruße (Abbildung 4-7, oben) stimmt die Intensität des D-Peaks bei allen Rußen, bis auf den Ruß, der bei erhöhtem Ladeluftdruck ( $p_{\text{boost}} = 1.45 \text{ bar}$ ) erzeugt wurde, überein. Die geringere Intensität des D-Peaks des bei erhöhtem Ladeluftdruck ( $p_{\text{boost}} = 1.45 \text{ bar}$ ) erzeugten Rußes zeigt eine geringere Ordnung der Nanostruktur dieses Rußes an. Die Variation des Einspritzdruckes dagegen führt zu Unterschieden im spektralen Bereich zwischen den Ruß-Raman-Peaks. Bei erhöhtem Einspritzdruck ( $p_{\text{boost}} = 1000 \text{ bar}$ ) ist die Intensität in diesem Bereich geringer als bei den anderen Rußen. Der Ruß besitzt den geringsten Anteil an amorphen Strukturen. Im Gegensatz dazu führt ein verringertes Einspritzdruck ( $p_{\text{boost}} = 300 \text{ bar}$ ) zu einer höheren Intensität im Bereich zwischen den Ruß-Raman-Peaks, was einem höheren Anteil an amorphen Strukturen entspricht. Diese Trends sind ebenso bei den B0-Rußen (Abbildung 4-7, unten links) und den B100-Rußen (Abbildung 4-7, unten rechts) zu erkennen, wobei jedoch bei dem B100-Ruß mit erhöhtem Einspritzdruck ( $p_{\text{boost}} = 1000 \text{ bar}$ ), anders als bei den B0- und B7-Rußen, kein Unterschied zu den anderen Rußen erkennbar ist.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 4-8:** Differenzintegrale der Mehrwellenlängen-Raman-Methode aller Proben und aller möglichen Integralkombinationen mit den von Schmid *et al.* [203] definierten Grenzen GfG-Ruß und Graphitpulver (links, nach [277]) und  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisse sowie D1-Banden-Breiten (D1 FWHM, *full width at half maximum*) aller Dieseleruße und der Referenzmaterialien GfG-Ruß und Printex XE2 ( $\lambda_0 = 633\text{ nm}$ ) (rechts, nach [277]).

Zur Quantifizierung der bisher qualitativ beschriebenen Unterschiede der Raman-Spektren und damit der strukturellen Ordnung der Ruße wurde die Mehrwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie nach Schmid *et al.* [203] und die 5-Banden-Regression nach Sadezky *et al.* [87] verwendet. In Abbildung 4-8 (links) sind die Differenzintegrale der MWRM gezeigt. Dabei wurden alle drei möglichen Integralkombinationen ( $DI_{785\text{ nm} - 633\text{ nm}}$ ,  $DI_{785\text{ nm} - 514\text{ nm}}$ ,  $DI_{633\text{ nm} - 514\text{ nm}}$ ) aus den Integralen der aufgenommenen Raman-Spektren ( $\lambda_0 = 785\text{ nm}$ ,  $\lambda_0 = 633\text{ nm}$ ,  $\lambda_0 = 514\text{ nm}$ ) berechnet. Die Auftragung erfolgte gemäß Schmid *et al.* [203] unter zusätzlicher Verwendung der definierten Reaktivitätsgrenzen GfG-Ruß und Graphitpulver. Die Unterschiede von GfG-Ruß und Graphitpulver sind deutlich zu erkennen. GfG-Ruß besitzt die größten Differenzintegrale aller analysierten Proben und das Graphitpulver weist die geringsten Differenzintegrale auf. Es ist jedoch deutlich zu erkennen, dass die Differenzintegrale der Dieseleruße nicht signifikant unterschiedlich sind, was mit einem t-Test ( $P = 95\%$ ) überprüft und bestätigt wurde. Die eingezeichneten Fehlerbalken ergeben sich über die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung aus den Standardabweichungen der Integrale der Einzelmessungen. Die Mehrwellenlängen-Raman-Methode ergibt somit keine signifikant unterschiedliche Rußstruktur der Dieseleruße.

Bei dem in Abbildung 4-8 (rechts) gezeigtem  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis und der Breite der D1-Bande (D1 FWHM) der 5-Banden-Regression wurden zusätzlich zu den Werten der (Bio)Dieseleruße die Werte der in Abbildung 4-5 gezeigten Referenzruße, GfG-Ruß als ungeordneter Ruß und Printex XE2 als geordneter Ruß, aufgetragen. Auch hierbei unterscheiden sich die Werte für das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis sowie der Breite der D1-Bande der Referenzruße deutlich. Analog zu den Ergebnissen der MWRM, sind die  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisse sowie die Regressionsparameter der Dieseleruße sehr ähnlich. Im Gegensatz zur Mehrwellenlängen-Raman-Methode sind hierbei jedoch teilweise Unterschiede erkennbar (t-Test,  $P = 95\%$ ). Das höhere  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis des B100-Rußes bei der Basisapplikation sowie bei dem Ruß mit verringertem Einspritzdruck ( $p_{inj} = 300\text{ bar}$ ) ist erkennbar, ebenso die geringere Breite der D1-Bande bei dem Ruß mit verringertem Einspritzdruck ( $p_{inj} = 300\text{ bar}$ ). Dies bedeutet, dass hierbei der B100-Ruß eine

höhere strukturelle Ordnung der Nanostruktur aufweist als die entsprechenden B0- und B7-Ruße [277].

Trotzdem kann festgestellt werden, dass alle Unterschiede bei den Regressionsparametern, soweit sie bestehen, sehr gering sind. So lässt sich aus der Kombination der beiden zur Quantifizierung der Unterschiede der Raman-Spektren verwendeten Methoden schließen, dass die Mehrwellenlängen-Raman-Methode keine signifikanten strukturellen Unterschiede zeigt und auch die 5-Banden-Regression, die empfindlicher auf kleine strukturelle Unterschiede reagiert, eine sehr ähnliche Rußnanostruktur der motorischen Dieselußproben liefert. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Ye *et al.* [20] überein, die ebenfalls eine sehr ähnliche Struktur ihrer Rußproben erhielten, die bei unterschiedlichen Einspritzdrücken und Biodieselanteilen bis 20 % hergestellt wurden. Auch die Ergebnisse von Lapuerta *et al.* [15], die eine graphitischere Nanostruktur mit einer höheren strukturellen Ordnung für Ruße, die mit Biodiesel aus Tierfetten hergestellt wurden, im Vergleich mit Rußen aus fossilen Brennstoffen feststellten, stimmen mit den für die Basisapplikation bestimmten Resultaten überein.

### 4.1.4 Korrelation von Rußstruktur und Oxidationsreaktivität

Die Oxidationsreaktivität von Rußen wird von der Nanostruktur der Ruße beeinflusst. Es existieren viele Studien, die diesen Zusammenhang belegen. Eine der Arbeiten zu diesem Thema ist die von Vander Wal und Tomasek [12, 96], die Ruße untersuchten, die bei unterschiedlichen Bedingungen (Temperaturen, Verweilzeiten) mit verschiedenen Kraftstoffen erzeugt wurden. Die strukturelle Analyse der Rußstruktur erfolgte bei Vander Wal und Tomasek unter Verwendung von HRTEM. Sie umfasste die Analyse der Unterschiede der Nanostrukturen der Ruße in der Form der Längen und der Anordnungen (Parallelität) der Graphenschichtsegmente sowie die Krümmung der Graphensegmente, die durch die Anwesenheit von Fünfringen sowie amorphem Kohlenstoff hervorgerufen wird. Dabei konnten Vander Wal und Tomasek die Oxidationsreaktivität der Ruße mit der Nanostruktur der Rußpartikel korrelieren [12]. Sie stellten eine Abhängigkeit der Oxidationsreaktivität von der Nanostruktur fest, die die Reaktivität einzelner Graphensegmente und dadurch der kompletten Rußpartikel beeinflusst. Auch Boehman *et al.* sowie Knauer *et al.* konnten die Oxidationsreaktivität von Rußen mit deren nanostrukturellen Ordnung korrelieren. Boehman *et al.* [18] fanden bei der Analyse der Nanostruktur mittels HRTEM, dass unterschiedliche Mengen amorpher Anteile in der Struktur die Oxidationsreaktivität erklären konnten, da amorphe Strukturen reaktiver sind. Auch Knauer *et al.* [23] verwendeten HRTEM zur strukturellen Analyse von Modellruß und Dieselußen. Unter Kombination von HRTEM, RM und TPO konnten sie eine starke Abhängigkeit der Oxidationsreaktivität von der strukturellen Ordnung feststellen. Zudem bestätigten sie die Übereinstimmung der HRTEM- und RM-Ergebnisse. Auch hierbei führte eine mittels RM oder HRTEM erkennbare amorphe Nanostruktur (stärkere Biegung der Graphenschichten) zu einer höheren Oxidationsreaktivität des Rußes.

Eine weitere Methode, die aus der Raman-Spektroskopie erhaltene Parameter direkt mit der Rußoxidationsreaktivität der TPO korreliert, ist die Mehrwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie. Mittels dieser Methode konnten Schmid *et al.* [203] die Oxidationsreaktivität von fossilen Dieselußen und Modellrußen mit aus der MWRM erhaltenen Differenzintegralen korrelieren, die direkt von den amorphen Anteilen und der strukturellen Ordnung der Ruße abhängig sind.

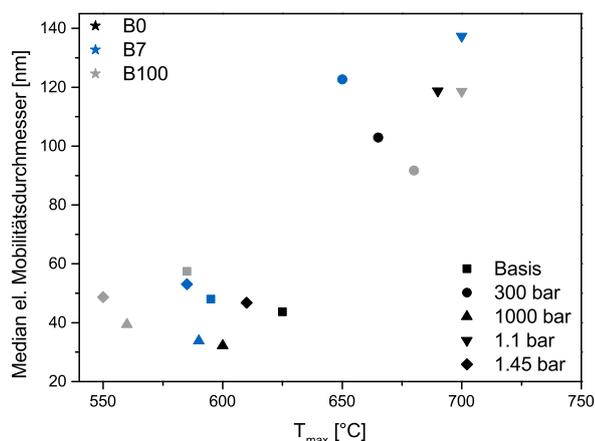
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Weitere Korrelationen von Raman-spektroskopischen Parametern mit der Rußoxidationsreaktivität sind durch Regressionsparameter der 5-Banden-Regression möglich, wie Ivleva *et al.* [230] zeigten.

Jedoch ist die für die motorischen (Bio)Dieselruße mittels RM ermittelte Rußnanostruktur (Kapitel 4.1.3) sehr ähnlich, unabhängig davon, ob die Motorparameter oder die Kraftstoffe variiert wurden. Die Regressionsparameter der 5-Banden-Regression zeigten nur kleine Abweichungen während die DI der MWRM keine signifikanten Unterschiede aufwies. Bei der Änderung der Motorbetriebsparameter unterschied sich die Reaktivität der Ruße und damit  $T_{\max}$  der Rußproben desselben Kraftstoffes um bis zu 150 °C. Auch die Variation des Kraftstoffes rief Unterschiede der  $T_{\max}$  der Rußproben derselben Motorparameter von bis zu 60 °C hervor. Da alle Ruße eine sehr ähnliche Nanostruktur aufweisen, ist eine Korrelation der Oxidationsreaktivität der Ruße mit der Nanostruktur im Fall der untersuchten Proben nicht möglich. Die Oxidationsreaktivität der untersuchten motorischen Dieselruße wird somit nicht oder nicht nur von der Nanostruktur der Ruße bestimmt. Die MWRM-Methode führt nicht zu einer Korrelation der Struktur mit der Oxidationsreaktivität (Abbildung 4-8, links) und es sind auch keine Trends der Reaktivität und der DI innerhalb der Proben einer Kraftstoffart oder eines Motorparameters erkennbar. Auch die 5-Banden-Regression lässt keine Korrelation von Regressionsparametern zu (Abbildung 4-8, rechts). Tatsächlich widerspricht die höhere strukturelle Ordnung bei einer geringeren Reaktivität im Fall der Basisapplikation den Ergebnissen, bei denen eine Korrelation der Nanostruktur und der Oxidationsreaktivität möglich war [12, 18, 23, 203]. Dies ist jedoch auch in anderen Studien, wie bei Lapuerta *et al.* [15] der Fall, die ebenfalls eine höhere Reaktivität und eine höhere strukturelle Ordnung von Biodieselrußen aus Tierfetten fanden. Sie begründeten die höhere Oxidationsreaktivität deshalb nicht durch die Rußnanostruktur, sondern durch kleinere Primärpartikelgrößen der Biodieselruße, deren Einfluss anscheinend den Effekt der Ordnung der Nanostruktur auf die Oxidationsreaktivität überlagerte. Auch Ye *et al.* [20], die Biodieselruße mit Rußen aus fossilem Diesel unter Variation des Einspritzdruckes und der Motorleistung untersuchten, fanden keine Korrelation der Oxidationsreaktivität der Ruße und ihrer mittels Raman-Spektroskopie und XRD analysierten Nanostruktur. Stattdessen folgerten sie, dass die Mikrostruktur der Rußpartikel die für die Oxidationsreaktivität entscheidende Größe ist. Es bestimmten die Primärpartikelgröße, die fraktale Dimension der Partikel sowie die Partikelgrößenverteilung in Akkumulationsmode und Nukleationsmode die Oxidationsreaktivität der Ruße.

Unterschiedliche Größen der Primärpartikel sowie die fraktale Dimension und die Stärke der Überlappung und Verschmelzung der einzelnen Primärpartikel miteinander können die Agglomeratform und das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Rußagglomerate verändern. Besonders die Oberfläche der Rußpartikel ist für die Rußoxidation wichtig, da sie bei der Oxidation dem Sauerstoff ausgesetzt ist [15]. So trennten Lu *et al.* [99] Rußpartikel in verschiedene aerodynamische Größenbereiche auf, bevor sie sie auf ihre Flüchtigkeit, Struktur, Nanostruktur und Oxidationseigenschaften untersuchten. Sie konnten zeigen, dass die untersuchten Rußeigenschaften für die verschiedenen Größenbereiche der Rußagglomerate unterschiedlich sind. Die Abhängigkeit der Oxidationsreaktivität von der Partikelgröße sollte deshalb auch für die Dieselrußproben untersucht werden. Dafür ist in Abbildung 4-9 der Median der Partikelgrößenverteilung, die mittels SMPS (EC 3080, DMA 3081, CPC 3022, TSI, Deutschland) am LTTT in einem PMP-konformen (*Particle measurement programme*) Versuchsaufbau [288, 289] bestimmt wurde, gezeigt. Die

analysierten elektrischen Mobilitätsdurchmesser umfassten dabei den Bereich von 10–300 nm. Beim Vergleich aller Rußproben fällt auf, dass die Rußproben mit einer höheren Oxidationsreaktivität aus kleineren Rußagglomeraten bestehen. So zeigen die Rußproben, deren Partikelgrößenverteilung einen Medianwert der elektrischen Mobilitätsdurchmesser von kleiner 70 nm besitzen, eine niedrigere Temperatur der maximalen Emission in der TPO mit bis zu 630 °C, als die Rußproben, deren Partikelgrößenverteilungen bei höheren Werten mit einem Medianwert der elektrischen Mobilitätsdurchmesser von größer 90 nm liegen. Insgesamt ist neben dieser scheinbaren Teilung der elektrischen Mobilitätsdurchmesser in zwei Bereiche, einmal den Bereich der verringerten Einspritz- und Ladeluftdrücke und zum anderen den Bereich der erhöhten Einspritz- und Ladeluftdrücke sowie der Basisapplikation zu erkennen, dass der Medianwert der elektrischen Mobilitätsdurchmesser der Rußpartikel mit steigendem Einspritzdruck und steigendem Ladeluftdruck abnimmt, während er bei einer Verringerung von Einspritzdruck und Ladeluftdruck zunimmt [263]. Beim Vergleich des Einflusses der Kraftstoffe auf den Medianwert der elektrischen Mobilitätsdurchmesser lässt sich feststellen, dass der Medianwert der elektrischen Mobilitätsdurchmesser bei den hohen Medianwerten im Bereich der verringerten Einspritz- und Ladeluftdrücke für den B100-Kraftstoff minimal und den B7-Kraftstoff maximal ist. Dagegen nimmt der Medianwert der elektrischen Mobilitätsdurchmesser bei hohem Einspritzdruck sowie der Standardapplikation mit dem Biodieselanteil zu. Bei erhöhtem Ladeluftdruck ist der Medianwert der elektrischen Mobilitätsdurchmesser dagegen für die Ruße aller drei Kraftstoffe nahezu identisch, wobei auch hier der Ruß des B7-Kraftstoffes den höchsten Wert aufweist.



**Abb. 4-9:** Korrelation der  $T_{\max}$  der Dieseluße mit dem Medianwert des mittels SMPS ermittelten elektrischen Mobilitätsdurchmessers der Rußpartiken nach [277].

Lapuerta *et al.* [15] konnten bei der Analyse der Rußnanostruktur dem Biodieseluß eine graphitischere Struktur als dem Dieseluß, der mit fossilem Kraftstoff hergestellt wurde, zuweisen. Die trotzdem höhere Oxidationsreaktivität des Biodieselußes erklärten sie über die kleinere Primärpartikelgröße sowie den dünneren Rußfilterkuchen in der Filterstruktur, die beide bei der Oxidation den Zugang des Sauerstoffes an den Ruß erleichtern. Diese Erklärung lässt sich auch für die unterschiedliche Reaktivität der Dieseluße bei der Variation der Motorbetriebsparameter verwenden, bei denen kleinere, lockerere Partikel mit einer durchlässigeren Struktur schneller oxidiert werden können als große Partikel. Auf dasselbe Ergebnis, eine höhere Oxidationsreaktivität bei kleineren Rußagglomeraten, kommen auch die Projektpartner am LSM bei der Simulation des Rußabbrandes. Sie begründen die höhere Oxidationsreaktivität der kleineren

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Rußagglomerate mit dem Auftreten feinerer Poren, die wegen eines stärkeren Kontaktes des die Rußschicht durchströmenden Gases und der Rußpartikeloberfläche zu einer höheren Reaktivität bei der Oxidation führen [263].

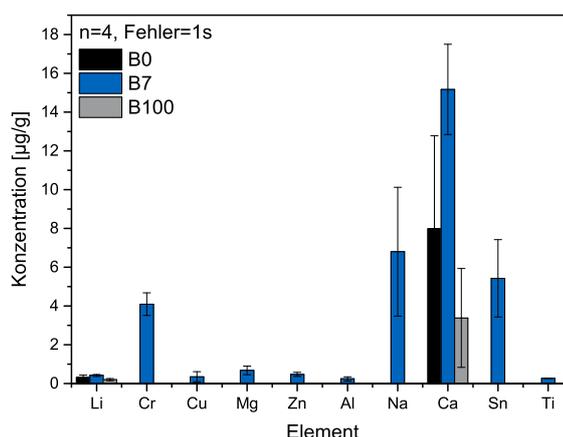
Auch bei Schmid *et al.* [203] galt die Korrelation der Nanostruktur der Ruße mit der Oxidationsreaktivität nicht für alle Proben. So konnte die Oxidationsreaktivität eines Dieselrußes nicht mittels der MWRM beschrieben werden, da dieser Ruß eine deutlich niedrigere Oxidationsreaktivität aufwies als seine Differenzintegrale erwarten ließen. Schmid *et al.* konnten als Grund für diese erhöhte Reaktivität eine Verunreinigung der Probe identifizieren. Raman-Analysen des leeren Filters nach der TPO zeigten weiße Ascherückstände in der Form von Sulfaten und Eisenoxiden, von denen Schmid *et al.* vermuteten, dass sie als Sauerstoffüberträger oder katalytisch aktive Komponenten die Oxidationsreaktivität erhöhten. Auch in den darauffolgenden Studien von Bladt *et al.* [120, 121], bei denen Ruße mit Eisen und Salzen intern gemischt wurden, konnte die Oxidationsreaktivität nicht mit der Nanostruktur beschrieben werden. In diesen Studien wurde die Oxidationsreaktivität durch die Zugabe von Eisen oder von Salzen stark erhöht, während die Raman-Spektren und damit die Rußnanostruktur ungeachtet der Zusätze unverändert blieb. Daraus kann geschlossen werden, dass wenn anorganische Bestandteile im Ruß enthalten sind, diese die Oxidationsreaktivität des Rußes beeinflussen können [120–122], sodass die Oxidationsreaktivität nicht mehr vor allem von der Rußnanostruktur bestimmt wird, wie es bei den im Labor erzeugten Rußen von Vander Wal und Tomasek [12] der Fall ist. Durch die Erzeugung der Ruße mit reinen Brennstoffen im Rohrofen konnten bei Vander Wal und Tomasek keine zusätzlichen Aschebestandteile in den Ruß eingebaut werden, die die Oxidationsreaktivität neben der Nanostruktur der Ruße beeinflussen können. Bei realen motorisch erzeugten Dieselrußen hingegen, wie in diesem Projekt verwendet, können Aschebestandteile als Additive über kommerzielle Kraftstoffe sowie durch den Motorabrieb oder das Schmieröl in den Ruß eingebracht werden und die Oxidationsreaktivität der Ruße als katalytisch aktive Substanzen beeinflussen, selbst wenn sie in den Raman-Spektren nicht zu erkennen sind und auch die Rußnanostruktur nicht signifikant verändern. Dadurch wird die Oxidationsreaktivität stärker durch die Aschebestandteile beeinflusst als von der Nanostruktur der Ruße, sodass die Nanostruktur nicht mehr der Parameter ist, der die Oxidationsreaktivität bestimmt, sondern nur noch ein Parameter unter vielen, der einen Einfluss auf die Rußoxidationsreaktivität ausübt.

### 4.1.5 Aschebestandteile im Ruß

Aschebestandteile können über Additive im Kraftstoff oder im Schmieröl sowie über Korrosion und Abnutzung des Motors in den Ruß gelangen [19]. Da der Einfluss anorganischer Bestandteile im Ruß auf die Oxidationsreaktivität des Rußes belegt ist [120–122] und die Oxidationsreaktivität der motorischen Rußproben über ihre Struktur nicht erklärt werden konnte, wurden die Proben mittels ICP-MS auf anorganische Bestandteile analysiert. Um dabei neben dem Einfluss der Motorbetriebsparameter auch den Einfluss der Kraftstoffe auf den Ascheanteil und die Aschezusammensetzung im Ruß zu untersuchen, erfolgte auch die Analyse der Kraftstoffe mittels ICP-MS.

In der DIN-Norm DIN EN 14214 [290] sind die Mindestanforderungen für Biodiesel festgelegt. Der Ascheanteil darf dabei maximal 0.02 % betragen. Zudem gelten Grenzwerte für die Alkalielemente (Na + K) sowie die Erdalkalielemente (Ca + Mg) mit  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Der verwendete Aufschluss

der Kraftstoffe sowie die ICP-MS-Messung wurden mittels zertifizierter Referenzmaterialien und Rh-Standard überprüft. Da Wiederfindungen zwischen  $72 \pm 9\%$  (für das Referenzmaterial mit 5 ppm K) und  $111 \pm 8\%$  (für das Referenzmaterial mit 20 ppm Ca) erhalten wurden, wurde die verwendete Methode als adäquat für die Analyse der Kraftstoffe angesehen. In Abbildung 4-10 sind die ICP-MS-Ergebnisse für die quantifizierbaren anorganischen Bestandteile in den Kraftstoffen gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass nur die zehn Elemente Li, Cr, Cu, Mg, Zn, Al, Na, Ca, Sn und Ti in quantifizierbaren Mengen in den Kraftstoffen enthalten waren. Der B0-Kraftstoff beinhaltet lediglich  $0.3 \pm 0.1$  ppm Li sowie ca. 8 ppm Ca. Auch im B100-Kraftstoff sind nur die Elemente Li mit  $0.2 \pm 0.01$  ppm sowie Ca mit ca. 4 ppm enthalten. Da der am meisten verwendete Dieselmotorkraftstoff der kommerzielle Tankstellendieselmotorkraftstoff mit bis zu 7 % Biodiesel nach DIN EN 590 ist, wurde zum Vergleich keine Mischung der B0- und B100-Kraftstoffe, sondern ein Standard-Tankstellendieselmotorkraftstoff verwendet. Im Unterschied zu den B0- und B100-Kraftstoffen ist der kommerzielle Tankstellendieselmotorkraftstoff B7 additiviert und enthält deshalb neben Li und Ca zusätzlich auch die Elemente Cr, Cu, Mg, Zn, Al, Na, Sn sowie Ti. Dabei sind die Anteile von Cr, Na, Ca und Sn am höchsten. Der Gesamtgehalt der gelisteten Elemente bei B100 ist mit ca. 4 ppm am geringsten, gefolgt von B0 mit 9 ppm, während der Tankstellendieselmotorkraftstoff wegen der Additive mit ca. 34 ppm den höchsten Gehalt an anorganischen Kraftstoffbestandteilen aufweist.



**Abb. 4-10:** Konzentrationen anorganischer Kraftstoffbestandteile.

Die Gehalte an anorganischen Bestandteilen der Kraftstoffe spiegeln sich teilweise in den Konzentrationen der anorganischen Bestandteile der Ruße wider, sodass die höchsten Konzentrationen an Aschebestandteilen in den mit B7-Kraftstoff erzeugten Rußproben zu finden sind. In Abbildung 4-11 sind die Konzentrationen der in den Rußproben quantifizierbaren Elemente Cr, Cu, Mg, Ni, Fe, Zn, V, Pb, Sn, Ta und Mo gezeigt. Die anderen analysierten Elemente konnten nicht quantifiziert werden, da entweder die Konzentrationen sehr gering waren, oder die Konzentrationen nicht signifikant größer waren als bei den Blindproben (Filter und Aufschlusslösungen).

Die Ruße, die mittels des B0-Kraftstoffes erzeugt wurden, weisen mit  $2.5 - \sim 9 \mu\text{g}$  je mg Ruß die geringsten Ascheanteile auf, während die B100-Ruße mit  $2-30 \mu\text{g}$  je mg Ruß fast einen ebenso hohen Anteil an quantifizierbaren Aschebestandteilen besitzen, wie die B7-Ruße mit  $6-35 \mu\text{g}$  je mg Ruß. Im Gegensatz dazu zeigten die Arbeiten von Liati *et al.* [19] und Lapuerta *et al.* [15] einen Anstieg der Aschekonzentration mit zunehmendem Biodieselanteil. Für den Vergleich der B0- und der B100-Ruße lässt sich zwar dieselbe Tendenz feststellen, da der Ascheanteil

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

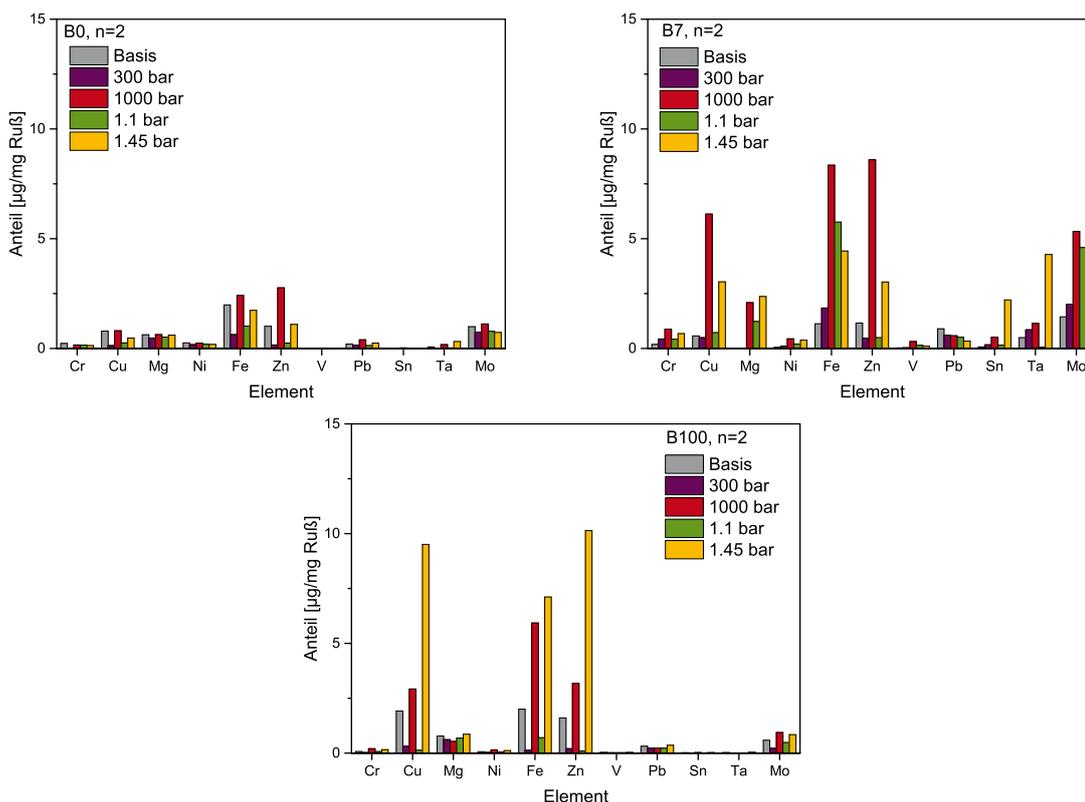
in den B100-Rußproben deutlich höher ist, als in den B0-Proben, jedoch weisen die B7-Ruße einen Ascheanteil auf, der gleich hoch oder höher als bei den B100-Ruß ist. Ein Grund hierfür können die Additivbestandteile im Kraftstoff sein, die sich teilweise (Cr, Mg, Cu und Sn) in den Rußen wiederfinden. Da der Motor neu und noch nicht eingefahren war, und die B7-Rußproben zuerst generiert wurden, kann auch dadurch mehr Motorabrieb in den Ruß gelangt sein. Da der kommerzielle Tankstellenkraftstoff anstelle einer Mischung aus B0 und B100 gewählt wurde, kann dadurch kein genereller Rückschluss auf den Einfluss des Biodieselanteils gezogen werden. Es kann lediglich der von Lapuerta *et al.* und Liati *et al.* beschriebene Trend tendenziell bestätigt werden. Lapuerta *et al.* [15] erklärten den höheren Ascheanteil im Ruß bei steigendem Biodieselanteil dadurch, dass die Rußmassenemission mit steigendem Biodieselanteil sank, was zu einem relativen Anstieg der Aschemasse in den partikulären Emissionen führte, da Schmieröl und Motorabrieb konstant blieben. Diese Erklärung trifft auch auf die untersuchten Ruße zu, da auch hier die generierte Rußmasse mit steigendem Biodieselanteil abnahm [263].

Neben den durch die Kraftstoffe hervorgerufenen Unterschieden in den Aschekonzentrationen sind in Abbildung 4-11 auch die durch die Variation der Motorparameter hervorgerufenen Unterschiede erkennbar. Der Vergleich der einzelnen B0-Ruße (Abbildung 4-11, links) zeigt, dass der Ruß bei erhöhtem Einspritzdruck ( $p_{inj} = 1000$  bar) den höchsten Aschegehalt aufweist, wobei der Gesamtgehalt aller gelisteten Elemente dieses Rußes etwa  $8.7 \mu\text{g je mg Ruß}$  beträgt. Der B0-Ruß bei erhöhtem Ladeluftdruck ( $p_{boost} = 1.45$  bar) besitzt mit einem Gesamtgehalt aller gelisteten Elemente von  $5.3 \mu\text{g je mg Ruß}$  einen ähnlichen Ascheanteil wie der B0-Ruß der Basisapplikation mit  $6.1 \mu\text{g je mg Ruß}$ . Die B0-Ruße bei vermindertem Ladeluftdruck ( $p_{boost} = 1.10$  bar) und vermindertem Einspritzdruck ( $p_{inj} = 300$  bar) besitzen nur sehr geringe Aschegehalte. Der Gesamtgehalt der quantifizierten anorganischen Bestandteile beträgt bei ihnen nur  $3.3 \mu\text{g}$  bzw.  $2.5 \mu\text{g je mg Ruß}$ . Tendenziell steigt der Anteil an anorganischen Bestandteilen mit einem Anstieg der Drücke. Dies lässt sich wie der Anstieg bei erhöhtem Biodieselanteil über die Rußmassenemission erklären, da die Rußmassenemission mit steigendem Ladeluftdruck und Einspritzdruck ebenfalls abnimmt [263], was wiederum den relativen Ascheanteil erhöht. Die in den B0-Ruß überwiegend enthaltenen Elemente sind Fe und Zn.

Die B7-Ruße (Abbildung 4-11, rechts) besitzen im Vergleich zu den B0-Ruß deutlich höhere Aschegehalte. Beim Vergleich aller B7-Ruße besitzen, wie bei den B0-Ruß, die Ruße, die bei erhöhtem Ladeluftdruck und erhöhtem Einspritzdruck erzeugt wurden, höhere Gesamtgehalte der gelisteten Elemente mit  $34.3 \mu\text{g}$  bzw.  $22.8 \mu\text{g je mg Ruß}$ . Auch bei den B7-Ruß mit erhöhten Drücken überwiegen die Elemente Fe und Zn. Auch die Elemente Cu, Mg und Mo mit jeweils  $2 \mu\text{g}$  bis  $7 \mu\text{g je mg Ruß}$  bei den Rußen mit erhöhtem Ladeluftdruck und Einspritzdruck sind nicht zu vernachlässigen. Bei erhöhtem Ladeluftdruck wurden zusätzlich  $5 \mu\text{g je mg Ruß}$  Ta und  $2.5 \mu\text{g je mg Ruß}$  Sn nachgewiesen. Die B7-Ruße bei vermindertem Ladeluftdruck und vermindertem Einspritzdruck besitzen mit  $14.3 \mu\text{g}$  bzw.  $7.0 \mu\text{g je mg Ruß}$  einen geringeren Gesamtanteil an anorganischen Bestandteilen. Der Gesamtschegehalt des Rußes mit verringertem Ladeluftdruck wird dabei insbesondere durch Fe ( $\sim 6 \mu\text{g je mg Ruß}$ ) und Mo ( $\sim 5 \mu\text{g je mg Ruß}$ ) bestimmt. Im Gegensatz zu den B0-Ruß besitzt bei den B7-Ruß der Ruß der Basisapplikation mit einem Gesamtelementgehalt von  $6.0 \mu\text{g je mg Ruß}$  den geringsten Aschegehalt.

Die Aschegehalte der B100-Ruße (Abbildung 4-11, unten) sind tendenziell etwas geringer als bei den B7-Ruß. Der B100-Ruß der bei erhöhtem Ladeluftdruck generiert wurde, weist einen Gesamtgehalt der gelisteten Elemente von  $29.2 \mu\text{g je mg Ruß}$  auf und ist der B100-Ruß mit

#### 4.1. Einfluss von Motorparametern und Biodieselanteil auf den Ruß



**Abb. 4-11:** Aschebestandteile der motorischen Ruße aus den Kraftstoffen B0 (links), B7 (rechts) und B100 (unten) unter Variation des Einspritzdruckes  $p_{inj}$  und des Ladeluftdruckes  $p_{boost}$ ; nach [277].

dem höchstem Aschegehalt. Er beinhaltet vor allem Cu, Fe und Zn. Der Ruß bei erhöhtem Einspritzdruck besitzt den zweithöchsten Aschegehalt der B100-Ruße mit  $14.1 \mu\text{g}$  je mg Ruß und beinhaltet ebenfalls vor allem Cu, Fe und Zn. Der B100-Ruß der Basisapplikation besitzt einen deutlich geringeren Aschegehalt ( $7.4 \mu\text{g}$  je mg Ruß) als die Ruße mit erhöhten Drücken. Der Aschegehalt wird auch bei diesem Ruß vor allem durch Cu, Fe und Zn bestimmt. Die Ruße, die bei vermindertem Ladeluftdruck und vermindertem Einspritzdruck erzeugt wurden, weisen geringe Ascheanteile von  $2.5 \mu\text{g}$  bzw.  $1.8 \mu\text{g}$  je mg Ruß auf. Bei der Betrachtung des Einflusses der Motorbetriebsparameter auf den Ascheanteil im Ruß kann festgestellt werden, dass unabhängig vom verwendeten Kraftstoff die Ruße, die bei erhöhtem Ladeluftdruck und Einspritzdruck erzeugt wurden, die höchsten Ascheanteile aufweisen, was vor allem an den Konzentrationen der Elemente Cu, Fe und Zn deutlich zu erkennen ist. Dagegen besitzen die Ruße, die bei verringertem Einspritzdruck und Ladeluftdruck erzeugt wurden, die jeweils geringsten Ascheanteile innerhalb der Proben eines Kraftstoffes. Der Grund hierfür ist die geringere Rußmassenemission bei Erhöhung der Drücke, die zu einem höheren relativen Ascheanteil in den partikulären Emissionen führt.

Da die Oxidationsreaktivität der untersuchten Ruße bisher mittels ihrer Struktur nicht vollständig erklärt werden konnte, und bekannt ist, dass z. B. die in den Rußen mit unterschiedlichen Anteilen vorhandenen Elemente Fe und Zn bei der Rußoxidation katalytisch aktiv sein können [13, 121], sollte der Zusammenhang des Aschegehaltes und der Oxidationsreaktivität festgestellt werden. Wie bereits beschrieben, steigt die Oxidationsreaktivität bei Rußen, die bei denselben

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Motorbetriebsparametern erzeugt wurden, mit dem Biodieselanteil an. Der Ascheanteil in den Rußen steigt ebenfalls ausgehend von B0 beim Wechsel zu B7 oder B100. Jedoch weisen die B100-Ruße fast denselben Ascheanteil auf, wie die B7-Ruße. Somit kann der Anstieg der Oxidationsreaktivität mit dem Biodieselanteil nicht eindeutig mit den Ascheanteilen in Verbindung gebracht werden, was vor allem am B7-Kraftstoff liegt, der durch die vorhandenen Additive und deren zusätzlichen Beitrag zum Ascheanteil eine generelle Schlussfolgerung erschwert. Bei der Betrachtung der Ruße, die mittels eines Kraftstoffes unter Variation der Motorbetriebsparameter erzeugt wurden, lässt sich feststellen, dass die Ruße mit einer höheren Oxidationsreaktivität, also mit ansteigendem Einspritzdruck und Ladeluftdruck, höhere Anteile an Fe, Cu und Zn aufweisen. Da die katalytische Aktivität von Fe bei der Rußoxidation auch in kleinen Konzentrationen bekannt ist [121], kann neben der Rußstruktur und der Partikelgröße von einem Einfluss des Eisens und weiterer Elemente sowie auch deren Konzentration auf die Oxidationsreaktivität ausgegangen werden [13]. Vor allem, da der Konzentrationsbereich der Aschebestandteile in den Rußen mit 2–35 µg je mg Ruß also 0.2–3.5 % (*m/m*, anorganische Bestandteile/Rußmasse), und teilweise auch die Anteile einzelner Elemente, eine Größenordnung besitzt, für die katalytische Effekte und eine erhöhte Oxidationsreaktivität festgestellt wurden, wie Neeft *et al.* [13, 123, 124, 291], bei der Untersuchung des lockeren und engen Kontakts zwischen Ruß und verschiedenen auf Trägermaterialien aufgebrauchten Katalysatoren oder Metalloxiden, oder Bladt *et al.* [120, 121], bei der Untersuchung intern mit Salzen oder Eisen gemischten Rußen, zeigen konnten.

Zusammenfassend lassen sich keine der die Rußstruktur beschreibenden Rußeigenschaften oder die Aschebestandteile direkt mit der Oxidationsreaktivität der Ruße korrelieren. Daraus kann geschlossen werden, dass keine der Eigenschaften, sei es die Rußnanostruktur, die Partikelgröße oder die Asche selbst, allein für die Oxidationsreaktivität des Rußes verantwortlich ist. Vielmehr ist die Oxidationsreaktivität ein Produkt vieler Faktoren, die sich gegenseitig beeinflussen und die in ihrer Kombination die Rußoxidationsreaktivität bestimmen. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen von Bhardwaj *et al.* [17] überein, die ebenfalls feststellten, dass die Oxidationsreaktivität von motorischen Rußen nicht mit einem einzelnen Parameter erklärt werden kann, sondern eine Summe vieler den Ruß charakterisierender Parameter ist. Deshalb ist eine umfassende Analyse möglichst vieler Rußeigenschaften notwendig, um die Oxidationsreaktivität von (Bio)Dieselrußen zu erklären.

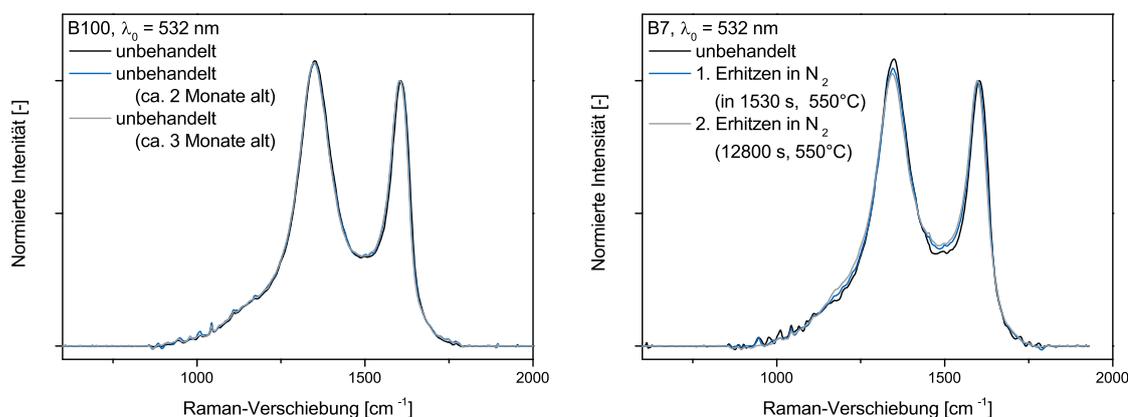
### 4.1.6 Änderung der Rußnanostruktur in DPF-Segmenten bei der Regeneration

Auch wenn Oxidationsexperimente von Rußen auf Filtern bezüglich der Oxidationsreaktivität ähnliche Ergebnisse liefern wie die Oxidation des Rußes innerhalb von DPF-Segmenten (siehe Kapitel 4.1.2), sollte die Beobachtung der strukturellen Veränderungen während des Rußabbrands unter isothermen Bedingungen mittels Ruß innerhalb eines DPFs erfolgen. Dazu wurden am ICVT präparierte und am LTTT berußte DPF-Segmente Raman-mikrospektroskopisch vor und nach Teiloxidationsschritten untersucht. Die strukturellen Änderungen sollten anschließend mit den am ICVT ermittelten kinetischen Daten korreliert werden. Die Raman-Mikrospektroskopie wurde als Methode zur Verfolgung struktureller Änderungen während der Regeneration gewählt, da diese Methode keine Probenvorbereitung benötigt. Dadurch wird der DPF nicht beschädigt und es ist nicht notwendig den Ruß aus dem DPF zu entfernen und z. B. wie für die

#### 4.1. Einfluss von Motorparametern und Biodieselanteil auf den Ruß

Elektronenmikroskopie auf ein TEM-Gitter zu übertragen. Der Ruß kann demnach innerhalb des DPFs durch kleine Bohrungen in der Filterwand in seiner „natürlichen“ Umgebung ohne Beeinflussung und Änderung der Struktur analysiert werden. Die Analyse desselben Rußes ist auch nach mehrmaligen Regenerationsschritten möglich, da durch die RM-Analyse der Ruß nicht beeinflusst wird und die Einflüsse von Heiz- oder Regenerationsschritten auf die Rußstruktur isoliert betrachtet werden können. Trotz des Vorteils der Raman-mikrospektroskopischen Analyse zur Verfolgung der Änderung der Rußstruktur ohne Probenvorbereitung, werden durch die Raman-mikrospektroskopischen Analysen weniger Informationen über strukturelle Änderungen der Rußnanostruktur erhalten, als bei einer Analyse mittels HRTEM. So konnten Al-Qurashi und Boehman [129] die Art der Verbrennung ihrer Ruße, also ob der Ruß von innen oder von außen verbrennt, nicht mittels Raman-mikrospektroskopischer Analyse, jedoch mit HRTEM bestimmen. Trotzdem war es ihnen mittels RM möglich, die Änderungen in Raman-Spektren nach Oxidationsschritten durch die mittels HRTEM festgestellten strukturellen Änderungen zu erklären. Deshalb wurde die RM gewählt, um die Ruße der Basisapplikation ( $p_{\text{boost}} = 1.33$  bar und  $p_{\text{inj}} = 620$  bar), die unter Verwendung der Kraftstoffe B0, B7 und B100 generiert wurden, jeweils vor der thermischen Behandlung, sowie nach der ersten und nach der zweiten thermischen Behandlung zu analysieren. Dadurch sollten strukturelle Änderungen des Rußes während der Regeneration von DPF-Segmenten verfolgt werden, um einen Einblick in die Rußoxidation innerhalb eines DPFs zu erhalten, ohne die Probe zu beeinflussen. Zwei rußbeladene DPF-Segmente wurden nur in Stickstoff erhitzt, um zu sehen, ob bereits der Aufheizprozess vor der isothermen Oxidation die Rußstruktur beeinflusst. Ein rußbeladener DPF je Kraftstoff wurde isotherm bei  $500^\circ\text{C}$  unter einer Gasatmosphäre von 10 %  $\text{O}_2$  und 10 %  $\text{H}_2\text{O}$  in Stickstoff in zwei Teilschritten oxidiert. Ein weiterer DPF wurde nicht beheizt, sondern zur Überprüfung einer Strukturänderung durch Alterung und Lagerung des Rußes verwendet.

Auch wenn die RM-Analyse bei allen drei vorhandenen Anregungswellenlängen ( $\lambda_0 = 532$  nm,  $\lambda_0 = 633$  nm und  $\lambda_0 = 785$  nm) mit dem Raman-Mikroskop LabRAM von Horiba erfolgte, sollen im Folgenden für den qualitativen Vergleich der Spektren vor und nach der thermischen Behandlung der DPF-Segmente die Spektren der Anregungswellenlänge  $\lambda_0 = 532$  nm herangezogen werden, da diese Spektren die höchsten Signal-Rausch-Verhältnisse aufweisen.



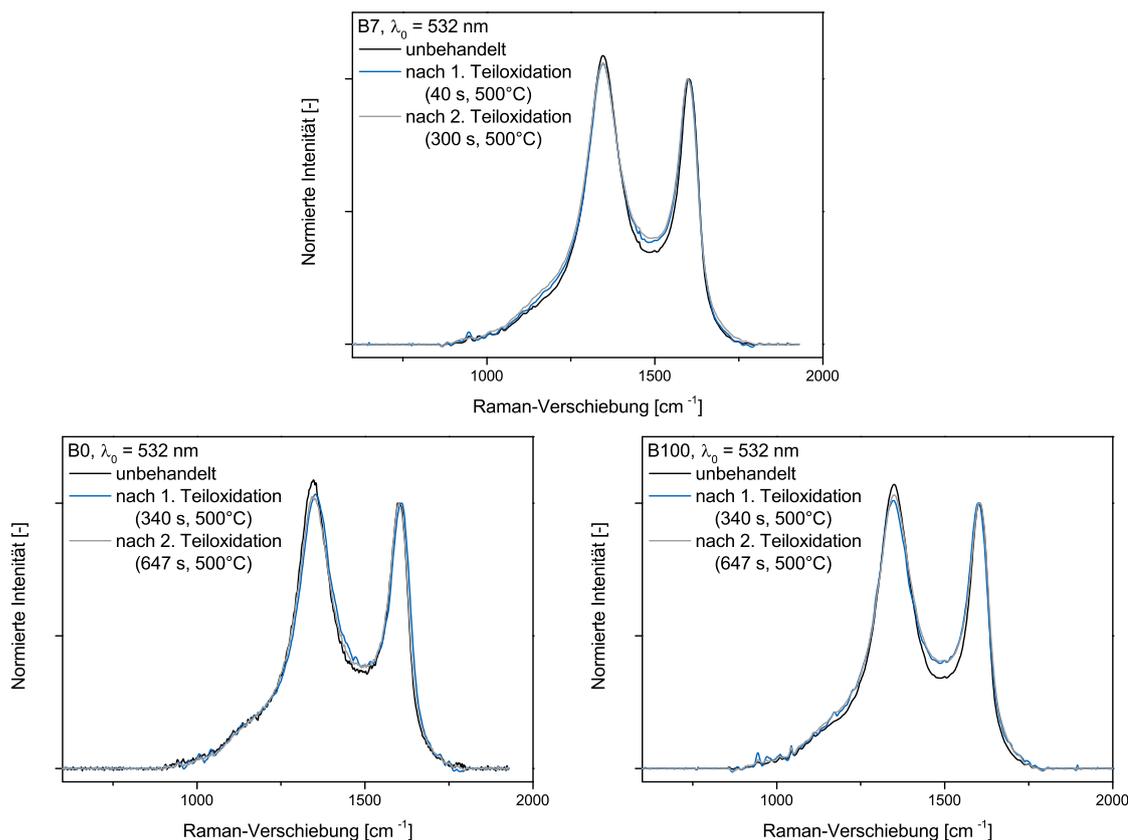
**Abb. 4-12:** Raman-Spektren ( $\lambda_0 = 532$  nm) von Dieselfuß in DPF-Segmenten. Spektren des Kontrollsegmentes mit B100-Ruß (links) und des B7-Rußes, der in  $\text{N}_2$  auf  $550^\circ\text{C}$  erhitzt wurde (rechts).

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4-12 (links) sind die Raman-Spektren des mit B100-Ruß beladenen DPF-Kontrollsegments gezeigt. Um zu überprüfen, ob durch Alterung, Lagerung, den Transport oder die Messung selbst Änderungen der Rußstruktur hervorgerufen werden, wurde dieses DPF-Segment wie alle anderen DPFs vorbereitet, gelagert, mit anderen Segmenten zusammen verschickt und mittels RM analysiert. Da die Raman-Spektren des unbehandelten Rußes sich über die Zeit nicht ändern, bedeutet dies, dass weder die Lagerung noch die Raman-Messung selbst oder die Rußalterung einen sichtbaren Einfluss auf die Nanostruktur des Rußes haben und diesen verändern. Um den Ruß innerhalb des DPF isotherm zu oxidieren, müssen FBR, DPF und Ruß vor der eigentlichen Oxidation auf die Oxidationstemperatur aufgeheizt werden, was unter  $N_2$  geschieht. Ob das Erhitzen in  $N_2$  bereits einen Einfluss auf die Rußstruktur ausübt, wurde mittels zwei mit B7-Ruß beladenen DPF-Segmenten untersucht. Dabei wurde ein rußbeladenes DPF-Segment innerhalb von 1200 s in  $N_2$  auf die Berußungstemperatur von  $220^\circ C$  erhitzt, während ein zweites DPF-Segment innerhalb von 1530 s (25 min) in  $N_2$  auf  $550^\circ C$  erhitzt wurde. In Abbildung 4-12 (rechts) sind die Raman-Spektren des in  $N_2$  auf  $550^\circ C$  erhitzten Rußes sowie desselben Rußes nach einer zweiten Erhitzung in  $N_2$  und dem anschließenden Halten der Temperatur für insgesamt 12800 s (213 min) gezeigt. Beim Vergleich der Raman-Spektren vor und nach dem Erhitzen in  $N_2$  zeigen sich geringe Unterschiede in der Intensität des D-Peaks sowie im Bereich zwischen D- und G-Peak. Nach dem Erhitzen in  $N_2$  nimmt die Intensität des D-Peaks ab, während die Region zwischen den beiden Ruß-Peaks eine Intensitätszunahme zeigt. Die Abnahme der Intensität des D-Peaks deutet auf eine Abnahme der Kristallitgrößen und damit der strukturellen Ordnung hin, was zur Zunahme der Intensität im Bereich zwischen den Ruß-Raman-Peaks passt, die eine Zunahme der amorphen Anteile andeutet. Die strukturelle Ordnung des Rußes nimmt nach einer Erhitzung in  $N_2$  auf  $220^\circ C$  oder  $550^\circ C$  etwas ab. Bei einer erneuten Erhitzung auf  $550^\circ C$  zeigt das Raman-Spektrum keine weiteren Änderungen und damit eine konstante Rußstruktur an.

In Abbildung 4-13 sind die Raman-Spektren der unbehandelten sowie der isotherm bei  $500^\circ C$  in einer Gasatmosphäre von 10 %  $O_2$  und 10 %  $H_2O$  in  $N_2$  oxidierten B0-, B7- und B100-Rußes gezeigt. Hierbei ist für alle drei Rußproben nach der isothermen Oxidation im DPF das gleiche Verhalten erkennbar. Das mit B7-Ruß beladene DPF-Segment (Abbildung 4-13, oben) wurde nach der ersten RM-Untersuchung vom ICVT zuerst in Stickstoff auf  $500^\circ C$  erhitzt, um anschließend in einem ersten Teiloxidationsschritt für 40 s isotherm bei den angegebenen Bedingungen oxidiert zu werden. Nach einer weiteren RM-Analyse erfolgte der zweite Teiloxidationsschritt am ICVT für 300 s. Wie bei dem unter  $N_2$  erhitzen Ruß sinkt die Intensität des D-Peaks nach der ersten Teiloxidation während die Intensität im Bereich zwischen D-Peak und G-Peak ansteigt, was einen Anstieg des amorphen Rußanteils anzeigt. Nach der zweiten Teiloxidation ist kein Unterschied im RM-Spektrum zu erkennen. Dieselben Änderungen sind auch bei den Raman-Spektren der mit B0-Ruß (Abbildung 4-13, unten links) und B100-Ruß (Abbildung 4-13, unten rechts) beladenen DPF-Segmente zu erkennen. Im Gegensatz zum mit B7-Ruß beladenen DPF-Segment, wurden die mit B0-Ruß und B100-Ruß beladenen DPF-Segmente für eine längere Zeit teiloxidiert (erste Teiloxidation 340 s, zweite Teiloxidation 647 s), da man sich nach einer längeren Oxidation weitere strukturelle Änderungen erhoffte. Die Intensitätssteigerung im Bereich zwischen G- und D-Peak nach der ersten Teiloxidation nimmt mit zunehmendem Biodieselanteil zu. Bei keiner der Proben treten Änderungen nach der zweiten Teilregeneration auf. Da dieselben strukturellen Änderungen, wenn auch in schwächerer Ausprägung, bei der Erhitzung des DPF-Segmentes in  $N_2$  auftreten, ist eine Bestimmung des Anteils an der Strukturänderung, die

#### 4.1. Einfluss von Motorparametern und Biodieselanteil auf den Ruß



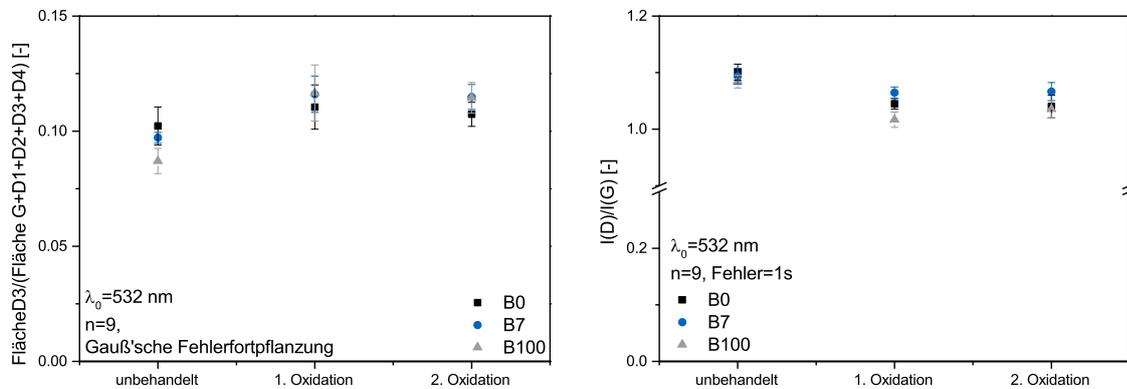
**Abb. 4-13:** Raman-Spektren ( $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$ ) des B7-Rußes (oben), des B0-Rußes (unten links) und des B100-Rußes (unten rechts, nach [277]) in DPF-Segmenten, die in 10 %  $\text{O}_2$  und 10 %  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$  bei  $500^\circ\text{C}$  isotherm oxidiert wurden.

von der Oxidation und nicht vom Aufheizprozess hervorgerufen wird, nicht möglich. Qualitativ kann jedoch von einer stärkeren Strukturänderung bei einem höheren Biodieselanteil ausgegangen werden. Zudem tritt bei den Rußen aller drei Kraftstoffe während der isothermen Oxidation bei der Simulation der Bedingungen der aktiven Regeneration im DPF keine Graphitisierung auf.

Die quantitative Auswertung der Raman-Spektren erfolgte sowohl mit der MWRM-Methode als auch mit der 5-Banden-Regression. Wie bei der Analyse der Rußproben auf den MFV, sind die Differenzintegrale auf einem Konfidenzniveau von 95 % nicht signifikant unterschiedlich, sodass sie nicht zur Auswertung verwendet werden können. Dagegen lassen sich über die 5-Banden-Regression aussagekräftige Strukturparameter erhalten. Während die Raman-Spektren des B100-Rußes im Kontroll-DPF konstante Regressionsparameter aufweisen, ist bei allen aufgeheizten oder oxidierten Rußen ein Anstieg der relativen Intensität der D3-Bande (Fläche  $D3 / (\text{Fläche } G + D1 + D2 + D3 + D4)$ ) nach der ersten Teiloxidation zu erkennen (Abbildung 4-14, links), während die relative Intensität der D3-Bande nach der zweiten Teiloxidation oder dem zweiten Erhitzen keine Veränderung zeigt. Auch für die Intensität des D-Peaks und damit für das Intensitätsverhältnis  $I(D)/I(G)$  ist eine Abnahme nach der ersten Teiloxidation oder dem ersten Erhitzen erkennbar, während ein zweites Erhitzen oder eine zweite Teiloxidation keine Auswirkung zeigte. Da die D3-Bande amorphe Anteile im Ruß repräsentiert [23, 24, 230] und

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

ein verringertes  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis eine geringere strukturelle Unordnung (kleinere Kristallite) anzeigt [217, 230], kann gefolgert werden, dass die strukturelle Ordnung des Rußes nach einem kurzen Oxidations- oder Heizschritt ( $< 40$  s) abnimmt. Da weitere Heiz- oder Oxidationsschritte keine zusätzliche Änderung der Rußstruktur hervorrufen, scheint der strukturverändernde Prozess nach dem ersten Teiloxidationsschritt abgeschlossen zu sein.



**Abb. 4-14:** Relative Intensität der D3-Bande der 5-Banden-Regression (links, nach [277]) und Peakverhältnisse  $I(D)/I(G)$  (rechts) der Raman-Spektren ( $\lambda_0 = 532$  nm) von B0-, B7 und B100-Dieselfuß in DPF-Segmenten unbehandelt sowie nach der Teiloxidation.

Aus den RM-Ergebnissen kann für die untersuchten Oxidationsbedingungen auf einen Oxidationsmechanismus geschlossen werden, bei dem sich nach einer schnellen Strukturänderung hin zu einer amorpheren Struktur zu Beginn der Oxidation oder des Erhitzens die relative strukturelle Zusammensetzung des Rußes nicht verändert. Eine sich nicht ändernde Struktur während der isothermen Oxidation von Dieselfuß bei  $250$  °C und  $300$  °C fanden auch Ivleva *et al.* [25]. Ähnliche Ergebnisse, eine nahezu unveränderte Struktur während der Oxidation von Dieselfuß mit einer konstanten Aufheizrate ( $5$  °C  $\text{min}^{-1}$ ) in der TPO, erklärten Knauer *et al.* [23] mit einem *shrinking-core*-Verbrennungsmechanismus des Rußes. Auch wenn dieser Verbrennungsmechanismus für alle mit unterschiedlichen Kraftstoffen hergestellten Rußarten wahrscheinlich ist, kann ein Verbrennungsmechanismus des Rußes von innen heraus, wie er von Song *et al.* [127] für Biodieselfuß beobachtet wurde, nicht komplett ausgeschlossen werden. Al-Qurashi und Boehman [129] konnten zeigen, dass für ihre Ruße die Verbrennung von innen heraus nicht mittels Raman-Spektroskopie, sondern nur mit HRTEM nachweisbar war, auch wenn beide Methoden konsistente Ergebnisse der Gesamtrußstruktur lieferten.

Die am ICVT ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten für die isotherme Oxidation bei den gezeigten Bedingungen von Rußen aller drei Kraftstoffarten in DPF-Segmenten sind zu Beginn der Regeneration sehr hoch und nehmen mit der Dauer der Regeneration ab [263] (siehe auch Abbildung 4-4 (links) für den B7-Ruß im FBR, S. 107). Nach einiger Zeit (ca. 400 s) kann eine fast konstante Oxidationsgeschwindigkeit festgestellt werden. Zu Beginn des Erhitzens oder der Oxidation ist eine Abnahme der strukturellen Ordnung des Rußes (nach der ersten Teiloxidation) und der Reaktionsgeschwindigkeit bei den Rußen aller Kraftstoffe zu erkennen, wenn z. B. Komponenten von der Rußoberfläche abdampfen oder der reaktivste Ruß verbrennt. Da die Oxidationsgeschwindigkeit zu Beginn am höchsten ist, hat sie zum Zeitpunkt nach der ers-

ten Teiloxidation (40 s oder 340 s) bereits abgenommen. Da das Erhitzen oder die Teiloxidation zu einer amorpheren Struktur führt, die Oxidationsreaktivität des unbehandelten Rußes jedoch maximal ist, kann dem amorphen Ruß eine geringere Reaktivität bei der Weiteroxidation zugeordnet werden. Die Struktur des Rußes nach der ersten Teiloxidation ist homogen. Der Ruß wird mittels des *shrinking-core*-Verbrennungsmechanismus oxidiert, wodurch nach dem ersten Teiloxidationsschritt das Spektrum und damit die Rußstruktur konstant bleiben, ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeit. Beim Vergleich der Reaktivität und der Raman-Spektren der Ruße, lässt sich feststellen, dass die Reaktivität des B7-Rußes (nach 340 s) sowie der B0- und der B100-Rußes (nach 647 s) nach der zweiten Teiloxidation geringer ist als nach der ersten Teiloxidation und dem Beginn, der die höchste Reaktionsgeschwindigkeit aufweist, sodass gefolgert werden kann, dass zu Beginn der Oxidation oder des Erhitzens die Reaktivität nicht nur von der Nanostruktur abhängig ist.

Wie in Kapitel 4.1.5 beschrieben, kann sich die Asche auf die Oxidationsreaktivität des Rußes auswirken. Möglicherweise beeinflusst auch die Änderung des Kontakts zwischen Asche und Ruß während der Oxidation die Reaktivität, da die Art und Stärke des Kontaktes zwischen Ruß und Asche, also ein lockerer oder ein enger Kontakt, entscheidend für die katalytische Wirkung der Asche ist [110]. Angewandt auf die isotherme Oxidation des Rußes in den DPF-Segmenten kann das bedeuten, dass wenn sich der Rußfilterkuchen im DPF bei der Oxidation ändert, z. B. durch die Abnahme der Rußpartikelgröße oder der Filterkuchendichte, auch der Kontakt zwischen Ruß und Asche abnehmen kann (von eng nach locker), was eine Abnahme der Oxidationsreaktivität zur Folge hätte. Bei einer konstanten Oxidationsgeschwindigkeit hingegen würde man demnach von einem unveränderten Kontakt von Ruß und Asche ausgehen.

Auch bei der isothermen Oxidation des Rußes wird die Oxidationsreaktivität demnach nicht nur von der Nanostruktur des Rußes bestimmt, da sich mit dieser die Oxidationsreaktivität (höhere Reaktivität für geordneteren Ruß) nicht erklären lässt. Stattdessen kann davon ausgegangen werden, dass auch hier, wie bei der Oxidation mittels konstanter Aufheizrate ( $5\text{ °C min}^{-1}$ ), andere Parameter, wie die Partikelgröße, eine Änderungen des Rußfilterkuchens während der Oxidation, adsorbierte Verunreinigungen sowie Asche und der Kontakt zwischen Asche und Ruß, die Oxidationsgeschwindigkeit beeinflussen.

#### 4.1.7 (Bio)Dieselruß und Motorparameter: Zusammenfassung und Ausblick

Im Projekt „Rußreaktivität von Biokraftstoffen“ wurde Ruß, der mittels eines Vierzylinderdieselmotors unter der Verwendung von Kraftstoffen unterschiedlicher Biodieselanteile bei der Variation der Motorbetriebsparameter Einspritzdruck und Ladeluftdruck erzeugt wurde, analysiert. Die verwendeten Kraftstoffe waren ein fossiler Dieselkraftstoff B0, ein kommerzieller Tankstellendiesel B7 sowie ein purer Biodiesel aus 100 % Rapsölmethylester. Die Variation der Motorbetriebsparameter erfolgte ausgehend von der Basisapplikation mit einem Einspritzdruck von 620 bar und einem Ladeluftdruck von 1.33 bar jeweils unter Erniedrigung und Erhöhung eines der Drücke während der andere Druck den Wert der Basisapplikation behielt. Die Analyse der Rußproben wurde mittels TPO zur Bestimmung der Oxidationsreaktivität, RM zur Strukturanalyse und ICP-MS zur Quantifizierung des Ascheanteils durchgeführt [277].

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Sowohl die Erhöhung des Biodieselanteils als auch für Erhöhung des Einspritzdruckes und des Ladeluftdruckes führten zu einer höheren Oxidationsreaktivität der Ruße in der TPO. Der Effekt des Anstiegs der Oxidationsreaktivität bei der Erhöhung des Einspritzdruckes (620 bar nach 1000 bar) und des Ladeluftdruckes (1.33 bar nach 1.45 bar), ausgehend von der Basisapplikation mit Verschiebungen der Temperatur der maximalen Emission in der TPO von  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , war deutlich geringer als der Effekt der Erniedrigung der Oxidationsreaktivität bei der Verringerung von Einspritzdruck (620 bar nach 300 bar) und Ladeluftdruck (1.33 bar nach 1.1 bar) mit Verschiebungen der Temperatur der maximalen Emission in der TPO von  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+115\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Auch hatte die Variation des Ladeluftdruckes (1.1 bar, 1.33 bar, 1.45 bar) einen stärkeren Einfluss auf die Oxidationsreaktivität des Rußes als die Variation des Einspritzdruckes (300 bar, 620 bar, 1000 bar). Die Analyse der Nanostruktur der Ruße mittels RM ergab eine sehr ähnliche Nanostruktur für die bei unterschiedlichen Motorparametern mit variablen Biodieselanteilen erzeugten Ruße. Nur die B100-Ruße wiesen eine geringfügig höhere strukturelle Ordnung im Vergleich mit den B0- und den B7-Rußen auf. Eine direkte Korrelation der Oxidationsreaktivität und der Nanostruktur der Ruße war deshalb nicht möglich. Auch die Erklärung der Oxidationsreaktivität der Ruße, die mit Kraftstoffen unterschiedlich hoher Biodieselanteile erzeugt wurden, über ihre Ascheanteile war nicht möglich, da der B7-Kraftstoff als kommerzieller Tankstellendiesel im Gegensatz zum B0- und B100-Kraftstoff Additive enthielt, die zum Ascheanteil im Ruß beitrugen und eine generelle Schlussfolgerung zum Einfluss des Biodieselanteils auf die Aschebestandteile im Ruß nicht zuließ. Trotzdem konnte die Reaktivität der mittels unterschiedlicher Motorparameter erzeugten Ruße bei der Verwendung desselben Kraftstoffes mit den Konzentrationen der Aschebestandteile Fe, Zn und Cu verknüpft werden, die als Katalysatoren bei der Rußoxidation wirken und in höheren Konzentrationen zu einer erhöhten Oxidationsreaktivität der Ruße führen können. Auch die Größe der Rußagglomerate, die mittels SMPS bestimmt wurde, zeigte beim Vergleich der Oxidationsreaktivität den Trend, dass Ruße aus größeren Partikeln eine geringere Oxidationsreaktivität aufwiesen. Jedoch ist auch hierbei eine generelle Aussage schwierig, da einige Ruße mit ähnlichen Partikelgrößen einen Reaktivitätsbereich und nicht einem einzelnen Wert angehörten. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Oxidationsreaktivität der Ruße nicht nur über eine Rußeigenschaft erklärt werden kann, sondern das Produkt mehrerer Größen, wie der Nanostruktur, der Partikelgröße, der Aschekonzentration und der in der Asche vorhandenen Komponenten, ist [277].

Die Analyse der strukturellen Änderung von Rußen innerhalb von DPF-Segmenten mittels RM nach Teiloxidationsschritten bei  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  zeigte zu Beginn der isothermen Oxidation eine geringe Abnahme der strukturellen Ordnung im Vergleich mit unbehandeltem Ruß, gefolgt von einer Verbrennung des Rußes ohne weitere Strukturänderungen. Aus diesem Grund wurde ein *shrinking core*-Mechanismus als Verbrennungsmechanismus herangezogen. Innerhalb der DPF-Segmente trat während der Oxidation zur Simulation der aktiven Regeneration eines DPFs bei keinem der Ruße eine Graphitisierung auf. Zu Beginn der isothermen Oxidation erfolgte die Verbrennung des Rußes mit einer hohen Geschwindigkeit, die während der Oxidation in eine konstante Oxidationsgeschwindigkeit des Rußes überging. Da die Oxidationsgeschwindigkeit nicht über die Nanostruktur des Rußes erklärt werden konnte, wird davon ausgegangen, dass auch bei der isothermen Oxidation Parameter, wie die sich während der Oxidation ändernde Partikelgröße sowie Aschebestandteile und der sich ändernde Kontakt zwischen Asche und Ruß die Oxidationsgeschwindigkeit beeinflussen können [277].

Im Projekt wurden Ruße eines B0-Kraftstoffes, eines B7-Tankstellendiesels und eines B100-Kraftstoffes untersucht. Für eine höhere Aussagekraft wäre es sinnvoll, weitere Kraftstoffmischungen zu untersuchen. Optimal wäre die Mischung eines B0- und eines B100-Kraftstoffes zu Kraftstoffen unterschiedlicher Biodieselanteile, da in diesem Fall die produzierten Ruße vergleichbar wären und Einflüsse, z. B. durch Additive oder unterschiedliche Hersteller, vermieden werden könnten. Da die Reaktivität von Rußen auch von anorganischen Komponenten in der Asche beeinflusst werden kann [120–122, 203], sind auch hier weitere Untersuchungen sinnvoll. Bei der Verwendung einer thermophoretischen Rußprobennahme anstelle der Sammlung des Rußes auf Quarzfaserfiltern, könnte zusätzlich zu den quantifizierten Aschebestandteilen der Anteil an Alkali- und Erdalkalielemente im Ruß untersucht werden, da diese Elemente ebenfalls einen Einfluss auf die Reaktivität besitzen und durch ihre hohen Konzentrationen im Quarzfaserfilter selbst nicht quantifizierbar waren. Weiterführend könnten Studien zur Aufklärung der Einlagerung dieser Elemente in die Rußstruktur mittels Raman, HRTEM, NanoSIMS (Nano Sekundärionen-Massenspektrometrie) oder REM (Rasterelektronenmikroskopie) durchgeführt werden. Auch der Einfluss unterschiedlich großer Partikel auf die Rußreaktivität birgt noch weiteres Potential.

## 4.2 Messzelle zur simultanen Rußcharakterisierung

Ziel der Untersuchungen war es, die von Benedikt Grob im Grundprinzip entwickelte Messzelle zur simultanen Rußcharakterisierung zu validieren und für die Rußanalytik einsatzfähig zu gestalten. Die Motivation zum Bau der Messzelle war, einen Aufbau zu entwickeln, in dem mehrere Rußcharakterisierungsmethoden kombiniert und simultan durchgeführt werden können. Neben der Kombination von TPO zur Rußreaktivitätsbestimmung und RM zur Rußstrukturanalyse wurde die elektrische Leitfähigkeit [26] als dritte Analysemethode verwendet. Durch die Kombination mehrerer Rußcharakterisierungsmethoden in einem Aufbau sollten umfassende, kombinierbare Ergebnisse generiert werden, um die Resultate der einzelnen Methoden besser verstehen zu können. Idealerweise sollten für aufwendige und teure Messverfahren wie TPO und RM schnelle und kostengünstigere Alternativen wie die Leitfähigkeit getestet werden.

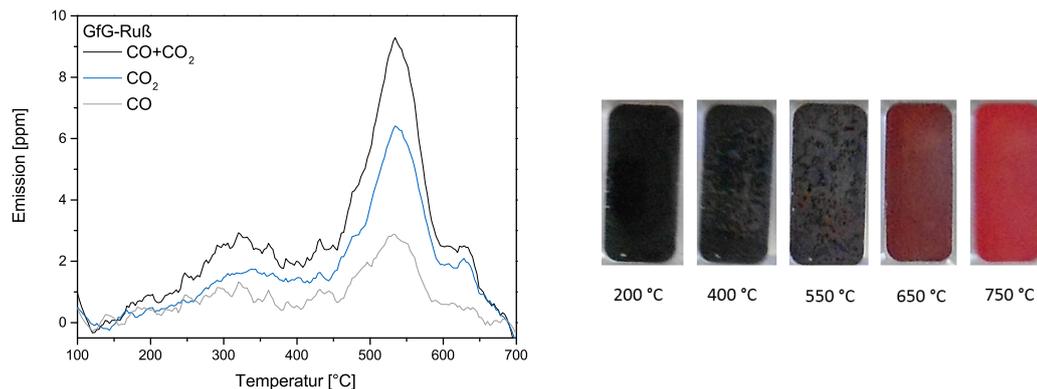
Die elektrische Leitfähigkeit zur Rußcharakterisierung inner- und außerhalb der Messzelle wird in Kapitel 4.3 behandelt. In diesem Kapitel sollen die TPO mittels der Messzelle sowie die RM-Analyse von Ruß innerhalb der Zelle betrachtet werden. Hierbei wurden beide Methoden einzeln verwendet und die Aufbauten und Messbedingungen optimiert, bevor die Kombination von TPO und RM zur simultanen Verfolgung der Änderung der Rußnanostruktur mittels RM während der Oxidation des Rußes erfolgte. Neben dem Vergleich der TPO-Ergebnisse der Messzelle mit denen des in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Prüfstandes, sollte auch die Einsetzbarkeit der Messzelle für isotherme Oxidationsexperimente, verschiedene Gaszusammensetzungen oder eine von der Standard-TPO abweichende Aufheizrate geprüft werden.

Nach der erfolgreichen Validierung der Messzelle diente sie zur Untersuchung von Propanrußen, die bei unterschiedlichen Propan-zu-Luft-Verhältnissen generiert wurden, um die Oxidationsreaktivität der Ruße mit den über die RM-Analyse erhaltenen Parametern sowie weiteren Rußeigenschaften zu korrelieren.

### 4.2.1 Rußoxidation in der Messzelle

Bevor die erfolgreiche Durchführung einer TPO in der Messzelle möglich war, waren Optimierungsarbeiten der Messzellenmaterialien sowie des Aufbaus außerhalb der Messzelle, wie die Gasversorgung und die Messparameter notwendig. Der erste Entwurf eines TPO-Aufbaus mit der Messzelle erfolgte analog des TPO-Prüfstands. Nach der Gasdosierung und Gasmischung, die bei diesem Aufbau mittels Nadelventilen und Rotametern erfolgten, wurde das Gas vorgeheizt und über die Probe geleitet, die mittels einer konstanten Aufheizrate ( $2.5$  oder  $5\text{ °C min}^{-1}$ ) erhitzt wurde. Als letzter Schritt erfolgte die Quantifizierung der Oxidationsprodukte CO und CO<sub>2</sub> im Gasstrom. Wegen der geringeren Rußmasse, der Zellgeometrie und des FTIR-Spektrometers konnten mit diesem Aufbau keine verwertbaren Ergebnisse erzielt werden, sodass Optimierungsarbeiten notwendig waren, bis der Aufbau dem in Kapitel 3.6.2 beschriebenen entsprach. Die Gaszelle des FTIR-Spektrometers besitzt ein Volumen von 2 L. Durch die Messzelle konnte jedoch nur ein Volumenstrom von  $0.5\text{ L min}^{-1}$  geleitet werden, da der thermophoretisch auf dem Probenträger abgeschiedene Ruß ansonsten aus der Messzelle gespült wurde. Um das Gasvolumen in der Gaszelle des FTIR trotzdem in kurzen Zeitabständen auszutauschen, wurde ein Bypass eingebaut, mittels dem ein Gesamtvolumenstrom von  $2\text{ L min}^{-1}$  in das FTIR-Spektrometer geleitet wurde. Höhere Gesamtvolumenströme waren nicht sinnvoll, da die stärkere Verdünnung der Oxidationsprodukte CO und CO<sub>2</sub> zu einem hohen Rauschen der Emissionskurve führte. Höhere Konzentrationen an CO und CO<sub>2</sub> durch eine höhere Rußmasse zu erreichen, war ebenfalls nicht möglich, da sich der Ruß je nach Rußart ab einer Rußmasse von  $0.25\text{ mg}$  bis  $0.35\text{ mg}$  teilweise ab Temperaturen von  $400\text{ °C}$  vom Probenträger ablöste und über Thermophorese zur kälteren Quarzglasscheibe bewegte und dort als Rußschicht festsetzte. Durch die niedrigere Temperatur am Fenster im Vergleich zur Temperatur des Probenträgers, die ebenfalls die Temperatur des Rußes darstellen sollte, konnte der auf der Quarzglasscheibe abgeschiedene Ruß, auch wenn die Gase, die in die Messzelle geleitet wurden vorgeheizt waren, nicht bei derselben Probenträgertemperatur oxidiert werden, wie der Ruß, der sich noch auf dem Probenträger befand. Der Ruß auf der Quarzglasscheibe wurde erst bei höheren Temperaturen oxidiert, was zu einer kontinuierlich ansteigenden Emission an CO und CO<sub>2</sub> führte, die die Emission des sich noch auf dem Probenträger befindlichen Rußes überlagerte. Zusätzlich wurde die Emission des Rußes bei der Oxidation durch eine unspezifische Emission von CO und CO<sub>2</sub> des die Flusszelle ursprünglich formenden Isoliermaterials Isoplan® 1000 überlagert, das bei der Oxidation ähnlich hohe Konzentrationen wie die Emission des Rußes selbst aufwies. Auch mehrmaliges Ausheizen des Isoliermaterials bei  $800\text{ °C}$  konnte nicht alle Bestandteile des organischen Bindemittels entfernen. Die Verwendung eines anderen Isoliermaterials (Thermiculite™ 867) aus expandiertem Vermiculit, Quarz und Speckstein mit einer Streckmetalleinlage, jedoch ohne organische Bindemittel (Zertifikat der Bundesanstalt für Materialforschung- und Prüfung (BAM)) konnte dieses Problem lösen. Mit den durchgeführten Optimierungen war eine TPO-Analyse von Ruß in der Messzelle möglich. Die Standardbedingungen wurden analog zum TPO-Prüfstand mit einer Gaszusammensetzung von  $5\%$  O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei einer Aufheizrate von  $5\text{ °C min}^{-1}$  gewählt.

Bei TPO-Analysen mittels der Messzelle werden, wie beim TPO-Prüfstand, Emissionsprofile in Abhängigkeit der Temperatur erhalten. Abbildung 4-15 (links) zeigt die TPO-Emissionen von GfG-Ruß in der Messzelle. Trotz Glättung der Kurven (10 Punkte, Savitzky-Golay-Methode) sind wegen der geringen Emissionen starke Schwankungen der Konzentrationen zu erkennen. Die Temperatur der maximalen Emission ist jedoch deutlich zu identifizieren. Zusätzlich kann



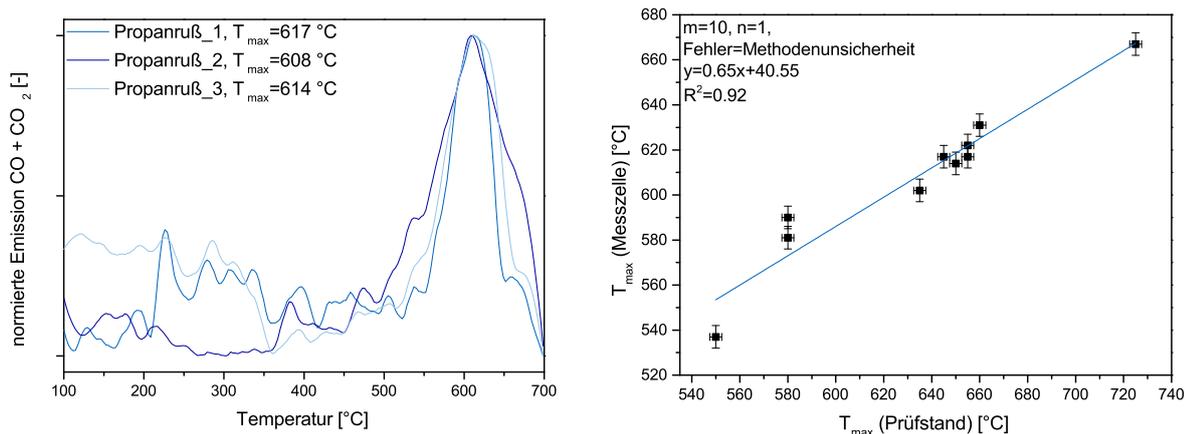
**Abb. 4-15:** TPO-Emissionen von GfG-Ruß (links) und Fotos der Rußschicht/des Probenträgers bei unterschiedlichen Temperaturen (rechts).

der Rußabbrand auch durch eine Beobachtung der Rußschicht durch die Quarzglasscheibe erfolgen. In Abbildung 4-15 (rechts) sind beispielhafte Bilder einer GfG-Rußschicht und des Probenplättchens während der TPO gezeigt. Während zu Beginn der TPO eine geschlossene Rußschicht auf dem Probenplättchen vorliegt, bilden sich im Laufe der TPO Lücken in der Rußschicht, die anwachsen, bis der Ruß komplett oxidiert ist und das leere Probenplättchen zurückbleibt. Die Beobachtung des Rußabbrandes durch die Quarzglasscheibe ist zudem sinnvoll, um eine thermophoretische Wanderung und Abscheidung des Rußes an der Quarzglasscheibe zu erkennen und somit für reproduzierbare Messbedingungen in der Messzelle zu sorgen.

Die Reproduzierbarkeit der TPO-Analysen in der Messzelle sollte durch die mehrfache Wiederholung der Analyse von bei gleichen Bedingungen hergestelltem Propanruß gezeigt werden. Die TPO-Emissionsprofile der dreifachen Analyse sind in Abbildung 4-16 (links) gezeigt. Für die Analyse wurde auf eine ähnliche Rußmasse von 0.15–0.20 mg geachtet und überprüft, ob es zur thermophoretischen Abscheidung des Rußes an der Quarzglasscheibe kam. Die Wiederholung der TPO-Analyse des Propanrußes mit einem C/O-Verhältnis von 0.29 zeigen teilweise Unterschiede der Emissionen bei niedrigen Temperaturen, die Temperaturen der maximalen Emission sind jedoch für alle Messungen ähnlich. Die  $T_{\max}$  der Dreifachbestimmung ist  $613 \pm 5$  °C. Die Standardabweichung bei der Dreifachbestimmung von 5 °C wird im folgenden als Unsicherheit der Messmethode für alle TPO-Analysen mit der Messzelle angenommen. Die unterschiedlich hohen Emissionen bei niedrigen Temperaturen werden auf Rückstände in den Gasleitungen zurückgeführt, die sich auch nach einstündigem Ausheizen der Leitungen vor dem Beginn der Messung nicht komplett entfernen ließen. Durch die ohnehin sehr geringen CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen und die Veränderung der Intensität der Basislinie der IR-Spektren über den Zeitraum der Messung können auch geringe Konzentrationsänderungen zu deutlichen Schwankungen führen. Die unterschiedliche Breite des Emissionsprofils kann über abweichende Rußmassen und Unterschiede bei der Gleichmäßigkeit des Rußabbrandes auf dem Probenplättchen erklärt werden.

Als Stand der Technik und Referenz für die TPO-Analysen dient der etablierte TPO-Prüfstand (Kapitel 3.2.1). Zum Vergleich der TPO-Ergebnisse der Analysen mittels der Messzelle, wurden dieselben Ruße mit dem TPO-Prüfstand analysiert. Durch die höhere Rußmasse auf den Filterproben im TPO-Prüfstand weisen die mittels der TPO am Prüfstand erhaltenen Emissionsprofile (vgl. Abbildung 4-1) grundsätzlich ein geringeres Rauschen und keine oder kleinere

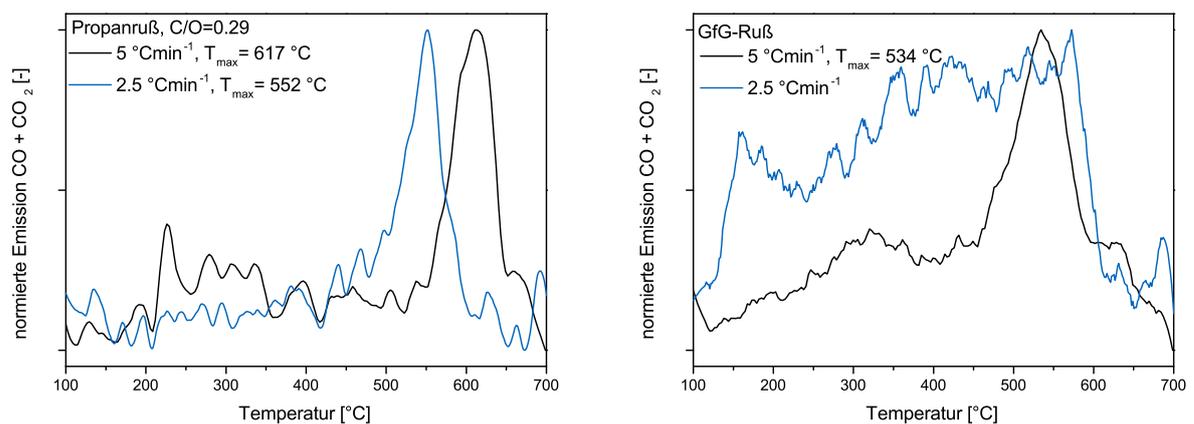
#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 4-16:** TPO-Emissionsprofile eines Propanrußes ( $C/O = 0.29$ ) bei mehrfacher Messung (links) und Korrelation der mit der Messzelle und der mittels Prüfstand ermittelten  $T_{\max}$  für Propanruße sowie GfG-Ruß und Graphitpulver (rechts).

Schwankungen der Konzentration der Oxidationsprodukte CO und CO<sub>2</sub> auf. Dies trifft auch auf die Emissionsprofile von GfG-Ruß, Propanruß und Graphitpulver zu. Eine Vierfachbestimmung der  $T_{\max}$  von Propanruß mit einem C/O-Verhältnis von 0.29 mittels TPO-Prüfstand, zeigte im Gegensatz zur Analyse in der Messzelle keine Emissionen bei niedrigen Temperaturen und führte zu  $T_{\max} = 654 \pm 3$  °C. Die  $T_{\max}$  ist somit bei beiden Aufbauten ähnlich, bei der TPO in der Messzelle jedoch für diesen Ruß um 40 °C geringer. Neben den verschiedenen langen Gasleitungen können die unterschiedlichen Gasflüsse die Flussgeschwindigkeiten und damit die Dauer bis ein Oxidationsprodukt am jeweiligen FTIR detektiert wird, beeinflussen, wobei durch die Messzelle ein Gasfluss von  $0.5 \text{ L min}^{-1}$  und durch den Filter im TPO-Prüfstand ein Gasfluss von  $3 \text{ L min}^{-1}$  geleitet wurde. Durch die geringere Rohrlänge und die höhere Flussgeschwindigkeit bei dem TPO-Prüfstand würde man dort eine geringere  $T_{\max}$  erwarten. Deshalb scheint der Einfluss der Rußmasse und der Art der Probenheizung schwerer zu wiegen. Die Filterproben im TPO-Prüfstand weisen mit 4 mg Beladung eine 20-mal höhere Rußmasse auf, als die Rußproben in der Messzelle. Wird von einer immer ausreichenden Sauerstoffkonzentration für die Oxidation ausgegangen, muss die jeweilige Rußprobe immer noch erhitzt und oxidiert werden. Bei keinem der beiden Aufbauten ist die angegebene Temperatur exakt die Temperatur der Rußschicht. Bei dem TPO-Prüfstand wird die Temperatur mittels eines Thermoelements ca. 1 mm in Gasflussrichtung vor der Rußschicht im Gasstrom gemessen. Bei der Messzelle ist die angegebene Temperatur die Temperatur des beheizten Edelstahlblockes ca. 1 mm unterhalb des Probenträgers. Obwohl beide Aufbauten von ihrem Aufbauprinzip unterschiedlich sind, vom Gasstrom durchströmter rußbeladener Filter im TPO-Prüfstand und vom Gasstrom überströmter Ruß auf einem Probenträger in der Messzelle, zeigen beide Aufbauten denselben Trend der Oxidationsreaktivität der untersuchten Ruße. Bei der Verwendung gleicher Rußmassen innerhalb eines Aufbaus (0.15–0.20 mg in der Messzelle und 4 mg beim Prüfstand) lassen sich die  $T_{\max}$  beider Aufbauten korrelieren, was in Abbildung 4-16 (rechts) gezeigt ist. Auch wenn die mittels der Messzelle ermittelten  $T_{\max}$  niedriger sind, als die  $T_{\max}$ , die mittels TPO-Prüfstand bestimmt wurden, gilt die Korrelation beider Aufbauten für Ruße im Reaktivitätsbereich von GfG-Ruß über Propanrußproben bis zum unreaktiven Graphitpulver, sodass die Messzelle zur Rußreaktivitätsbestimmung verwendet werden kann.

Da die Validierung der Messzelle zur Rußoxidation bei den Standard-TPO-Bedingungen erfolgte, sollte als Machbarkeitsnachweis die Eignung der Messzelle für Experimente abweichender Gaszusammensetzungen und Aufheizraten sowie für die isotherme Oxidation gezeigt werden. Als abweichende Gaszusammensetzung wurde reiner Stickstoff verwendet und sowohl eine GfG-Rußprobe als auch eine Propanrußprobe ( $C/O = 0.29$ ) mit  $5\text{ °C min}^{-1}$  auf  $700\text{ °C}$  erhitzt. Während der Propanruß keine signifikanten Emissionen bis zur Endtemperatur zeigt, ist bei dem Erhitzen des GfG-Rußes ein kontinuierlicher Anstieg der Emissionen von  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  ab  $300\text{ °C}$  zu erkennen. Da die Emissionen beim Abkühlen des GfG-Rußes wieder verschwinden, wurden sie durch das Aufheizen des GfG-Rußes in der Messzelle hervorgerufen. Ein Grund für die teilweise Oxidation des GfG-Rußes im Gegensatz zum Propanruß kann der bereits auf der Oberfläche des GfG-Rußes vorhandene Sauerstoff sein. Durch die hohe spezifische Oberfläche ( $395\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) nimmt der GfG-Ruß Wasser und Sauerstoff, die als Verunreinigungen im Trägergas bei der Erzeugung vorhanden sind, auf. Deshalb konnten auf der Oberfläche des GfG-Rußes mittels FTIR-Spektroskopie signifikante Mengen an funktionellen Sauerstoffgruppen gefunden werden [292]. Da Sauerstoff auf der Rußoberfläche auch zur Oxidation beiträgt, können die Emissionen beim Erhitzen des GfG-Rußes über den auf der Oberfläche gebundenen Sauerstoff erklärt werden.



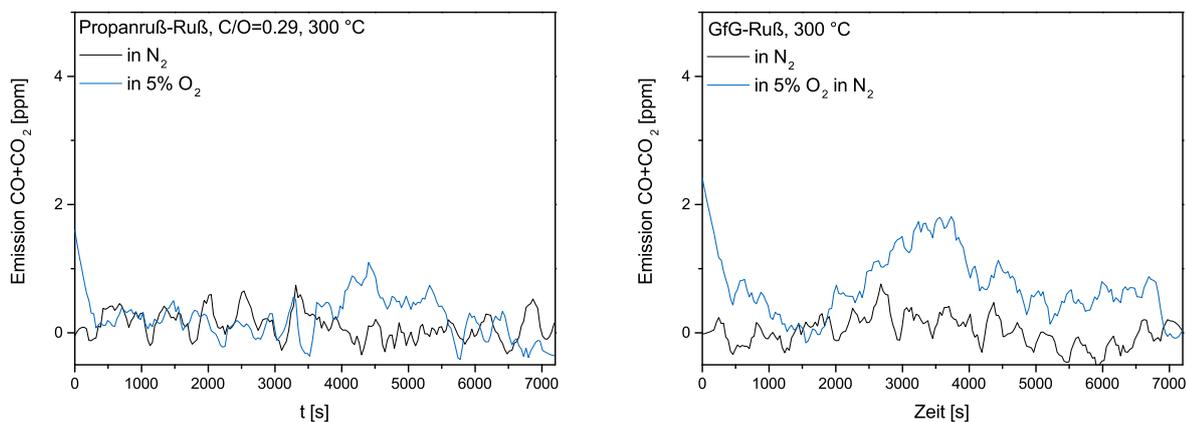
**Abb. 4-17:** TPO-Emissionsprofile eines Propanrußes ( $C/O = 0.29$ ) (links) und von GfG-Ruß (rechts) bei Variation der Heizrampe.

Die höhere Reaktivität des GfG-Rußes bei der Oxidation (Abbildung 4-17, rechts) zeigt sich auch bei der Durchführung der TPO mit der Standardgaszusammensetzung von  $5\%$   $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  bei einer verringerten Aufheizrate von  $2.5\text{ °C min}^{-1}$  (Aufheizrate bei Standardbedingungen der TPO:  $5\text{ °C min}^{-1}$ ). Auch bei der niedrigeren Aufheizrate treten bei GfG-Ruß Emissionen bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei dem Propanruß ( $C/O = 0.29$ ) auf. Bei beiden Rußproben treten die Oxidation sowie die maximale Emission bei der niedrigeren Aufheizrate bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei den Standardbedingungen auf. Bei dem Propanruß verschiebt sich die  $T_{\text{max}}$  um  $65\text{ °C}$  zu niedrigeren Temperaturen, wie in Abbildung 4-17 (links) zu erkennen ist. Bei dem GfG-Ruß dagegen ist kein klares Temperaturmaximum, sondern ein Plateau der Emission zwischen ca.  $370\text{--}570\text{ °C}$  zu sehen. Dort verschiebt sich die Emission ebenfalls zu niedrigeren Temperaturen. Die bei niedrigeren Temperaturen auftretende  $T_{\text{max}}$  der Ruße kann darüber erklärt werden, dass durch die niedrigere Aufheizrate mehr Zeit für das Aufheizen der Messzelle und die Oxidation auch schon bei niedrigeren Temperaturen zur Verfügung steht. Jedoch sind

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

die detektierten CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen deutlich kleiner, da sich die Gesamtemission auf den doppelten Zeitraum verteilt, was zu größeren Schwankungen beim TPO-Emissionsprofil führen kann.

Zur Durchführung von isothermen Testmessungen wurden GfG-Ruß und Propanruß (C/O = 0.29) in N<sub>2</sub> mit 5 °C min<sup>-1</sup> auf 300 °C erhitzt (Abbildung 4-18). Nach dem Erreichen der 300 °C wurde die Temperatur einmal in N<sub>2</sub> und einmal in 5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> für jeweils zwei Stunden konstant gehalten. Der unreaktivere Propanruß weist bei der Erhitzung in N<sub>2</sub> bei 300 °C keine Emission auf. Bei der Oxidation in 5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei 300 °C ist die Emission ebenfalls kaum vom Rauschen zu unterscheiden. Auch beim GfG-Ruß ist keine signifikante Emission über die zwei Stunden Erhitzung in N<sub>2</sub> erkennbar, was in Abbildung 4-18 (rechts) deutlich wird. Wird dagegen bei 300 °C 5 % O<sub>2</sub> zum N<sub>2</sub>-Gasstrom dosiert, steigt die Emission von CO und CO<sub>2</sub> sofort sprunghaft an, um innerhalb einer halben Stunde wieder auf den Ausgangswert abzusinken. Bei der Zugabe des Sauerstoffes findet demnach eine Oxidation statt, die zur Emission der Verbrennungsprodukte führt. Sobald der erste, reaktive Teil des Rußes jedoch verbrannt ist, sinkt die Emission wieder ab, da für eine weitere Oxidation höhere Temperaturen notwendig wären.



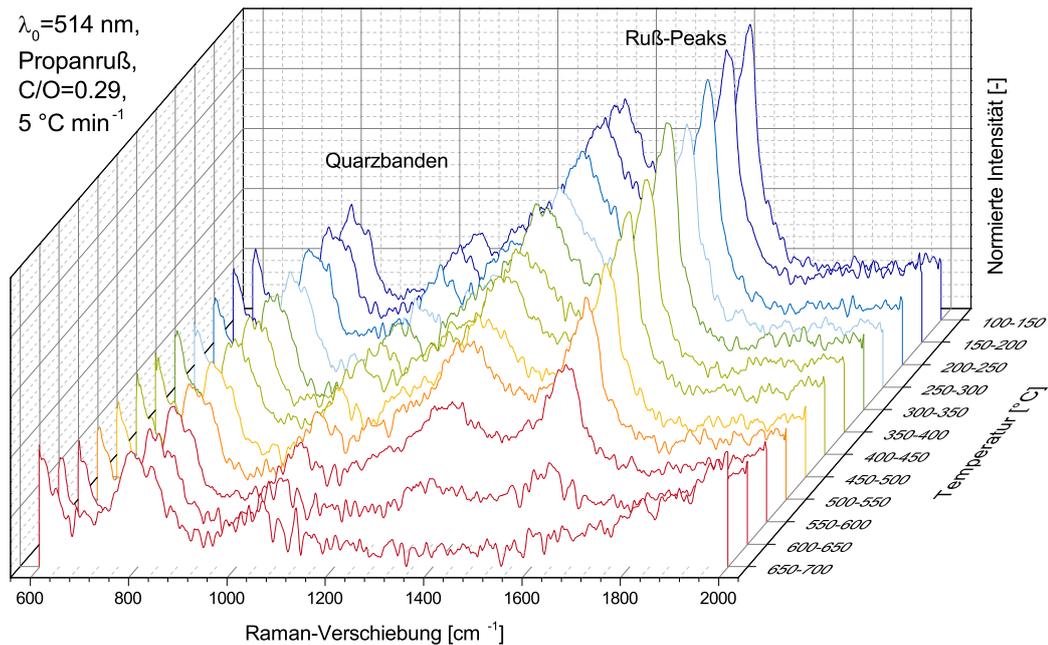
**Abb. 4-18:** Emissionen bei der isothermen Oxidation von Propanruße (C/O = 0.29) (links) und GfG-Ruß (rechts) bei 300 °C in N<sub>2</sub> und 5 % O<sub>2</sub>.

Mittels der Messzelle sind reproduzierbare TPO-Messungen möglich, deren Ergebnisse sich mit denen des TPO-Prüfstandes korrelieren lassen. Neben der Durchführung von TPOs bei den Standardbedingungen (5 °C min<sup>-1</sup> in 5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) lassen sich auch Experimente in N<sub>2</sub>, mit einer abweichenden Aufheizrate von 2.5 °C min<sup>-1</sup> oder bei isothermen Bedingungen durchführen.

#### 4.2.2 *In situ* RM-Analyse während der Rußoxidation

Da die Raman-mikrospektroskopische Analyse des Rußes in der Messzelle während der Oxidation stattfinden sollte, wurden Anregungswellenlänge, Messzeit, Laserleistung und Defokussierung des Laserstrahls so gewählt, dass ein möglichst hohes Signal-Rausch-Verhältnis mit einem möglichst hohen Ruß-zu-Quarz-Signal erhalten wurde, ohne den Ruß durch die Messung zu verändern. Als Anregungswellenlänge  $\lambda_0$  stellte sich der Laser mit 514nm als geeigneter als der HeNe-Laser mit 633nm heraus, da die Strahlung des heißen Plättchens (Abbildung 4-15 rechts) zu einer starken Erhöhung des Untergrundes führt, die bei der Anregungswellenlänge

$\lambda_0 = 514 \text{ nm}$  erst ab  $650^\circ\text{C}$  zu erkennen war. Die Aufnahme der Raman-Spektren mit 100 % Laserleistung und 50 % Defokussierung des Laserstrahls mit dem  $5\times$ -Objektiv lieferte das beste Signal-Rausch-Verhältnis bei einer adäquaten Messzeit von 10 min (Akkumulation von zehn Spektren mit 20 s Akquisitionszeit pro Spektrum). Durch den großen Abstand des Objektivs zur Rußprobe und der 3 mm dicken Quarzglasscheibe zwischen Objektiv und Probe kam es, trotz der hohen Laserleistung und geringen Defokussierung, nicht zu einem Abbrand oder einer Veränderung der Probe, was durch die Messungen von GfG-Ruß über einen Zeitraum von 2 h bei konstanter Laserbestrahlung überprüft wurde.



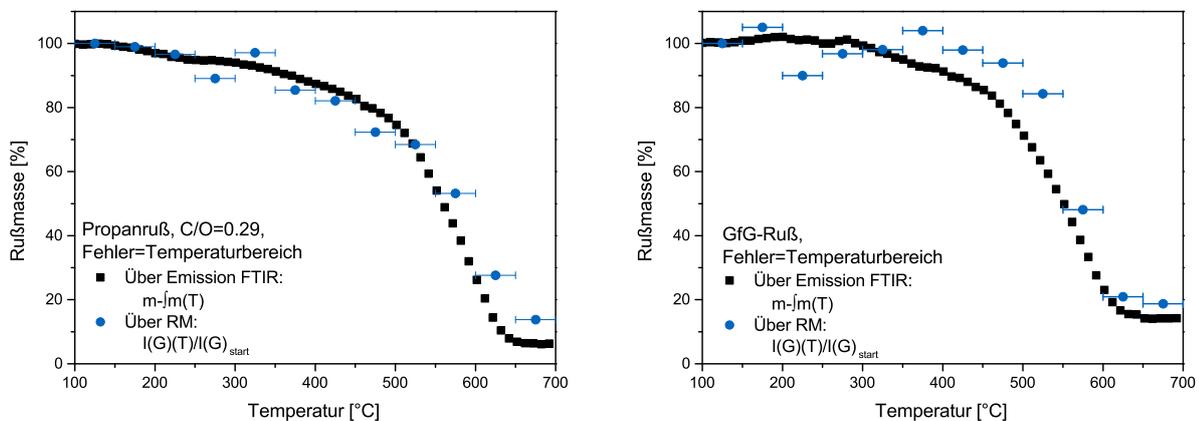
**Abb. 4-19:** Raman-Spektren ( $\lambda_0 = 514 \text{ nm}$ ) von Propanruß während der TPO, normiert auf die Quarzbande bei ca.  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Von hinten nach vorne mit steigender Temperatur.

Durch die Messdauer von 10 min pro Raman-Spektrum werden während der TPO mit einer Aufheizrate von  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  Mittelwertspektren über einen Temperaturbereich von jeweils  $50^\circ\text{C}$  erhalten. Wie in Abbildung 4-19 gezeigt, sind neben den Ruß-Peaks auch die Ruß-Peaks teilweise überlagernde Banden des Quarzglases in den Spektren zu erkennen (bei ca.  $800 \text{ cm}^{-1}$  und ca.  $1100 \text{ cm}^{-1}$ ). Der Austausch der Quarzglasscheibe durch z. B. eine Saphirglasscheibe, die keine Banden im Bereich der Ruß-Peaks aufweist, ist durch die starke Wärmeleitung des Saphirglases nicht möglich, da zu viel Energie aus der Flusszelle nach außen abgeführt werden würde und somit nicht nur die Leistung der Heizpatronen zu gering wäre, sondern auch der Messzellenrahmen und das Objektiv des Raman-Mikroskops einer zu hohen Temperatur ausgesetzt wären.

Das Auftreten der Quarzbanden neben den Ruß-Peaks in den Raman-Spektren kann bei der Normierung auf die Quarzbande bei ca.  $800 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 4-19) unter der groben Annahme, dass die Intensität der Quarzbande im Vergleich zu den Ruß-Peaks in Abhängigkeit der Temperatur konstant bleibt, genutzt werden, um eine Aussage zum Rußabbrand zu treffen. Jedoch sollte beachtet werden, dass die Intensitäten der Quarzbande und auch der Ruß-Peaks mit der Temperatur nicht konstant bleiben. Die Intensität kann bei einer genügend großen Temperatur-

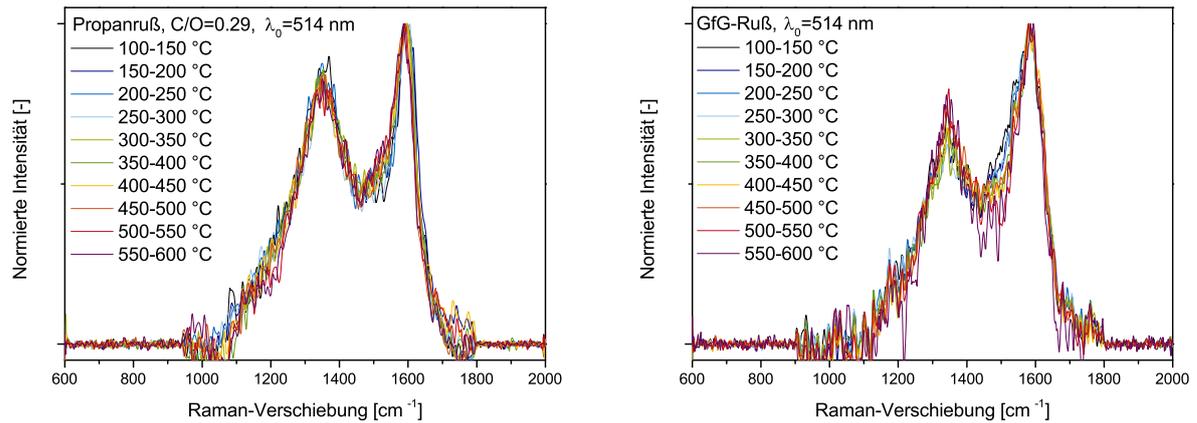
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

erhöhung abnehmen, da sich die Besetzung des Schwingungsgrundzustandes und des ersten angeregten Schwingungszustandes ändert, und die Intensität der Stokes-Streuung im Vergleich zur Anti-Stokes-Streuung abnehmen kann. Unter der Annahme gleichmäßig abnehmender Stokes-Intensitäten für Quarz und Ruß mit der Temperatur kann dies jedoch vernachlässigt werden. In den normierten Spektren zeigt die relative Abnahme der Ruß-Peaks im Vergleich zur Quarzbande dann den Abbrand des Rußes, und demnach eine geringere Rußmasse an. Wenn in den Raman-Spektren in Abbildung 4-19 kein/kaum mehr Ruß zu erkennen ist, gehen auch die detektierbaren Emissionen (Abbildung 4-16, links) deutlich zurück. Dies lässt sich noch genauer beim Vergleich von GfG-Ruß und Propanruß erkennen. Der reaktivere GfG-Ruß besitzt bei 600 °C kaum noch Ruß-Peaks im Raman-Spektrum und auch die Emission ist bereits deutlich zurückgegangen (Abbildung 4-15, links), wohingegen bei dem unreaktiveren Propanruß noch deutliche Ruß-Peaks im Raman-Spektrum erkennbar sind und auch das Maximum der Emission bei der TPO noch nicht erreicht wurde.



**Abb. 4-20:** Änderung der Rußmasse während der TPO für Propanruß ( $C/O = 0.29$ , links) und GfG-Ruß (rechts). Vergleich der Rußmasse bestimmt aus den vom FTIR detektierten Emissionen sowie der Intensität des G-Peaks in den auf die Quarzbande bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$  normierten Spektren.

Wird in den auf die Quarzbande bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$  normierten Spektren die Intensität des G-Peaks zu Beginn  $I(G)_{\text{start}}$  einer Rußmasse von 100% zugeordnet, zeigt die temperaturabhängige Intensität des G-Peaks  $I(G)(T)$  die Massenabnahme im Laserfokus während der TPO (Abbildung 4-20). Beim Vergleich mit der Rußmassenabnahme, die aus den TPO-Emissionsprofilen berechnet wurde, stimmen die Raman-Ergebnisse grob mit den aus der TPO ermittelten überein, was in Abbildung 4-20 erkennbar ist. Jedoch sind die aus den Raman-Spektren berechneten Werte mit Vorsicht zu betrachten, da es sich um Mittelwertspektren über einen Temperaturbereich von  $50\text{ °C}$  handelt, und die Quarzbande und vor allem die Form des Rußspektrums über den gesamten Temperaturbereich nicht konstant bleiben muss und nur der Abbrand des Rußes im Laserfokus betrachtet wird, der allerdings bei einer nicht homogenen Oxidation möglicherweise nicht repräsentativ ist. Trotzdem stimmen die Raman-Ergebnisse für den Propanruß (Abbildung 4-20, links) mit den TPO-Ergebnissen überein. Bei GfG-Ruß (Abbildung 4-20, rechts) sind die Abweichungen stärker, was an der höheren Reaktivität des GfG-Rußes liegt, die zu einem ungleichmäßigeren Abbrand führen kann. Zudem ändert sich die Nanostruktur des GfG-Rußes während der Oxidation deutlich stärker als beim Propanruß.



**Abb. 4-21:** Raman-Spektren während der TPO für Propanruß ( $\text{C}/\text{O} = 0.29$ , links) und GfG-Ruß (rechts).

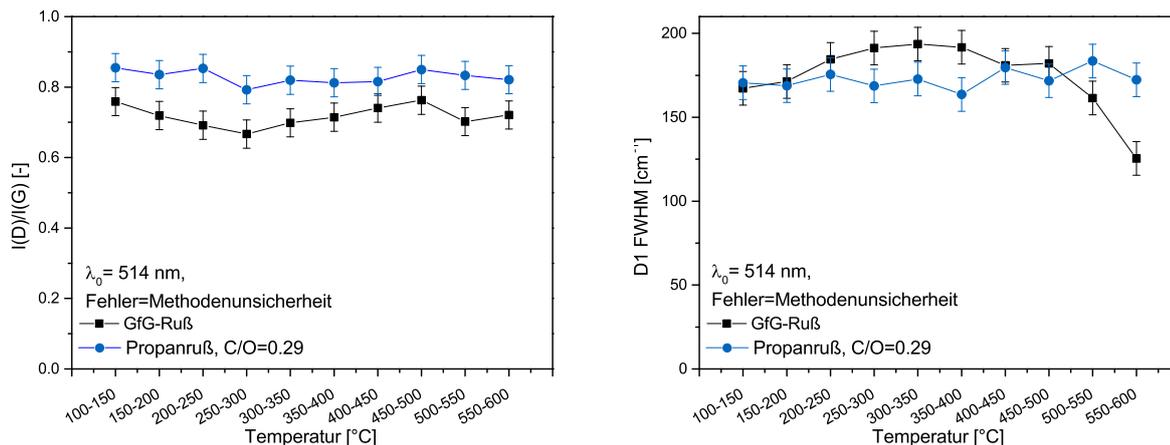
Zur Auswertung und den Vergleich der Spektren über die 5-Banden-Regression, ist es notwendig die kombinierten Ruß-Quarz-Raman-Spektren um die Quarzbanden zu korrigieren, um ein reines Ruß-Spektrum zu erhalten. Beim qualitativen Vergleich der korrigierten Raman-Spektren in Abbildung 4-21 sind bei dem Propanruß ( $\text{C}/\text{O} = 0.29$ ) kaum Änderungen der Spektren und deshalb auch der Nanostruktur während der TPO zu erkennen. Auch bei Graphitpulver tritt keine Änderung der Struktur auf. Bei GfG-Ruß dagegen ist eine Verringerung der Breite des G-Peaks sowie eine Änderung der Peakverhältnisse erkennbar.

Zur quantitativen Beschreibung der Änderungen der Nanostruktur der Ruße während der TPO und zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der RM-Analysen, wurden die korrigierten Spektren mittels der 5-Banden-Regression analysiert. Dafür wurde die 5-Banden-Regression bei den RM-Spektren jeder der dreifach wiederholten RM-Analysen während der TPO von Propanruß ( $\text{C}/\text{O} = 0.29$ ) für jeden Temperaturbereich angewendet. Die einfache maximale Standardabweichung für das  $I(\text{D})/I(\text{G})$ -Verhältnis ist dabei 0.04, während die einfache Standardabweichung für die Breite der D1-Bande  $10 \text{ cm}^{-1}$  beträgt.

In Abbildung 4-22 (links) ist der Verlauf des  $I(\text{D})/I(\text{G})$ -Verhältnisses während der TPO für Propanruß ( $\text{C}/\text{O} = 0.29$ ) und GfG-Ruß gezeigt. In Abbildung 4-22 (rechts) ist der Verlauf der Breite der D1-Bande der 5-Banden-Regression während der TPO für Propanruß ( $\text{C}/\text{O} = 0.29$ ) und GfG-Ruß dargestellt. Bei dem Propanruß sind im Rahmen der durch die Dreifachmessung bestimmten Standardabweichungen keine Änderungen des  $I(\text{D})/I(\text{G})$ -Verhältnisses sowie der Breite der D1-Bande zu erkennen. Bei GfG-Ruß dagegen sind die Änderungen beider Parameter größer. Das  $I(\text{D})/I(\text{G})$ -Verhältnis nimmt bis ca.  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  ab und anschließend wieder zu. Die Breite der D1-Bande verhält sich genau gegenteilig, indem sie bis ca.  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  zunimmt, um anschließend abzunehmen. Ein höheres  $I(\text{D})/I(\text{G})$ -Verhältnis bedeutet, dass der Ruß eine höhere strukturelle Ordnung in der Form größerer Kristallite besitzt [217].

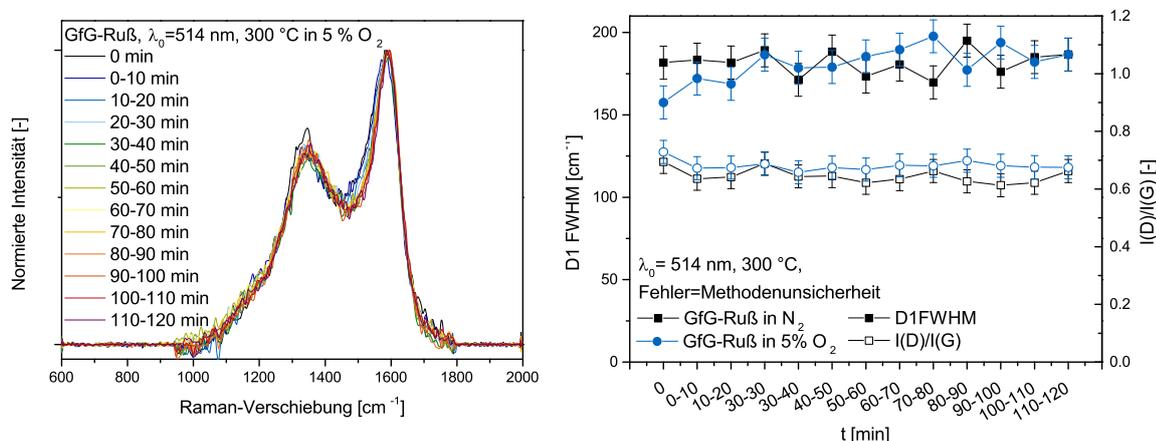
Schmalere Banden, wie z. B. die D1-Bande, zeigen einen Anstieg der strukturellen Ordnung und eine Abnahme der chemischen Heterogenität an [25]. Bezogen auf den GfG-Ruß bedeutet dies, dass die strukturelle Ordnung und chemische Heterogenität ab dem Startpunkt bis zu einer Temperatur von  $300\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$  abnimmt, wenn möglicherweise sehr geordnete, dünne Schichten mit geringer Krümmung von der äußersten Oberfläche verbrennen, bevor die struk-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 4-22:** Verlauf des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses (links) und der Bandenbreite der D1-Bande (D1 FWHM, rechts) aus den Raman-Spektren während der TPO für Propanruß ( $C/O = 0.29$ ) und GfG-Ruß.

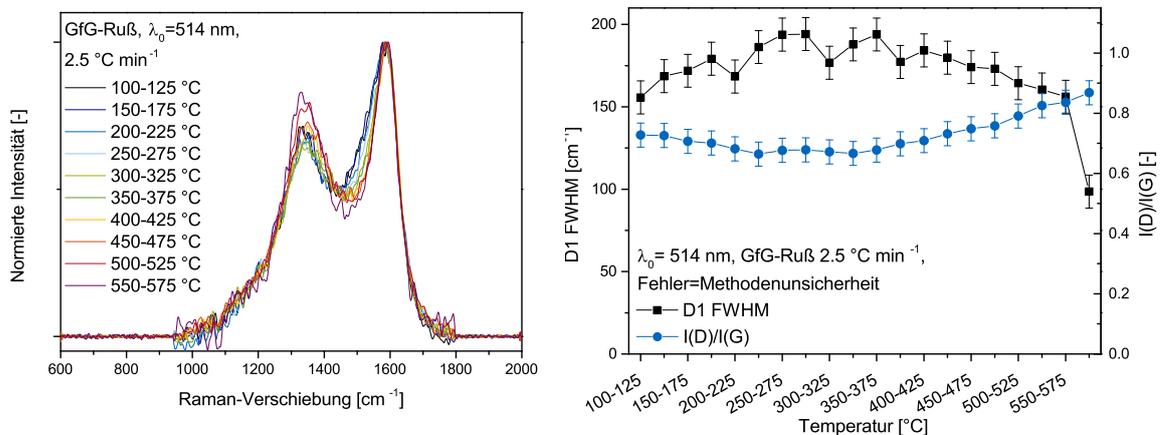
turelle Ordnung wieder zunimmt und ungeordnete Bereiche oxidiert werden, bis kurz vor der kompletten Oxidation eine geordnete und, verglichen mit der Ausgangsstruktur, homogenere Nanostruktur zurückbleibt. Ein ähnliches Ergebnis erhielten auch Knauer *et al.* [24] bei der Analyse von GfG-Ruß und Dieselruß (Euro IV und Euro VI) bei Raman-Analysen nach der Oxidation der Rußproben bis zu unterschiedlich hohen Temperaturen. Während sich die Struktur der Dieselruße nicht änderte (analog zum Propanruß), nahm die chemische Heterogenität, die mittels der Breite der D1-Bande quantifiziert wurde, für GfG-Ruß ab einer Temperatur von 400 °C ab, nachdem sie zuvor im Rahmen der Standardabweichungen konstant war.



**Abb. 4-23:** Raman-Spektren von GfG-Ruß bei 300 °C in 5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> über zwei Stunden (links) und Verlauf des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses und der Bandenbreite der D1-Bande (D1 FWHM, rechts).

Bei den beispielhaft durchgeführten Experimenten mit isothermen Bedingungen bei 300 °C zeigen die Raman-Spektren der Propanrußprobe ( $C/O = 0.29$ ) keine Änderungen, weder bei der Erhitzung für zwei Stunden in N<sub>2</sub>, noch bei der Oxidation in 5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. Auch bei den Parametern der 5-Banden-Regression ist keine signifikante Änderung erkennbar. Mittels des FTIRs kann ebenfalls keine Emission detektiert werden. Dies bedeutet, dass der untersuchte Propan-

ruß bei 300 °C stabil ist, und bei dieser Temperatur weder mit 5 % O<sub>2</sub> oxidiert werden kann, noch einer Änderung der Nanostruktur unterworfen ist. Bei GfG-Ruß dagegen tritt zu Beginn der Oxidation bei 300 °C in 5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> eine Emission an CO und CO<sub>2</sub> auf (Abbildung 4-17, rechts). Ein kleiner Teil des GfG-Rußes verbrennt demnach bereits bei 300 °C, wenn oxidierende Bedingungen vorliegen. Im Inertgas dagegen kam es kaum zum Abbrand des GfG-Rußes. Bei der Analyse der zeitgleich aufgenommenen Raman-Spektren ist bei der Erhitzung in N<sub>2</sub> kaum eine Änderung im Raman-Spektrum zu erkennen. Bei der Oxidation in 5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> dagegen sind Unterschiede, vor allem in der Breite des G-Peaks zu sehen (Abbildung 4-23, links). Mit zunehmender Oxidationszeit nimmt die Breite des G-Peaks und damit die chemische Heterogenität der Probe ab. Bei Ivleva *et al.* [25], die sowohl GfG-Ruß als auch Dieselruß nach der isothermen Oxidation bei 300 °C nach 0 min, 15 min, 60 min, 180 min und 480 min mittels RM untersuchten, trat die größte Strukturänderung beim Vergleich des nicht oxidierten und des über 15 min oxidierten GfG-Rußes auf. Es kam zum Anstieg des I(D)/I(G)-Verhältnisses, zur Abnahme der Intensität der D3-Bande und zur Abnahme der Breite der D1-Bande. Beim Dieselruß traten keine Änderungen auf. Bei den hier gezeigten Ergebnissen der *in situ*-Messungen kommt es im Gegensatz zu den Ergebnissen von Ivleva *et al.* [25] nicht zur Zunahme des I(D)/I(G)-Verhältnisses. Auch ist keine deutliche Abnahme der D3-Bande und der Breite der D1-Bande zu erkennen (Abbildung 4-23, rechts). Lediglich das I(D)/I(G)-Verhältnis des nicht erhitzten Rußes weicht im Rahmen der (durch die mehrfache Messung einer Probe ermittelten) Standardabweichungen von den restlichen Spektren ab. Als Ursache der abweichenden Ergebnisse kann z. B. der unterschiedliche zur Rußoxidation verwendete Aufbau angeführt werden. Während in der Messzelle der Ruß über den Probenträger geheizt und vom vorgeheizten Gas überstößt wurde, wurde der Ruß, der bei Ivleva *et al.* auf einem Filter abgeschieden war, vom heißen Gas durchströmt. Wegen der Durchströmung könnte eine bessere Zugänglichkeit des Rußes für den Sauerstoff vermutet werden, sodass es schneller zur Reaktion kommen kann. Eine höhere Temperatur während der isothermen Oxidation könnte zu einem stärkeren Rußabbrand und damit auch zu einer deutlicheren Strukturänderung führen. Durch eine höhere Temperatur könnte nicht nur die Abnahme der Breite des G-Peaks, sondern vermutlich auch eine Strukturänderung des Rußes wie bei Ivleva *et al.* hervorgerufen werden.



**Abb. 4-24:** Raman-Spektren von GfG-Ruß bei der TPO mit 2.5 °C min<sup>-1</sup> in 5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (links) und Verlauf des I(D)/I(G)-Verhältnisses und der Bandenbreite der D1-Bande (D1 FWHM, rechts).

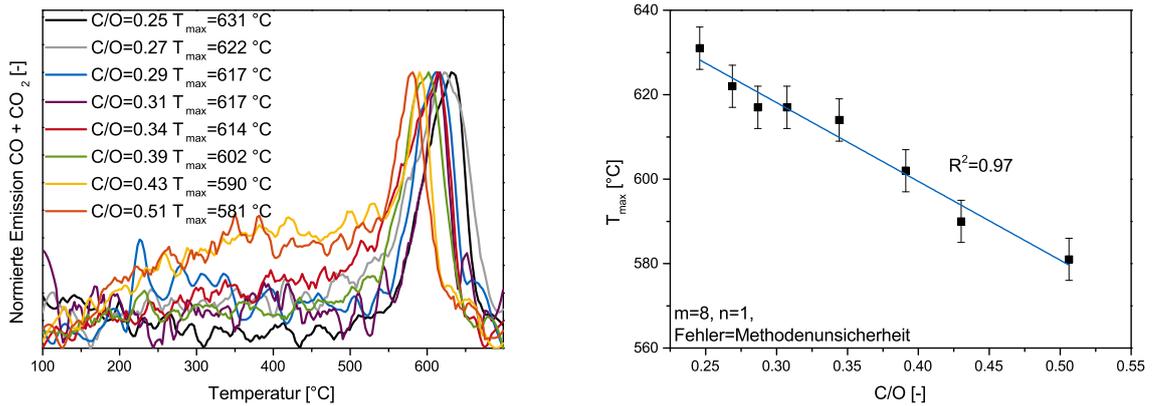
## 4. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Erniedrigung der Aufheizrate bei der TPO in 5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> von 5 °C min<sup>-1</sup> auf 2.5 °C min<sup>-1</sup> ist bei den Raman-Spektren des Propanrußes (C/O = 0.29) wie bei der Aufheizrate bei Standardbedingungen kein Unterschied der Rußstruktur erkennbar. Auch die Parameter der 5-Banden-Regression zeigen keine signifikant unterschiedlichen Werte. Bei GfG-Ruß dagegen sind die bei der TPO mit der Aufheizrate von 5 °C min<sup>-1</sup> erkennbaren Unterschiede in den Raman-Spektren (Abbildung 4-22) teilweise noch deutlicher zu erkennen. Während in Abbildung 4-24 (links) jedes zweite Raman-Spektrum des GfG-Rußes während der TPO mit halbierten Aufheizrate gezeigt ist, sind in Abbildung 4-24 (rechts) das I(D)/I(G)-Verhältnis und die Breite der D1-Bande aus der 5-Banden-Regression dargestellt. Die bei der TPO bei Standardbedingungen schwache Abnahme der Breite des G-Peaks ist hierbei deutlich zu erkennen. Auch die anfängliche Zunahme der Breite der D1-Bande vor der starken Abnahme gegen Ende der Oxidation ist erkennbar. Zusätzlich ist die Änderung des I(D)/I(G)-Verhältnisses bei der verringerten Aufheizrate stärker ausgeprägt. Das I(D)/I(G)-Verhältnis nimmt zu Beginn der Oxidation leicht ab und anschließend mit der Temperatur deutlich zu. Dies kann bedeuten, dass zuerst große Kristallite auf der Oberfläche des GfG-Rußes oxidiert werden, was die mittlere Kristallitgröße, die durch das I(D)/I(G)-Verhältnis dargestellt ist, abnehmen lässt. Anschließend steigt die Kristallitgröße und damit die Ordnung des Rußes, wenn ungeordnete Domänen und kleine Kristallite oxidiert werden. Dabei nimmt die chemische Heterogenität der Probe ab, was an der Abnahme der Breite des G-Peaks und der D1-Bande erkennbar ist. Die deutlicher erkennbaren Unterschiede in den Raman-Spektren bei der halbierten Aufheizrate werden dadurch hervorgerufen, dass für jeden Temperaturbereich mehr Zeit zur Verfügung steht. Bei der TPO mit Standardbedingungen beträgt die Aufheizrate 5 °C min<sup>-1</sup>. Für einen Temperaturanstieg um 50 °C stehen 10 min zur Verfügung, in denen ein Raman-Spektrum aufgenommen wird. Bei der TPO mit einer verringerten Aufheizrate von 2.5 °C min<sup>-1</sup> stehen einem Temperaturanstieg um 50 °C 20 min zur Verfügung, in denen zwei Raman-Spektren aufgenommen werden können. Der Ruß hat demnach doppelt so viel Zeit, sich der jeweils neuen Temperatur anzupassen.

### 4.2.3 Untersuchung von Propanrußen unterschiedlicher Zusammensetzung

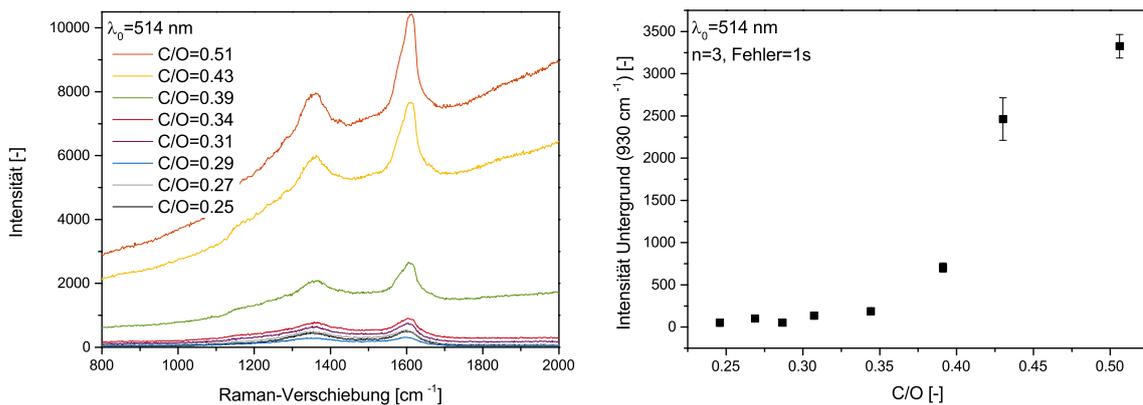
Da die Validierung der Messzelle zeigte, dass reproduzierbare Analysen von Ruß mittels TPO und RM möglich sind, sollte die Messzelle für die Charakterisierung von acht mittels Diffusionsbrenner bei unterschiedlichen C/O-Verhältnissen von 0.25 (mager) bis 0.51 (fett) hergestellten Propanrußen verwendet werden. Dazu wurden die Ruße neben der Analyse durch die Messzelle mittels RM, ESR und FTIR untersucht.

Bereits optisch unterschieden sich die Ruße deutlich. Während die bei mageren Bedingungen (C/O ≤ 0.29) erzeugten Ruße schwarz und locker sind, sind die bei fetten Bedingungen (C/O > 0.3) erzeugten Ruße schwarz bis braun mit einer klebrigen Konsistenz. Bis zu einem C/O-Verhältnis von 0.31–0.34, sind die Ruße noch schwarz. Ab 0.34–0.51 nimmt die Braunfärbung und Klebrigkeit der Ruße mit dem C/O-Verhältnis deutlich zu, was an einem höheren Anteil an unverbrannten, organischen Verbindungen liegt [37, 58]. In Abbildung 4-25 sind die Ergebnisse der TPO-Analysen der Propanruße in der Messzelle gezeigt. Für eine gute Vergleichbarkeit der Proben wurde für jede TPO-Analyse dieselbe Rußmasse (ca. 0.2 mg) verwendet. Die T<sub>max</sub> der Propanruße mit einem C/O-Verhältnis von 0.25 bis 0.51 unterschieden sich um bis zu 50 °C.



**Abb. 4-25:** TPO-Emissionsprofile der Propanruße (links) und Zusammenhang der  $T_{\max}$  der Propanruße mit dem C/O-Verhältnis in der Flamme (rechts).

Die Propanruße, die bei mageren Bedingungen erzeugt wurden, weisen dabei eine niedrigere Oxidationsreaktivität auf. Mit sinkendem C/O-Verhältnis, von einer sehr fetten zur mageren Verbrennung, nimmt die  $T_{\max}$  zu und die Oxidationsreaktivität der Ruße demnach ab. Dabei besteht eine lineare Korrelation der  $T_{\max}$  mit dem C/O-Verhältnis.

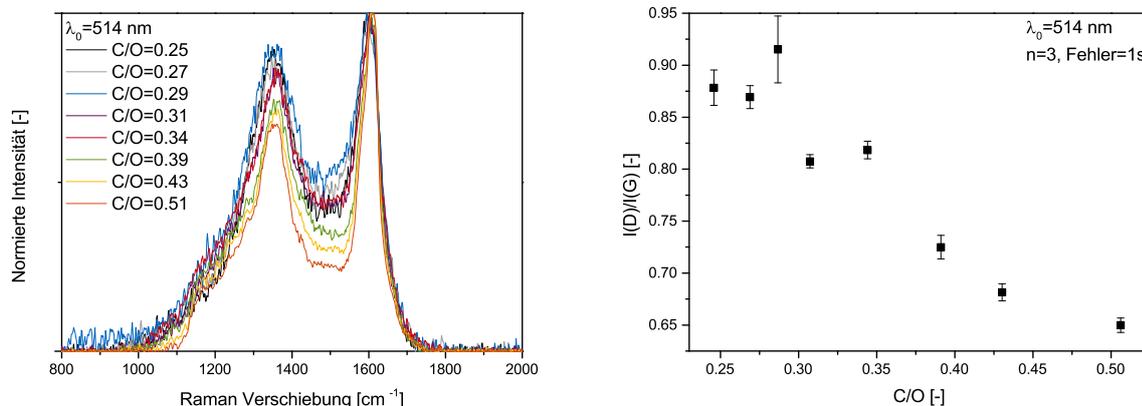


**Abb. 4-26:** Raman-Spektren der Propanruße (links) und Zusammenhang der Intensität des Untergrundes bei  $930 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  mit dem C/O-Verhältnis in der Flamme (rechts).

Bei der Raman-mikrospektroskopischen Analyse der Propanruße fällt bei der Betrachtung der Rohspektren in Abbildung 4-26 auf, dass die Intensität des Untergrundes, die unter anderem durch Fluoreszenz hervorgerufen wird, für die Ruße mit hohen C/O-Verhältnissen deutlich ansteigt. Während die Propanruße mit einem C/O-Verhältnis bis einschließlich 0.34 nur ein sehr geringes Untergrundsignal aufweisen, steigt die Intensität des Untergrundes für die bei fetten Bedingungen mit einem C/O-Verhältnis  $\geq 0.39$  generierten Ruße an. Zur Verdeutlichung ist dazu in Abbildung 4-26 (rechts) die Intensität des Raman-Signales bei  $930 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  gezeigt, da an dieser Position kein Ruß-Raman-Signal auftritt. Während sich die Intensität des Untergrundes bei  $0.25 \leq \text{C/O} \leq 0.34$  nicht unterscheidet, steigt das Untergrundsignal ab  $\text{C/O} = 0.34$  bis zu  $\text{C/O} = 0.51$  um mehr als das Zehnfache an. Diese Ruße weisen einen höheren Anteil an organischen Verbindungen auf, was bereits ihre Farbe anzeigt. Da bekannt ist, dass typischerweise Verbindungen wie PAHs [293–295] und huminstoffartige Substanzen (HULIS) [296] ein Fluores-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

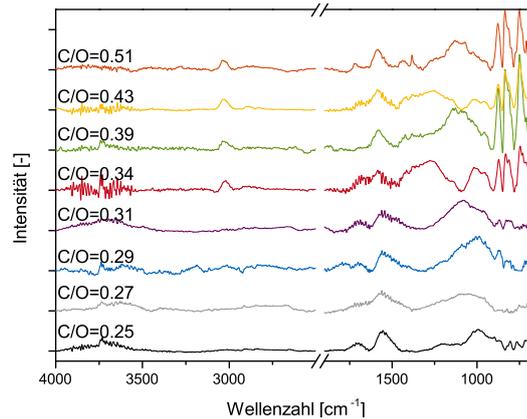
zenzsignal erzeugen können, kann die höhere Intensität des Untergrundes über einen höheren Anteil (fluoreszierender) organischer Bestandteile erklärt werden.



**Abb. 4-27:** Basislinienkorrigierte und normierte Raman-Spektren der Propanruße (links) und Zusammenhang des I(D)/I(G)-Verhältnisses mit dem C/O-Verhältnis in der Flamme (rechts).

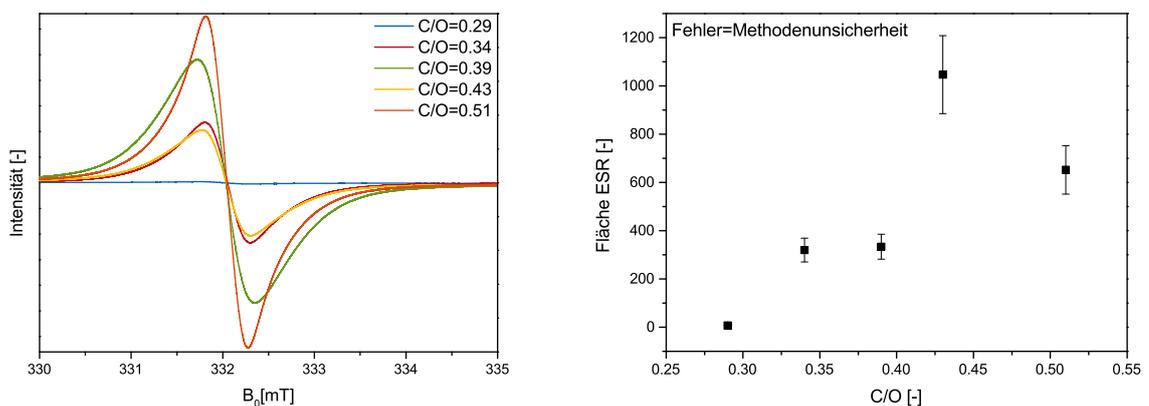
Der Vergleich der Nanostruktur der Propanruße erfolgt mittels der basislinienkorrigierten Raman-Spektren. In Abbildung 4-27 (links) sind die Raman-Spektren der Propanruße mit unterschiedlichem C/O-Verhältnis im direkten Vergleich gezeigt. Zu erkennen ist hierbei, dass die Spektren der Ruße mit  $0.25 \leq C/O \leq 0.34$  sehr ähnlich bezüglich der Peakbreiten, Peakverhältnisse und der Intensität im Bereich zwischen den beiden Ruß-Raman-Peaks sind. Lediglich das Raman-Spektrum mit einem C/O-Verhältnis von 0.29 zeigt eine höhere Intensität des D-Peaks und eine höhere Intensität bei ca.  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Tendenziell nehmen die Peakbreiten mit zunehmendem C/O-Verhältnis ab. Auch die Intensität im Bereich zwischen den beiden Ruß-Raman-Peaks und das I(D)/I(G)-Verhältnis nimmt mit steigendem C/O-Verhältnis ab. Deutliche Unterschiede sind hierbei bei demselben Trend ab einem C/O-Verhältnis von 0.39 für die bei fetten Bedingungen erzeugten Ruße zu erkennen, die sich deutlich voneinander und von den anderen Rußen mit kleineren C/O-Verhältnissen unterscheiden. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Kristallgröße (I(D)/I(G)-Verhältnis, Abbildung 4-27, rechts) mit steigendem C/O-Verhältnis abnimmt. Die bei mageren Bedingungen hergestellten Ruße besitzen demnach größere Kristallite. Gleichzeitig nimmt mit steigendem C/O-Verhältnis auch die Heterogenität (Peakbreiten) der Struktur ab. Je fetter die Verbrennung, desto homogener jedoch ungeordneter ist die Rußnanostruktur. Dafür ist ab dem C/O-Verhältnis von 0.34 eine Schulter bei ca.  $1200 \text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum zu erkennen, die organischen Komponenten mit funktionellen sauerstoffhaltigen Gruppen [223] sowie Streckschwingungen von C-C- und C=C-Schwingungen in Polyen-ähnlichen Strukturen und gemischte  $sp^2$ - $sp^3$ -Schwingungen [224] repräsentiert.

Zur Identifizierung von funktionellen Gruppen wurde die IR-Spektroskopie verwendet. Sauerstoffgruppen sind in der Schwingungsspektroskopie bei  $3600\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$  (Hydroxyle),  $1750\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$  (Carbonyle),  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  (Carboxylate) und  $1300\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$  (Ether) zu finden. Kohlenstoffschwingungen (Gerüstschwingungen, C-C, C=C) sind ebenfalls im Bereich  $1300\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen [234, 297]. Aliphatische C-H-Schwingungen treten bei  $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$  auf und aromatische C-H-Schwingungen bei  $\sim 3050 \text{ cm}^{-1}$  [297]. In Abbildung 4-28 sind die IR-Spektren der Propanruße mit unterschiedlichen C/O-Verhältnissen gezeigt. Die aliphatischen C-H-Streckschwingungen



**Abb. 4-28:** IR-Spektren der Propanruße mit unterschiedlichen C/O-Verhältnissen in der Flamme.

sind in keinem Spektrum der Rußproben zu erkennen. Die aromatische C-H-Streckschwingung ist bei den Rußen mit C/O-Verhältnis ab 0,34, also bei fetten Bedingungen zu sehen. Der deutlichste Unterschied zwischen den Spektren tritt ebenfalls ab einem C/O-Verhältnis von 0,34 auf. Alle Ruße, die bei mageren Bedingungen erzeugt wurden besitzen keine erkennbaren Peaks unterhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$ , während die Ruße, die bei einem C/O-Verhältnis von 0,34 und höher generiert wurden, in diesem Wellenzahlbereich deutliche Peaks aufweisen. Da bei  $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  Ether, C-O, C-C, C=C sowie die Gerüstschwingungen zu finden sind, und die Ruße mit  $\text{C/O} \geq 0,34$  aromatische C-H-Schwingungen aufweisen, kann gefolgert werden, dass die Propanruße mit  $\text{C/O} \geq 0,34$  einen deutlich höheren Anteil an organischen (aromatischen) Verbindungen auf der Oberfläche aufweisen als die Propanruße, die bei mageren Bedingungen erzeugt wurden. Unterschiede bei speziellen Sauerstoffgruppen lassen sich jedoch nicht feststellen.

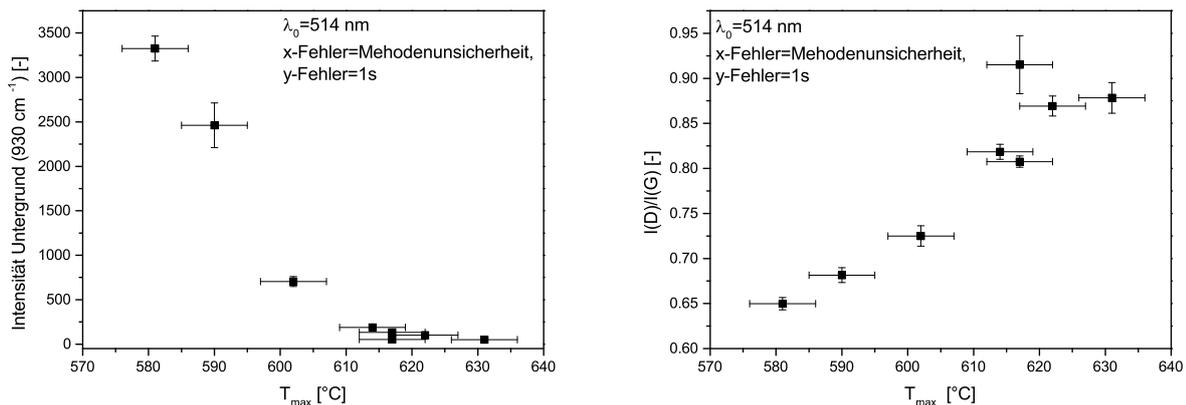


**Abb. 4-29:** ESR-Spektren der Propanruße (links) und Zusammenhang der auf die Rußmasse normierten Intensität des ESR-Signals mit dem C/O-Verhältnis in der Flamme (rechts).

Als zusätzliche Rußcharakterisierungsmethode wurde die ESR-Spektroskopie verwendet. Aus den ESR-Spektren der Ruße (Abbildung 4-29, links) wurde die auf die jeweilige Rußmasse normierte Intensität des Signals sowie der  $g$ -Wert bestimmt. Durch eine Dreifachbestimmung von Propanruß mit  $\text{C/O} = 0,29$  konnte eine Standardabweichung des  $g$ -Wertes von 0,0005 und eine

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Standardabweichung bei der Intensitätsbestimmung von 15 % festgestellt werden. Der  $g$ -Wert liegt bei allen analysierten Propanrußproben damit bei  $2.003 \pm 0.0005$  und stimmt im Rahmen seiner Unsicherheit mit dem in der Literatur für Ruß bekannten  $g$ -Wert von  $\sim 2.0027$  [298] überein. Ethanolruß im Speziellen besitzt ein ESR-Signal mit  $g = 2.003$  und damit denselben  $g$ -Wert wie die erzeugten Propanruße [258]. Mit 2.0035 besitzt auch nanostrukturierter Graphit (zerkleinert mittels Kugelmühle) einen ähnlichen  $g$ -Wert [299]. Im Gegensatz dazu besitzt Dieselruß neben dem ESR-Signal mit einem  $g$ -Wert von 2.003 ein zweites, breites, das schmale Signal bei  $g = 2.003$  überlagernde Signal mit einem  $g$ -Wert bei 2.1 [258]. Dass der  $g$ -Wert nahe am  $g$ -Wert des freien Elektrons mit  $g = 2.0023$  [300] liegt, bestätigt, dass das ESR-Signal durch Kohlenstoffradikale hervorgerufen wird [299]. Im Vergleich zum identischen  $g$ -Wert unterscheiden sich die Signalintensitäten deutlich, wie in Abbildung 4-29 (rechts) zu erkennen ist. Da sich die Intensität des ESR-Signales mit der Konzentration oder Anzahl an paramagnetischen Einheiten, also ungepaarten Spins, z. B. an Radikalstellen, korrelieren lässt, bedeutet eine Intensitätszunahme eine höhere Konzentration an ungepaarten Elektronen. Da nicht alle Propanruße analysiert wurden, kann lediglich der Trend einer Zunahme an ungepaarten Spins bei fetteren Verbrennungsbedingungen festgestellt werden. Dies würde bedeuten, dass die Ruße, die bei höheren C/O-Verhältnissen generiert wurden, mehr radikalische Fehlstellen aufweisen und somit besser verbrennen können.

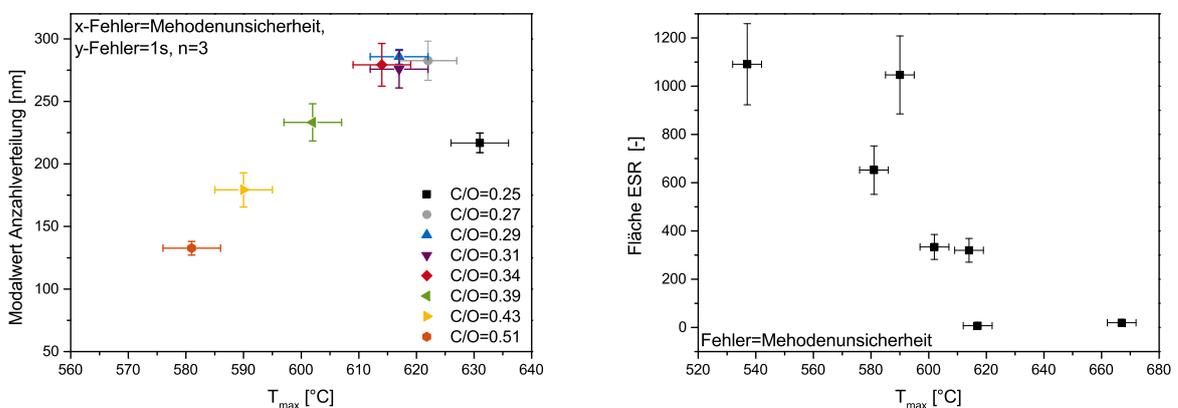


**Abb. 4-30:** Korrelation der Raman-Parameter Intensität des Untergrundes bei  $930 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  (links) und  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis (rechts) der Propanruße mit der Reaktivität.

Die mittels der verwendeten Rußcharakterisierungsmethoden generierten Ergebnisse sollen kombiniert werden, um die Oxidationsreaktivität der bei verschiedenen C/O-Verhältnissen erzeugten Propanruße zu erklären. Mittels der TPO in der Messzelle wurde eine steigende Oxidationsreaktivität mit zunehmend fetteren Bedingungen (größere C/O-Verhältnisse) festgestellt. Die Ramanmikrospektroskopische Analyse zeigte einen höheren durch organische Verbindungen hervorgerufenen Fluoreszenzuntergrund und eine homogenere Struktur bei kleinerer Kristallitgröße für ein zunehmendes C/O-Verhältnis der Propanruße. In Abbildung 4-30 ist die Korrelation der  $T_{\text{max}}$  als Maß für die Oxidationsreaktivität mit der durch die RM erhaltene Intensität des Untergrundes und des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses gezeigt. Zu erkennen ist eine steigende Oxidationsreaktivität der Propanruße (kleinere  $T_{\text{max}}$ ) mit höherem Fluoreszenzsignal und kleinerem  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis. Das bedeutet, dass die Propanruße mit einer höheren Oxidationsreaktivität einen höheren Anteil an (fluoreszierenden) organischen Verbindungen aufweisen, was mittels der braunen Farbe der Ruße sowie der aromatischen C-H-Schwingungen und den C-O-, C-C- und C=C-Schwingungen

im FTIR-Spektrum weiter untermauert werden kann. Durch den höheren Anteil an organischen Verbindungen bestehen die Ruße aus kleineren Kristalliten mit einer stärkeren Krümmung. Alle diese Parameter tragen zu einer höheren Oxidationsreaktivität der Ruße bei. Organische Verbindungen können als molekulare Strukturen verdampft oder bei niedrigeren Temperaturen als Ruß oxidiert werden. Durch die stärkere Krümmung der Rußschichten und die kleineren Kristallite ist die Oxidationsreaktivität zusätzlich höher [12]. Dadurch lässt sich die Oxidationsreaktivität der Propanruße gut über ihre Nanostruktur sowie den Anteil an organischen Verbindungen erklären.

Das C/O-Verhältnis und damit der Anteil der organischen Bestandteile im Ruß beeinflusst auch die Partikelgrößen, die somit ebenfalls einen Einfluss auf die Oxidationsreaktivität besitzen, wie in Abbildung 4-31 (links) gezeigt ist. Von einem C/O-Verhältnis von 0.27–0.31 sinkt der elektrische Mobilitätswert der Rußagglomerate mit abnehmendem sowie zunehmendem C/O-Verhältnis. Dieses Verhalten ist auch von Moore *et al.* [86] für einen kommerziellen Propan-diffusionsbrenner beschrieben. Für diesen wurde der maximale Modalwert bei C/O-Verhältnissen von 0.25–0.29, bei etwas mageren Bedingungen gefunden. Mit steigendem oder sinkendem C/O-Verhältnis nahm auch bei Moore *et al.* der Modalwert ab. Moore *et al.* erklärten dies über die adiabatische Flammentemperatur, die bei der stöchiometrischen Verbrennung am höchsten ist. Eine Änderung des C/O-Verhältnisses und damit der Flammentemperatur führte bei Moore *et al.* zu kleineren Partikeln und mit zunehmendem C/O-Verhältnis zu einer höheren Partikelkonzentration, während ein abnehmendes C/O-Verhältnis in einer geringeren Partikelkonzentration resultierte [86]. Ein ähnliches Verhalten kann auch bei dem in dieser Arbeit verwendeten Propanbrenner gefunden werden (Abbildung 3-7, S. 77). Die maximalen Modalwerte können für die Ruße mit C/O-Verhältnissen von 0.27–0.34 mit  $276 \pm 15 - 286 \pm 6$  nm gefunden werden. Bei mageren Bedingungen (C/O = 0.25) ist der Modalwert mit  $217 \pm 8$  nm deutlich kleiner und auch mit fetteren Bedingen sinkt der Modalwert von  $233 \pm 15$  nm (C/O = 0.39) über  $179 \pm 14$  nm (C/O = 0.43) auf  $133 \pm 5$  nm (C/O = 0.51). Die Partikelanzahl ist mit  $8.0 \pm 0.2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  bei einem C/O-Verhältnis von 0.39 am größten und nimmt sowohl mit steigendem C/O-Verhältnis ( $7.3 \pm 0.4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  für C/O = 0.43;  $3.9 \pm 0.6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  für C/O = 0.51) und sinkendem C/O-Verhältnis ( $4.7 \pm 0.3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  für C/O = 0.34 bis  $1.5 \pm 0.1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  für C/O = 0.25) ab.



**Abb. 4-31:** Korrelation der Modalwerte der Partikelanzahlverteilungen mit der  $T_{\max}$  (links) und Korrelation der Intensität des ESR-Signals mit der  $T_{\max}$  (rechts).

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Über den sinkenden Modalwert von mageren ( $C/O = 0.27$ ) zu fetten ( $C/O = 0.51$ ) Bedingungen bei der Verbrennung ist der Modalwert indirekt mit der Oxidationsreaktivität verknüpft (Abbildung 4-31, links), die von mageren zu fetten Bedingen zunimmt. Lediglich der Propanruß mit einem C/O-Verhältnis von 0.25 passt nicht zu dieser Korrelation, da bei diesem C/O-Verhältnis der Partikeldurchmesser ebenfalls kleiner wird, die Oxidationsreaktivität jedoch am geringsten ist. Bei diesem Ruß scheint der Effekt der nanostrukturellen Ordnung auf die Oxidationsreaktivität im Vergleich zur Partikelgröße zu überwiegen. Bei allen anderen Rußen ergänzen sich die Effekte der höheren Reaktivität durch die geringere Ordnung [12] und die kleineren Agglomerate, die reaktiver bei der Oxidation sind [263, 277].

Auch die ESR-Signale können mit der Oxidationsreaktivität der Propanruße verglichen werden. Da die Propanruße identische  $g$ -Werte der ESR-Spektren, jedoch unterschiedliche Signalintensitäten aufweisen, ist in Abbildung 4-31 (rechts) die Korrelation der Intensität der ESR-Signale mit der Oxidationsreaktivität der Propanruße gezeigt. Tendenziell ist hier eine höhere Oxidationsreaktivität (kleinere  $T_{\max}$ ) bei einer höheren Signalintensität des ESR-Signals zu erkennen. Die bei der Oxidation reaktiveren Propanruße sind damit die, die eine höhere Konzentration an Kohlenstoffradikalen aufweisen. Da die Kohlenstoffradikale mit strukturellen Fehlstellungen und Löchern im Gitter einhergehen, ist dieser Zusammenhang folgerichtig, da die höhere Konzentration an Fehlstellen den Ruß anfälliger und damit reaktiver für die Oxidation werden lässt.

### 4.2.4 Messzelle: Zusammenfassung und Ausblick

Die Messzelle zur simultanen Rußcharakterisierung wurde für *in situ* Raman-Untersuchung während Rußoxidationsexperimenten erfolgreich validiert. Nach der Optimierung des Aufbaus, der Versuchsbedingungen und der Materialien, war eine reproduzierbare Rußoxidation mittels TPO ebenso möglich, wie eine Verfolgung der Rußstrukturänderung während der TPO. Die Ergebnisse der TPO in der Messzelle konnten mit den Ergebnissen des TPO-Prüfstandes als Stand der Technik bei der TPO überprüft und korreliert werden. Auch für isotherme Oxidationsexperimente und die Erhitzung von Ruß in Inertgas konnte die *in situ* Raman-Messzelle verwendet werden.

Es erfolgte eine Untersuchung von Propanrußproben, die bei unterschiedlichen Propan-zu-Luft-Verhältnissen generiert wurden, um die Oxidationsreaktivität der Ruße mit den über die RM-Analyse erhaltenen Parametern sowie weiteren Rußeigenschaften zu korrelieren. Für die acht Propanruße mit C/O-Verhältnissen von 0.25–0.51 bei der Verbrennung in der Flamme des Diffusionsbrenners wurde mit steigendem C/O-Verhältnis eine steigende Oxidationsreaktivität mit Unterschieden der  $T_{\max}$  in der TPO von bis zu 50 °C festgestellt. Die Kombination aus RM, FTIR-Spektroskopie, SMPS und ESR-Spektroskopie dienten zur Bestimmung der Rußnanostruktur, der funktionellen Gruppen, des Anteils an organischen Bestandteilen, der Partikelgröße und der Konzentration an Kohlenstoffradikalen, um die Oxidationsreaktivität der Ruße zu erklären. Dabei konnte eine höhere Reaktivität bei der Oxidation über eine homogenere jedoch ungeordnetere Rußstruktur mit kleineren Kristalliten und einen höheren Anteil organischer Bestandteile im Ruß erklärt werden. Auch die kleineren Partikelgrößen sowie die größeren Konzentrationen an Kohlenstoffradikalen erhöhten die Oxidationsreaktivität der bei steigendem C/O-Verhältnis erzeugten Propanruße. Die mittels der Messzelle bestimmte Oxidationsreaktivität der Propanruße konnte somit durch die Kombination mit anderen Rußcharakterisierungs-

methoden erfolgreich eingesetzt werden, um die Eigenschaften von Propanrußen zu erklären, die ausgehend von der stöchiometrischen Verbrennung mit einem Diffusionsbrenner bei zunehmend mageren sowie fetten Bedingungen generiert wurden.

Auch wenn die Messzelle reproduzierbare Analysen ermöglicht und erfolgreich zur Analyse von Propanrußproben eingesetzt werden konnte, kann sowohl der Aufbau als auch die Analyse weiter optimiert werden. Eine Möglichkeit dazu wäre die Erhöhung des Abstandes zwischen der Rußschicht und der Quarzglasscheibe um die thermophoretische Abscheidung des Rußes an der Quarzglasscheibe bei hohen Rußmassen zu unterbinden. Dadurch könnten größere Rußmassen als 0.2 mg verwendet werden, was das Signal-Rausch-Verhältnis bei der TPO deutlich verringern würde, sodass es möglich wäre geringe Emissionen, z. B. bei der isothermen Oxidation, besser zu quantifizieren. Dadurch könnte die Messzelle auch zur Kinetikbestimmung bei der Rußoxidation verwendet werden. Der Einfluss von Aschebestandteilen auf die Aktivierungsenergie der Rußoxidation könnte durch die isotherme Oxidation von intern oder extern mit Salzen oder Metallen gemischten Modellrußen in der Messzelle bestimmt werden, um die Ergebnisse von Bladt *et al.* [120, 121] zu erweitern. Eine *in situ* Oxidation von realen Dieselrußen ist mit der Messzelle möglich und könnte weitere Einblicke in deren Oxidationsverhalten bei der Simulation der Regeneration im DPF liefern. Auch könnten weitere Gasmischungen in der Messzelle für die *in situ* Raman-Analysen während der Oxidation der Ruße verwendet werden, um abgasrelevanten Bedingungen näher zu kommen und die auf die Oxidation bekannten Einflüsse verschiedener Gase oder Gasmischungen durch die *in situ* Strukturanalyse direkt zu verfolgen. Die optimierte Messzelle steht damit für eine Vielzahl möglicher Analysen zur Verfügung, die helfen können, verschiedene Effekte der Rußoxidation zu erklären.

### 4.3 Leitfähigkeit zur Rußcharakterisierung

Die Nanostruktur eines Rußes kann nicht nur die Oxidationsreaktivität des Rußes beeinflussen, sondern ist laut Grob *et al.* [26] auch mit der Leitfähigkeit des Rußes verknüpft. Zudem kann die Leitfähigkeit von Rußen zur Überwachung der Funktionstüchtigkeit eines DPFs im Abgasstrang eines Dieselfahrzeuges eingesetzt werden, wo ein resistiver Sensor mit einer interdigitalen Elektrodenstruktur über den Leitwert die Filtereffizienz des DPF prüfen kann [27]. Die Verwendung eines einfachen Leitwertsensors zur Rußcharakterisierung in Kombination mit TPO und Raman-Analysen war ein weiteres Ziel der von Benedikt Grob entwickelten und in Kapitel 3.6 beschriebenen Messzelle. Mittels der Kombination von Rußoxidation, RM und Leitfähigkeit sollten Einflüsse der Oxidation auf die Leitfähigkeit der Ruße ermittelt und mit strukturellen Parametern verknüpft werden.

Ein Teilaspekt war die Validierung der Eignung eines resistiven massensensitiven Leitwertsensors [26] mit interdigitalen Elektroden als Charakterisierungsmethode von auf dem Leitwertsensor thermophoretisch abgeschiedenem Ruß. Nach der Validierung des Sensorprinzips sollte durch den Vergleich des Leitwertes vor und nach Teiloxidationen des Rußes in der Messzelle zusammen mit der Quantifizierung der Emissionsprodukte der Oxidation und der mittels RM verfolgbarer Strukturänderung ein Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der drei Methoden hergestellt werden. Auch die kontinuierliche Änderung der Leitfähigkeit während einer isothermen Oxidation sollte eine mögliche Anwendung des Prinzips sein.

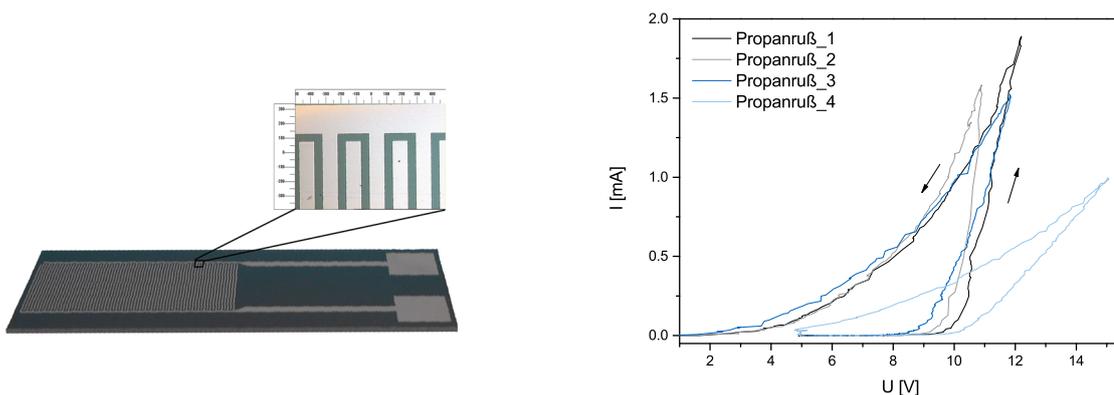
## 4. Ergebnisse und Diskussion

Zusätzlich sollte die direkte Leitfähigkeitsmessung nach Van der Pauw [28, 29] als für verdichtete Ruße bekannte Messmethode [26] auf ihre Anwendbarkeit für die Charakterisierung von thermophoretisch abgeschiedenen Rußen getestet werden. Da hierfür keine Messanordnung vorhanden war, musste diese entworfen, getestet und auf die Möglichkeit des Transfers in die Messzelle überprüft werden. Als Referenz der Leitfähigkeit der thermophoretisch abgeschiedenen Ruße, sollte die ebenfalls mittels einer Anordnung nach Van der Pauw bestimmte dichteabhängige Leitfähigkeit des entsprechenden Rußes unter Druck in einer hydraulischen Presse dienen. Eine Korrelation der Leitfähigkeit mit weiteren Rußcharakteristika sollte für die Propanruße mit einem C/O-Verhältnis von 0.25–0.51 die, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, eine unterschiedliche Oxidationsreaktivität, Nanostruktur, Partikelgröße und Radikalkonzentration aufweisen, getestet werden, um den Zusammenhang der beschriebenen Rußeigenschaften mit einer weiteren physikalischen Eigenschaft, der Leitfähigkeit, herzustellen.

### 4.3.1 Leitwertbestimmung in der Messzelle

Für eine Kombination von TPO, RM und Leitwertbestimmung sollte der in Abbildung 4-32 (links) gezeigte resistive massensensitive Leitwertsensor [26] auf seine Eignung zur Rußcharakterisierung getestet werden. Bei einem normalen Einsatz als massensensitiver Sensor wird an den leeren Sensor eine Spannung angelegt. Durch die Rußabscheidung und Überbrückung der isolierenden Bereiche entsteht ein detektierbarer Stromfluss, der mit zunehmender Rußabscheidung zunimmt. Für die Verwendung des Sensors als Rußcharakterisierungsmethode dagegen wurde der Ruß thermophoretisch im Bereich der Elektrodenstruktur abgeschieden. Das Anlegen einer Spannung erfolgt erst, nachdem der Sensor in der Messzelle eingebaut war. Aus dem resultierenden Stromfluss erfolgte die Berechnung des Leitwertes, der zur Rußcharakterisierung dienen sollte. Da die Leitfähigkeit stark vom Kontakt zwischen den Rußpartikeln und somit von der Dichte des (komprimierten) Rußes abhängt, sinkt der spezifische Widerstand mit der Dichte der Rußprobe, da ein stärkerer Kontakt zwischen den Rußpartikeln erzeugt wird [253]. Thermophoretisch auf dem Sensor abgeschiedener Propanruß ist, mit einer Dichte von ca. 20–50 kg m<sup>-3</sup> je nach Ruß und Rußschichthöhe, sehr locker gepackt. Durch die niedrige Dichte ist auch der Kontakt zwischen den Rußpartikeln begrenzt und die Leitfähigkeit der Rußschicht gering. Bei dem verwendeten Sensor mit einem Elektrodenabstand von 50 µm ist eine Spannung von mehreren Volt notwendig, um einen vom Rauschen des Strommessgerätes (0.2 µA) unterscheidbaren Stromfluss zu erzeugen.

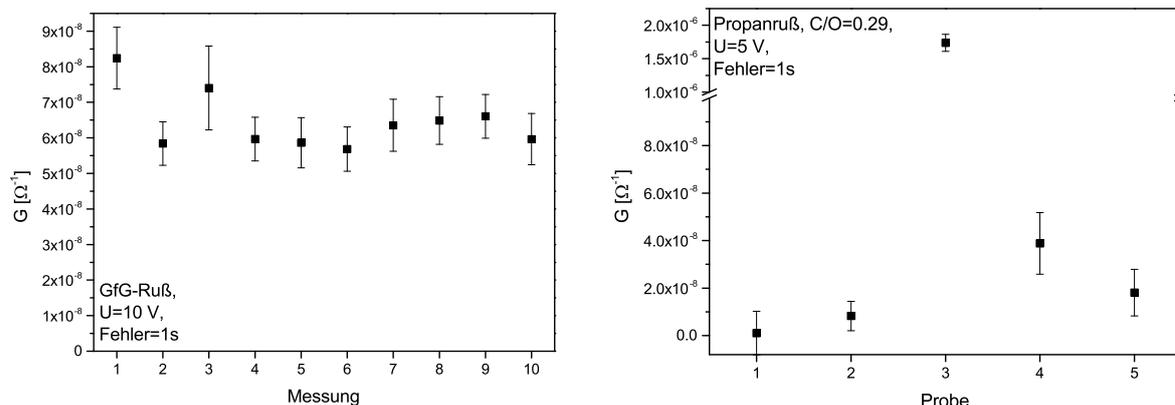
Dabei stellte sich heraus, dass bei der Erhöhung der Spannung auch die Stromstärke ab einem Schwellenwert sprunghaft ansteigt und der Widerstand von Sensor und Ruß keinem Ohm'schen Verhalten folgt. Bei einer anschließenden Verringerung der angelegten Spannung bleibt die zugehörige Stromstärke immer größer als bei der Erhöhung der Spannung, wie in Abbildung 4-32 (rechts) zu erkennen ist. Der Leitwert der Rußprobe hängt somit sowohl von der angelegten Spannung ab, als auch davon, ob zuvor bereits eine Spannung angelegt war und wie hoch diese war. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass sich auch in der lockeren Rußschicht des thermophoretisch abgeschiedenen Rußes durch die angelegte Spannung dendritische Verbindungen ausbilden und sich die Rußpartikel teilweise neu im elektrischen Feld orientieren. Durch die Erhöhung der Spannung und damit des elektrischen Feldes können neue Leitungspfade geöffnet



**Abb. 4-32:** Leitwertsensor mit 100 μm breiten interdigitalen Elektroden im Abstand von 50 μm (links) und Zusammenhang zwischen angelegter Spannung und gemessener Stromstärke für vier Propanruße ( $C/O = 0.29$ ) (rechts).

werden, die auch bei einer anschließenden Verringerung der Spannung noch zum Leitwert der Sensor-Ruß-Kombination beitragen können.

Vor allem bei frischen Rußproben ist es nicht möglich mit Spannungen kleiner 5 V einen vom Rauschen unterscheidbaren Stromfluss zu erzeugen und damit den Leitwert zu bestimmen. Wird die Spannung soweit erhöht, dass die Stromstärke messbar ist, sind die Schwankung und das Rauschen im Signal des Strommessgerätes oftmals so groß, dass die Standardabweichung über eine Messzeit von ca. 5 min bis zu 750 % des ermittelten Leitwertes beträgt. Dadurch ist eine weitere Erhöhung der Spannung notwendig, die jedoch die Probe irreversibel verändert. Die anschließende Bestimmung des Leitwertes erfolgt dadurch an einer veränderten Probe ohne eine Möglichkeit die Veränderung zu quantifizieren oder zu beschreiben.



**Abb. 4-33:** Leitwerte derselben Probe bei mehrmaliger Messung (links) und Leitwerte eines Propanrußes ( $C/O = 0.29$ ) bei mehrfacher Wiederholung der Beladung (rechts).

Selbst die Bestimmung des Leitwertes derselben Probe durch mehrfache Messung desselben ruß-beladenen Sensors führt zu einer Standardabweichungen von 13 % im Fall des in Abbildung 4-33 (links) gezeigten GfG-Rußes, wobei hier die Einzelmessungen eine Standardabweichung von bis zu 15 % bei der Bildung eines Mittelwertes aus den Messpunkten der Messzeit von ca. 10 min aufweisen. Bei der Bestimmung des Leitwertes über die wiederholte Abscheidung einer ähnlichen

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Rußmasse derselben Rußart auf dem Sensor, werden Leitwerte mit bis zu vier Größenordnungen Unterschied erhalten. In Abbildung 4-33 (rechts) sind die Leitwerte, die für einen Propanruß mit einem C/O-Verhältnis von 0.29 bestimmt wurden, gezeigt. Die Standardabweichungen der Einzelmessungen betragen wegen der starken Schwankungen bis zu 800 % für die gezeigten Proben 1 und 2. Auch der aus den fünf Messungen bestimmte Mittelwert ist mit einem Fehler von 200 % behaftet.

Der Leitwert der Ruß-Sensor-Kombination kann von der Dichte des Rußes auf dem Sensor sowie der Höhe und Masse der Rußschicht beeinflusst werden. Da die Rußmasse auf dem Sensor mit 0.2–0.4 mg sehr gering ist und die Höhe nur wenige  $\mu\text{m}$  beträgt, haben sehr geringe Änderungen und Unterschiede einen großen Einfluss auf die Eigenschaften und Struktur der Rußschicht. Kommt es zu Erschütterungen des Sensors, über den Einbau in die Messzelle, den Transport der Messzelle oder durch Berührungen der Messzelle oder des Tisches, kann es zur Änderung der Eigenschaften der Rußschicht und damit zur Bildung oder Änderung von Leitungspfaden zwischen den Elektroden kommen. Die Abhängigkeit des Leitwertes von der angelegten Spannung und die Änderung des Leitwertes durch die angelegte Spannung sorgen vor allem dafür, dass der Leitwert in dieser Form mit dem verwendeten Aufbau nicht als reproduzierbare und vertrauenswürdige Methode zur Rußcharakterisierung eingesetzt werden kann. Sollte zudem eine Änderung des Leitwertes nach einem Oxidationsschritt Auskunft über Rußeigenschaften geben, müsste gewährleistet sein, dass die Rußstruktur auf dem Sensor unverändert bleibt, was bei einer Oxidation oder Teiloxidation und dem Erhitzen der Probe nicht der Fall ist. Auftretende Änderungen des Leitwertes könnten nicht erklärt werden, da immer unklar bliebe, ob die Änderung durch eine Rußstrukturänderung hervorgerufen wurde oder nur über das Anlegen der Spannung oder eine Komprimierung oder Verbrennung des Rußes durch die Messung selbst erfolgt. Somit ist der resistive massensensitive Sensor mit einer interdigitalen Elektrodenstruktur weder für die Bestimmung des Leitwertes von thermophoretisch abgeschiedenen Rußen geeignet, um deren Struktur zu charakterisieren, noch zur Verfolgung oder Quantifizierung von Strukturänderungen nach der Oxidation.

### 4.3.2 Leitfähigkeit zur Rußcharakterisierung

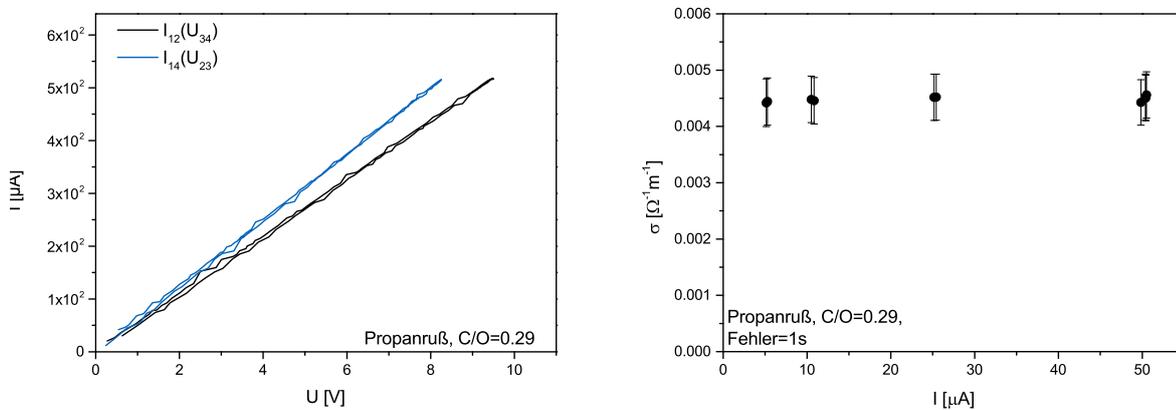
Da der resistive Leitwertsensor nicht zur Rußcharakterisierung geeignet ist, wurde die direkte Leitfähigkeitsmessung nach Van der Pauw [28, 29], die für verdichtete Ruße eine bekannte Messmethode ist [26], auf ihre Anwendbarkeit für die Charakterisierung von thermophoretisch abgeschiedenen Rußen getestet. Da hierfür kein kommerzieller Sensor vorhanden war, wurden für die Machbarkeitsstudie einfache Sensoren hergestellt, indem auf Glasobjektträgern vier Elektroden an den Ecken eines  $1\text{ cm}^2$  großen Quadrates mittels Silberleitlack von Hand aufgezeichnet wurden. Für eine möglichst gute Vergleichbarkeit der selbstgebauten Sensoren wurden die Länge, die Richtung und die Position der Elektroden von einer unter dem Glasobjektträger liegenden Vorlage übertragen. Auch das Anbringen der PTFE-Bänder auf dem Sensor als Maske für die Rußabscheidung vor der Beladung erfolgte mittels der Vorlage, um auf jedem Sensor eine vergleichbare Fläche mit Ruß zu beladen. Nach der Beladung des Sensors mit Ruß im thermophoretischen Abscheider blieb nach dem Entfernen der PTFE-Band-Maske eine quadratische Rußfläche mit einer Überlappung von Ruß und Elektroden von ca. 1 mm an jeder Ecke zurück.

Da für die Methode der Leitfähigkeitsmessung nach Van der Pauw [28, 29] keine Geometrie vorgegeben ist und auch die Fläche der Probe nicht bei der Bestimmung der Leitfähigkeit miteinbezogen wird, soll über die für jede Analyse identische Geometrie und Rußfläche eine Vergleichbarkeit der Analysen geschaffen werden. Die ersten beiden von Van der Pauw festgelegten Bedingungen [28, 29] besagen, dass die Kontakte am Rand der Probe liegen müssen sowie, dass die Kontakte klein im Vergleich zur Probe sind. Beide Bedingungen sind über das gewählte Sensordesign erfüllt. Die dritte Bedingung lautet, dass die Probe eine gleichmäßige Dicke besitzen muss [28, 29]. Durch die thermophoretische Abscheidung des Rußes wird eine gleichmäßige Abscheidung und damit eine gleichmäßige Höhe der Rußschicht erreicht, wenn eine gewisse Mindestmenge von ca. 0.15 mg Ruß (je nach Rußart) abgeschieden wird. Jedoch darf die abgeschiedene Rußmasse nicht so groß sein, dass die Rußschicht so dick wird, dass es zur Ausbildung von Strömungslinien und Rinnen kommt. Mittels des Raman-Mikroskops unter Zuhilfenahme des Lasers zur Fokussierung und des motorisch beweglichen Mikroskoptisches kann über die  $z$ -Koordinate die Bestimmung der Höhe von Glasobjektträger und Rußschicht mit hoher Genauigkeit (ca. 1  $\mu\text{m}$ ) erfolgen. Zur Verbesserung der Genauigkeit der Höhenbestimmung wird eine Ebenengleichung durch drei Punkte der Glasobjektträgeroberfläche aufgestellt und die Höhe der Rußschicht über den Abstand der Rußschichtoberfläche zum Glasträger bestimmt. Aus den Höhen der sechs Positionen auf der Rußschicht wird ein Mittelwert sowie eine Standardabweichung bestimmt, die einen Anhaltspunkt über die Gleichmäßigkeit der Dicke der Rußschicht liefert. Während bei sehr geringen Rußmassen, (bis ca. 0.1 mg, je nach Rußart) und damit geringen Rußschichtdicken kleiner 10  $\mu\text{m}$ , Standardabweichungen von 50-200 % erhalten werden, kann bei Rußmassen ab ca. 0.2 mg (je nach Rußart) und damit Rußschichtdicken von ca. 20–90  $\mu\text{m}$  mit Standardabweichungen der Rußschichtdicke von 6–25 % von einer näherungsweise gleichmäßigen Dicke der Rußschicht ausgegangen werden. Jedoch sind unterschiedliche Dicken der Rußschicht innerhalb einer Probe die größten Fehlerquellen bei der Leitfähigkeitsbestimmung, da die Höhe der Rußschicht nur näherungsweise konstant ist, in Wirklichkeit jedoch Schwankungen aufweist. Die vierte und letzte Bedingung von Van der Pauw ist, dass die Probe keine isolierenden Löcher aufweisen darf [28, 29]. Über die geschlossene Rußschicht wird deutlich, dass keine makroskopisch erkennbaren Löcher in der Rußschicht vorliegen. Auch mittels des Mikroskops sind keine Löcher in der Rußschicht erkennbar. Allerdings sollte nicht vergessen werden, dass der Ruß aus Agglomeraten besteht, die sich bei der thermophoretischen Abscheidung zwar als Schicht übereinander stapeln, jedoch durch ihre Form Leerräume in der lockeren, entstandenen Rußschicht zulassen. Die vierte Bedingung von Van der Pauw ist somit bei der makroskopischen Betrachtung der Rußschicht erfüllt, bei einer sehr starken Vergrößerung wären jedoch Luftporen in der Rußprobe erkennbar.

Anders als bei dem Leitwertensensor, wo der Leitwert einfach aus der angelegten Spannung und dem resultierenden Stromfluss bestimmt werden kann, werden bei der Bestimmung der Leitfähigkeit nach Van der Pauw Widerstände aus unterschiedlichen Kombinationen der Elektrodenanschlüsse bei dem Anlegen eines Stromes und der Messung des Spannungsabfalles bestimmt. In Abbildung 4-34 (links) sind die Spannung  $U_{34}$  zwischen den Kontakten 3 und 4 bei einem durch die Probe geleiteten Strom an den Kontakten 1 und 2  $I_{12}$  sowie die Spannung  $U_{23}$  zwischen den Kontakten 3 und 4 bei einem durch die Probe geleiteten Strom an den Kontakten 1 und 4  $I_{14}$  für einen Propanruß ( $C/O = 0.29$ ) gezeigt. Die resultierenden Geraden, sowohl bei der Erhöhung des Stromes als auch bei der Erniedrigung, zeigen an, dass jeweils ein linearer Zusammenhang zwischen der Spannung und dem Strom besteht und die Leitfähigkeit des Propanrußes dem

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

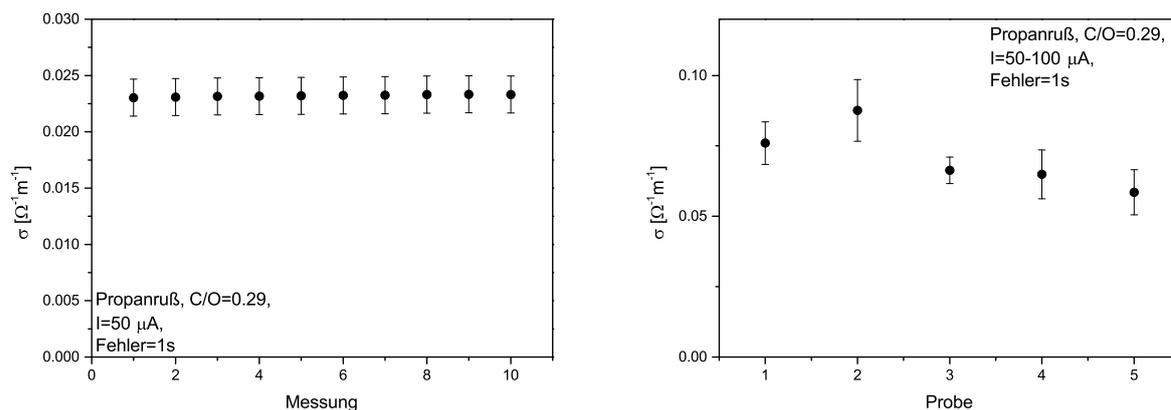
Ohm'schen Gesetz folgt. Auch verändert sich die Probe nicht durch eine Erhöhung des Stromes. Bei der anschließenden Erniedrigung des Stromes werden dieselben Widerstände erhalten. In Abbildung 4-34 (rechts) ist gezeigt, dass die Leitfähigkeit von Propanruß ( $C/O = 0.29$ ) für einen durch die Probe geleiteten Strom von 5–50  $\mu\text{A}$  identisch und damit unabhängig vom Stromfluss ist.



**Abb. 4-34:** Zusammenhang zwischen dem durch die Probe geleiteten Strom und der gemessenen Spannung für beide Elektrodenkombinationen bei Propanruß ( $C/O = 0.29$ ) (links) und Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und angelegter Stromstärke (rechts).

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmung von thermophoretisch abgeschiedenem Ruß mittels der Methode nach Van der Pauw wurde analog zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse des Leitwertensors getestet. Während der Leitwert derselben Probe bei mehrfacher Messung desselben rußbeladenen Sensors deutlich unterschiedliche Werte zeigte, zeigt die mittels der Methode nach Van der Pauw bestimmte Leitfähigkeit keinen Unterschied bei einer mehrfachen Analyse derselben Probe, wie in Abbildung 4-35 (links) zu erkennen ist. Durch die Unterschiede der Rußschichthöhen über die Fläche der Rußprobe ist die Leitfähigkeit der Einzelmessung mit einer Unsicherheit von bis zu 7% behaftet. Bei der Bildung eines Mittelwertes aus den zehn Messungen derselben Probe, ist der Gesamtfehler der zehnfachen Messung kleiner als 0.5% des resultierenden Mittelwertes. Die wiederholte Analyse derselben Probe liefert demnach auch bei mehrfacher Messung denselben Wert. Die Probe wird durch die Messung nicht verändert.

In Abbildung 4-35 (rechts) sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmung derselben Rußart (Propanruß mit  $C/O = 0.29$ ) über die wiederholte Abscheidung einer ähnlichen Rußmasse auf unterschiedlichen Sensorplättchen gezeigt. Die Unsicherheit der Einzelmessungen beträgt wegen Schwankungen der Rußschichthöhe bis zu 15%. Bei der Bildung eines Mittelwertes aus den fünf Messungen ist der bestimmte Mittelwert mit einer Unsicherheit von 16% behaftet. Die Bestimmung der Leitfähigkeit kann damit als reproduzierbar angesehen werden. Die Unterschiede in der Leitfähigkeit der fünf Propanrußproben können durch die Gleichmäßigkeit der Abscheidung des Rußes genauso beeinflusst werden, wie durch die Rußschichtdicke, die Rußmasse, die Überlappung von Elektroden und Rußschicht, der Größe und Form der Elektrodenenden und der Dichte des Rußes. Da die Rußmasse mit ca. 0.2–0.4 mg sehr gering ist, genauso wie die Rußschichthöhe mit 50–>100  $\mu\text{m}$ , können kleine Unterschiede eine große Wirkung entfalten, da die



**Abb. 4-35:** Leitfähigkeit derselben Probe bei mehrmaliger Messung (links) und Leitfähigkeit eines Propanrußes ( $C/O = 0.29$ ) bei mehrfacher Wiederholung der Beladung (rechts).

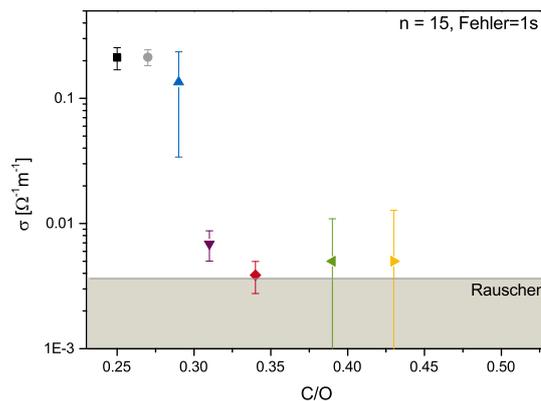
Rußschichthöhe bei der Berechnung der Leitfähigkeit direkt mit eingeht. Auch kleine Fehler haben durch die ohnehin geringe Rußschichthöhe und Leitfähigkeit des Rußes einen starken Einfluss auf die bestimmten Werte. Da jeder Sensor von Hand gefertigt wurde, sind die Sensoren nicht komplett identisch. Auch die Positionierung der PTFE-Band-Maske für die Rußabscheidung erfolgte von Hand, was für einen Spielraum bei der Position und der erlaubten Überlappung von Rußschicht und Elektroden sorgte.

Es ist bekannt, dass neben einer zu großen Probendicke [301] der Kontakt, die Form und vor allem die Position der Elektroden bei der Leitfähigkeitsbestimmung nach Van der Pauw eine wichtige Fehlerquelle sind [302, 303]. Nach Náhlík *et al.* [304] gilt die Bedingung von Van der Pauw, dass die Kontakte klein genug sind, eigentlich nur für ideale punktförmige Kontakte mit einem verschwindend geringen Kontaktwiderstand. Reale Kontakte, die nicht punktförmig sind und einen kleineren elektrischen Widerstand besitzen als die Probe, erzeugen einen negativen Fehler. Dadurch kommt zusätzlich zum Fehler durch die Form und Position ein weiterer Fehler für unterschiedliche Widerstände von Probe und Kontakt dazu. Da die Verwendung idealer punktförmiger Kontakte nicht möglich ist, wurden die Kontakte möglichst klein gewählt und soweit am Rand der Probe platziert, wie es möglich ist, um einen möglichst geringen Fehler durch die Kontaktposition und Kontaktgröße hervorzurufen [303]. Auch die gewählte quadratische Form der Probe mit den Kontakten an den Ecken führt, wie eine Kleeblattform, zu geringeren Fehlern durch die Kontaktplatzierung als z. B. bei einer Kreisform der Probe [302]. Fehler durch die Größe und Position der Kontakte sowie den Kontaktwiderstand können nicht vermieden werden, jedoch wurden die Probenform sowie die Position der Kontakte dahingehend gewählt und optimiert, dass die Vorgaben von Van der Pauw bestmöglich erfüllt und der Fehler möglichst klein gehalten wird, um eine vergleichbare, reproduzierbare und richtige Bestimmung der Leitfähigkeit zu gewährleisten.

Nach der Optimierung des Sensors und der Messbedingungen erfolgte die Bestimmung der Leitfähigkeit der acht Propanruße mit  $C/O$ -Verhältnissen von 0.25–0.52 nach der thermophoretischen Abscheidung auf den Sensoren. Die Sensoren wurden mit jeweils 0.2–0.6 mg Ruß beladen. Der angelegte Strom wurde zu 50–100  $\mu\text{A}$  gewählt. In Abbildung 4-36 ist die Leitfähigkeit der thermophoretisch abgeschiedenen Propanruße in Abhängigkeit des  $C/O$ -Verhältnisses bei der Rußerzeugung in der Flamme dargestellt. Für die Ruße, die bei fetten Bedingungen ( $C/O \geq 0.34$ )

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

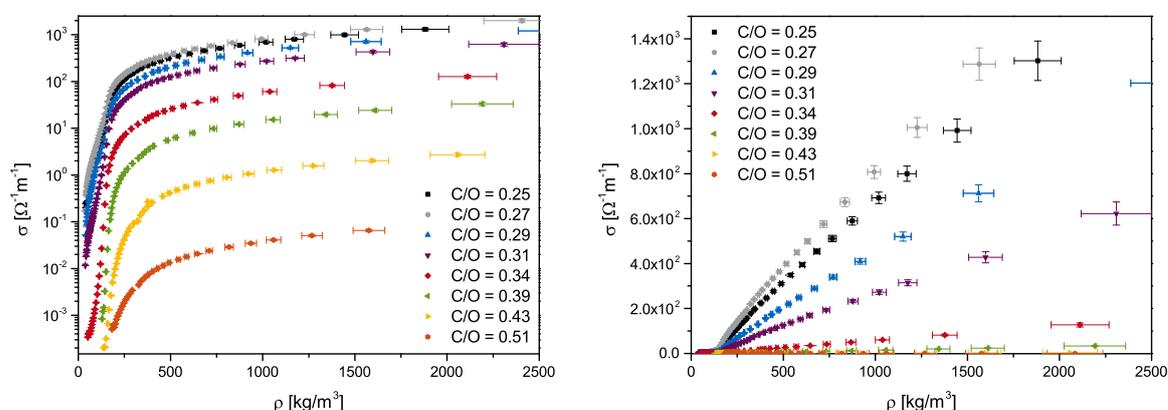
erzeugt wurden, konnten wegen der geringen Leitfähigkeit der Ruße die gewählten Stromflüsse durch die Probe von 50–100  $\mu\text{A}$  trotz der Verwendung einer Hochspannungsquelle nicht erreicht werden. Bei dem Propanruß mit einem C/O-Verhältnis von 0.51 war es bei keinem der rußbeladenen Sensoren möglich, einen vom Rauschen unterscheidbaren Strom oder eine vom Rauschen unterscheidbare Spannung zu generieren. Der Ruß mit einem C/O-Verhältnis von 0.51 konnte als thermophoretisch abgeschiedener Ruß damit nicht analysiert werden. Auch die Analyse der bei fetten Bedingungen erzeugten Propanruße mit  $0.34 \leq \text{C/O} \leq 0.43$  war nicht ohne Probleme möglich. Wie in Abbildung 4-36 erkennbar, ist die Leitfähigkeit dieser Ruße identisch. Zudem weist sie eine hohe Unsicherheit auf. Bei diesen Proben konnte über die angelegte Spannung der Strom von 50–100  $\mu\text{A}$  ebenfalls nicht immer erreicht werden. Der maximal mögliche angelegte Strom war für den Propanruß mit  $\text{C/O}=0.43$  0.2–0.5  $\mu\text{A}$ , 0.3–1  $\mu\text{A}$  für den Propanruß mit  $\text{C/O}=0.39$  und für den Propanruß mit  $\text{C/O}=0.34$  1–3  $\mu\text{A}$ . Durch den geringen Strom, der im Bereich des Rauschens des Strommessgerätes (ca. 0.2  $\mu\text{A}$ ) lag, wurde zum einen nur ein sehr geringer Spannungsabfall durch die Probe generiert und zum anderen ist die ermittelte Leitfähigkeit mit einer großen Unsicherheit behaftet, die durch die Schwankungen und das Rauschen von Strom und Spannung hervorgerufen wurde. Die Leitfähigkeit für thermophoretisch abgeschiedene Propanruße mit  $0.34 \leq \text{C/O} \leq 0.51$  kann somit nicht mit dem verwendeten Aufbau bestimmt werden, da wegen der zu geringen Leitfähigkeit der Ruße kein deutlich vom Rauschen zu unterscheidender Stromfluss durch den Ruß erzeugt werden kann.



**Abb. 4-36:** Leitfähigkeit der thermophoretisch abgeschiedenen Propanruße mit unterschiedlichen C/O-Verhältnissen. Die quantitative Bestimmung der Leitfähigkeit für Ruße mit  $\text{C/O} \geq 0.34$  ist nicht möglich.

Für thermophoretisch abgeschiedene Propanruße mit einem C/O-Verhältnis von 0.31 und kleiner kann dagegen die Leitfähigkeit mit dem verwendeten Aufbau quantifiziert werden. Bei dem Propanruß mit  $\text{C/O}=0.31$  ist es je nach Rußmasse auf dem Sensor möglich einen Strom von 1–50  $\mu\text{A}$  anzulegen und somit die Leitfähigkeit zu  $0.007 \pm 0.002 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  zu bestimmen. Bei den bei mageren Bedingungen erzeugten Rußen konnte der Strom von 50–100  $\mu\text{A}$  bei jeder Probe angelegt werden. Die Bestimmung der Leitfähigkeit erfolgte zu  $0.13 \pm 0.1 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  für den Ruß mit  $\text{C/O}=0.29$ ,  $0.21 \pm 0.03 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  für den Ruß mit  $\text{C/O}=0.27$  und  $0.21 \pm 0.04 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  für den Ruß mit  $\text{C/O}=0.25$ . Von leicht fetten Verbrennungsbedingungen ( $\text{C/O}=0.31$ ) bis zu mageren Verbrennungsbedingungen mit  $\text{C/O}=0.25$  nimmt die Leitfähigkeit der thermophoretisch abgeschiedenen Propanruße mit sinkendem C/O-Verhältnis zu. Die Unsicherheit der ermittelten Werte

wird durch unterschiedliche Rußmassen und damit verbundene Rußdichten und Rußschichthöhen hervorgerufen. Die Zunahme der Leitfähigkeit bei einem niedrigeren C/O-Verhältnis lässt sich über den geringeren Anteil an organischen Verbindungen (siehe Kapitel 4.2.3) erklären. Organische Verbindungen auf der Rußoberfläche und eine ungeordnetere Struktur behindern den Kontakt der leitenden Kristallite in der Rußstruktur und verringern dadurch die Leitfähigkeit.



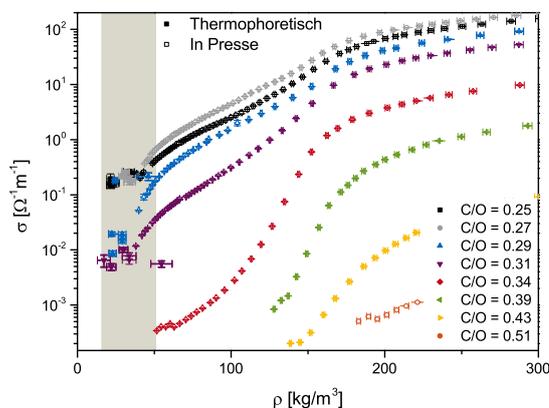
**Abb. 4-37:** Dichteabhängige Leitfähigkeit der Propanruße mit unterschiedlichen C/O-Verhältnissen in logarithmischer (links) und linearer (rechts) Auftragung.

Da in der Literatur keine Werte für die, mittels der Methode nach Van der Pauw, bestimmte Leitfähigkeit einer lockeren thermophoretisch abgeschiedenen Rußschicht gefunden werden konnten, erfolgt der Vergleich durch die Bestimmung der dichteabhängigen Leitfähigkeit der Propanruße mit der von Grob *et al.* [26] verwendeten Pressvorrichtung. Grob *et al.* [26] untersuchten auf eine Dichte von ca.  $2500 \text{ kg m}^{-3}$  komprimierte kommerzielle Industrieruße und mit verschiedenen Salzen und Oxiden gemischtes Graphitpulver, um die Leitfähigkeit der Materialien bei dieser konstanten Dichte zu vergleichen. Dagegen wurden hier, analog zur Analyse von GfG-Ruß, Graphitpulver und Printex XE2-Ruß [305], die Propanruße mit den unterschiedlichen C/O-Verhältnissen lose in die Pressvorrichtung gefüllt und die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Dichte bei der Kompression der Probe verfolgt. In Abbildung 4-37 ist die Leitfähigkeit der Propanruße in Abhängigkeit der Dichte dargestellt. Ausgehend von der Schüttdichte bei einem losen Einfüllen des Rußes in die Pressvorrichtung steigt die Leitfähigkeit bis zu einer Dichte von ca.  $200 \text{ kg m}^{-3}$  (je nach Ruß) um bis zu vier Größenordnungen an, was bei der logarithmischen Auftragung in Abbildung 4-37 (links) deutlich zu erkennen ist. Bei einer stärkeren Komprimierung und damit einer höheren Rußdichte größer als ca.  $200 \text{ kg m}^{-3}$  (je nach Ruß) besteht dagegen ein linearer Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Rußdichte, was mittels der nicht-logarithmischen Auftragung in Abbildung 4-37 (rechts) verdeutlicht wird. Dasselbe Verhalten fand auch Grob [305] für GfG-Ruß, Printex XE2 und Graphit. Die steigende Leitfähigkeit zu Beginn erklärte er über eine höhere Zahl an Kontakten zwischen den Rußpartikeln, die von den makroskopischen Eigenschaften des Rußes wie Form und Größe der Agglomerate abhängt. War eine kritische Dichte überschritten, bestimmte laut Grob die Morphologie der Rußagglomerate und damit die mikroskopischen Eigenschaften des Rußes die Leitfähigkeit. Auch Sánchez-González *et al.* [306], die die Leitfähigkeit von Industrierußen während der Kompression zwischen zwei Messingelektroden in einem Glaszylinder mittels Impedanzspektroskopie untersuchten, erklärten den Leitfähigkeitsanstieg über den Kontakt zwischen den Rußpartikeln. Die von Sánchez-González *et al.* [306] komprimierten Industrieruße zeigten einen steilen, annähernd linearen Anstieg der

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Leitfähigkeit bei der Komprimierung von Black Pearls 2000 von ca.  $180\text{--}280\text{ kg m}^{-3}$  oder von Sterling V von ca.  $550\text{--}750\text{ kg m}^{-3}$ . Unter der Annahme, dass der Anteil an Sauerstoff und anderen Heteroatomen bei allen Rußen gleich war, war nach Sánchez-González *et al.* [306] die elektrische Leitfähigkeit in erster Linie eine Funktion der elektrischen Kontakte der Partikel, die bei einer höheren Dichte zunahm, da die Rußpartikel näher beisammen lagen und damit der Kontakt zwischen den Rußpartikeln stärker war.

Unabhängig vom Wert der Dichte, steigt die Leitfähigkeit der Propanruße mit sinkendem C/O-Verhältnis an jeder Position der Kurven in Abbildung 4-37. Die erreichten Werte der Leitfähigkeit bei einer Rußdichte größer  $500\text{ kg m}^{-3}$  weisen dabei einen Unterschied von bis zu fünf Größenordnungen auf. Dabei liegen die Kurven der bei mageren Bedingungen und mit einem C/O-Verhältnis von 0.31 erzeugten Propanrußen nah zusammen mit einem deutlichen Abstand zu den Rußen, die bei fetten Verbrennungsbedingungen erzeugt wurden. Mit steigendem C/O-Verhältnis bei der Erzeugung des Rußes sinkt die Spanne der Leitfähigkeit, die der Ruß während der Komprimierung durchläuft. Wie auch bei den thermophoretisch abgeschiedenen Rußen konnte die gewählte Stromstärke von 1 mA bei den bei fetten Bedingungen erzeugten Rußen bei niedrigen Dichten nicht angelegt werden, da die Leitfähigkeit der Ruße zu gering war. Der Ruß mit einem C/O-Verhältnis von 0.51 wurde komplett bei einer geringeren Stromstärke gemessen. Ab einem C/O-Verhältnis von 0.43 und kleiner, war ab einer bestimmten Rußdichte eine Analyse bei 1 mA möglich. Bei den Propanrußen mit  $C/O < 0.31$  konnte bei jeder Dichte des Rußes mit einer Stromstärke von 1 mA gemessen werden.



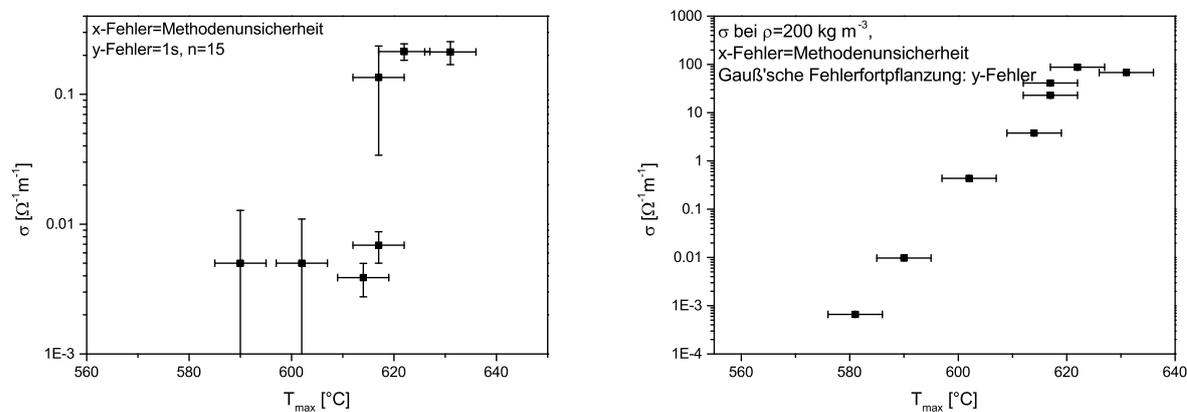
**Abb. 4-38:** Erweiterung der dichteabhängige Leitfähigkeitskurven mit den Messwerten der thermophoretisch abgeschiedenen Propanruße für  $0.25 \leq C/O \leq 0.31$ .

Die Leitfähigkeitsbestimmung der Propanruße in der Pressvorrichtung sollte der Validierung der Ergebnisse der thermophoretisch abgeschiedenen Rußproben dienen. Dazu wurde die Dichte der thermophoretisch abgeschiedenen Rußproben aus der Rußschichthöhe, der Rußschichtfläche und der Rußmasse bestimmt. In Abbildung 4-38 sind diese Werte in die mittels der Pressvorrichtung gemessenen dichteabhängigen Leitfähigkeitskurven eingefügt. Die Dichte der thermophoretisch abgeschiedenen Ruße liegt mit  $17\text{--}60\text{ kg m}^{-3}$  größtenteils unterhalb der Schüttdichte der Propanruße und ist damit geringer als die Schüttdichte der mit der Pressvorrichtung analysierten Ruße. Beim Zusammenfügen der Ergebnisse beider Aufbauten zur Leitfähigkeitsbestimmung, liegen die Leitfähigkeitswerte der thermophoretisch abgeschiedenen Ruße demnach bei niedrigeren Dichten als die dichteabhängigen Leitfähigkeitskurven in der Pressvorrichtung. Da die Leitfähigkeit der

Ruße mit  $C/O \geq 0.34$  nach der thermophoretischen Abscheidung nicht quantifiziert werden konnte, sind in Abbildung 4-38 nur die Werte der Ruße mit  $C/O \leq 0.31$  gezeigt. Auch wenn die Einzelmessungen der in Abbildung 4-36 gezeigten Mittelwerte bei der Auftragung in Abhängigkeit der Dichte deutlich streuen, ist zu erkennen, dass sich die Leitfähigkeit der thermophoretisch abgeschiedenen Ruße an die dichteabhängigen Leitfähigkeitskurven aus der Pressvorrichtung anschließt. Dadurch kann die Bestimmung der Leitfähigkeit mittels Leitfähigkeitsmessung nach Van der Pauw auch an thermophoretisch abgeschiedenem Ruß erfolgen, solange dieser auch bei geringen Dichten eine genügend hohe Leitfähigkeit aufweist. Jedoch sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmung von thermophoretisch abgeschiedenem Ruß durch die geringe Rußmasse und der deshalb kleinen Rußschichthöhe von wenigen Mikrometern, die in die Leitfähigkeitsbestimmung eingeht, mit erheblichen Unsicherheiten behaftet.

### 4.3.3 Korrelation der Leitfähigkeit mit anderen Rußeigenschaften

Da die Leitfähigkeit bei genügend großem Kontakt zwischen den Rußagglomeraten nicht nur von den makroskopischen Pulvereigenschaften des Rußes abhängt, sondern auch von den mikroskopischen Eigenschaften wie der Rußstruktur beeinflusst wird, soll hier eine Korrelation der Leitfähigkeit mit anderen Rußeigenschaften erfolgen. Grob *et al.* [26] konnten einen nahezu exponentiellen Anstieg der Leitfähigkeit von Industrierußproben, GfG-Ruß und Graphitpulver mit sinkender Reaktivität bei der TPO zeigen. Da die Bestimmung der Leitfähigkeit der thermophoretisch abgeschiedenen Propanruße nur für vier Proben erfolgreich war, während die restlichen Ergebnisse durch das Rauschen der Messgeräte verzerrt werden, liefert eine Korrelation der Leitfähigkeit der thermophoretisch abgeschiedenen Ruße mit deren Reaktivität bei der TPO keine sinnvollen Ergebnisse (Abbildung 4-39, links).



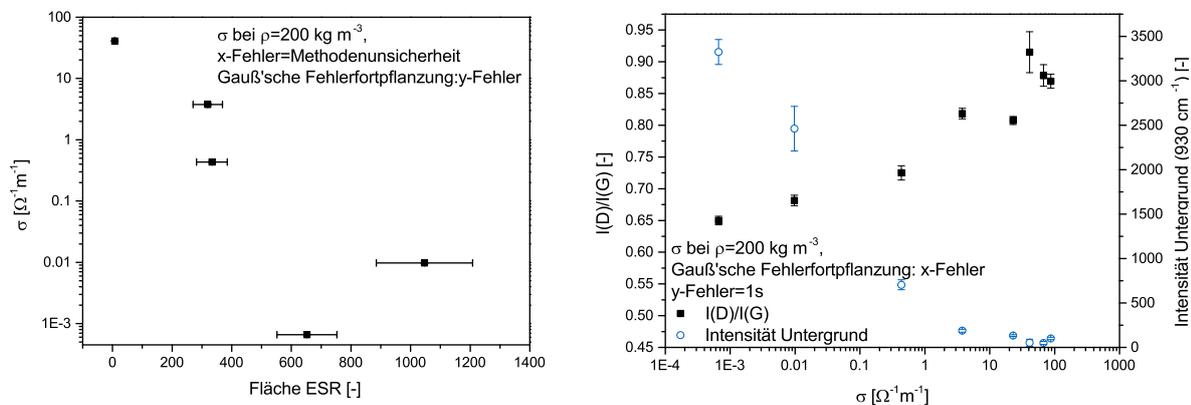
**Abb. 4-39:** Korrelation der Rußreaktivität aus der TPO mit der Leitfähigkeit der thermophoretisch abgeschiedenen Propanruße (links) und der Propanruße bei einer Komprimierung auf eine Rußdichte von  $200 \text{ kg m}^{-3}$  (rechts).

Deshalb wurden die Leitfähigkeitsmessungen in der Pressvorrichtung zur Korrelation mit der Reaktivität der Propanruße verwendet. In Abbildung 4-39 (rechts) ist die  $T_{max}$  der TPO mit der Leitfähigkeit bei einer Dichte des Rußes von  $200 \text{ kg m}^{-3}$  korreliert. Diese Dichte wurde gewählt, da von allen Propanrußen mit unterschiedlichen  $C/O$ -Verhältnissen Messwerte bei  $200 \text{ kg m}^{-3}$  vorliegen. Auch die Wahl einer höheren Dichte ist möglich, wodurch die Absolutwerte der Leitfähigkeit

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

verschoben werden, der relative Zusammenhang jedoch bestehen bleibt. Da die Korrelation nur für Propanruße mit unterschiedlichen C/O-Verhältnissen als ähnliche Ruße gezeigt werden sollte, sind die bei Grob *et al.* [26] verwendeten Eckpunkte GfG-Ruß und Graphitpulver nicht angegeben. Dadurch ergibt sich im Fall der Propanruße anders als bei Grob *et al.* (für Industrieruße und die TPO-Eckpunkte) kein deutlicher exponentieller Zusammenhang von Reaktivität und Leitfähigkeit, da drei der acht Propanruße abseits der exponentiellen Regressionskurve liegen. Allerdings würde auch bei Grob *et al.* ohne die Eckpunkte (GfG-Ruß und Graphitpulver) keine Korrelation auftreten, da einmal drei und einmal zwei der sechs Industrieruße fast dieselbe Leitfähigkeit sowie Reaktivität besitzen und der sechste Industrieruß weitab der Korrelation liegt. Bei der logarithmischen Auftragung der Leitfähigkeit der Propanruße gegen die Reaktivität dagegen existiert ein scheinbar linearer Zusammenhang. Die Propanruße mit einer hohen Oxidationsreaktivität besitzen eine niedrige Leitfähigkeit.

In Abbildung 4-40 (links) ist die Korrelation der logarithmisch aufgetragenen Leitfähigkeit bei einer Dichte des Rußes von  $200 \text{ kg m}^{-3}$  mit der Intensität des ESR-Signales gezeigt. Da mittels ESR nicht alle Propanruße gemessen wurden, sind nur fünf Messwerte im Diagramm gezeigt, was keine generelle Schlussfolgerung zulässt. Jedoch ist der Trend erkennbar, dass die Ruße mit einer hohen Leitfähigkeit ein geringes ESR-Signal besitzen. Wie im Kapitel 4.2.3 zur Analyse der Propanruße mit unterschiedlichen C/O-Verhältnissen beschrieben, ist das ESR-Signal mit der Konzentration an Kohlenstoffradikalen und damit Fehlstellen im Gitter der Ruße verknüpft. Dadurch scheint die geringere Leitfähigkeit bei einem höheren ESR-Signal folgerichtig, da eine hohe Konzentration an Fehlstellen im Gitter die Leitfähigkeit negativ beeinflussen sollte. Mit dieser Erklärung stimmen die Ergebnisse der ESR-Analyse mit denen der Leitfähigkeit der Propanruße überein.



**Abb. 4-40:** Korrelation der Leitfähigkeit der Propanruße bei einer Komprimierung auf eine Rußdichte von  $200 \text{ kg m}^{-3}$  mit der Intensität des ESR-Signales (links) und den RM-Parametern  $I(D)/I(G)$  und Untergrundintensität (rechts).

Da die Leitfähigkeit jedoch nicht nur von der Anzahl der Kontakte der Rußagglomerate untereinander, sondern auch von der Nanostruktur der Ruße selbst abhängt, kann zusätzlich eine Korrelation von strukturbeschreibenden Raman-Parametern mit der Leitfähigkeit erfolgen. In Abbildung 4-40 (rechts) ist zum einen das Verhältnis der Ruß-Raman-Peaks  $I(D)/I(G)$ , das mit der Kristallitgröße verknüpft ist, gegen die Leitfähigkeit bei einer Rußdichte von  $200 \text{ kg m}^{-3}$  in logarithmischer Darstellung aufgetragen. Zum anderen erfolgt die Darstellung der Intensität des Un-

tergrundes im Raman-Spektrum bei der Wellenzahl  $930 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , die mit dem Anteil an organischen Bestandteilen verknüpft ist, mit der logarithmisch aufgetragenen Leitfähigkeit. Erkennbar ist hier, wie bereits durch die Korrelation mit den TPO-Ergebnissen und den ESR-Intensitäten angedeutet, dass die Leitfähigkeit mit einer höheren Konzentration an (fluoreszierenden) organischen Bestandteilen abnimmt. Die Ruße mit dem geringsten (Fluoreszenz-) Untergrund, also der geringsten Intensität bei der Wellenzahl  $930 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  weisen die höchsten Leitfähigkeiten auf. Die (fluoreszierenden) organischen Verbindungen wie PAHs und HULIS-ähnliche Strukturen [293–296] können in Rußen und auf der Oberfläche vorliegen. Als molekulare Strukturen tragen sie dazu bei, die Leitfähigkeit als nichtleitende Bestandteile im Ruß zu verringern. Auch die strukturelle Ordnung der Propanruße ist erwartungsgemäß mit der Leitfähigkeit verknüpft. Die Ruße mit den größten I(D)/I(G)-Verhältnissen und damit einer größeren Kristallitgröße [217] weisen eine höhere Leitfähigkeit auf, als die Propanruße mit kleineren, gebogenen Kristalliten. Über einen höheren Anteil defektfreier Graphenstrukturen mit einer größeren lateralen Ausdehnung der Kristallite steigt die Leitfähigkeit der geordneteren und damit graphitähnlicheren Ruße. Eine höhere Leitfähigkeit für Ruße mit geordneteren Nanostrukturen fanden auch Grob *et al.* [26] bei der Analyse von GfG-Ruß und sieben Industrierußen. Von amorphen GfG-Ruß zum Hochleitfähigkeitsruß Printex XE2 mit einer sehr geordneten Nanostruktur stieg die Leitfähigkeit mit zunehmendem I(D)/I(G)-Verhältnis bis auf bei zwei Ausnahmen an. Somit stimmen die erhaltenen Ergebnisse mit denen aus der Literatur überein, die besagen, dass eine Korrelation der Leitfähigkeit mit der Rußnanostruktur besteht, da diese die Leitfähigkeit maßgeblich beeinflusst.

#### 4.3.4 Leitfähigkeit zur Rußcharakterisierung: Zusammenfassung und Ausblick

Ein resistiver massensensitiver Leitwertsensor mit interdigitalen Elektroden wurde auf seine Eignung zur Charakterisierung von thermophoretisch auf dem Leitwertsensor abgeschiedenen Ruß getestet. Wiederholte Analysen zeigten, dass der Leitwertsensor nicht zur Charakterisierung von thermophoretisch abgeschiedenen Ruß geeignet war. Sowohl die hohen Unsicherheiten der erhaltenen Leitwerte mit bis zu 800 % als auch die unterschiedlichen Ergebnisse bei der Analyse derselben Rußart, mit bis zu vier Größenordnungen Differenz sorgten für eine Nichtanwendbarkeit des Sensors für die Rußcharakterisierung. Auch die Änderung der Probe unter dem Einfluss der angelegten Spannung verhinderte eine reproduzierbare Rußanalyse, weshalb die Leitwertbestimmung als dritte, parallele Methode zur Rußcharakterisierung in der Messzelle als nicht zielführend angesehen werden kann.

Stattdessen wurde ein handgefertigter Leitfähigkeitssensor für die Leitfähigkeitsbestimmung nach Van der Pauw erfolgreich für die Charakterisierung von thermophoretisch abgeschiedenen Propanruß getestet. Mittels der Methode nach Van der Pauw war im Gegensatz zum Leitwertsensor eine reproduzierbare Analyse von 0.2–0.4 mg thermophoretisch abgeschiedenem Ruß mit einem Fehler von 16 % bei der Verwendung von unterschiedlichen Sensorplättchen möglich. Der Zusammenhang zwischen dem durch die Probe geleiteten Strom und dem gemessenen Spannungsabfall folgte dem Ohm'schen Gesetz und die Leitfähigkeit der Probe wurde durch die Höhe des angelegten Stromes nicht beeinflusst oder verändert. Als größte Fehlerquelle konnte die Bestimmung der Rußschichthöhe mittels des Raman-Mikroskops und eine teilweise ungleichmäßige

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Rußschichthöhe ermittelt werden, die bei einer Rußschichthöhe von 15–90  $\mu\text{m}$  zu deutlichen Fehlern führen kann. Auch ist eine gewisse Leitfähigkeit der Rußprobe (ca.  $0.004 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ) notwendig, um einen messbaren Stromfluss durch die Probe zu generieren und die Leitfähigkeit und nicht nur das Rauschen der Messgeräte zu bestimmen. Dadurch konnte die Leitfähigkeit von vier der acht Propanruße mit unterschiedlichem C/O-Verhältnis zu  $0.007 \pm 0.002 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  (C/O = 0.31),  $0.13 \pm 0.1 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  (C/O = 0.29),  $0.21 \pm 0.03 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  (C/O = 0.27) und  $0.21 \pm 0.04 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  (C/O = 0.25) bestimmt werden. Als Referenzmethode diente eine Pressvorrichtung zur Bestimmung der Leitfähigkeit bei einer bestimmten Dichte des Rußes [26]. Die Messwerte der thermophoretisch abgeschiedenen Ruße konnten hierbei direkt als Verlängerung der Kurven der dichtabhängigen Leitfähigkeit der Propanruße bei geringen Dichten eingefügt und dadurch bestätigt werden.

Da die Bestimmung der Leitfähigkeit der thermophoretisch abgeschiedenen Ruße mit C/O-Verhältnissen größer als 0.31 nicht möglich war, erfolgte die Korrelation der mittels TPO, ESR und RM erhaltenen Rußeigenschaften mit Leitfähigkeitswerten aus der Pressvorrichtung bei einer Rußdichte von  $200 \text{kg m}^{-3}$ . Mit steigendem C/O-Verhältnis von 0.25–0.51 nahm die Leitfähigkeit bei dieser Dichte um vier Größenordnungen ab. Die Reaktivität der Propanruße stieg mit sinkender Leitfähigkeit. Die Abnahme der Leitfähigkeit (und Zunahme der Reaktivität) konnte durch einen höheren Anteil an (fluoreszierenden) organischen Verbindungen und einer deutlich ungeordneteren Rußnanostruktur mit kleineren Kristalliten und einer höheren Anzahl an Defekten erklärt werden. Dadurch konnte der Zusammenhang von Oxidationsreaktivität, Nanostruktur, Partikelgröße und Radikalkonzentration mit der Leitfähigkeit für die Propanruße mit C/O-Verhältnissen von 0.25–0.51 hergestellt werden.

Die geplante Kombination von TPO, RM und Leitwertbestimmung in der Messzelle war durch die Nichtverwendbarkeit des Leitwertsensors hinfällig. Auch wenn der Leitfähigkeitssensor nach der Methode von Van der Pauw reproduzierbare Ergebnisse für thermophoretisch abgeschiedene Propanruße lieferte und ein Einbau in die Messzelle durch die Einführung zweier weiterer Federkontakte in der Messzelle und einer Anpassung des Sensordesigns möglich wäre, wird die Kombination als sehr schwierig erachtet. Die größte Fehlerquelle bei der Leitfähigkeitsbestimmung nach Van der Pauw ist die Höhe der Rußschicht. Diese könnte zwar vor dem Einbau in die Messzelle bestimmt werden, jedoch müsste sie, falls es durch Oxidation, Erhitzen oder den Gasfluss in der Messzelle zu Änderungen in der Rußschichthöhe kommt, nach dem Experiment erneut bestimmt werden. Da die Bestimmung der Rußschichthöhe innerhalb der Messzelle sehr problematisch ist, müsste der Sensor dafür ausgebaut werden, wobei die Rußschicht beschädigt werden könnte. Auch ist nicht gewährleistet, dass bei der Oxidation oder dem Erhitzen des Rußes die Rußschicht gleichmäßig abbrennt und überall die gleiche Schichthöhe erhalten wird. Für eine Kombination von Leitfähigkeitsexperimenten, TPO und RM *in situ* in einem Aufbau zur Rußcharakterisierung wären noch einige weitere Schritte bezüglich Sensordesign, Messequipment, Rußschichthöhenbestimmung und den Umbau der Messzelle notwendig.

## 4.4 Einfluss der EC/OC-Zusammensetzung auf die Rußstruktur

Ruße oder kohlenstoffhaltige Aerosole werden häufig neben der Charakterisierung auf ihre chemische Zusammensetzung über die elementare Zusammensetzung der enthaltenen Elemente, mittels thermooptischer Reflexions- und Transmissionsmethoden in definierte Kohlenstofffraktionen (elementarer Kohlenstoff (EC), organischer Kohlenstoff (OC) und Gesamtkohlenstoff (TC)) unterteilt [58, 236, 242]. Die EC/OC-Zusammensetzung eines Rußes kann Auskunft über seine Zusammensetzung geben und wird zumeist für die Charakterisierung von atmosphärischen Kohlenstoffaerosolen verwendet [30]. Trotz der häufigen Verwendung der EC/OC-Zusammensetzung, und vor allem da es keine EC/OC Standards gibt, ist die Definition der EC/OC-Zusammensetzung umstritten und die Ergebnisse der Methode sind durch unterschiedliche Programme und Fehlerquellen mit Vorsicht zu betrachten und schwer zu vergleichen [30, 58, 236]. Auch wenn manche Rußeigenschaften wie die Wechselwirkung von Wasser und Ruß [237, 238] sowie die Rußdichte [239, 240] über das EC/OC-Verhältnis beschrieben oder damit korreliert werden konnten, ist der Zusammenhang zwischen dem EC/OC-Anteil und Rußeigenschaften wie der Reaktivität oder der Rußstruktur nicht komplett geklärt.

Deshalb sollten in diesem Projekt CAST-Ruße (*combustion aerosol standard*) mit unterschiedlichem EC/OC-Gehalt in Kooperation mit Dr. François-Xavier Ouf (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, Frankreich), Dr. Daniel Ferry (Aix-Marseille Universität, Frankreich) und Dr. Elena Kireeva (Lomonosov Moscow State University, Russland) mittels RM, TEM, HRTEM und FTIR untersucht werden, um den Einfluss des EC/OC-Gehaltes auf unterschiedliche Rußeigenschaften festzustellen. Dr. François-Xavier Ouf war für die Erzeugung der CAST-Ruße mit unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen sowie die thermooptische Analyse der CAST-Ruße zur Bestimmung des EC/OC-Gehaltes zuständig, während Dr. Elena Kireeva FTIR-Analysen durchführte, um den Einfluss des EC/OC-Anteils auf die Verteilung von funktionellen organischen Gruppen auf der Rußoberfläche zu untersuchen. TEM und HRTEM-Analysen erfolgten durch Dr. Daniel Ferry zur Klärung des Einflusses des EC/OC-Gehaltes auf die Mikrostruktur und die Nanostruktur der Ruße. RM sollte ebenfalls zur Bestimmung der Nanostruktur der CAST-Ruße eingesetzt werden. Die strukturellen Beschreibungen der CAST-Ruße durch HRTEM oder RM sollten durch die Ergebnisse der jeweils anderen Methode erweitert sowie mit dieser korreliert werden. Durch die umfassende Rußcharakterisierung sollten weiterführende Ergebnisse erhalten werden, um zu erkennen, wie welche Rußeigenschaften mit dem EC/OC-Anteil in Verbindung stehen.

Neben der umfassenden Rußcharakterisierung war das zweite Ziel, den Einfluss des EC/OC-Anteils auf die Oxidation der Ruße zu untersuchen. Dazu sollten die CAST-Ruße mit den unterschiedlichen EC/OC-Anteilen unter dem Raman-Mikroskop an Luft stufenweise auf 600 °C erhitzt werden, um die Strukturänderung der Ruße während der Oxidation *in situ* zu verfolgen. Änderungen der Nanostruktur können dabei direkt über Änderungen der Raman-Spektren erkannt werden und mit einer Zunahme oder Abnahme der Ordnung sowie dem Verschwinden oder Erscheinen von organischen Verbindungen verknüpft werden. Über den Vergleich der Änderung der Nanostruktur der CAST-Ruße mit unterschiedlichen EC/OC-Anteilen sollte das Oxidationsverhalten und die strukturelle Änderung verglichen werden, um Unterschiede und Gemein-

samkeiten der Änderungen der Nanostruktur in Abhängigkeit des EC/OC-Anteils zu erkennen. Dadurch sollte der Einfluss des EC/OC-Anteils auf die Rußoxidation geklärt werden.

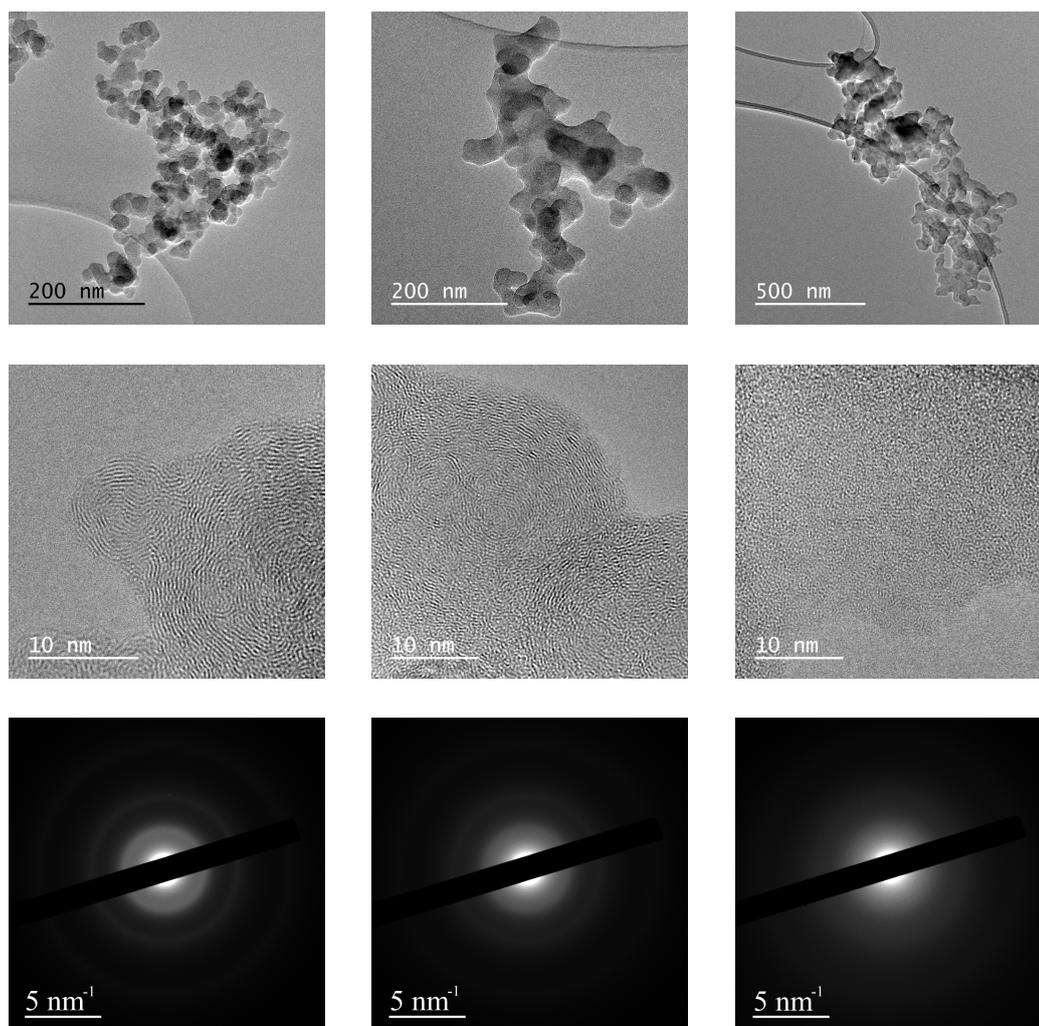
### 4.4.1 Charakterisierung durch eine thermooptische Methode, HRTEM und FTIR-Spektroskopie

Bei der Bestimmung des OC/EC-Verhältnisses der drei CAST-Ruße, die bei unterschiedlichen Propan-zu-Luft-Verhältnissen mit einem miniCAST generiert wurden, mittels des IMPROVE\_A-Protokolls, zeigte sich, dass das OC/EC-Verhältnis und damit der OC/TC-Anteil im Ruß mit steigendem Äquivalenzverhältnis zunimmt (Tabelle 4-2). So besitzt der CAST-Ruß, der bei leicht mageren Bedingungen bei  $\phi = 0.95$  erzeugt wurde einen OC-Anteil von 4 %. Bei den bei fetten Verbrennungsbedingungen erzeugten CAST-Rußen mit  $\phi = 1.23$  und  $\phi = 1.43$  liegt der OC-Anteil bei 47 % sowie 87 %. Der OC-Anteil ist damit eng mit dem Äquivalenzverhältnis verknüpft und nimmt mit steigendem Äquivalenzverhältnis zu [272], was mit der Literatur übereinstimmt [239, 271]. Dies liegt daran, dass durch einen Anstieg des Äquivalenzverhältnisses in der Flamme bei der Verbrennung die Konzentration an Sauerstoff abnimmt und im Verhältnis mehr Kohlenstoff über den Kraftstoff im Verbrennungsgemisch enthalten ist. Dadurch läuft die Verbrennung bei einem höheren Äquivalenzverhältnis und damit höherem Kraftstoffüberschuss unvollständiger ab. Durch die unvollständige Verbrennung bilden sich mehr organische Verbindungen wie PAHs, die entweder als Rußvorläufer zu Rußpartikeln weiterreagieren können oder bei niedrigen Verbrennungstemperaturen intakt bleiben können und sich am Ruß anlagern oder in die Partikel eingebaut werden können und zum OC beitragen. Nach Moore *et al.* [86] tritt die höchste adiabatische Flammentemperatur bei der stöchiometrischen Verbrennung auf. Die Flammentemperatur nimmt ab, je weiter sich die Verbrennungsbedingungen von der stöchiometrischen Verbrennung unterscheiden, und damit mit steigendem Äquivalenzverhältnis [271]. Eine höhere Verbrennungstemperatur begünstigt den Zerfall des Kraftstoffs in kleine Kohlenwasserstoffspezies, die mittels HACA-Mechanismus an die PAH-Verbindungen und den Ruß angebaut werden können, um geordnete Graphenschichten zu bilden. Da mehr Oberflächenpositionen für die Reaktion und damit mehr thermodynamisch bevorzugte Orientierungen verfügbar sind, entsteht beim Oberflächenwachstum der Partikel eine geordnetere Struktur [96, 99]. Bei niedrigeren Temperaturen hingegen sind schwere PAHs die Hauptspezies für die Wachstumsreaktion und das Partikelwachstum hängt hierbei vor allem von der Verschmelzung der PAH-Cluster ab, was zur Bildung amorpherer Strukturen führt [96, 99]. Auch werden nicht alle PAH oxidiert oder verschmelzen zu Rußpartikeln. Durch das Löschen und das Verdünnen der Flamme des CAST-Brenners vor dem Abschluss der Rußbildung bleiben viele PAHs erhalten, die auf die gebildeten Rußpartikel kondensieren können und einen großen Beitrag zum OC der Partikel leisten.

In Abbildung 4-41 sind TEM- und HRTEM-Aufnahmen sowie die Elektronendiffraktogramme der CAST-Ruße mit den Äquivalenzverhältnissen  $\phi = 0.95$  (links),  $\phi = 1.23$  (Mitte) und  $\phi = 1.43$  (rechts) gezeigt. In Tabelle 4-2 sind die daraus abgeleiteten Eigenschaften der Ruße zusammengefasst. Aus den TEM-Bildern lässt sich die Größe der Primärpartikel in den Rußagglomeraten der CAST-Ruße bestimmen. Der CAST-Ruß mit dem geringsten Äquivalenzverhältnis ( $\phi = 0.95$ ) und dem geringsten OC-Anteil (4 % OC) besitzt mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von 26.6 nm die kleinsten Primärpartikel, während der CAST-Ruß mit mittlerem Äquivalenzverhältnis ( $\phi = 1.23$ , mittlerer OC-Anteil von 47 % OC) die größten Primärpar-

#### 4.4. Einfluss der EC/OC-Zusammensetzung auf die Rußstruktur

tikel mit einem mittleren Durchmesser von 36.3 nm aufweist. Die Primärpartikel des CAST-Rußes mit dem höchsten Äquivalenzverhältnis ( $\phi = 1.43$ , höchster OC-Anteil 87 % OC) besitzen mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 29.9 nm eine Partikelgröße zwischen den anderen beiden CAST-Rußen. Zusätzlich ist erkennbar, dass sich die Primärpartikel des CAST-Rußes mit  $\phi = 0.95$  (4 % OC) signifikant überlagern, während bei den CAST-Rußen mit höheren Äquivalenzverhältnissen zusätzlich eine Umhüllung der Aggregate festgestellt werden kann, die an den Überlagerungsstellen der Primärpartikel für eine Verdickung der Übergänge sorgt [272].



**Abb. 4-41:** TEM-Aufnahmen (oben), HRTEM-Aufnahmen (Mitte) und Elektronendiffraktogramme (unten) der CAST-Ruße mit den Äquivalenzverhältnissen  $\phi = 0.95$  (links),  $\phi = 1.23$  (Mitte) und  $\phi = 1.43$  (rechts) [272].

Aus den HRTEM-Aufnahmen und den Elektronendiffraktogrammen (Abbildung 4-41 Mitte und unten) können Informationen über die Nanostruktur der CAST-Ruße erhalten werden. Bei dem Vergleich der HRTEM-Aufnahmen ist ein deutlicher Unterschied zwischen der Nanostruktur der CAST-Ruße mit niedrigeren Äquivalenzverhältnissen  $\phi = 0.95$  (4 % OC, links) und  $\phi = 1.23$  (47 % OC, Mitte) zu dem CAST-Ruß mit hohem Äquivalenzverhältnis  $\phi = 1.43$  (87 % OC, rechts) zu erkennen. Bei dem CAST-Ruß mit  $\phi = 1.43$  und dem höchsten OC-Anteil von

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

87% können keine Ordnung der Graphenschichten und kaum parallele kristallitbildende Grapheneinheiten erkannt werden, sondern nur zufällig angeordnete, sehr stark gebogene Schichten. Dadurch kann die Nanostruktur des CAST-Rußes mit  $\phi = 1.43$  als amorph identifiziert werden. Bei den beiden anderen CAST-Rußen mit niedrigeren Äquivalenzverhältnissen sind parallele kristallitbildende Grapheneinheiten erkennbar. Auch die Krümmung der Graphensegmente ist deutlich geringer als die des amorphen CAST-Rußes. Die CAST-Ruße mit  $\phi = 0.95$  (4% OC) und  $\phi = 1.23$  (47% OC) besitzen dagegen beide eine turbostratische Nanostruktur. Beim qualitativen Vergleich der HRTEM-Bilder der CAST-Ruße mit  $\phi = 0.95$  und  $\phi = 1.23$  sind bei beiden CAST-Rußen amorphe Bereiche analog des CAST-Rußes mit  $\phi = 1.43$  sowie geordnete Bereiche mit parallelen Graphenschichten erkennbar. Dabei scheint der CAST-Ruß mit  $\phi = 0.95$  (4% OC) mehr geordnete Regionen mit parallelen Graphenschichten mit geringen Krümmungen, die Kristallite bilden, zu besitzen, als der CAST-Ruß mit  $\phi = 1.23$  (47% OC), bei dem in der unteren Hälfte und am linken Rand des gezeigten HRTEM-Bildes deutliche Biegungen und Überkreuzungen der Graphenschichten erkennbar sind, die an die amorphe Rußstruktur des CAST-Rußes mit  $\phi = 1.43$  erinnern. Bei der qualitativen Beschreibung der Nanostruktur der Ruße nimmt die Ordnung (Kristallitlänge, Anzahl paralleler Graphenschichten, geringere Krümmung der Schichten) mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis und zunehmendem OC-Anteil ab. Dieses Ergebnis wird auch durch die gezeigten Elektronendiffraktogramme bestätigt. Mit abnehmendem Äquivalenzverhältnis der CAST-Ruße gehen die konzentrischen Ringe, die zu den Gitterabständen  $d_{002}$  und  $d_{100}$  gehören, von sehr diffus, was typisch für sehr ungeordnete Strukturen ist, in noch etwas unscharfe, jedoch immer deutlicher zu erkennende Ringe über, was eine zunehmende Ordnung der Nanostruktur der CAST-Ruße von  $\phi = 1.43$  zu  $\phi = 0.95$  (87% zu 4% OC) anzeigt.

Die qualitativ höhere strukturelle Ordnung und der niedrigere OC-Anteil lassen sich über die Flammentemperatur bei der Rußbildung und damit das Äquivalenzverhältnis direkt miteinander korrelieren. Das höhere Äquivalenzverhältnis führt zu einer geringeren Flammentemperatur und damit zu einer amorpheren Rußstruktur und einem höheren Anteil an organischen Verbindungen.

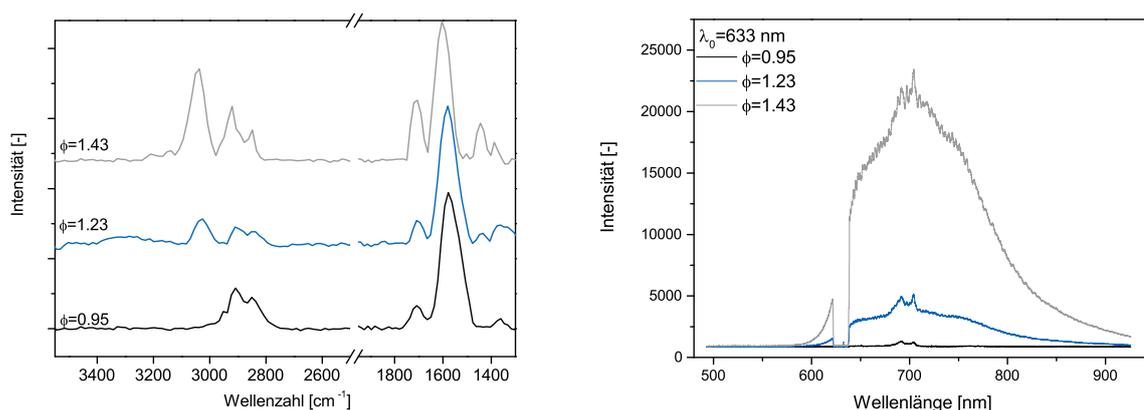
**Tab. 4-2:** EC/OC-Anteile und Morphologie der CAST-Ruße mit unterschiedlichem Äquivalenzverhältnis nach [272].

Größe	$\phi = 0.95$	$\phi = 1.23$	$\phi = 1.43$
OC/TC [%]	4	47	87
EC/TC [%]	96	53	13
Mittlerer Primärpartikeldurchmesser [nm]	26.6 ( $\sigma_g = 1.31$ )	36.3 ( $\sigma_g = 1.25$ )	29.9 ( $\sigma_g = 1.25$ )
Schichtabstand $d_{002}$ [nm]	0.37	0.37	0.38
Modalwert Kristallitlänge $L_{mode}$ [nm]	$1.90 \pm 0.01$	$2.09 \pm 0.01$	$0.482 \pm 0.003$
Median Kristallitlänge $L_{geo}$ [nm]	$2.45 \pm 0.02$	$2.48 \pm 0.02$	$0.589 \pm 0.004$
Geometrische Standardabweichung $\sigma_{geo}$	$1.65 \pm 0.01$	$1.52 \pm 0.01$	$1.57 \pm 0.01$
Nanostruktur	Turbostratisch	Turbostratisch	Amorph

Durch die Analyse von ca. 2000 Kristalliten konnte Dr. Daniel Ferry einen Modalwert der Kristallitgröße von  $0.589 \pm 0.004$  nm für den amorphen CAST-Ruß mit  $\phi = 1.43$  bestimmen. Der Modalwert der Kristallitgröße des CAST-Rußes mit  $\phi = 1.23$  wurde aus der Analyse von 2000

Kristalliten zu  $2.09 \pm 0.01$  nm bestimmt, während sich für den CAST-Ruß mit  $\phi = 0.95$  durch das Ausmessen von knapp 4000 Kristalliten ein Modalwert der Kristallitgröße von  $1.90 \pm 0.001$  nm ergab [272].

Der höhere Anteil an OC lässt sich auch bei der Analyse der CAST-Ruße mittels FTIR-Spektroskopie an den funktionellen Gruppen erkennen. In Abbildung 4-42 (links) sind die FTIR-Spektren der CAST-Ruße mit unterschiedlichem Äquivalenzverhältnis und OC-Anteil gezeigt. Bei  $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  (Hydroxyle),  $1750\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  (Carbonyle),  $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$  (Carboxylate) und  $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  (Ether) treten Schwingungen von Sauerstoffgruppen auf. Während Kohlenstoffschwingungen (Gerüstschwingungen, C-C, C=C) ebenfalls im Bereich  $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  [234, 297] und bei  $1615\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$  (aromatische C-C-Schwingungen) zu sehen sind [307, 308]. Aliphatische C-H-Schwingungen treten bei  $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  auf, während aromatische C-H-Schwingungen bei  $\sim 3050\text{ cm}^{-1}$  zu finden sind [297]. Im FTIR-Spektrum des bei mageren Bedingungen erzeugten CAST-Rußes mit  $\phi = 0.95$  (4 % OC) sind die aliphatischen C-H-Schwingungen bei  $2908\text{ cm}^{-1}$  und  $2842\text{ cm}^{-1}$  deutlich zu erkennen. Auch die C=C-Schwingung aromatischer Verbindungen bei  $1586\text{ cm}^{-1}$  tritt im FTIR-Spektrum auf. Die Carbonylschwingung bei  $1706\text{ cm}^{-1}$  kann der Schwingung von Ketonen und Aldehyden zugeordnet werden, da die OH-Schwingung der Carbonsäure bei  $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  nicht auftritt. Zusätzlich ist in den FTIR-Spektren der bei höheren Äquivalenzverhältnissen generierten CAST-Ruße mit  $\phi = 1.23$  (47 % OC) und  $\phi = 1.43$  (87 % OC) die aromatische C-H-Schwingungen bei  $3036\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Dies kann durch den höheren OC-Anteil und den damit verbundenen höheren Anteil an organischen Verbindungen erklärt werden. Die Intensität der Schwingungen ist über das Lambert-Beer'sche Gesetz mit der Konzentration der einzelnen Komponenten verknüpft. Die steigende Intensität der aromatische C-H-Schwingungen bei  $3036\text{ cm}^{-1}$  und auch der Carbonylschwingung bei  $1706\text{ cm}^{-1}$  für die CAST-Ruße mit steigendem Äquivalenzverhältnis spiegelt somit die Anteile an organischen Bestandteilen der Ruße wider, die aus carbonylhaltigen (polyzyklischen) aromatischen sowie aliphatischen Kohlenstoffverbindungen bestehen [272].



**Abb. 4-42:** FTIR-Spektren (links) und Fluoreszenzsignale, angeregt bei  $\lambda_0 = 633$  nm, (rechts) der CAST-Ruße mit unterschiedlichem Äquivalenzverhältnissen nach [272].

Auch in der Intensität des Fluoreszenzsignales der CAST-Ruße bei der Anregung mit Licht im sichtbaren Bereich wird der höhere OC-Anteil der CAST-Ruße mit hohem Äquivalenzverhältnis deutlich. In Abbildung 4-42 (rechts) sind die mittels des Raman-Mikroskops bei einer Anregung der CAST-Ruße mit  $\lambda_0 = 633$  nm aufgenommenen Fluoreszenzsignale gezeigt. Für die Aufnahme

## 4. Ergebnisse und Diskussion

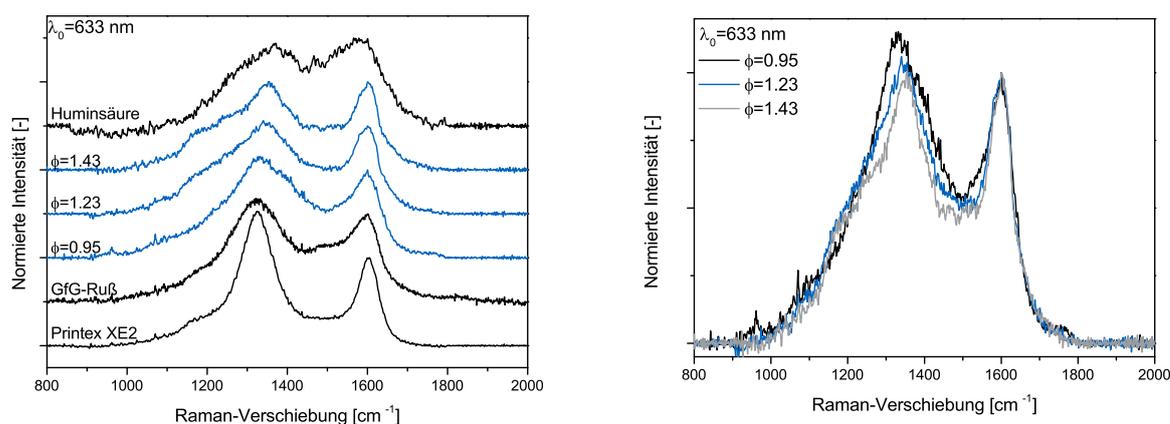
des bei der Raman-Spektroskopie eigentlich ungewollten Fluoreszenzsignals wurde der Messbereich des Raman-Mikroskops erweitert, um das emittierte Licht im Bereich 493–926 nm (Raman-Verschiebung:  $-4500$ – $5000\text{ cm}^{-1}$ , Anti-Stokes- und Stokes-Bereich) zu analysieren. Im Spektralbereich von 622–638 nm wurde die Anregungswellenlänge mittels Kerbfilter herausgeschnitten. Bei 680–710 nm sind die Raman-Ruß-Spektren (Raman-Verschiebung:  $1100$ – $1720\text{ cm}^{-1}$ ) teilweise zu erkennen. Der unter den Ruß-Raman-Signalen liegende Untergrund wird durch die Fluoreszenz der CAST-Proben hervorgerufen. Dabei weisen alle drei CAST-Ruße unabhängig vom Äquivalenzverhältnis ein Fluoreszenzsignal derselben Form und Position auf. Jedoch nimmt die Intensität des Fluoreszenzsignals mit steigendem Äquivalenzverhältnis zu. Während der bei mageren Verbrennungsbedingungen erzeugte CAST-Ruß mit  $\phi = 0.95$  (4 % OC) nur einen sehr geringen Fluoreszenzuntergrund aufweist, ist die Intensität des Fluoreszenzuntergrundes des CAST-Rußes mit  $\phi = 1.23$  (47 % OC) deutlich höher. Das höchste Fluoreszenzsignal weist jedoch der CAST-Ruß mit  $\phi = 1.43$  (87 % OC) auf, dessen Intensität bis zu  $20\times$  höher als die des CAST-Rußes mit  $\phi = 0.95$  ist [272].

Das Fluoreszenzsignal wird durch fluoreszierende auf bzw. in den CAST-Rußen vorhandenen organischen Verbindungen hervorgerufen. Viele organische Verbindungen, die auf dem Ruß vertreten sein können, wie polyzyklische aromatische Verbindungen [293–295] oder huminstoffähnliche Verbindungen [296], sind bekannt dafür ein Fluoreszenzsignal hervorrufen zu können. Somit kann bei einem höheren Fluoreszenzsignal von einer höheren Konzentration fluoreszierender organischer Verbindungen im CAST-Ruß ausgegangen werden. Da das Fluoreszenzsignal mit steigendem Äquivalenzverhältnis zunimmt, mit dem auch der OC-Anteil der CAST-Ruße zunimmt, wird klar, dass auch der OC-Anteil mit dem Fluoreszenzsignal der CAST-Ruße verknüpft ist, da ein höherer Anteil der vorhandenen (fluoreszierenden) organischen Verbindungen auf dem CAST-Ruß zu einer stärkeren Fluoreszenz des Rußes führt [272].

### 4.4.2 Nanostrukturanalyse mittels RM

In Abbildung 4-43 sind die Raman-Spektren der CAST-Ruße mit unterschiedlichen OC-Anteilen gezeigt. Abbildung 4-43 (links) zeigt die Raman-Spektren der CAST-Ruße im Vergleich mit anderen Kohlenstoffverbindungen wie Printex XE2 als sehr geordneten Ruß, GfG-Ruß als amorphen Ruß und einer Huminsäure als Referenzmaterial mit einem hohen Anteil an organischen Bestandteilen [230]. In Abbildung 4-43 (rechts) sind die Raman-Spektren der CAST-Ruße für einen besseren Vergleich übereinandergelegt. Wie bei den (Bio)Dieselrußen in Kapitel 4.1 erfolgt die Interpretation der Raman-Spektren der CAST-Ruße über das Peakverhältnis  $I(D)/I(G)$  nach Ferrari und Robertson [217]. Für amorphe und ungeordnete Kohlenstoffmaterialien wie Ruß mit einer Kristallitgröße  $L_a < \text{ca. } 2\text{ nm}$  nimmt das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis mit steigender Ordnung der Rußstruktur zu, da hier die Intensität des D-Peaks proportional zur Kristallitgröße ist [217]. Der Übergang von einer sehr geordneten Rußstruktur zu nanokristallinem Graphit ist jedoch fließend. Ab einer Kristallitgröße  $L_a > \text{ca. } 2\text{ nm}$ , nimmt das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis von nanokristallinem Graphit bis zum HOPG mit der Kristallitgröße ab, da hier vor allem Ecken und Kanten die Defektstrukturen hervorrufen und deren Anteil mit zunehmender Kristallitgröße abnimmt. Die inverse Proportionalität der D-Peak-Intensität zur Kristallitgröße für graphitische Materialien ist als Tuinstra-Koenig-Korrelation [218] bekannt.

Die Ruße in Abbildung 4-43 (links) sind grob entsprechend ihrer strukturellen Ordnung sortiert. Der an unterster Stelle positionierte Ruß Printex XE2 besitzt für einen Ruß eine hohe strukturelle Ordnung [230] und damit das höchste Peakverhältnis mit  $I(D)/I(G) = 1.51 \pm 0.05$ . Dadurch kann er als sehr geordneter Ruß mit großen Kristalliten angesehen werden oder fast schon als graphitisches Material mit sehr kleinen Kristalliten. Die Intensität im Bereich zwischen den Raman-Peaks bei ca.  $1500 \text{ cm}^{-1}$  ist bei Printex XE2 sehr gering. Da in diesem Bereich die Schwingungen zwischenraumbildender Defekte [225] und damit amorpher Kohlenstoffstrukturen [87] liegen, ist der Anteil amorpher Strukturen in Printex XE2 klein. Der GfG-Ruß dagegen ist als Ruß mit einer geringen strukturellen Ordnung und einer amorphen Struktur bekannt [24, 102, 118, 309]. Mit  $I(D)/I(G) = 1.15 \pm 0.02$  scheint der GfG-Ruß eine größere Kristallitgröße und damit eine höhere Ordnung als zwei der CAST-Ruße zu besitzen. Auch die Intensität zwischen den beiden Ruß-Peaks des GfG-Rußes ist deutlich höher als bei Printex XE2. Die amorphe Struktur des GfG-Rußes spiegelt sich demnach nicht nur im Peakverhältnis wider, das eine deutlich kleinere Kristallitgröße als bei Printex XE2 anzeigt, sondern auch an der hohen Intensität bei ca.  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Die Huminsäure besitzt als Kohlenstoffverbindung mit hohem OC-Anteil nicht nur das geringste Peakverhältnis mit  $I(D)/I(G) = 0.90 \pm 0.01$  und damit die geringste Clustergröße und Ordnung, sondern auch die höchste Intensität im Bereich der Schwingungen amorpher Materialien. Damit kann die Struktur der Huminsäure als sehr ungeordnet mit hohen amorphen Anteilen und nur kleinen Kristalliten beschrieben werden. Die CAST-Ruße weisen mit sinkendem Äquivalenzverhältnis  $\phi$  und damit sinkendem OC-Anteil ein steigendes  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis auf. Der CAST-Ruß mit  $\phi = 1.43$  und einem OC-Anteil von 87 % besitzt das geringste Peakverhältnis der CAST-Ruße mit  $I(D)/I(G) = 0.96 \pm 0.02$ , gefolgt vom CAST-Ruß mit  $\phi = 1.23$  und einem OC-Anteil von 47 % der ein Peakverhältnis von  $I(D)/I(G) = 1.03 \pm 0.03$  aufweist. Das höchste Peakverhältnis der CAST-Ruße mit  $I(D)/I(G) = 1.19 \pm 0.02$  besitzt der CAST-Ruß mit  $\phi = 0.95$  und einem OC-Anteil von 4 %. Nach der Korrelation für amorphe Kohlenstoffe von Ferrari und Robertson [217] bedeutet dies, dass die Ordnung der Nanostruktur (Kristallitgröße) mit sinkendem Äquivalenzverhältnis und sinkendem OC-Anteil zunimmt [272].



**Abb. 4-43:** Vergleich der Raman-Spektren ( $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ ) der CAST-Ruße mit anderen Kohlenstoffverbindungen zur Einordnung der Struktur (links) Raman-Spektren ( $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ ) der CAST-Ruße mit unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen  $\phi$  nach [272].

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Beim qualitativen Vergleich mit den HRTEM-Aufnahmen stimmen die Raman- und HRTEM-Ergebnisse überein. Die Raman-Spektren zeigen durch ein höheres  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis eine Zunahme der strukturellen Ordnung mit einer Abnahme des OC-Anteils. Auch in den HRTEM-Aufnahmen ist eine Abnahme der Krümmung und des amorphen Anteils sowie eine höhere Anzahl längerer, paralleler Graphensegmente und damit eine zunehmende Ordnung mit abnehmendem OC-Anteil erkennbar. Bei den aus den HRTEM-bestimmten Kristallitgrößen ist dieser Zusammenhang nicht so deutlich zu erkennen. Der Modalwert der Kristallitgröße des CAST-Rußes mit dem höchsten OC-Anteil von 87 % ist mit  $0.482 \pm 0.003$  nm zwar deutlich kleiner als der der beiden anderen CAST-Rußes, jedoch besitzen die CAST-Rußes mit 47 % OC und 4 % OC beide eine sehr ähnlichen Kristallitgrößenverteilung mit einem Modalwert von ca. 2 nm, wobei der Modalwert des CAST-Rußes mit 47 % OC mit  $2.09 \pm 0.01$  nm etwas größer als der des CAST-Rußes mit 4 % OC mit  $1.90 \pm 0.01$  nm ist. Die Korrelation von Ferrari und Robertson für amorphe und ungeordnete Kohlenstoffmaterialien mit einer Kristallitgröße  $L_a < 2$  nm gilt auf jeden Fall für den CAST-Ruß mit dem höchsten OC-Anteil von 87 %, da dessen Kristallite deutlich kleiner als 2 nm sind. Bei den anderen beiden CAST-Rußes mit einem OC-Anteil von 47 % und 4 % liegt der mittels HRTEM bestimmte Modalwert der Kristallitgröße sehr nah am Übergangsbereich vom direkten Zusammenhang von  $I(D)/I(G)$  und der Kristallitgröße zur indirekten Proportionalität der Tuinstra-Koenig-Korrelation. In den HRTEM-Aufnahmen sind jedoch auch bei den CAST-Rußes mit 47 % und 4 % OC-Anteil noch amorphe Strukturen erkennbar. Die Tuinstra-Koenig-Korrelation wurde für Kristallitgrößen ab 2 nm validiert und geht von einer einheitlichen mittels XRD bestimmten Kristallitgröße aus. Nach Ferrari und Robertson [217] gilt für ein System mit gemischten Kristallitgrößen, wie es die gezeigten CAST-Rußes darstellen, dass die bestimmte Kristallitlänge die Summe der gewichteten Kristallitlängen ist. Da XRD die größeren Kristallite stärker gewichtet, kommt es bei der Tuinstra-Koenig-Korrelation zu einer Unterbestimmung der Kristallitgröße durch die vorherrschenden Effekte der kleinen Kristallite bei der Raman-Spektroskopie [217]. Der Vergleich der  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisse der untersuchten Referenzmaterialien sowie der CAST-Rußes mit unterschiedlichem OC-Anteil deutet an, dass hier das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis proportional zur strukturellen Ordnung ist, was mit der Korrelation von Ferrari und Robertson für amorphe und ungeordnete Kohlenstoffmaterialien übereinstimmt, sodass deren Anwendung bei den gezeigten Rußes gerechtfertigt ist [272].

Ob die geordnetere Nanostruktur der CAST-Rußes mit sinkendem Äquivalenzverhältnis und geringerem OC-Anteil direkt mit den als OC klassifizierten organischen Verbindungen in Verbindung steht, kann nicht geklärt werden. Viel mehr könnte die geordnetere Struktur ein Produkt der höheren adiabatischen Flammentemperatur sein, die durch die Begünstigung des HACA-Mechanismus als PAH- und Oberflächenwachstumsreaktion und die höhere Anzahl der thermodynamisch bevorzugten Orientierungen auf der Oberfläche zu geordneteren Nanostrukturen führen sowie die PAH-Konzentrationen als Spezies für das Partikelwachstum herabsetzten [96, 99]. Die in den Raman-Spektren bei den CAST-Rußes mit 47 % OC und 87 % OC auftretende Schulter bei ca.  $1200 \text{ cm}^{-1}$  steht dagegen direkt mit den organischen Verbindungen in Zusammenhang. Auch wenn die Schulter Schwingungen unterschiedlicher Verbindungen zugeordnet wird, wie C-O-Gruppen in Laktone und Anhydride [223] oder gemischten  $sp^2$ - $sp^3$ -Schwingungen und C-C- sowie C=C-Streckschwingungen in Polyen-ähnlichen Strukturen [224], repräsentiert sie organische Verbindungen im allgemeinen. Die bei niedrigeren Flammentemperaturen und hohen Äquivalenzverhältnissen in der Flamme als Rußvorläufer gebildeten und nicht komplett oxidierten organischen Verbindungen lagern sich im und auf dem Ruß ab, was zu der Schulter im

Ruß-Raman-Spektrum bei ca.  $1200\text{ cm}^{-1}$  sowie einem höheren OC-Anteil der CAST-Ruße führt. Neben dem höheren Fluoreszenzuntergrund der Raman-Spektren durch die höhere Konzentration organischer Bestandteile, ist ein höherer OC-Anteil von 47 % OC und 87 % OC auch an der von organischen Verbindungen hervorgerufenen Schulter des Ruß-Raman-Spektrums bei ca.  $1200\text{ cm}^{-1}$  erkennbar.

#### 4.4.3 Strukturelle Änderungen während der Oxidation

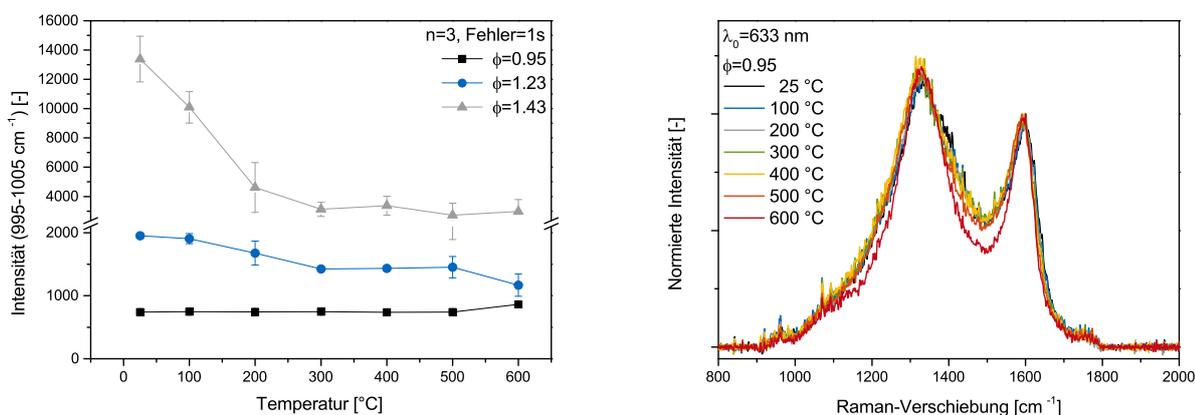
Neben den Auswirkungen des OC-Anteils auf die Rußstruktur sollte der Einfluss des OC-Anteils auf die Oxidation der CAST-Ruße untersucht werden. Dazu wurden die CAST-Ruße unter dem Raman-Mikroskop an Luft stufenweise von  $25\text{ °C}$  mit  $5\text{ °C min}^{-1}$  auf  $100\text{ °C}$  und in  $100\text{ °C}$ -Schritten auf  $600\text{ °C}$  erhitzt, um die Strukturänderung der Ruße während der Oxidation *in situ* zu verfolgen. Dabei tritt sowohl eine Änderung der Struktur, erkennbar an den Änderungen der Ruß-Raman-Spektren selbst, als auch eine Änderung des Untergrundes der durch die (fluoreszierenden) organischen Bestandteile hervorgerufen wird, auf.

In Abbildung 4-44 (links) ist der Verlauf der Intensität des Fluoreszenzsignales bei  $995\text{--}1005\text{ cm}^{-1}$  (ca.  $675\text{ nm}$ ) in Abhängigkeit der an den CAST-Rußen vorherrschenden Temperatur gezeigt. Die Fluoreszenz der meisten Materialien ist temperaturabhängig [310]. Während für manche Substanzen wie z. B. substituierte Anthracene in unterschiedlichen Lösungsmitteln die Fluoreszenz bei einer Temperaturerhöhung abnimmt [311], ist der Effekt bei anderen Substanzen nicht einfach vorhersehbar. Für NO nimmt der Wechselwirkungsquerschnitt für die Stoßlöschung der laserinduzierten Fluoreszenz je nach Stoß-/Löschpartner mit der Temperatur zu oder ab [312]. Wie bereits beschrieben ist die Intensität des Fluoreszenzsignales für die CAST-Ruße bei Raumtemperatur unterschiedlich und nimmt mit höherem OC-Anteil zu. Während des Heizens/der Oxidation des CAST-Rußes mit dem höchsten OC-Anteil von 87 % (höchstes Äquivalenzverhältnis  $\phi = 1.43$ ) ist eine deutliche Abnahme der Intensität des Fluoreszenzsignales bis zu einer Temperatur von  $300\text{ °C}$  zu erkennen. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung tritt keine weitere signifikante Änderung des Fluoreszenzsignales auf. Auch bei dem CAST-Ruße mit 47 % OC ( $\phi = 1.23$ ) ist eine deutliche Abnahme der Intensität des Fluoreszenzsignales bis zu einer Temperatur von  $300\text{ °C}$  zu erkennen. Die Abnahme des Fluoreszenzsignales bei höheren Temperaturen ist geringer jedoch bis zu einer Temperatur von  $600\text{ °C}$  vorhanden. Dagegen ist bei dem CAST-Ruß mit dem niedrigsten OC-Anteil von 4 % (niedrigstes Äquivalenzverhältnis  $\phi = 0.95$ ) keine signifikante Änderung des Untergrundes zu erkennen, außer einem leichten Intensitätsanstieg bei  $600\text{ °C}$ .

Die Erklärung für die Abnahme des Fluoreszenzsignales ist, dass die Konzentration der fluoreszierenden organischen Verbindungen auf/in den CAST-Rußen während des Heizens zurückgeht. Als organische Verbindungen mit teilweise hoher Flüchtigkeit können sie verdampft werden. Auch die Oxidation oder Modifikation während der Temperaturerhöhung zu nicht fluoreszierenden Verbindungen oder direkt zu gasförmigen Produkten ist möglich. Eine weitere Möglichkeit, die Abnahme des Fluoreszenzsignals mit der Temperatur zu erklären, ist ein stärkerer Effekt der dynamischen Fluoreszenzlöschung [313], eine verstärkte interne Umwandlung (*internal conversion*) des ersten angeregten Singulett-Zustandes über eine adiabatische vibronische Kopplung mit dem Grundzustand oder ein Anstieg der Umwandlung des Spinzustandes (von Singulett zu Triplet) (*intersystem crossing*) der angeregten Moleküle [314], da diese Mechanismen zu ei-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

ner strahlungsfreien Fluoreszenzlöschung und einer Fluoreszenzabnahme mit der Temperatur führen. Da die höhere Flüchtigkeit und frühere Oxidation der organischen Verbindungen, verglichen mit Ruß, auch das bei der EC/OC-Bestimmung zugrundeliegende Prinzip ist [236], ist die Verdampfung der fluoreszierenden Verbindungen die wahrscheinlichere Erklärung. Nur mittels der Raman-mikrospektroskopischen Analysen allein ist jedoch die Klärung des Mechanismus, der zur Fluoreszenzsignalabnahme führt, nicht möglich, da nicht unterschieden werden kann, ob die Abnahme des Fluoreszenzsignals durch Oxidation oder durch die Verdampfung der organischen Verbindung hervorgerufen wird. Die Untersuchung des Mechanismus der Fluoreszenzabnahme der CAST-Ruße mit der Temperatur könnte jedoch bei der Kopplung mit einem Massenspektrometer oder einem FTIR-Spektrometer zur Identifizierung der Verbrennungs- oder Verdampfungsprodukte erfolgen [272].



**Abb. 4-44:** Verlauf der Intensität des (Fluoreszenz-)Untergrundes der Raman-Spektren (links) und Änderung der Raman-Spektren ( $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ ) des CAST-Rußes mit den Äquivalenzverhältnis  $\phi = 0.95$  (rechts) mit der Temperatur.

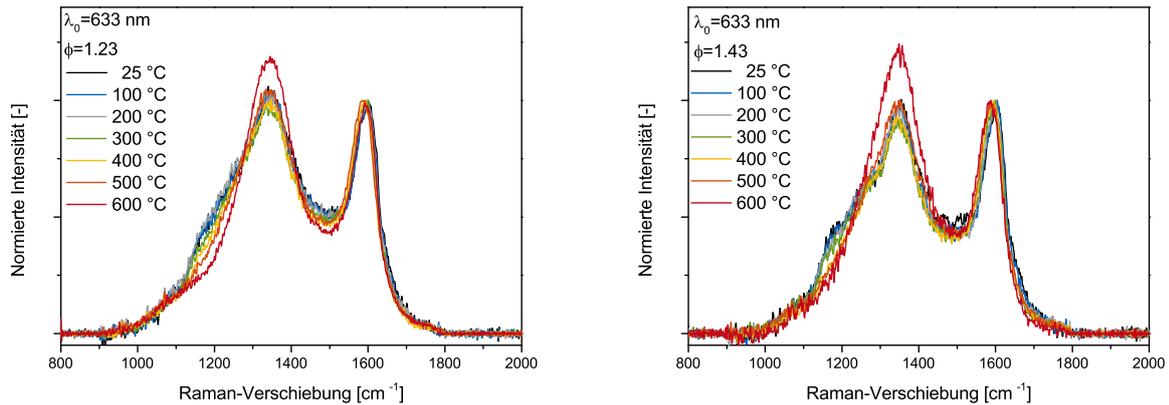
Wie in den Abbildungen 4-44 (rechts) und 4-45 erkennbar, tritt nicht nur eine Änderung des fluoreszierenden Untergrundes der Raman-Spektren auf, sondern es ändern sich auch die Raman-Spektren der CAST-Ruße selbst, was bedeutet, dass sich die Nanostruktur der CAST-Ruße während der Oxidation umwandelt. Während des Erhitzens des CAST-Rußes mit dem geringsten Äquivalenzverhältnis und dem geringsten OC-Anteil von 4 %, bleiben die Raman-Spektren, ebenso wie der Untergrund, bis zu einer Temperatur von 500 °C unverändert (Abbildung 4-44, rechts). Die identischen Raman-Spektren bedeuten, dass auch die Nanostruktur des CAST-Rußes konstant bleibt. Zusammensetzung, Kristallitgröße und Ordnung der Struktur bleiben über den Temperaturbereich bis 500 °C erhalten. Dies stimmt mit der EC/OC-Analyse überein. Das IMPROVE-Protokoll zur EC/OC-Analyse teilt den OC in vier Massenfraktionen für vier Temperaturbereiche (21–140 °C, 140–280 °C, 280–480 °C und 480–580 °C) ein. Als Massenfraktionen wird der jeweilige Massenanteil des OC in dem Temperaturbereich durch die komplette OC-Masse bezeichnet. Auch wenn 80 % des OC-Anteils des CAST-Rußes mit 4 % OC bei der OC/EC-Analyse bei Temperaturen zwischen 280–580 °C desorbiert werden, ist der Gesamtanteil an OC so gering, dass diese Änderung keinen Einfluss auf die Gesamtstruktur des CAST-Rußes besitzt. Eine strukturelle Änderung im Raman-Spektrum ist erst bei einer Temperatur von 600 °C zu erkennen. Bei 600 °C tritt sowohl eine deutliche Intensitätsabnahme im Bereich zwischen den Raman-Ruß-Peaks bei ca. 1500 cm<sup>-1</sup> als auch eine Abnahme der Intensität bei ca. 1200 cm<sup>-1</sup> in Kombination mit der Abnahme der Breite der D-Bande auf. Die Intensitätsabnahme

bei ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$  beschreibt eine Abnahme der amorphen Strukturen, die durch eine Oxidation der reaktiveren amorphen Bereiche oder eine Umwandlung zu geordneteren Strukturen erfolgen kann. Die Abnahme der Breite des D-Peaks zeigt einen Anstieg der Homogenität der Rußstruktur an. Das Peakverhältnis  $I(D)/I(G)$  ändert sich über den gesamten Temperaturbereich bis  $600\text{ °C}$  nicht. Bis  $500\text{ °C}$  treten demnach keine Änderungen der Rußnanostruktur des CAST-Rußes mit dem geringsten OC-Anteil auf, bei  $600\text{ °C}$  dagegen kommt es zu einem Anstieg der strukturellen Ordnung über die Abnahme der Heterogenität der Struktur und die Oxidation von vorhandenen amorphen Strukturen [272].

Bei der EC/OC-Analyse des CAST-Rußes mit mittlerem Äquivalenzverhältnis ( $\phi = 1.23$ ) und einem OC-Anteil von  $47\%$  werden, bis zu einer Temperatur von  $480\text{ °C}$ ,  $90\%$  des OC desorbiert, weshalb bei einem Gesamtanteil an OC von  $47\%$  auch Änderungen im Raman-Spektrum bis zu dieser Temperatur erwartet werden. Im Vergleich zum CAST-Ruß mit niedrigem OC-Anteil sind bei dem Erhitzen des CAST-Rußes Änderungen der Raman-Spektren schon bei niedrigeren Temperaturen zu erkennen (Abbildung 4-45, links). Neben einer geringen Abnahme (bis  $300\text{ °C}$ ) und anschließenden Zunahme des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses, nimmt die Breite des D-Peaks kontinuierlich ab, da die Intensität der Schulter bei ca.  $1200\text{ cm}^{-1}$  abnimmt. Weil die Schulter des D-Peaks bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  durch organische Verbindungen hervorgerufen wird, zeigt die Abnahme der Intensität in diesem Bereich eine Abnahme der organischen Verbindungen an. Bei  $400\text{ °C}$  ist die Schulter nicht mehr als solche zu erkennen, was bedeutet, dass bei dieser Temperatur die organischen Verbindungen, die zum Raman-Spektrum beigetragen haben, oxidiert oder desorbiert wurden. Dies stimmt auch mit der Abnahme der Intensität des Fluoreszenzuntergrundes überein, die bis zu einer Temperatur von  $300\text{ °C}$  abgeschlossen ist. Eine weitere Intensitätsabnahme bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  erweckt den Eindruck einer Abnahme der D-Peak-Breite. Eine Abnahme der amorphen Strukturen ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ) tritt erst deutlich bei  $600\text{ °C}$  auf. Wie bei dem CAST-Ruß mit dem geringsten OC-Anteil tritt die deutlichste Strukturänderung bei  $600\text{ °C}$  auf. Während bei dem CAST-Ruß mit  $4\%$  OC über die Abnahme der amorphen Strukturen die Homogenität des Rußes steigt, nimmt bei dem CAST-Ruß mit  $47\%$  OC die Ordnung zu, weil die Kristallitgröße ( $I(D)/I(G)$ -Verhältnis) bei  $600\text{ °C}$  zunimmt und die organischen Bestandteile desorbiert oder oxidiert wurden. Die Zunahme der Kristallitgröße bei einer Temperatur über  $500\text{ °C}$  stimmt mit den Ergebnissen von Seong und Boehman [90] überein. Auch wenn sie andere Kraftstoffe und Analysemethoden zur Strukturbestimmung nutzten, fanden sie bei der isothermen Oxidation von Flammruß bei  $500\text{ °C}$  eine Zunahme der Kristallitgröße [272].

Die Änderungen im Raman-Spektrum des CAST-Rußes mit dem höchsten OC-Anteil von  $87\%$  und dem höchsten Äquivalenzverhältnis ( $\phi = 1.43$ ) treten analog des CAST-Rußes mit einem OC-Anteil von  $47\%$  über den kompletten untersuchten Temperaturbereich auf (Abbildung 4-45, rechts). Das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis zeigt eine geringe Abnahme (bis  $300\text{ °C}$ ) und anschließende Zunahme. Daneben nimmt die Breite des D-Peaks kontinuierlich ab, da die Intensität bei ca.  $1200\text{ cm}^{-1}$  abnimmt. Die Abnahme der Intensität der Schulter des D-Peaks bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  zeigt eine Abnahme der organischen Verbindungen an. Bei  $400\text{ °C}$  ist die Schulter nicht mehr als solche zu erkennen, was bedeutet, dass bei dieser Temperatur die organischen Verbindungen, die zum Raman-Spektrum beigetragen haben, oxidiert oder desorbiert wurden. Dies stimmt auch mit der Abnahme der Intensität des Fluoreszenzuntergrundes bis zu einer Temperatur von  $300\text{ °C}$  überein. Wie bei dem CAST-Ruß mit  $47\%$  OC nimmt bei dem CAST-Ruß mit  $87\%$  OC die Kristallitgröße ( $I(D)/I(G)$ -Verhältnis) und damit die strukturelle Ordnung im Ruß bei  $600\text{ °C}$  zu.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



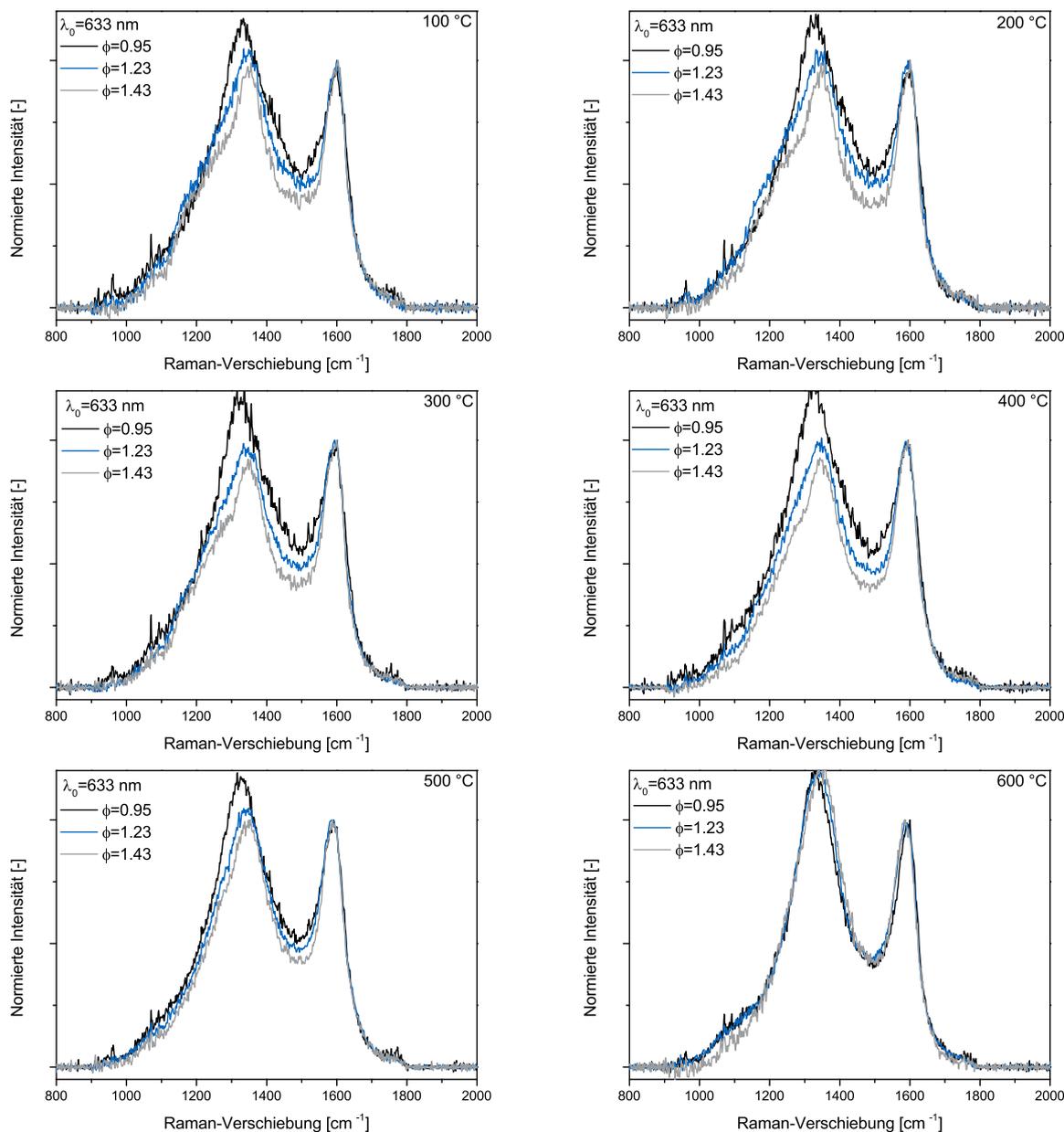
**Abb. 4-45:** Änderung der Raman-Spektren ( $\lambda_0 = 633$  nm) mit der Temperatur der CAST-Ruße mit den Äquivalenzverhältnissen  $\phi = 1.23$  (links) und  $\phi = 1.43$  (rechts).

Bis zu einer Temperatur von 480 °C werden auch bei der EC/OC-Analyse dieses CAST-Rußes ca. 90 % des OC desorbiert. Anders als bei dem CAST-Ruß mit einem OC-Anteil von 47 % sind mehr flüchtigere Verbindungen vorhanden, sodass bereits bis 280 °C ca. 35 % des OC desorbiert wird, was bei einem Gesamtanteil von 87 % OC ca. 30 % der Gesamtmasse darstellt [272].

Über einen höheren Anteil halbfüchtiger PAHs in Rußen, die bei fetten Verbrennungsbedingungen (hoher OC-Anteil) mittels MiniCAST produziert wurden, erklärten auch Mueller *et al.* [315] die abweichenden Ergebnisse der PAH-Analyse mittels einer Hochvakuum-Technik (hochauflösende Flugzeit-Aerosol-Massenspektrometrie) und der *in situ* Derivatisierungs-Thermodesorption gekoppelt mit Gaschromatographie und Flugzeitmassenspektrometrie. Sie begründeten die deutlich höheren Konzentrationen der PAHs mit geringen Massen bei der *in situ* Derivatisierungs-Thermodesorption, die bei den Rußen mit hohem Äquivalenzverhältnis auftraten, neben der Größenlimitierung durch das Hochvakuum bei der Aerosol-Massenspektrometrie und der Zersetzung der PAHs bei hohen Temperaturen [315]. Da die Unterschiede nur bei den halbfüchtigen PAHs mit geringen Massen und bei den Rußen mit hohem Äquivalenzverhältnissen auftraten, kann daraus geschlossen werden, dass die organischen Bestandteile der Ruße, die bei hohen Äquivalenzverhältnissen und damit geringeren Flammentemperaturen erzeugt wurden, mehr flüchtige Komponenten besitzen als Ruße, die bei geringen Äquivalenzverhältnissen und hohen Flammentemperaturen generiert werden. Somit unterscheidet sich nicht nur der Anteil an OC in den untersuchten CAST-Rußen von 4 % über 47 % bis zu 87 % sondern auch die Zusammensetzung der organischen Verbindungen, was anhand der unterschiedlichen Mengen an desorbierten Bestandteilen in den vier Temperaturbereichen des IMPROVE-Protokolls bei der EC/OC-Analyse sowie den deutlichen Unterschieden in der Intensität des Fluoreszenzsignales des Raman-Untergrundes erkennbar ist.

Während bisher die qualitativen Änderungen der Raman-Spektren und damit der Nanostruktur der CAST-Ruße mit 4 %, 47 % und 87 % OC-Anteil jeweils für sich verglichen wurden, sollen nun die Strukturänderungen der Ruße in Abhängigkeit der Temperatur unter Berücksichtigung der OC-Anteile verglichen und quantifiziert werden. In Abbildung 4-46 sind deshalb die Raman-Spektren der CAST-Ruße mit 4 % OC ( $\phi = 0.95$ ), 47 % OC ( $\phi = 1.23$ ) und 87 % OC ( $\phi = 1.43$ ) für jede Temperaturstufe (100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C und 600 °C) übereinandergelegt.

#### 4.4. Einfluss der EC/OC-Zusammensetzung auf die Rußstruktur



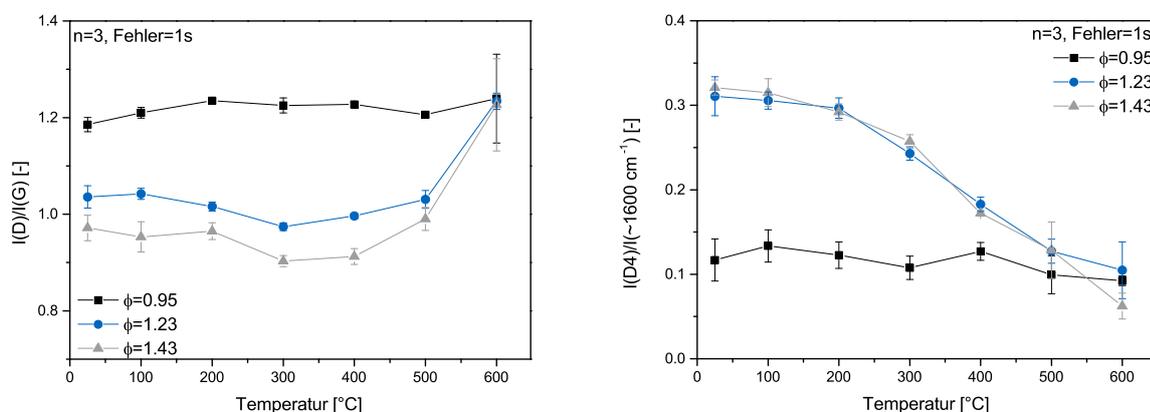
**Abb. 4-46:** Raman-Spektren ( $\lambda_0 = 633$  nm) der CAST-Ruße der Äquivalenzverhältnisse  $\phi = 0.95$ ,  $\phi = 1.23$  und  $\phi = 1.43$  bei 100 °C (oben links), 200 °C (oben rechts), 300 °C (Mitte links), 400 °C (Mitte rechts), 500 °C (unten links) und 600 °C (unten rechts) nach [272].

Bei der Betrachtung der Raman-Spektren bei den Temperaturen 100 °C bis 500 °C fällt auf, dass die Intensität des D-Peaks und damit das Peakverhältnis  $I(D)/I(G)$  sowie die Peakbreite mit sinkendem Äquivalenzverhältnis und damit geringerem OC-Anteil zunimmt. Dies wurde bereits in Kapitel 4.4.2 für die bei Raumtemperatur aufgenommenen Raman-Spektren diskutiert. Mit sinkendem OC-Anteil nimmt die Kristallitgröße zu (steigendes  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis). Durch die breitere Größenverteilung der Kristallitgröße sowie noch vorhandene amorphe Anteile in allen CAST-Rußen nimmt jedoch auch die Heterogenität der Rußstruktur zu, was die größere D-Peak-Breite sowie eine höhere Intensität im Bereich zwischen den beiden Ruß-Raman-Peaks hervor-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

ruft. Das Raman-Spektrum des CAST-Rußes mit dem mittleren OC-Anteil von 47 % liegt dabei sowohl bei den Intensitäten als auch Breiten der Peaks zwischen den Raman-Spektren der CAST-Ruße mit 4 % und 87 % OC-Anteil. Bis zu einer Temperatur von einschließlich 500 °C folgt die Nanostruktur der CAST-Ruße dem bei Raumtemperatur beschriebenen Trend. Dabei sind sich die Raman-Spektren der beiden CAST-Ruße mit 47 % und 87 % OC-Anteil ähnlicher verglichen mit dem Raman-Spektrum des CAST-Rußes mit 4 % OC-Anteil, was durch die Abnahme der Intensität des D-Peaks bis 300 °C sowie der Schulter bei 1200 cm<sup>-1</sup> in den Raman-Spektren dieser beiden CAST-Ruße noch verstärkt wird. Erst ab 500 °C, wenn die Intensität des D-Peaks der beiden CAST-Ruße mit 47 % und 87 % OC-Anteil zunimmt, werden die Raman-Spektren ähnlicher. Die Peaks der Raman-Spektren der CAST-Ruße mit 47 % und 87 % OC-Anteil erscheinen gestreckt, wodurch die Ähnlichkeit zum Raman-Spektrum des CAST-Rußes mit 4 % OC-Anteil steigt. Bei 600 °C ist die Annäherung der Spektren vervollständigt. Durch die Intensitätszunahme des D-Peaks der beiden CAST-Ruße mit 47 % und 87 % OC-Anteil und der Abnahme der Intensität zwischen den beiden Ruß-Raman-Peaks bei dem CAST-Ruß mit dem niedrigsten OC-Anteil von 4 % sind die Raman-Spektren bei 600 °C identisch, unabhängig von ihren unterschiedlichen Strukturen bei Raumtemperatur. Dies bedeutet, dass die zu Beginn vorhandenen Unterschiede in der Nanostruktur der CAST-Ruße mit unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen und verschiedenen OC-Anteilen während des Erhitzens und der Oxidation verschwinden. Die bei 600 °C noch vorhandenen Überreste der CAST-Ruße besitzen nach der Oxidation und dem Verdampfen der organischen Verbindungen sowie der Oxidation und Umwandlung reaktiver Bestandteile, unabhängig von ihrer Struktur nach der Erzeugung, dieselbe Nanostruktur [272].

Die qualitativ beschriebene Entwicklung des I(D)/I(G)-Verhältnisses mit der Temperaturerhöhung ist in Abbildung 4-47 (links) noch einmal gezeigt. Bei Raumtemperatur, vor Beginn der Oxidation sind die I(D)/I(G)-Verhältnisse signifikant verschieden mit einem zunehmendem I(D)/I(G)-Verhältnis und damit einer zunehmenden Kristallitgröße mit sinkendem Äquivalenzverhältnis und damit verbundenem sinkendem OC-Anteil. Während der Temperaturerhöhung zeigt das I(D)/I(G)-Verhältnis der CAST-Ruße mit 47 % und 87 % OC bis 300 °C einen geringen Abfall gefolgt von einem Anstieg, bis das I(D)/I(G)-Verhältnis des CAST-Rußes mit 4 % OC erreicht ist, das über den gesamten Temperaturbereich nahezu unverändert bleibt [272].



**Abb. 4-47:** Verlauf der I(D)/I(G)-Verhältnisse (links) und der Intensität der D4-Bande der 5-Banden-Regression (rechts) für die CAST-Ruße der Äquivalenzverhältnisse  $\phi = 0.95$ ,  $\phi = 1.23$  und  $\phi = 1.43$  in Abhängigkeit der Temperatur nach [272].

Die Änderungen der Schulter bei  $1200\text{ cm}^{-1}$ , die durch Schwingungen organischer Verbindungen hervorgerufen wird, lassen sich schwieriger quantifizieren. In Abbildung 4-47 (rechts) ist dafür die Änderung der Intensität der D4-Bande aus der 5-Banden-Regression [87] der Raman-Spektren der CAST-Ruße mit der Temperatur aufgetragen. Analog zum  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis der Ruß-Peaks, das im auf den G-Peak normierten Raman-Spektrum der Amplitude des D-Peaks entspricht, ist die in Abbildung 4-47 (rechts) gezeigte Intensität der D4-Bande die Amplitude der ins normierte Ruß-Raman-Spektrum eingepassten D4-Bande. Wie aus den Raman-Spektren zu erwarten, ist die Intensität der D4-Bande für die beiden CAST-Ruße mit hohem Äquivalenzverhältnis ( $\phi = 1.23$  und  $\phi = 1.43$ ) und damit hohem OC-Anteil (47 % und 87 %) deutlich höher als bei dem CAST-Ruß mit dem niedrigsten Äquivalenzverhältnis ( $\phi = 0.95$ ) und OC-Anteil (4 %). Mit fortschreitendem Temperaturanstieg nimmt die Intensität der D4-Bande für die CAST-Ruße mit einem OC-Anteil von 47 % und 87 %, wie in den Raman-Spektren in Abbildung 4-45 zu erkennen, ab. Für den CAST-Ruß mit 4 % OC-Anteil bleibt die Intensität der D4-Bande über den gesamten Temperaturverlauf nahezu unverändert erhalten. Bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  hat die Intensität der D4-Bande, wie auch das  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis, der CAST-Ruße mit 47 % und 87 % OC den Wert der Intensität der D4-Bande des CAST-Rußes mit 4 % OC erreicht [277].

Zur Klärung des Oxidationsmechanismus der Oxidation der CAST-Ruße kann der von Ishiguro *et al.* [316] vorgeschlagene Oxidationsmechanismus für die isotherme Oxidation von Dieseluß herangezogen werden. Ishiguro *et al.* schlagen einen dreistufigen Oxidationsprozess vor, dessen erste zwei Stufen zu den Ergebnissen der Raman-Analysen während der Oxidation der CAST-Ruße passen. Im ersten Schritt kommt es nach Ishiguro *et al.* zur Oxidation und/oder der Verdampfung der adsorbierten organischen Bestandteile, gefolgt von einem Kristallitwachstum der Ruße im zweiten Oxidationsschritt. Im letzten Schritt entstehen durch die Oxidation der äußeren Kristallite feine Partikel. Anhand der Intensitätsabnahme des Fluoreszenzuntergrundes und der Abnahme der Intensität der D4-Bande, die beide durch organische Bestandteile hervorgerufen werden, kann gefolgert werden, dass auch bei der Oxidation der CAST-Ruße mit den unterschiedlichen OC-Anteilen bis zu einer Temperatur von  $300\text{ }^\circ\text{C}$  die Freisetzung/Abdampfung und Oxidation der organischen Verbindungen, bei den CAST-Ruß, bei denen sie vorhanden sind, der erste Schritt der Oxidation ist. Bei Temperaturen ab  $400\text{ }^\circ\text{C}$  nimmt bei den CAST-Ruß mit einem hohen OC-Anteil von 47 % und 87 % die Kristallitgröße mit dem Anstieg der Temperatur bis  $600\text{ }^\circ\text{C}$  zu, was an dem Anstieg des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses erkennbar ist. Dies entspricht dem zweiten Oxidationsschritt nach Ishiguro *et al.* [316]. Der dritte Oxidationsschritt, die Entstehung feiner Partikel, tritt bei den CAST-Ruß nicht auf, da das Wachstum der Kristallite bis zur Maximaltemperatur zunimmt. Der CAST-Ruß mit dem geringsten OC-Anteil von 4 % besitzt kaum organische Bestandteile, sodass die Struktur sich bis  $300\text{ }^\circ\text{C}$  nicht ändert, da keine flüchtigen, organischen Bestandteile freigesetzt werden können. Durch die geordnetere Nanostruktur mit größeren Kristalliten ist der CAST-Ruß mit 4 % OC unreaktiver und unempfindlicher bezüglich der Oxidation und Umformung mit der Temperatur. Erst bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  kommt es bei diesem CAST-Ruß zur Strukturänderung, die jedoch kein Kristallitwachstum beinhaltet, sondern einen Abbrand der amorphen Strukturen [272].

Zusammenfassend kann für die CAST-Ruße mit hohen Äquivalenzverhältnissen und damit hohen OC-Anteilen ein zweistufiger Oxidationsmechanismus analog dem von Ishiguro *et al.* bestimmt werden. Der CAST-Ruß, der bei mageren Verbrennungsbedingungen bei einem geringen

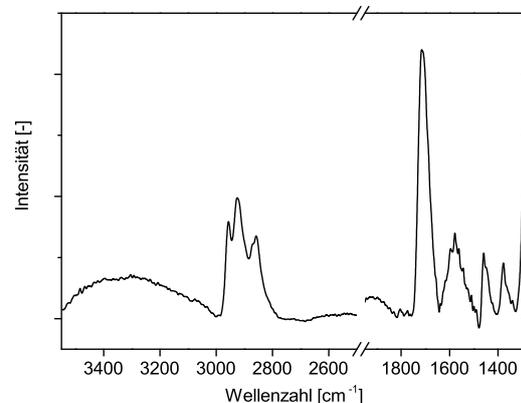
## 4. Ergebnisse und Diskussion

Äquivalenzverhältnis und deshalb mit einem geringen OC-Anteil generiert wurde, weist bis zu hohen Temperaturen keine strukturelle Änderung auf, dann jedoch werden zuerst die amorphen Bestandteile oxidiert. Die Oxidation bei niedrigeren Temperaturen erfolgt demnach unter einer konstanten strukturellen Ordnung [272].

### 4.4.4 Vergleich mit strukturellen Änderungen von GfG-Ruß während der Oxidation

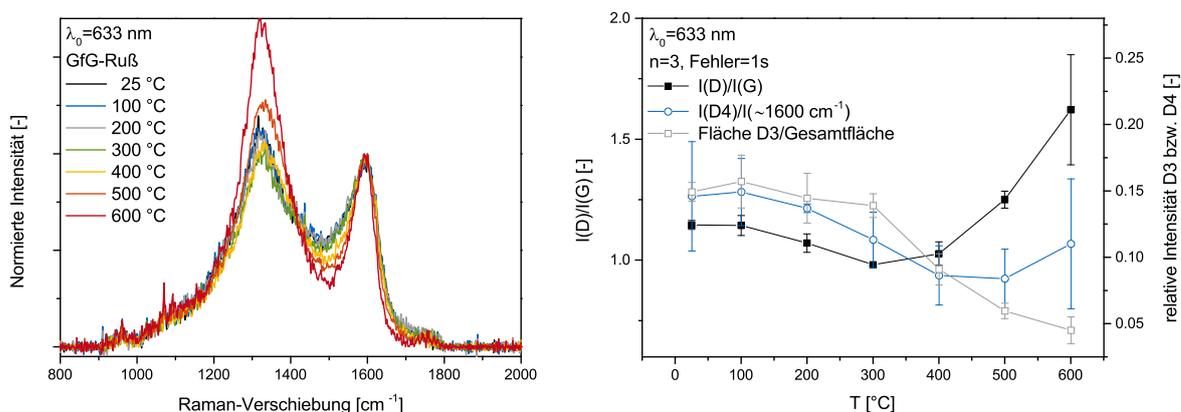
Zum Vergleich soll auch die Oxidation des GfG-Rußes bei denselben Bedingungen untersucht und mit der Oxidation der CAST-Rußes und der Oxidation des GfG-Rußes in der Messzelle (Kapitel 4.2.2) verglichen werden. In Abbildung 4-48 (links) sind die aus TEM und HRTEM bestimmten strukturellen Eigenschaften von GfG-Ruß zusammengefasst. Der Primärpartikeldurchmesser mit 6.6 nm [309] ist deutlich geringer als bei den CAST-Rußes. Die Graphenschichten weisen eine starke Krümmung [317] auf und besitzen Längen kleiner als 1 nm [309]. Insgesamt ist die Nanostruktur jedoch sehr amorph und der Anteil der definierten Kristallite gering [309]. Für den Vergleich mit den CAST-Rußes kann auch der EC-Anteil zu 96 % [318] und damit ein OC-Anteil  $\leq 4\%$  angegeben werden. Die Raman-Analyse gibt für den GfG-Ruß ein I(D)/I(G)-Verhältnis von  $1.15 \pm 0.02$ . Dieser Wert ist geringer als das I(D)/I(G)-Verhältnis des CAST-Rußes mit niedrigstem Äquivalenzverhältnis und niedrigstem OC-Anteil von 4 % OC mit  $1.19 \pm 0.02$ . Dies spricht für eine geringere Kristallitgröße des GfG-Rußes, was die durch HRTEM bestimmten Kristallitlängen bestätigen. Durch die unterschiedlichen Methoden der Rußgenerierung (CAST-Ruß in der Diffusionsflamme und GfG-Ruß mittels Funkenüberschlag) besitzen zwar beide Ruße denselben EC-Anteil jedoch eine komplett unterschiedliche Nanostruktur. Das I(D)/I(G)-Verhältnis der CAST-Rußes mit höherem Äquivalenzverhältnis und OC-Anteilen von 47 % OC und 87 % OC ist mit  $1.03 \pm 0.03$  und  $0.96 \pm 0.02$  etwas geringer als das des GfG-Rußes. Nach Ferrari und Robertson [217] bedeutet dies, dass die Kristallitgröße des GfG-Rußes größer als die der beiden CAST-Rußes ist, was beim Vergleich der mittels HRTEM bestimmten Kristallitlängen für den CAST-Ruß mit 87 % OC stimmt. Der CAST-Ruß mit mittlerem Äquivalenzverhältnis und dem mittlerem OC-Anteil von 47 % besitzt laut HRTEM-Analyse jedoch eine deutlich höhere Kristallitgröße als der GfG-Ruß, sodass hier die Ergebnisse der Raman- und der HRTEM-Analyse voneinander abweichen.

Größe	GfG-Ruß
EC [%]	96 [318]
Mittlerer Primärpartikeldurchmesser [nm]	6.6 ( $\sigma_g = 1.7$ ) [309]
Graphenschichten [nm]	$\leq 1$ nm [309]
Nanostruktur	stark gebogen [317]
	Amorph [309]



**Abb. 4-48:** Eigenschaften (links) und IR-Spektrum (rechts) von GfG-Ruß.

Abbildung 4-48 (rechts) zeigt das FTIR-Spektrum von GfG-Ruß. Im FTIR-Spektrum sind Schwingungen der Sauerstoffgruppen in der Form von Hydroxylen ( $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ), Carbonylen ( $1750\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ ), Carboxylaten ( $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ ) und Ethern ( $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ) erkennbar [234, 297]. Auch die Kohlenstoffschwingungen (Gerüstschwingungen, C-C, C=C) ( $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ) [234, 297] und aromatische C-C-Schwingungen ( $1615\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$ ) [307, 308] sind zu erkennen. Zusätzlich erscheinen die drei Schwingungsbanden der aliphatische C-H-Schwingungen ( $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ) während aromatische C-H-Schwingungen ( $\sim 3050\text{ cm}^{-1}$ ) [297] nicht erkennbar sind. Wird, wie in den Spektren der CAST-Ruße, auf die Schwingung bei  $1615\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$  normiert, kann festgestellt werden, dass der GfG-Ruß eine deutlich höhere Konzentration an Sauerstoffverbindungen wie Carbonylen, Hydroxylen und Carbonsäuren aufweist als die CAST-Ruße. Auch die Schwingungen der aliphatischen C-H-Gruppen sind deutlich ausgeprägter als bei den CAST-Rußen, während die für die CAST-Ruße sehr deutlichen Schwingungen der aromatischen C-H-Gruppen nicht auftreten. Dies kann wiederum über den Entstehungsprozess der Ruße erklärt werden. Bei der Verbrennung des Propans und des Löschens der Flamme entstehen viele PAHs, die auf die Ruße kondensieren und zu den aromatischen C-H-Schwingungen im FTIR-Spektrum beitragen. Der GfG-Ruß dagegen wird nach der Abtragung von Kohlenstoff von Graphitelektroden in einem durch einen Überschlag entstehenden Plasma im Argonträrgas gebildet. Der Kohlenstoff lagert sich bei der Abkühlung zusammen und bildet Rußpartikel. PAHs sollten nicht entstehen, da keine Verbrennung an Luft stattfindet. Trotz der Rußerzeugung im Inertgas Argon sind im FTIR-Spektrum hohe Oberflächenkonzentrationen an Sauerstoffgruppen erkennbar. Durch die hohe Oberfläche des GfG-Rußes adsorbiert dieser Verunreinigungen im Argonträrgas, sowie durch Undichtigkeiten im Funkengenerator oder in den Aufbau zur Rußsammlung diffundierende Komponenten. Auch bei der Lagerung des GfG-Rußes an Luft können Komponenten adsorbieren, sodass für GfG-Ruß von Müller *et al.* [317] ein Kohlenstoffanteil auf der Oberfläche von 83.1 % und ein Oberflächensauerstoffanteil von 16.9 % festgestellt wurden. Der hohe Sauerstoffanteil ist auch in den FTIR-Spektren durch die Schwingungen der Sauerstoffgruppen erkennbar und sorgt dafür, dass sich die Oberfläche des GfG-Rußes deutlich von der der CAST-Ruße mit den hohen Anteilen an carbonylhaltigen (polyzyklischen)aromatischen sowie aliphatischen Kohlenstoffverbindungen unterscheidet.



**Abb. 4-49:** Entwicklung der Raman-Spektren ( $\lambda_0 = 633\text{ nm}$ ) (links) und Verlauf des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses und der D4-Bandenintensität (Amplitude) sowie die relative D3-Bandenintensität (Fläche) der 5-Banden-Regression (rechts) von GfG-Ruß in Abhängigkeit der Temperatur.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Wie der CAST-Ruß mit dem geringsten OC-Anteil besitzt auch der GfG-Ruß keinen deutlichen Untergrund, da keine fluoreszierenden Verbindungen vorhanden sind. Während des Erhitzens des GfG-Rußes ändert sich der Untergrund nicht. Dagegen erfahren die Raman-Spektren des GfG-Rußes während der Oxidation über den gesamten Temperaturbereich eine Änderung, wie in Abbildung 4-49 (links) gezeigt ist. Wie bei dem CAST-Ruß mit dem höchsten OC-Anteil und einer ähnlichen amorphen Nanostruktur mit kleinen Kristalliten nimmt die Intensität des D-Peaks und damit das I(D)/I(G)-Verhältnis bis zu einer Temperatur von einschließlich 300 °C geringfügig ab, bevor es ab 300 °C zu einem deutlichen Anstieg der Intensität des D-Peaks kommt. Dies bedeutet, dass die Kristallitgröße ab einer Temperatur von 300 °C stark zunimmt. Damit verbunden ist die Abnahme der Intensität im Bereich zwischen den beiden Ruß-Raman-Peaks, die die kontinuierliche, jedoch zu Beginn geringe, Abnahme amorpher Bestandteile anzeigt, die mit steigender Temperatur zunimmt.

Zur Quantifizierung der strukturellen Änderungen während der stufenweisen Oxidation des GfG-Rußes im dem beheizbaren Objektisch des Raman-Mikroskops, ist in Abbildung 4-49 (rechts), wie in Abbildung 4-47 für die CAST-Ruße, das I(D)/I(G)-Verhältnis zur Strukturbeschreibung des Rußes gezeigt. Wie bereits beschrieben, ist die Intensität des I(D)/I(G)-Verhältnisses des GfG-Rußes etwas geringer als bei dem CAST-Ruß mit 4 % OC, jedoch höher als bei den beiden CAST-Ruß mit 47 % und 87 % OC-Anteil. Derselbe Abfall des I(D)/I(G)-Verhältnisses bis zu einer Temperatur von 300 °C, wie er auch bei den CAST-Ruß mit ungeordneten Strukturen und 47 % und 87 % OC-Anteil auftritt, ist deutlich zu erkennen. Der Anstieg des I(D)/I(G)-Verhältnisses bis zu 600 °C ist jedoch deutlich stärker als bei den CAST-Ruß, was bedeutet, dass die Kristallite während der Oxidation bei GfG-Ruß am stärksten anwachsen. Da der GfG-Ruß aus 96 % EC ( $\leq 4$  % OC) besteht, tritt die Schulter bei 1200  $\text{cm}^{-1}$  in den Raman-Spektren des GfG-Rußes nicht auf. Die Intensität der D4-Bande der 5-Banden-Regression besitzt ungefähr denselben Wert wie die Intensität der D4-Bande des CAST-Rußes mit dem geringsten OC-Anteil. Sie ändert sich während der Oxidation nur leicht wegen ihrer Überlagerung mit der D1-Bande. Zusätzlich ist in Abbildung 4-49 (rechts) der relative Anteil der D3-Bande am Gesamtspektrum gezeigt, da in diesem Bereich starke Änderungen in den Raman-Spektren zu erkennen sind. Die Abnahme der relativen Intensität der D3-Bande (Fläche D3 zur Gesamtfläche des Spektrums) ab einer Temperatur von 300 °C zeigt eine Abnahme des Anteils an amorphen Bestandteilen im GfG-Ruß durch die Oxidation der reaktiveren amorphen Bereiche sowie das Kristallitwachstum.

Von allen mittels *in situ*-Raman-Mikrospektroskopie im beheizbaren Objektisch während der stufenweisen Oxidation untersuchten Rußproben zeigt der GfG-Ruß die größten Änderungen in der Nanostruktur. Die Abnahme der amorphen Strukturen und Zunahme der Kristallitlängen sind bei GfG-Ruß am ausgeprägtesten. Dies stimmt mit der Literatur sowie den Ergebnissen der Untersuchungen mit der Messzelle überein (Kapitel 4.2.2). Während die Analysen in der Messzelle eine Zunahme der Kristallitgröße und Abnahme der Heterogenität des reaktiven GfG-Rußes während der Oxidation mit 5 °C  $\text{min}^{-1}$  oder 2.5 °C  $\text{min}^{-1}$  in 5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> zeigten, konnten bei einem unreaktiveren Propanruß keine strukturellen Änderungen festgestellt werden. Auch konnte bei der Oxidation des GfG-Rußes in der Messzelle bei beiden Aufheizraten dieselbe Abnahme des I(D)/I(G)-Verhältnisses bis ca. 300 °C und die anschließende Zunahme wie bei der stufenweisen Oxidation im beheizbaren Objektisch festgestellt werden. Auch Knauer *et al.* [23], die die Änderung der Struktur von GfG-Ruß und Dieselruß, nicht *in situ*, jedoch nach dem Abbruch

des Aufheizvorhanges, auch bis 600 °C verfolgten, konnten neben der Abnahme der amorphen Bestandteile eine Zunahme des I(D)/I(G)-Verhältnisses bei GfG-Ruß feststellen, während sich die Struktur des ebenfalls analysierten Dieselrußes während der Oxidation konstant verhielt. Bei der Analyse der HRTEM-Aufnahmen von unbehandeltem GfG-Ruß und Dieselrußen als auch nach der Oxidation konnten Knauer *et al.* [24] eine gute Übereinstimmung mit den aus der RM erhaltenen Parametern der Peakbreiten und Peakintensitäten mit der Krümmung der Graphenschichten aus den HRTEM-Aufnahmen zeigen. Auch Liu *et al.* [223] konnten bei der *in situ* Verfolgung der isothermen Oxidation von Printex U-Ruß mit Ozon bei 25 °C mittels Raman-Spektroskopie eine Zunahme der Ordnung feststellen und schlussfolgerten, dass ungeordnetere und amorphe Regionen reaktiver bezüglich der Oxidation sind und deshalb früher oxidiert werden.

Mittels Raman-Mikrospektroskopie ist es demnach möglich, die strukturellen Änderungen von Rußen (*in situ*) während der Oxidation zu verfolgen. Die erhaltenen Raman-Spektren sind Mittelwertspektren über einen Bereich von 10 × 10 µm, sodass sie einen guten Überblick über die gesamte Rußnanostruktur liefern und eine Zunahme der Ordnung mit der Temperatur zeigen, die auch bei der HRTEM-Analyse von GfG-Ruß [24] erkannt werden kann. Jedoch können sie lokale Unterschiede innerhalb der Rußpartikel nicht auflösen, wie Al-Qurashi *et al.* [129] zeigten. Während bei Al-Qurashi *et al.* mittels RM Unterschiede in der Gesamtstruktur nach Oxidationsschritten erkennbar waren, konnte der Verbrennungsmechanismus (Oxidation von innen oder von außen) nicht mittels RM, sondern nur mittels HRTEM aufgeklärt werden [129], da die RM-Spektren die gemittelte Struktur der Ruße zeigten, jedoch keine Möglichkeit besitzen zu unterscheiden, ob die Oxidation von außen über die Abtragung der Kristallite oder von innen über die Bildung von Hohlkugeln erfolgt. Über die Kombination beider Methoden ist es möglich, sowohl die Rußstruktur, als auch den Oxidationsmechanismus zu erklären. Der große Vorteil der Raman-Spektroskopie zur Verfolgung der Änderung der Rußstruktur während der Oxidation gegenüber der HRTEM-Analyse ist, dass die Ruße ohne weitere Vorbehandlungen untersucht werden können und somit Beschichtungen und adsorbierte Komponenten auf der Rußoberfläche erhalten bleiben. Eine Suspendierung der Partikel zur Übertragung auf einen Probenträger und ein Hochvakuum wie bei der HRTEM-Analyse, was besonders organische und flüchtige Bestandteile beeinflussen kann, ist für die RM-Analyse nicht notwendig. Bei der Durchführung der RM-Analyse *in situ* während der Oxidation und nicht *ex situ* nach einem Abbruch der Oxidation und der Kühlung der Probe, fallen noch mehr undefinierte, die Probe möglicherweise beeinflussende Schritte weg, sodass die Strukturanalyse möglichst störungsfrei ablaufen kann.

#### 4.4.5 Einfluss der EC/OC-Zusammensetzung auf den Ruß: Zusammenfassung und Ausblick

Propanruße, die mittels eines miniCAST-Propanbrenners bei unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen  $\phi$  in der Flamme generiert wurden, wurden mit verschiedenen Rußcharakterisierungsmethoden untersucht. Das mittels des thermooptischen IMPROVE-Protokolls bestimmte OC/EC-Verhältnis stieg mit steigendem Äquivalenzverhältnis von 4 % ( $\phi = 0.95$ ) über 47 % ( $\phi = 1.23$ ) auf 87 % ( $\phi = 1.43$ ) an. Der höhere OC-Anteil konnte neben dem Farbwechsel der Ruße von schwarz auf braun an den zusätzlichen Schwingungen der aromatischen Verbindungen

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

bei den CAST-Rußen mit 47 % und 87 % OC-Anteil im Vergleich mit den bei dem CAST-Ruß mit 4 % OC vorliegenden Schwingungen aliphatischer Komponenten sowie die Schwingungen von Ketonen und Aldehyden mittels ATR-FTIR erkannt werden. Dabei nahm die Intensität der die aromatischen C-H-Schwingung repräsentierenden Bande mit steigendem OC-Anteil zu. Auch die Intensität des fluoreszierenden Untergrundes in den Raman-Spektren nahm durch die steigende Konzentration fluoreszierender organischer Verbindungen mit dem OC-Anteil zu. Zusätzlich konnte bei den CAST-Rußen mit 47 % und 87 % OC-Anteil eine Schwingungsbande in Form einer Schulter bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  in den Raman-Spektren identifiziert werden, die durch organische Verbindungen hervorgerufen wurde [272].

Die Raman-Spektren selbst zeigten über die Abnahme des Peakverhältnisses  $I(D)/I(G)$ , das direkt mit der Kristallitgröße im Ruß verknüpft ist, eine Abnahme der strukturellen Ordnung mit steigendem OC-Anteil. Damit stimmen die Ergebnisse der Raman-Analysen bezüglich der Nanostruktur der CAST-Ruße größtenteils mit den Ergebnissen der HRTEM-Analyse überein. Auch mittels HRTEM wurde die geringste strukturelle Ordnung mit einem minimalen Modalwert der Kristallitgröße von  $0.482 \pm 0.003\text{ nm}$  und einer amorphen Struktur für den CAST-Ruß mit 87 % OC-Anteil bestimmt. Die beiden CAST-Ruße mit 4 % sowie 47 % OC-Anteil dagegen wiesen beide eine turbostratische Rußstruktur mit einem ähnlichen Modalwert der Kristallitgröße von ca. 2 nm auf, obwohl die HRTEM-Aufnahmen und die Elektronendiffraktogramme eine ungeordnetere Struktur des CAST-Rußes mit 47 % OC im Vergleich zum CAST-Ruß mit 4 % OC andeuten. Ein Grund für den Unterschied der strukturellen Einordnung des CAST-Rußes mit 47 % OC durch HRTEM und die Raman-Mikrospektroskopie kann sein, dass kleine aus Sechsringen bestehende Kohlenstoffcluster, wie z. B. größere polyzyklische aromatische Verbindungen, bekannt dafür sind einen höheren Wirkungsquerschnitt bei der Raman-Streuung zu besitzen als große Kristallite und deshalb stärker zu den Intensitäten der Raman-Spektren beitragen, aber bei den HRTEM-Analysen nicht beobachtet werden können. So haben z. B. Ferrari und Robertson [217] angedeutet, dass bei Systemen mit gemischten Korngrößen die mittels Raman-Mikrospektroskopie aus dem  $I(D)/I(G)$ -Verhältnis bestimmte Kristallitgröße im Vergleich mit XRD-Ergebnissen unterbestimmt sein kann, da der Raman-Effekt der kleineren Kristallite vorherrschend ist, während bei der XRD die größeren Kristalle stärker gewichtet werden [319]. Außerdem beschreibt die Raman-Mikrospektroskopie die Gesamtstruktur der Ruße und berücksichtigt damit ebenfalls organische Beschichtungen und adsorbierte Verbindungen, während bei der HRTEM-Analyse die Bestimmung einer organischen Beschichtung schwierig ist, da diese durch das für die Methode notwendige Hochvakuum, dem der Ruß ausgesetzt wird, verdampfen kann. Somit ist für eine umfassende Beschreibung der Rußstruktur, die die Nanostruktur ebenso einschließen soll, wie mögliche sich auf der Oberfläche befindliche organische Verbindungen, die Kombination der beiden strukturbeschreibenden Methoden HRTEM und Raman-Spektroskopie sinnvoll und aufschlussreich [272].

Bei der *in situ* Verfolgung der Änderung der Rußstruktur der CAST-Ruße bei der stufenweisen Oxidation bis  $600\text{ °C}$  im beheizbaren Objektisch mittels Raman-Mikrospektroskopie konnten für alle CAST-Ruße strukturelle Änderungen festgestellt werden. Durch das Heizen und die Oxidation der CAST-Ruße änderte sich die Struktur insoweit, dass sich die Raman-Spektren mit der Temperatur angleichen und bei  $600\text{ °C}$  eine identische Struktur besaßen. Dazu nahm bis  $300\text{ °C}$  bei den CAST-Rußen mit hohen OC-Anteilen und damit hohem Fluoreszenzuntergrund die Intensität des Fluoreszenzuntergrundsignals ab, da die fluoreszierenden organischen Verbin-

dungen mit steigender Temperatur verdampften, umgewandelt oder oxidiert wurden. Zusätzlich erfuhr auch die Rußnanostruktur selbst signifikante Änderungen. Die bei den CAST-Rußen mit 47 % und 87 % OC-Anteil vorhandene, organische Verbindungen repräsentierende Schulter bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  nahm an Intensität ab, bis sie bei  $400\text{ °C}$  komplett verschwunden war. Gleichzeitig stieg das I(D)/I(G)-Verhältnis bei den CAST-Rußen mit 47 % und 87 % OC-Anteil ab  $300\text{ °C}$  an, was eine Zunahme der Kristallitgröße und damit eine Zunahme der strukturellen Ordnung durch Kristallitwachstum oder den Abbrand kleinerer Kristallite bedeutet. Bei einer Temperatur von  $600\text{ °C}$  waren die Raman-Spektren und damit die Nanostruktur der CAST-Ruße mit unterschiedlichem OC-Anteil identisch. Dies war unabhängig von der Ausgangsstruktur und dem OC-Anteil der Fall, da die strukturelle Ordnung während der Oxidation zunahm und die chemische Heterogenität innerhalb der Proben abnahm, als amorphe Strukturen und organische Komponenten oxidiert wurden [272].

Der Vergleich der CAST-Ruße mit GfG-Ruß, der bei denselben Bedingungen oxidiert wurde, zeigte eine stärkere Strukturänderung des GfG-Rußes während der Oxidation. Auch wenn der GfG-Ruß durch die Erzeugung mittels Funkenüberschlag im Inertgas aus 96 % EC besteht und keinen organischen Bestandteil, dafür jedoch eine sehr amorphe Nanostruktur mit stark gebogenen Graphenschichten und kleinen Kristalliten aufweist, verhielt er sich bei der Oxidation ähnlich wie die CAST-Ruße mit 47 % und 87 % OC-Anteil. Der GfG-Ruß besaß keinen hohen Anteil an organischen Verbindungen und deshalb keine Schulter bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum. Trotzdem verhielt sich das I(D)/I(G)-Verhältnis analog zu dem der CAST-Ruße mit 47 % und 87 % OC-Anteil und zeigte eine leichte Abnahme bis  $300\text{ °C}$ , gefolgt von einer starken Zunahme bis zu einer Temperatur von  $600\text{ °C}$ . Dabei überstieg die Intensität des D-Peaks und damit des Kristallitwachstums die Änderungen der CAST-Ruße deutlich, was an der amorphen Struktur ohne organische Beschichtungen und Beeinflussungen liegen kann.

Eine Erweiterung der Versuche um weitere Rußcharakterisierungsmethoden wie Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *x-ray photoelectron spectroscopy*), Röntgenbeugung (XRD) oder ESR-Spektroskopie könnte die Erklärung der Einflüsse des OC-Anteils auf die Eigenschaften und die Struktur von Rußen weiter erhöhen und allgemeinere Schlüsse zulassen. Dazu könnte auch die Anzahl der untersuchten Rußproben erhöht werden. Zudem wäre es sinnvoll, die mittels Raman-Mikrospektroskopie bei der *in situ* Oxidation der Rußproben erhaltenen Ergebnisse über die Strukturänderung mittels weiterer HRTEM-Analysen zu vergleichen, und somit weitere, der Raman-Analyse verborgene Strukturänderungen, wie eine Oxidation von innen oder von außen zu erkennen, um den Oxidationsmechanismus besser aufzuklären und mögliche Unterschiede durch unterschiedliche OC-Anteile besser zu verstehen. Mittels der Kopplung an ein Analyseverfahren für verdampfte organische Verbindungen wie Gaschromatographie oder Massenspektrometrie, könnten die den OC bildenden Verbindungen und deren Umwandlung oder Oxidation zusätzlich genauer untersucht werden.

## 5 Zusammenfassung

Zur Erreichung der wegen der Gesundheitsgefährdung durch Feinstaub festgelegten Grenzwerte für die Partikelemissionen, sind die meisten Dieselmotorkraftfahrzeuge mit Dieselpartikelfiltern (DPF) ausgerüstet. Bei der Regeneration des DPFs werden die festen Rußpartikel, die neben Asche und flüchtigen Verbindungen den Hauptbestandteil der partikulären Emissionen eines Dieselmotors darstellen, zu gasförmigen Produkten wie Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid oxidiert. Die zwei Möglichkeiten zur Regeneration eines DPF sind die aktive Regeneration, bei welcher der Ruß periodisch über das Anheben der Abgastemperatur oxidiert wird, oder die passive Regeneration, bei der der Ruß kontinuierlich mit dem im Abgas enthaltenen Stickstoffdioxid und Sauerstoff oxidiert wird. Da die Regeneration des DPFs zusätzliche Energie benötigt, um den Ruß zu oxidieren, wäre eine Rußoxidation bei einer möglichst niedrigen Temperatur am energieeffizientesten. Bei welcher Temperatur und wie leicht sich der Ruß oxidieren lässt (Reaktivität), hängt neben dem verwendeten Oxidationsmittel von den Eigenschaften des Rußes, wie der Struktur und der Zusammensetzung des Rußes ab.

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Rußoxidation in verschiedenen Projekten, bei denen unterschiedlich erzeugte Rußproben mit verschiedenen physikochemischen Eigenschaften analysiert und der Einfluss verschiedener Rußeigenschaften auf die Oxidation der Ruße festgestellt werden sollte.

Bei der Analyse motorischer Dieselruße, die mit fossilem Dieselmotorkraftstoff B0, kommerziellem Tankstellendiesel B7 sowie Biodiesel aus 100 % Rapsölmethylester unter Variation des Einspritzdruckes (300 bar, 620 bar und 1000 bar) und des Ladeluftdruckes (1.1 bar, 1.33 bar und 1.45 bar) erzeugt wurden, konnte eine steigende Oxidationsreaktivität der Ruße in der Temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) mit steigendem Biodieselanteil, steigendem Einspritzdruck sowie steigendem Ladeluftdruck festgestellt werden. Da die Analysen mittels Raman-Mikrospektroskopie (RM) eine sehr ähnliche Nanostruktur der Ruße, mit einer etwas höheren Ordnung bei Ruß aus purem Biodiesel, zeigte, konnte die Oxidationsreaktivität der Ruße nicht über ihre Nanostruktur erklärt werden. Auch eine Korrelation der mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmten Ascheanteile mit der Reaktivität war nicht möglich, da der additivierte B7-Kraftstoff eine hohe Aschekonzentration in den Rußen hervorrief und eine generelle Aussage des Einflusses des Ascheanteils auf die damit verbundene Reaktivität verhinderte. Jedoch konnte die höhere Reaktivität der bei hohem Einspritzdruck und Ladeluftdruck erzeugten Ruße bei der Verwendung desselben Kraftstoffes über eine geringere Agglomeratpartikelgröße sowie einen höheren Anteil der katalytisch aktiven Aschekomponenten Fe, Zn und Cu erklärt werden. Durch die geringere Rußmassenemission bei einer Erhöhung des Druckes, nahm der relative Ascheanteil, der über den Motorabrieb und das Schmieröl in den Ruß eingetragen wird, zu. Die höhere Konzentration der bei der Oxidation aktiven Substanzen sowie die durch die bessere Durchmischung effizientere Verbrennung, die zu kleineren Rußagglomeraten führte, erhöhte die Oxidationsreaktivität der Ruße. Jedoch ist hierbei eine generelle Aussage schwierig, da einige Ruße mit ähnlichen Partikelgrößen einem breiten Reaktivitätsbereich angehörten. Aus den Ergebnissen konnte geschlossen werden, dass die Oxidationsreaktivität der Ruße nicht nur mit einer Rußeigenschaft erklärt werden muss, sondern die Summe der Einflüsse der Nanostruktur, der Partikelgröße, der Aschekonzentration und der in der Asche vorhande-

nen Komponenten ist. Die Analyse der strukturellen Änderung der (Bio)dieseluße innerhalb von DPF-Segmenten mittels RM nach isothermen Teiloxidationsschritten bei 500 °C zeigte eine geringe Abnahme der strukturellen Ordnung nach der ersten Teiloxidation im Vergleich mit unbehandeltem Ruß, gefolgt von einer Verbrennung des Rußes ohne weitere Strukturänderungen. Deshalb wurde ein *shrinking core*-Mechanismus für die Oxidation der motorischen Ruße aller drei Kraftstoffe vorgeschlagen. Da die zu Beginn schnellere Oxidationsgeschwindigkeit nicht über die Nanostruktur des Rußes erklärt werden konnte, wurde davon ausgegangen, dass auch bei der isothermen Oxidation z.B. die sich während der Oxidation ändernde Partikelgröße sowie die Aschebestandteile und der sich ändernde Kontakt zwischen Asche und Ruß die Oxidationsgeschwindigkeit beeinflussen können.

Nach Optimierung und Validierung der Messzelle zur simultanen Rußcharakterisierung konnte sie zur *in situ* Verfolgung der Änderung der Rußstruktur während der TPO verwendet werden. Während der reaktive GfG-Ruß bereits bei niedrigen Temperaturen eine Strukturänderung zeigte und bei hohen Temperaturen eine Zunahme der strukturellen Ordnung aufwies, verbrannte unreaktiver Propanruß mit einer konstanten strukturellen Zusammensetzung ohne eine signifikante Änderung der Struktur. Dabei stimmte für beide Ruße die Massenabnahme mit der Temperatur, die über die Quantifizierung der Emissionen der Verbrennungsprodukte mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) bestimmt wurde, mit den aus den relativen Intensitäten der Raman-Spektren bestimmten, noch vorhandenen Rußmassen, überein. Die Kombination der TPO mit RM-Analysen in einem Aufbau erwies sich damit als erfolgreich durchführbar. Bei der Untersuchung von Propanrußen, die bei unterschiedlichen Propan-zu-Luft-Verhältnissen (C/O-Verhältnis) in der Diffusionsflamme von C/O = 0.25 bis C/O = 0.51 erzeugt wurden, ergab sich eine mit der Messzelle bestimmte, steigende Reaktivität mit steigendem C/O-Verhältnis. Dabei konnte die steigende Reaktivität bei der Oxidation über eine homogenere, jedoch ungeordnetere Rußstruktur mit kleineren Kristalliten (bestimmt mittels RM), und einen höheren Anteil organischer Bestandteile im Ruß (bestimmt mittels RM und FTIR), erklärt werden. Auch die kleineren Partikelgrößen sowie die größeren Konzentrationen an Kohlenstoffradikalen (bestimmt mittels Elektronenspin-Resonanzspektroskopie, ESR) erhöhte die Oxidationsreaktivität der bei steigenden C/O-Verhältnissen erzeugten Propanruße.

Während der resistive massensensitive Leitwertsensor mit interdigitalen Elektroden wegen hohen Unsicherheiten der Messungen (bis zu 800 %) sowie unterschiedlichen Ergebnissen bei der Analyse derselben Rußart, mit bis zu vier Größenordnungen, nicht für eine reproduzierbare Charakterisierung von thermophoretisch abgeschiedenen Rußen geeignet war, konnte ein selbst gefertigter Leitfähigkeitssensor für die Leitfähigkeitsbestimmung nach Van der Pauw für die Charakterisierung von thermophoretisch abgeschiedenem Propanruß eingesetzt werden. So zeigte die Analyse von thermophoretisch abgeschiedenen Propanrußen mit einer Leitfähigkeit ab ca.  $0.005 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  bis ca.  $0.20 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  eine Übereinstimmung mit den in einer Pressvorrichtung, zur Bestimmung der Leitfähigkeit bei einer bestimmten Dichte des Rußes, erhaltenen Ergebnisse. Jedoch ist die Analyse von Rußen mit einer geringen Leitfähigkeit ( $< \text{ca. } 0.004 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) nicht möglich und die Bestimmung der Rußschichthöhe, die für die Berechnung der Leitfähigkeit notwendig ist, mittels des Raman-Mikroskops nur mit einer Unsicherheit von 6–25 % möglich. Da die Bestimmung der Leitfähigkeit der thermophoretisch abgeschiedenen Ruße nur teilweise möglich war, erfolgte die Korrelation der mittels TPO, ESR und RM erhaltenen Rußeigenschaften der Propanruße mit  $0.25 \leq \text{C/O} \leq 0.51$  mit Leitfähigkeitswerten aus der Pressvorrichtung

## 5. Zusammenfassung

bei einer Rußdichte von  $200 \text{ kg m}^{-3}$ . Die Reaktivität der Propanruße stieg hierbei mit sinkender Leitfähigkeit, was durch einen höheren Anteil an (fluoreszierenden) organischen Verbindungen und einer deutlich ungeordneteren Rußnanostruktur mit kleineren Kristalliten und einer höheren Anzahl an Defekten erklärt werden konnte.

Die Analyse von CAST-Rußen mit unterschiedlichen Anteilen an organischem Kohlenstoff (OC) von 4 %, 47 % und 87 % zeigte mit steigendem OC-Anteil einen Farbwechsel der Ruße von schwarz nach braun. Mit steigendem OC-Anteil traten zusätzliche Schwingungen aromatischer Verbindungen in den FTIR-Spektren, ein höherer fluoreszierender Untergrund bei der RM-Analyse, sowie eine zusätzliche Schulter bei  $1200 \text{ cm}^{-1}$  in den Raman-Spektren auf, die durch die höhere Konzentration der organischen Bestandteile hervorgerufen wurden. Die RM-Analysen zeigten eine Abnahme der strukturellen Ordnung mit steigendem OC-Anteil und stimmten damit größtenteils mit den Ergebnissen der HRTEM-Analyse überein, die ebenfalls die geringste strukturelle Ordnung und eine amorphe Struktur für den CAST-Ruß mit dem höchsten OC-Anteil (87 % OC) bestimmte. Die beiden CAST-Ruße mit 4 % sowie 47 % wiesen dagegen beide eine turbostratische Rußstruktur mit ähnlichen Kristallitgrößen auf, obwohl die HRTEM-Aufnahmen und die Elektronendiffraktogramme eine ungeordnetere Struktur des CAST-Rußes mit 47 % OC im Vergleich zum CAST-Ruß mit 4 % OC andeuteten. Bei der *in situ* Verfolgung der Änderung der Rußstruktur der CAST-Ruße mittels RM bei der stufenweisen Oxidation, kam es bei den beiden CAST-Rußen mit hohem OC-Anteil bei niedrigen Temperaturen zur Abnahme der Intensität des Fluoreszenzuntergrundes und der Intensität der Schulter bei  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , da die organischen Bestandteile verdampften, umgewandelt oder oxidiert wurden. Zusätzlich nahm die mittlere Kristallitgröße geringfügig ab, bis ab  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Zunahme der Kristallitgröße und damit eine Zunahme der strukturellen Ordnung durch Kristallitwachstum oder den Abbrand kleinerer Kristallite erfolgte. Der CAST-Ruß mit 4 % OC-Anteil erfuhr dagegen erst bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Abnahme der amorphen Bestandteile. Bei einer Temperatur von  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  waren die Raman-Spektren und damit die Nanostruktur der CAST-Ruße mit unterschiedlichem OC-Anteil identisch. Dies war unabhängig von der Ausgangsstruktur und dem OC-Anteil, da die strukturelle Ordnung während der Oxidation zunahm und die chemische Heterogenität innerhalb der Proben abnahm, während amorphe Strukturen und organische Komponenten oxidiert wurden. Auch GfG-Ruß, der analog zu den CAST-Rußen oxidiert wurde, zeigt eine geringe Abnahme der Ordnung bis  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , gefolgt von einem Kristallitwachstum, wobei die strukturellen Änderungen des GfG-Rußes stärker waren, als die der CAST-Ruße.

Zusammengefasst wurde der Einfluss des Kraftstoffes in Form unterschiedlicher Biodieselanteile neben dem Einfluss der Motorparameter Einspritzdruck und Ladeluftdruck genauso wie der Einfluss der Verbrennungsbedingungen von Propanrußen und des OC-Anteils von CAST-Rußen auf die Eigenschaften und die Reaktivität der entstandenen Ruße untersucht. Dabei stehen die physikochemischen Eigenschaften der Ruße, neben der Reaktivität, selbst in einem Zusammenhang und beeinflussen sich gegenseitig, was Untersuchungen des Einflusses einer Rußeigenschaft auf die Oxidationsreaktivität erschwert. Bei den Untersuchungen der Propanruße und der CAST-Ruße konnten Einflüsse des Kraftstoffes und anorganischer Verbindungen ausgeschlossen werden, sodass nur die in der Diffusionsflamme vorherrschenden Verbrennungsbedingungen die Struktur und Eigenschaften der erzeugten Ruße bestimmten. Bei den motorisch erzeugten Rußen beeinflussten der Kraftstoff und die Motorparameter zusammen mit den Verbrennungsbedingungen im Motor und einem Eintrag anorganischer Bestandteile über die motorische Verbrennung die

Struktur und Eigenschaften der Ruße. Dazu kam der Vergleich mit Referenzsubstanzen, wie GfG-Ruß, dem Industrieruß Printex XE2 und Graphitpulver, die über unterschiedliche Mechanismen entstehen und deshalb in vielen Eigenschaften von den Propanrußen oder motorischen Rußen abweichen.

Bei der Analyse der Oxidationsreaktivität der Propanruße und der CAST-Ruße konnte die Reaktivität mit der Nanostruktur korreliert werden, während die Reaktivität der motorischen Ruße eher mit der Größe und damit der Struktur der Rußagglomerate in Verbindung gebracht werden konnte. Auch die Zusammensetzung der Propanruße, der CAST-Ruße und der motorischen Ruße konnte jeweils mit der Reaktivität in Verbindung gebracht werden. Bei den motorischen Rußen war die Konzentration und Zusammensetzung der Asche die ausschlaggebende Größe, während bei den Propanrußen und den CAST-Rußen der Anteil an organischen Verbindungen wichtigstes Kriterium für die Reaktivität der Ruße war. Sollen die Ruße oder Referenzmaterialien untereinander verglichen werden, kann dies zu Problemen führen, da schon kleine Änderungen z. B. bei der Rußerzeugung starke Auswirkungen auf die Rußeigenschaften haben können, was bei der Verwendung des additivierten Kraftstoffes zu erkennen war. So kann nicht klar bestimmt werden, ob die Unterschiede der motorischen Ruße, die mittels des additivierten Kraftstoffes (B7) mit 7% Biodiesel erzeugt wurden, zu den Rußen, die mittels fossilem Diesel (B0) und purem Biodiesel (B100) generiert wurden, über den Biodieselanteil oder über die Additive hervorgerufen wurden.

Zur Untersuchung des Einflusses von Rußerzeugungsparametern (z. B. Motorbetriebsparameter, C/O-Verhältnis in einer Flamme, Kraftstoff) oder speziellen Rußeigenschaften (z. B. OC-Anteil, Nanostruktur, Leitfähigkeit) auf andere Rußeigenschaften wie z. B. die Oxidationsreaktivität oder die Nanostruktur, sollten deshalb möglichst wenige Parameter variiert werden, um die Rußproben möglichst ähnlich zu erzeugen. Für die umfassende Rußcharakterisierung ist der Einsatz unterschiedlicher Methoden sinnvoll. Die Rußreaktivität kann mittels TPO bestimmt werden. Die Analyse der Partikelgrößen (Agglomerate sowie Primärpartikel) kann mittels SMPS, REM und TEM erfolgen. Ein Einblick in die Nanostruktur der Ruße kann durch RM, HRTEM und XRD gewonnen werden. Die chemische Zusammensetzung der Ruße ist über Elementaranalyse, thermooptische Methoden, Spektroskopie oder ICP-MS zugänglich. Dabei kann auch über NanoSIMS oder Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse eine orts aufgelöste Analyse der Bestandteile erfolgen. Je mehr unterschiedliche Methoden zur Rußcharakterisierung kombiniert werden, desto umfassender sind die über den Ruß erhaltenen Erkenntnisse. Dabei ist die umfassende Charakterisierung der Ruße wichtig, um auch Änderungen anderer als der eigentlich untersuchten Eigenschaft festzustellen, da die meisten physikochemischen Eigenschaften von Rußen verknüpft vorliegen und sich gegenseitig beeinflussen oder durch eine bestimmte Kombination aus z. B. strukturellen Eigenschaften wie der Nanostruktur mit einer Rußzusammensetzung wie Aschebestandteilen hervorgerufen werden.

# A Literaturverzeichnis

- [1] Richtlinie 2008/50/EG, *ABI. EU* **2008**, L152, 2–44.
- [2] Umweltbundesamt - Fachgebiet II 4.2 Beurteilung der Luftqualität, Feinstaub (PM<sub>10</sub>) im Jahr 2015, **2016**, [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/358/dokumente/pm10\\_2015\\_1.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/358/dokumente/pm10_2015_1.pdf) (besucht am 27.06.2016).
- [3] A. Sydbom, A. Blomberg, S. Parnia, N. Stenfors, T. Sandström, S.-E. Dahlen, Health Effects of Diesel Exhaust Emissions, *Eur. Respir. J.* **2001**, 17, 733–746.
- [4] I. M. Kennedy, The Health Effects of Combustion-Generated Aerosols, *P. Combust. Inst.* **2007**, 31, 2757–2770.
- [5] W. C. Hinds, *Aerosol Technology : Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2. Ed., **1999**.
- [6] Umweltbundesamt, Feinstaubbelastung in Deutschland, **2009**, <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3565.pdf> (besucht am 28.06.2016).
- [7] D. B. Kittelson, Engines and Nanoparticles: A Review, *J. Aerosol Sci.* **1998**, 29, 575–588.
- [8] ADAC, Welche Plakette für mein Fahrzeug?, Allgemeiner Deutscher Automobil-Club e.V., <https://www.adac.de/infotestrat/umwelt-und-innovation/umweltzonen/plakettenverordnung.aspx> (besucht am 28.06.2016).
- [9] K. H. Dietsche, *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*, Robert Bosch GmbH, Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden, 28. Ed., **2014**.
- [10] B. A. A. L. van Setten, M. Makkee, J. A. Moulijn, Science and Technology of Catalytic Diesel Particulate Filters, *Catal. Rev.* **2001**, 43, 489–564.
- [11] B. R. Stanmore, J. Brillhac, P. Gilo, The Oxidation of Soot: A Review of Experiments, Mechanisms and Models, *Carbon* **2001**, 39, 2247–2268.
- [12] R. L. Vander Wal, A. J. Tomasek, Soot Oxidation: Dependence upon Initial Nanostructure, *Combust. Flame* **2003**, 134, 1–9.
- [13] J. P. A. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn, Catalysts for the Oxidation of Soot from Diesel Exhaust Gases. I. An Exploratory Study, *Appl. Catal. B* **1996**, 8, 57–78.
- [14] O. P. Bhardwaj, F. Kremer, S. Pischinger, B. Lüers, A. F. Kolbeck, T. Koerfer, Impact of Biomass-Derived Fuels on Soot Oxidation and DPF Regeneration Behavior, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* **2013**, 6, 505–520.
- [15] M. Lapuerta, F. Oliva, J. R. Agudelo, A. L. Boehman, Effect of Fuel on the Soot Nanostructure and Consequences on Loading and Regeneration of Diesel Particulate Filters, *Combust. Flame* **2012**, 159, 844–853.
- [16] E. J. Barrientos, M. M. Maricq, A. L. Boehman, J. E. Andersson, Impact of Ester Structures on the Soot Characteristics and Soot Oxidative Reactivity of Biodiesel, *SAE Technical Paper* **2015**, 2015-01-1080.
- [17] O. Bhardwaj, B. Lüers, B. Holderbaum, T. Koerfer, S. Pischinger, M. Honkanen, Utilization of HVO Fuel Properties in a High Efficiency Combustion System: Part 2: Relationship of Soot Characteristics with its Oxidation Behavior in DPF, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* **2014**, 7, 979–994.

- [18] A. L. Boehman, J. Song, M. Alam, Impact of Biodiesel Blending on Diesel Soot and the Regeneration of Particulate Filters, *Energ. Fuel.* **2005**, *19*, 1857–1864.
- [19] A. Liati, A. Spiteri, P. Dimopoulos Eggenschwiler, N. Vogel-Schüble, Microscopic Investigation of Soot and Ash Particulate Matter Derived from Biofuel and Diesel: Implications for the Reactivity of Soot, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1–18.
- [20] P. Ye, C. Sun, M. Lapuerta, J. Agudelo, R. Vander Wal, A. L. Boehman, T. J. Toops, S. Daw, Impact of Rail Pressure and Biodiesel Fueling on the Particulate Morphology and Soot Nanostructures from a Common-rail Turbocharged Direct Injection Diesel Engine, *Int. J. Engine Res.* **2016**, *17*, 193–208.
- [21] S. Pinzi, P. Rounce, J. M. Herreros, A. Tsolakis, M. Pilar Dorado, The Effect of Biodiesel Fatty Acid Composition on Combustion and Diesel Engine Exhaust Emissions, *Fuel* **2013**, *104*, 170–182.
- [22] M. Salamanca, J. R. Agudelo, F. Mondragón, A. Santamaría, Chemical Characteristics of the Soot Produced in a High-Speed Direct Injection Engine Operated with Diesel/Biodiesel Blends, *Combust. Sci. Technol.* **2012**, *184*, 1179–1190.
- [23] M. Knauer, M. Carrara, D. Rothe, R. Niessner, N. P. Ivleva, Changes in Structure and Reactivity of Soot during Oxidation and Gasification by Oxygen, Studied by Micro-Raman Spectroscopy and Temperature Programmed Oxidation, *Aerosol Sci. Technol.* **2009**, *43*, 1–8.
- [24] M. Knauer, M. E. Schuster, D. Su, R. Schlögl, R. Niessner, N. P. Ivleva, Soot Structure and Reactivity Analysis by Raman Microspectroscopy, Temperature-Programmed Oxidation, and High-Resolution Transmission Electron Microscopy, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13871–13880.
- [25] N. P. Ivleva, A. Messerer, X. Yang, R. Niessner, U. Pöschl, Raman Microspectroscopic Analysis of Changes in the Chemical Structure and Reactivity of Soot in a Diesel Exhaust Aftertreatment Model System, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 3702–3707.
- [26] B. Grob, J. Schmid, N. P. Ivleva, R. Niessner, Conductivity for Soot Sensing: Possibilities and Limitations, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 3586–3592.
- [27] G. Hagen, C. Feistkorn, S. Wiegärtner, A. Heinrich, D. Brüggemann, R. Moos, Conductometric Soot Sensor for Automotive Exhausts: Initial Studies, *Sensors* **2010**, *10*, 1589–1598.
- [28] L. J. Van der Pauw, A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape, *Philips Res. Rep.* **1958**, *13*, 1–9.
- [29] L. J. Van der Pauw, A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae and Arbitrary Shape, *Philips Tech. Rev.* **1958/59**, *20*, 220–224.
- [30] J. C. Chow, J. G. Watson, D. Crow, D. H. Lowenthal, T. Merrifield, Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements, *Aerosol Sci. Technol.* **2001**, *34*, 23–34.
- [31] P. Kulkarni, P. A. Baron, K. Willeke in *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, (Hrsg.: P. Kulkarni, P. A. Baron, K. Willeke), John Wiley & Sons, Inc., 3. Ed., **2011**, Kap. Introduction to Aerosol Characterization, S. 1–13.
- [32] J. H. Vincent in *Aerosol Sampling Science, Standards, Instrumentation and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, **2007**, Kap. Part A Scientific Framework for Aerosol Sampling, S. 1–218.
- [33] S. K. Friedlander in *Smoke, Dust, and Haze - Fundamentals of Aerosol Dynamics*, Oxford University Press, 2. Ed., **2000**, Kap. Aerosol Characterization, S. 1–25.

- [34] W. John in *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, (Hrsg.: P. Kulkarni, P. A. Baron, K. Willeke), John Wiley & Sons, Inc., 3. Ed., **2011**, Kap. Size Distribution Characteristics of Aerosols, S. 41–54.
- [35] N. Mahowald, D. S. Ward, S. Kloster, M. G. Flanner, C. L. Heald, N. G. Heavens, P. G. Hess, J.-F. Lamarque, P. Y. Chuang, Aerosol Impacts on Climate and Biogeochemistry, *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2011**, *36*, 45–74.
- [36] K. T. Whitby, The Physical Characteristics of Sulfur Aerosols, *Atmos. Environ.* **1978**, *12*, 135–159.
- [37] U. Pöschl, Atmosphärische Aerosole: Zusammensetzung, Transformation, Klima- und Gesundheitseffekte, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7690–7712.
- [38] P.-P. Tan, S.-S. Ruan, Z.-Y. Hu, D.-M. Lou, H. Li, Particle Number Emissions from a Light-Duty Diesel Engine with Biodiesel Fuels under Transient-State Operating Conditions, *Appl. Energy* **2014**, *113*, 22–31.
- [39] J. Desantes, V. Bermúdez, J. García, E. Fuentes, Effects of Current Engine Strategies on the Exhaust Aerosol Particle Size Distribution from a Heavy-Duty Diesel Engine, *J. Aerosol Sci.* **2005**, *36*, 1251–1276.
- [40] A. Ibaldo-Mulli, H.-E. Wichmann, W. Kreyling, A. Peters, Epidemiological Evidence on Health Effects of Ultrafine Particles, *J. Aerosol Med.* **2002**, *15*, 189–201.
- [41] DIN Deutsches Institut für Normung, Entwurf Reineräume und zugehörige Reineräumebereiche - Teil 1: Klassifizierung der Luftreinheit anhand der Partikelkonzentration; Deutsche Fassung prEN ISO 14644-1:2014, Beuth Verlag GmbH, **2014**.
- [42] C. N. Davies, Generation and Characterization of Aerosols, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1987**, *6*, 143–194.
- [43] O. Boucher, D. Tanré, Estimation of the Aerosol Perturbation to the Earth’s Radiative Budget over Oceans using POLDER Satellite Aerosol Retrievals, *Geophys. Res. Lett.* **2000**, *27*, 1103–1106.
- [44] C. L. Heald, D. A. Ridley, J. H. Kroll, S. R. H. Barrett, K. E. Cady-Pereira, M. J. Alvarado, C. D. Holmes, Contrasting the Direct Radiative Effect and Direct Radiative Forcing of Aerosols, *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14*, 5513–5527.
- [45] J. Penner, M. Andreae, H. Annegarn, L. Barrie, J. Feichter, D. Hegg, A. Jayaraman, R. Leaitch, D. Murphy, J. Nganga, G. Pitari, et al. in *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, (Hrsg.: B. Nyenzi, J. Prospero), Cambridge Univ. Press, Cambridge, **2001**, Kap. Aerosols, their Direct and Indirect Effects, S. 289–347.
- [46] U. Dusek, G. P. Frank, L. Hildebrandt, J. Curtius, J. Schneider, S. Walter, D. Chand, F. Drewnick, S. Hings, D. Jung, S. Borrmann, M. O. Andreae, Size Matters more than Chemistry for Cloud-Nucleating Ability of Aerosol Particles, *Science* **2006**, *312*, 1375–1378.
- [47] D. Rosenfeld, U. Lohmann, G. B. Raga, C. D. O’Dowd, M. Kulmala, S. Fuzzi, A. Reissell, M. O. Andreae, Flood or Drought: How Do Aerosols Affect Precipitation?, *Science* **2008**, *321*, 1309–1313.
- [48] E. J. Davis, G. Schweiger, *The Airborne Microparticle*, Springer, **2002**, S. 585–661, 670–677.
- [49] D. E. Evans, R. M. Harrison, J. G. Ayres, The Generation and Characterisation of Elemental Carbon Aerosols for Human Challenge Studies, *J. Aerosol Sci.* **2003**, *34*, 1023–1041.

- [50] J. H. Vincent in *Aerosol Sampling Science, Standards, Instrumentation and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, **2007**, Kap. Health Effects and Limit Values, S. 289–307.
- [51] T. C. Carvalho, J. I. Peters, R. O. W. III, Influence of Particle Size on Regional Lung Deposition - What Evidence is There?, *Int. J. Pharm.* **2011**, *406*, 1–10.
- [52] J. Heyder, J. Gebhart, G. Rudolf, C. Schiller, W. Stahlhofen, Deposition of Particles in the Human Respiratory Tract in the Size Range 0.005 –15  $\mu\text{m}$ , *J. Aerosol Sci.* **1986**, *17*, 811–825.
- [53] G. Oberdörster, J. Ferin, B. E. Lehnert, Correlation between Particle Size, in Vivo Particle Persistence, and Lung Injury, *Environ. Health Perspect.* **1994**, *102*, 173–179.
- [54] J. S. Lighty, J. M. Veranth, A. F. Sarofim, Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health, *J. Air Waste Manage. Assoc.* **2000**, *50*, 1565–1618.
- [55] DIN Deutsches Institut für Normung, Norm-Entwurf DIN EN 12341:2012-07 Außenluft - Gravimetrisches Standardmessverfahren für die Bestimmung der PM10- oder PM2,5-Massenkonzentration des Schwebstaubes; Deutsche Fassung prEN 12341:2012, Beuth Verlag GmbH, **2012**.
- [56] A. Petzold, J. A. Ogren, M. Fiebig, P. Laj, S. M. Li, U. Baltensperger, T. Holzer-Popp, S. Kinne, G. Pappalardo, N. Sugimoto, C. Wehrli, A. Wiedensohler, X. Y. Zhang, Recommendations for Reporting „Black Carbon“ Measurements, *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*, 8365–8379.
- [57] J. A. Ogren, R. J. Charlson, Elemental Carbon in the Atmosphere: Cycle and Lifetime, *Tellus* **1983**, *35B*, 241–254.
- [58] M. O. Andreae, A. Gelencsér, Black Carbon or Brown Carbon? The Nature of Light-absorbing Carbonaceous Aerosols, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 3131–3148.
- [59] A. Y. Watson, P. A. Valberg, Carbon Black and Soot: Two Different Substances, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **2001**, *62*, 218–228.
- [60] T. C. Bond, S. J. Doherty, D. W. Fahey, P. M. Forster, T. Berntsen, B. J. DeAngelo, M. G. Flanner, S. Ghan, B. Kärcher, D. Koch, et al., Bounding the Role of Black Carbon in the Climate System: A Scientific Assessment, *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2013**, *118*, 5380–5552.
- [61] J. Shah, J. Rau, Carbonaceous-Species Methods Comparison Study: Interlaboratory round-robin interpretation of results. Final report, 12 Jun 89-12 Dec 90, Report PB-92-123827/XAB; ARB-R-91/469, **1990**.
- [62] H. Bockhorn in *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, (Hrsg.: H. Bockhorn), Springer Series in Chemical Physics 59, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg, 1. Aufl., **1994**, Kap. A Short Introduction to the Problem, S. 3–7.
- [63] B. Haynes, H. Wagner, Soot Formation, *Prog. Energy Combust. Sci.* **1981**, *7*, 229–273.
- [64] H. Calcote, Mechanisms of Soot Nucleation in Flames - A Critical Review, *Combust. Flame* **1981**, *42*, 215–242.
- [65] H. Richter, J. Howard, Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Growth to Soot - A Review of Chemical Reaction Pathways, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2000**, *26*, 565–608.
- [66] Z. A. Mansurov, Soot Formation in Combustion Processes (Review), *Combust. Explos. Shock Waves* **2005**, *41*, 727–744.

- [67] M. Frenklach, Reaction Mechanism of Soot Formation in Flames, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2028–2037.
- [68] J. Xi, B.-J. Zhong, Soot in Diesel Combustion Systems, *Chem. Eng. Technol.* **2006**, *29*, 665–673.
- [69] M. Berthelot, Über die Einwirkung der Hitze auf einige Kohlenwasserstoffe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1866**, *139*, 272–282.
- [70] A. Krestinin, Polyne Model of Soot Formation Process, *Symp. Int. Combust.* **1998**, *27*, 1557–1563.
- [71] A. V. Krestinin, M. B. Kislov, A. V. Raevskii, O. I. Kolesova, L. N. Stesik, On the Mechanism of Soot Particle Formation, *Kinet. Catal.* **2000**, *41*, 90–98.
- [72] P. Dearden, R. Long, Soot Formation in Ethylene and Propane Diffusion Flames, *J. Appl. Chem.* **1968**, *18*, 243–251.
- [73] K. Homann, H. Wagner, Some New Aspects of the Mechanism of Carbon Formation in Premixed Flames, *Symp. Int. Combust.* **1967**, *11*, 371–379.
- [74] H. Wang, M. Frenklach, A Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames, *Combust. Flame* **1997**, *110*, 173–221.
- [75] M. Frenklach, H. Wang in *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, (Hrsg.: H. Bockhorn), Springer Series in Chemical Physics 59, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg, 1. Aufl., **1994**, Kap. Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation, S. 165–192.
- [76] K.-H. Homann, Fulleren- und Rußbildung - Wege zu großen Teilchen in Flammen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2572–2590.
- [77] J. Mckinnon, E. Meyer, J. B. Howard, Infrared Analysis of Flame-Generated PAH Samples, *Combust. Flame* **1996**, *105*, 161–166.
- [78] M. Frenklach, H. Wang, Detailed Modeling of Soot Particle Nucleation and Growth, *Symp. Int. Combust.* **1990**, *23*, 1559–1566.
- [79] J. A. Miller, R. J. Kee, C. K. Westbrook, Chemical Kinetics and Combustion Modeling, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 345–387.
- [80] M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner, S. E. Stein, Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-tube Pyrolysis of Acetylene, *Symp. Int. Combust.* **1984**, *20*, 887–901.
- [81] M. Frenklach, On Surface Growth Mechanism of Soot Particles, *Symp. Int. Combust.* **1996**, *26*, 2285–2293.
- [82] H. Bockhorn, T. Schäfer in *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, (Hrsg.: H. Bockhorn), Springer Series in Chemical Physics 59, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg, 1. Aufl., **1994**, Kap. A Growth of Soot Particles in Premixed Flames by Surface Reactions, S. 253–273.
- [83] H. Marsh, K. Kuo in *Introduction to Carbon Science*, (Hrsg.: H. Marsh), Butterworth-Heinemann, **1989**, Kap. Kinetics and Catalysis of Carbon Gasification, S. 107–151.
- [84] I. Glassman, R. A. Yetter in *Combustion*, (Hrsg.: I. Glassman, R. A. Yetter), Academic Press, Burlington, Fourth Edition, **2008**, Kap. Environmental Combustion Considerations, S. 409–494.
- [85] O. I. Smith, Fundamentals of Soot Formation in Flames with Application to Diesel Engine Particulate Emissions, *Prog. Engery Combust. Sci.* **1981**, *7*, 275–291.

- [86] R. H. Moore, L. D. Ziemba, D. Dutcher, A. J. Beyersdorf, K. Chan, S. Crumeyrolle, T. M. Raymond, K. L. Thornhill, E. L. Winstead, B. E. Anderson, Mapping the Operation of the Miniature Combustion Aerosol Standard (Mini-CAST) Soot Generator, *Aerosol Sci. Technol.* **2014**, *48*, 467–479.
- [87] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman Microspectroscopy of Soot and Related Carbonaceous Materials: Spectral Analysis and Structural Information, *Carbon* **2005**, *43*, 1731–1742.
- [88] A. I. Medalia, D. Rivin, D. R. Sanders, A Comparison of Carbon Black with Soot, *Sci. Total Environ.* **1983**, *31*, 1–22.
- [89] J. R. Millette, R. S. Brown, W. B. Hill, Using Environmental Forensic Microscopy in Exposure Science, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* **2007**, *18*, 20–30.
- [90] H. J. Seong, A. L. Boehman, Studies of Soot Oxidative Reactivity using a Diffusion Flame Burner, *Combust. Flame* **2012**, *159*, 1864–1875.
- [91] A. D’Anna, Combustion-formed Nanoparticles, *P. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 593–613.
- [92] S. J. Harris, M. Maricq, The Role of Fragmentation in Defining the Signature Size Distribution of Diesel Soot, *J. Aerosol Sci.* **2002**, *33*, 935–942.
- [93] A. Clague, J. Donnet, T. Wang, J. Peng, A Comparison of Diesel Engine Soot with Carbon Black, *Carbon* **1999**, *37*, 1553–1565.
- [94] R. Niessner, The Many Faces of Soot: Characterization of Soot Nanoparticles Produced by Engines, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2014**, *53*, 12366–12379.
- [95] H. Palmer, C. Cullis in *Chemistry and Physics of Carbon: A Series of Advances*, Bd. 1, (Hrsg.: P. Walker), Marcel Dekker, New York, **1965**, Kap. The Formation of Carbon from Gases, S. 265–325.
- [96] R. L. Vander Wal, A. J. Tomasek, Soot Nanostructure: Dependence upon Synthesis Conditions, *Combust. Flame* **2004**, *136*, 129–140.
- [97] M. Lapuerta, F. J. Martos, J. M. Herreros, Effect of Engine Operating Conditions on the Size of Primary Particles Composing Diesel Soot Agglomerates, *J. Aerosol Sci.* **2007**, *38*, 455–466.
- [98] D. S. Su, R. E. Jentoft, J. O. Müller, D. Rothe, E. Jacob, C. D. Simpson, v. Tomović, K. Müllen, A. Messerer, U. Pöschl, R. Niessner, R. Schlögl, Microstructure and Oxidation Behaviour of Euro IV Diesel Engine Soot: a Comparative Study with Synthetic Model Soot Substances, *Catal. Today* **2004**, *90*, 127–132.
- [99] T. Lu, C. S. Cheung, Z. Huang, Effects of Engine Operating Conditions on the Size and Nanostructure of Diesel Particles, *J. Aerosol Sci.* **2012**, *47*, 27–38.
- [100] T. Ishiguro, Y. Takatori, K. Akihama, Microstructure of Diesel Soot Particles Probed by Electron Microscopy: First Observation of Inner Core and Outer Shell, *Combust. Flame* **1997**, *108*, 231–234.
- [101] K. Yehliu, R. L. Vander Wal, O. Armas, A. L. Boehman, Impact of Fuel Formulation on the Nanostructure and Reactivity of Diesel Soot, *Combust. Flame* **2012**, *159*, 3597–3606.
- [102] J. O. Müller, D. S. Su, R. E. Jentoft, J. Kröhnert, F. C. Jentoft, R. Schlögl, Morphology-Controlled Reactivity of Carbonaceous Materials towards Oxidation, *Catal. Today* **2005**, *102–103*, 259–265.
- [103] D. R. Tree, K. I. Svensson, Soot Processes in Compression Ignition Engines, *Prog. Engery Combust. Sci.* **2007**, *33*, 272–309.

- [104] P. L. Walker in *Carbon and Coal Gasification: Science and Technology*, (Hrsg.: J. L. Figueiredo, J. A. Moulijn), Springer Netherlands, Dordrecht, **1986**, Kap. Carbon Gasification - A Ubiquitous Reaction of Great Importance to Mankind, S. 3–23.
- [105] B. Lur'e, A. Mikhno, Interaction of NO<sub>2</sub> with Soot, *Kinet. Catal.* **1997**, *38*, 490–497.
- [106] A. Hollman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co, 102. Aufl., **2007**.
- [107] J. Moulijn, F. Kapteijn, Towards a Unified Theory of Reactions of Carbon with Oxygen-Containing Molecules, *Carbon* **1995**, *33*, 1155–1165.
- [108] F. Marcuccilli, P. Gilot, B. Stanmore, G. Prado, Experimental and Theoretical Study of Diesel Soot Reactivity, *Symp. Int. Combust.* **1994**, *25*, 619–626.
- [109] Z. Du, A. F. Sarofim, J. P. Longwell, C. A. Mims, Kinetic Measurement and Modeling of Carbon Oxidation, *Energ. Fuel.* **1991**, *5*, 214–221.
- [110] J. P. A. Neeft, T. X. Nijhuis, E. Smakman, M. Makee, J. A. Moulijn, Kinetics of the Oxidation of Diesel Soot, *Fuel* **1997**, *76*, 1129–1136.
- [111] P. Gilot, F. Bonnefoy, F. Marcuccilli, G. Prado, Determination of Kinetic Data for Soot Oxidation. Modeling of Competition between Oxygen Diffusion and Reaction during Thermogravimetric Analysis, *Combust. Flame* **1993**, *95*, 87–100.
- [112] P. Ciambelli, M. D'Amore, V. Palma, S. Vaccaro, Catalytic Oxidation of an Amorphous Carbon Black, *Combust. Flame* **1994**, *99*, 413–421.
- [113] C. Querini, M. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U. Sedrán, E. Miro, Catalytic Combustion of Diesel Soot Particles. Activity and Characterization of Co/MgO and Co,K/MgO Catalysts, *Appl. Catal. B* **1998**, *15*, 5–19.
- [114] B. R. Stanmore, T. V., J.-F. Brillhac, Oxidation of Carbon by NO<sub>x</sub>, with Particular Reference to NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O, *Fuel* **2008**, *87*, 131–146.
- [115] M. Jeguirim, T. V., J. Brillhac, E. P., Oxidation Mechanism of Carbon Black by NO<sub>2</sub>: Effect of Water Vapor, *Fuel* **2005**, *84*, 1949–1956.
- [116] M. Akhter, A. Chughtai, S. Smith, Reaction of Hexane Soot with NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5334–5342.
- [117] W. Schüle in *Technische Thermodynamik: Zweiter Band: Höhere Thermodynamik mit Einschluß der chemischen Zustandsanderehgeh nebst ausgewählten Abschnitten aus dem Gesammebet der technischen Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1920**, Kap. Das Wassergas-Gleichgewicht, S. 213–217.
- [118] A. Messerer, R. Niessner, U. Pöschl, Comprehensive Kinetic Characterization of the Oxidation and Gasification of Model and Real Diesel Soot by Nitrogen Oxides and Oxygen under Engine Exhaust Conditions: Measurement, Langmuir-Hinshelwood, and Arrhenius parameters, *Carbon* **2006**, *44*, 307–324.
- [119] F. Bonnefoy, P. Gilot, B. Stanmore, G. Prado, A Comparative Study of Carbon Black and Diesel Soot Reactivity in the Temperature Range 500–600°C-Effect of Additives, *Carbon* **1994**, *32*, 1333–1340.
- [120] H. Bladt, N. P. Ivleva, R. Niessner, Internally Mixed Multicomponent Soot: Impact of Different Salts on Soot Structure and Thermo-Chemical Properties, *J. Aerosol Sci.* **2014**, *70*, 26–35.
- [121] H. Bladt, J. Schmid, E. D. Kireeva, O. B. Popovicheva, N. M. Perseantseva, M. A. Timofeev, K. Heister, J. Uihlein, N. P. Ivleva, R. Niessner, Impact of Fe Content in

- Laboratory-Produced Soot Aerosol on its Composition, Structure, and Thermo-Chemical Properties, *Aerosol Sci. Technol.* **2012**, *46*, 1337–1348.
- [122] B. B. Hansen, A. D. Jensen, P. A. Jensen, Performance of Diesel Particulate Filter Catalysts in the Presence of Biodiesel Ash Species, *Fuel* **2013**, *106*, 234–240.
- [123] J. P. Neeft, O. P. van Pruissen, M. Makkee, J. A. Moulijn, Catalysts for the Oxidation of Soot from Diesel Exhaust Gases II. Contact between Soot and Catalyst under Practical Conditions, *Appl. Catal. B* **1997**, *12*, 21–31.
- [124] J. P. A. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn, Catalytic oxidation of carbon black. I. Activity of catalysts and classification of oxidation profiles, *Fuel* **1998**, *77*, 111–119.
- [125] J.-N. Rouzaud, S. Duber, M. Pawlyta, T. Cacciaguerra, C. Clinard, TEM Study of Carbon Nanoparticles. Relationships Multiscale Organization - Properties, Proceedings of the American Carbon Society, **2004**, [http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2004\\_C052.pdf](http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2004_C052.pdf).
- [126] T. Lu, C. S. Cheung, Z. Huang, Size-Resolved Volatility, Morphology, Nanostructure, and Oxidation Characteristics of Diesel Particulate, *Energ. Fuel.* **2012**, *26*, 6168–6176.
- [127] J. Song, M. Alam, A. L. Boehman, U. Kim, Examination of the Oxidation Behavior of Biodiesel Soot, *Combust. Flame* **2006**, *146*, 589–604.
- [128] N. Lamharess, L. Starck, C. N. Millet, P. Da Costa, Effect of Biofuels on Catalyzed Diesel Particulate Filter Regeneration, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 462–466.
- [129] K. Al-Qurashi, A. L. Boehman, Impact of Exhaust Gas Recirculation (EGR) on the Oxidative Reactivity of Diesel Engine Soot, *Combust. Flame* **2008**, *155*, 675–695.
- [130] K. Al-Qurashi, A. D. Lueking, A. L. Boehman, The Deconvolution of the Thermal, Dilution, and Chemical Effects of Exhaust Gas Recirculation (EGR) on the Reactivity of Engine and Flame Soot, *Combust. Flame* **2011**, *158*, 1696–1704.
- [131] U. Leidenberger, W. Mühlbauer, S. Lorenz, S. Lehmann, D. Brüggemann, Experimental Studies on the Influence of Diesel Engine Operating Parameters on Properties of Emitted Soot Particles, *Combust. Sci. Technol.* **2012**, *184*, 1–15.
- [132] K. Yehliu, O. Armas, R. L. Vander Wal, A. L. Boehman, Impact of Engine Operating Modes and Combustion Phasing on the Reactivity of Diesel Soot, *Combust. Flame* **2013**, *160*, 682–691.
- [133] R. Schlögl, Zum Mechanismus der Oxidation von elementarem Kohlenstoff mit Sauerstoff, *Chem. unserer Zeit* **1994**, *28*, 166–179.
- [134] F. Emmerich, Evolution with Heat Treatment of Crystallinity in Carbons, *Carbon* **1995**, *33*, 1709–1715.
- [135] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [136] J.-O. Müller, B. Frank, R. E. Jentoft, R. Schlögl, D. Su, The Oxidation of Soot Particulate in the Presence of NO<sub>2</sub>, *Catal. Today* **2012**, *191*, 106–111.
- [137] P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, The Role of NO in the Regeneration of Catalytic Ceramic Filters for Soot Removal from Exhaust Gases, *Catal. Today* **2000**, *60*, 43–49.
- [138] P. Ciambelli, P. Corbo, P. Parrella, M. Scialò, S. Vaccaro, Catalytic Oxidation of Soot from Diesel Exhaust Gases: 1. Screening of Metal Oxide Catalysts by TG-DTG-DTA Analysis, *Thermochim. Acta* **1990**, *162*, 83–89.

- [139] J. Moulijn, F. Kapteijn in *Carbon and Coal Gasification: Science and Technology*, (Hrsg.: J. L. Figueiredo, J. A. Moulijn), Springer Netherlands, Dordrecht, **1986**, Kap. Catalytic Gasification, S. 181–195.
- [140] D. McKee, Catalysis of the Graphite-Water Vapor Reaction by Alkaline Earth Salts, *Carbon* **1979**, *17*, 419–425.
- [141] D. McKee, D. Chatterji, The Catalytic Behavior of Alkali Metal Carbonates and Oxides in Graphite Oxidation Reactions, *Carbon* **1975**, *13*, 381–390.
- [142] J. Lahaye, S. Boehm, P. Chambrion, P. Ehrburger, Influence of Cerium Oxide on the Formation and Oxidation of Soot, *Combust. Flame* **1996**, *104*, 199–207.
- [143] P. Eckert, W. Gottschalk, H. Mohr, Rakowski, A. Wimmer, A. Witt in *Grundlagen Verbrennungsmotoren*, (Hrsg.: G. P. Merker, C. Schwarz, R. Teichmann), ATZ/MTZ-Fachbuch, Vieweg+Teubner Verlag, 6., **2012**, Kap. Funktionsweise des Verbrennungsmotors, S. 11–152.
- [144] Robert Bosch GmbH, *Dieselmotor-Management im Überblick*, (Hrsg.: K. Reif), Springer Vieweg, 2. Ed., **2014**, S. 10–39, 148–159, 170–173.
- [145] H. Tschöke, D. Hieber in *Handbuch Verbrennungsmotor Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*, (Hrsg.: R. van Basshuysen, F. Schäfer), ATZ/MTZ-Fachbuch, Springer Vieweg, 7. Ed., **2015**, Kap. Verbrennungsverfahren Dieselmotoren, S. 657–675.
- [146] S. Singh, D. Singh, Biodiesel Production through the Use of Different Sources and Characterization of Oils and their Esters as the Substitute of Diesel: A Review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, *14*, 200–216.
- [147] G. Knothe, Biodiesel and Renewable Diesel: A Comparison, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, *36*, 364–373.
- [148] E. G. Giakoumis, C. D. Rakopoulos, A. M. Dimaratos, D. C. Rakopoulos, Exhaust Emissions of Diesel Engines Operating under Transient Conditions with Biodiesel Fuel Blends, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38*, 691–715.
- [149] A. Demirbaş, Biodiesel Fuels from Vegetable Oils via Catalytic and Non-catalytic Supercritical Alcohol Transesterifications and other Methods: A Survey, *Energ. Convers. Manage.* **2003**, *44*, 2093–2109.
- [150] Richtlinie 2009/28/EG, *ABI. EU* **2009**, *L140/16*, 39–85.
- [151] Stellungnahme des Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschusses, *Europäische Kommission* **2014**, *C015 entgültig*, 39–45.
- [152] Mitteilung der Kommission, *Europäische Kommission* **2011**, *112 endgültig*, 1–16.
- [153] WEISSBUCH, *Europäische Kommission* **2011**, *144 endgültig*, 1–35.
- [154] International Agency for Research on Cancer, Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes, Report, **2013**.
- [155] J. Kagava, Health Effects of Diesel Exhaust Emissions: A Mixture of Air Pollutants of Worldwide Concern, *Toxicology* **2002**, *181–182*, 349–353.
- [156] R. O. McClellan, Health Effects of Diesel Exhaust: A Case Study in Risk Assessment, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1986**, *47*, 1–13.
- [157] R. O. McClellan, Health Effects of Exposure to Diesel Exhaust Particles, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **1987**, *27*, 279–300.
- [158] W. Morgan, R. Reger, D. Tucker, Health Effects of Diesel Emissions, *Ann. Occup. Hyg.* **1997**, *41*, 643–658.
- [159] Richtlinie 70/220/EWG, *ABI. EG* **1970**, *L076*, 1–22.

- [160] Richtlinie 91/441/EWG, *ABI. EG* **1991**, L242, 1–106.
- [161] Richtlinie 94/12/EG, *ABI. EG* **1994**, L100, 42–52.
- [162] Richtlinie 98/69/EG, *ABI. EG* **1998**, L350, 1–57.
- [163] Verordnung (EG) Nr. 715/2007, *ABI. EU* **2007**, L171, 1–16.
- [164] Verordnung (EG) Nr. 692/2008, *ABI. EU* **2008**, L199, 1–133.
- [165] Verordnung (EU) Nr. 566/2011, *ABI. EU* **2011**, L158, 1–24.
- [166] Verordnung (EU) Nr. 459/2012, *ABI. EU* **2012**, L142, 16–24.
- [167] Richtlinie 91/542/EWG, *ABI. EG* **1991**, L295, 1–19.
- [168] Verordnung (EU) Nr. 582/2011, *ABI. EU* **2011**, L167, 1–168.
- [169] Richtlinie 1999/96/EG, *ABI. EG* **2000**, L44, 1–155.
- [170] Kraftfahrt-Bundesamt, Fahrzeugzulassungen (FZ) Bestand an Kraftfahrzeugen nach Umwelt-Merkmalen 1. Januar 2015, **2015**, [http://www.kba.de/SharedDocs/Publikationen/DE/Statistik/Fahrzeuge/FZ/2015/fz13\\_2015\\_pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=2](http://www.kba.de/SharedDocs/Publikationen/DE/Statistik/Fahrzeuge/FZ/2015/fz13_2015_pdf?__blob=publicationFile&v=2) (besucht am 16.02.2016).
- [171] K. H. Dietsche, *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*, Robert Bosch GmbH, Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden, 26. Ed., **2007**, S. 566–567.
- [172] N. D. Courtils, D. Durand, G. Mabilon, M. Prigent, La Dépollution des Gaz D'échappement Diesel au Moyen de Pots Catalytiques d'Oxydation, *Sci. Total Environ.* **1993**, 134, 295–304.
- [173] J. Neeft, M. Makkee, A. Moulijn, Diesel Particulate Emission Control, *Fuel Process. Technol.* **1996**, 47, 1–69.
- [174] T. V. Johnson, Review of Diesel Emissions and Control, *Int. J. Engine Res.* **2009**, 10, 275–285.
- [175] A. Russell, W. S. Epling, Diesel Oxidation Catalysts, *Catal. Rev.* **2011**, 53, 337–423.
- [176] D. Fino, V. Specchia, Open Issues in Oxidative Catalysis for Diesel Particulate Abatement, *Powder Technol.* **2008**, 180, 64–73.
- [177] D. Fino, Diesel Emission Control: Catalytic Filters for Particulate Removal, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, 8, 93–100.
- [178] M. M. Maricq, Chemical Characterization of Particulate Emissions from Diesel Engines: A Review, *J. Aerosol Sci.* **2007**, 38, 1079–1118.
- [179] F. Pischinger, G. Lepperhoff, M. Houben in *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, (Hrsg.: H. Bockhorn), Springer Series in Chemical Physics 59, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg, 1. Aufl., **1994**, Kap. Soot Formation and Oxidation in Diesel Engines, S. 382–395.
- [180] J. Johnson, S. Bagley, L. Gratz, D. Leddy, A Review of Diesel Particulate Control Technologies and Emissions Effects-1992 Homing Memorial Award Lecture, *SAE Technical Paper* **1994**, No. 940233, 1–35.
- [181] M. Lapuerta, R. Ballesteros, F. J. Martos, The Effect of Diesel Engine Conditions on the Size and Morphology of Soot Particles, *Int. J. Vehicle Des.* **2009**, 50, 91–106.
- [182] A. Braun, N. Shah, F. Huggins, K. Kelly, A. Sarofim, C. Jacobsen, S. Wirick, H. Francis, J. Ilavsky, G. Thomas, G. Huffman, X-ray Scattering and Spectroscopy Studies on Diesel Soot from Oxygenated Fuel under Various Engine Load Conditions, *Carbon* **2005**, 43, 2588–2599.
- [183] A. Soewono, S. Rogak, Morphology and Raman Spectra of Engine-Emitted Particulates, *Aerosol Sci. Technol.* **2011**, 45, 1206–1216.

- [184] J. Zhu, K. O. Lee, A. Yozgatligil, M. Y. Choi, Effects of Engine Operating Conditions on Morphology, Microstructure, and Fractal Geometry of Light-duty Diesel Engine Particulates, *P. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 2781–2789.
- [185] A. Neer, U. O. Koylu, Effect of Operating Conditions on the Size, Morphology, and Concentration of Submicrometer Particulates Emitted from a Diesel Engine, *Combust. Flame* **2006**, *146*, 142–154.
- [186] U. Mathis, M. Mohr, R. Kaegi, A. Bertola, K. Boulouchos, Influence of Diesel Engine Combustion Parameters on Primary Soot Particle Diameter, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1887–1892.
- [187] W. Mühlbauer, U. Leidenberger, S. Lorenz, D. Brüggemann, Optical Studies about the Influence of Diesel Engine Operating Parameters on the Physicochemical Properties of Emitted Soot Particles, *SAE Int. J. Engines* **2013**, *6*, 1866–1876.
- [188] W. Merchan-Merchan, S. G. Sanmiguel, S. McCollam, Analysis of Soot Particles derived from Biodiesels and Diesel Fuel Air-Flames, *Fuel* **2012**, *102*, 525–535.
- [189] Y. Ma, M. Zhu, Z. Zhang, D. Zhang, Effect of a Homogeneous Combustion Catalyst on the Nanostructure and Oxidative Properties of Soot from Biodiesel Combustion in a Compression Ignition Engine, *P. Combust. Inst.* **2015**, *35*, 1947–1954.
- [190] Y. Zhang, A. L. Boehman, Oxidation Behavior of Soot Generated from the Combustion of Methyl-2-butenolate in a Co-Flow Diffusion Flame, *Combust. Flame* **2013**, *160*, 112–119.
- [191] M. Gamero-Castaño, J. de la Mora, A Condensation Nucleus Counter (CNC) Sensitive to Singly Charged Sub-nanometer Particles, *J. Aerosol Sci.* **2000**, *31*, 757–772.
- [192] TSI Incorporated, Condensation Particle Counter Model 3775, **2012**.
- [193] J. Agarwal, G. J. Sem, Continuous Flow, Single-Particle-Counting Condensation Nucleus Counter, *J. Aerosol Sci.* **1980**, *11*, 343–357.
- [194] R. Friehmelt, *Aerosol-Meßsysteme Vergleichbarkeit und Kombination ausgewählter online Verfahren*, (Hrsg.: F. Ebert), Universität Kaiserslautern, **1999**.
- [195] TSI, Electrostatic Classifier Model 3071 Instruction Manual, **1978**.
- [196] TSI, Model 3080 Series Electrostatic Classifiers, **2013**, [http://www.tsi.com/uploadedFiles/\\_Site\\_Root/Products/Literature/Spec\\_Sheets/3080.pdf](http://www.tsi.com/uploadedFiles/_Site_Root/Products/Literature/Spec_Sheets/3080.pdf) (besucht am 27.01.2013).
- [197] P. H. McMurry, A Review of Atmospheric Aerosol Measurements, *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 1959–1999.
- [198] N. Z. Heidam, Review: Aerosol Fractionation by Sequential Filtration with Nuclepore Filters, *Atmos. Environ. (1967)* **1981**, *15*, 891–904.
- [199] C.-J. Tsai, H.-C. Lu, Design and Evaluation of a Plate-to-Plate Thermophoretic Precipitator, *Aerosol Sci. Technol.* **1995**, *22*, 172–180.
- [200] F. Zheng, Thermophoresis of Spherical and Non-spherical Particles: A Review of Theories and Experiments, *Adv. Colloid. Interface Sci.* **2002**, *97*, 255–278.
- [201] A. Messerer, R. Niessner, U. Pöschl, Thermophoretic Deposition of Soot Aerosol Particles under Experimental Conditions Relevant for Modern Diesel Engine Exhaust Gas Systems, *J. Aerosol Sci.* **2003**, *34*, 1009–1021.
- [202] G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Catalytic Oxidation of Model Soot by Metal Chlorides, *Appl. Catal. B* **1997**, *12*, 33–47.

- [203] J. Schmid, B. Grob, R. Niessner, N. P. Ivleva, Multiwavelength Raman Microspectroscopy for Rapid Prediction of Soot Oxidation Reactivity, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1173–1179.
- [204] H. Bladt, Oxidationsreaktivität von Rußen: Einfluss intern gemischter Mineralien sowie Kraftstoff- und Abgaszusammensetzung, Diss., Technische Universität München - Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, **2014**.
- [205] G. Stratakis, A. Stamatelo, Thermogravimetric Analysis of Soot Emitted by a Modern Diesel Engine run on Catalyst-doped Fuel, *Combust. Flame* **2003**, *132*, 157–169.
- [206] K. Yamamoto, S. Satake, H. Yamashita, A. Obuchi, J. Uchisawa, Simulation on Soot Oxidation with  $\text{NO}_2$  and  $\text{O}_2$  in a Diesel Particulate Filter, *J. Therm. Sci. Tech.-Jpn.* **2007**, *2*, 245–255.
- [207] J. Schmid, Charakterisierung der partikulären Emission von Motoren: Reaktivität, Struktur und Leitfähigkeit von Dieselrußen, Diss., Technische Universität München - Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, **2012**.
- [208] W. E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*, John Wiley & Sons Ltd, **2005**.
- [209] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, San Diego, Second Edition, **2003**.
- [210] C. V. Raman, K. Krishnan, A New Type of Secondary Radiation, *Nature* **1928**, *121*, 502–503.
- [211] A. C. Ferrari, D. M. Basko, Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 235–246.
- [212] P. Hofmann, *Einführung in die Festkörperphysik*, (Hrsg.: M. Krieger-Hauwede), Wiley-VCH, **2013**.
- [213] M. Lapuerta, F. Oliva, J. R. Agudelo, J. P. Stitt, Optimization of Raman Spectroscopy Parameters for Characterizing Soot from Different Diesel Fuels, *Combust. Sci. Technol.* **2011**, *183*, 1203–1220.
- [214] C. Mapelli, C. Castiglioni, G. Zerbi, K. Müllen, Common Force Field for Graphite and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 12710–12725.
- [215] A. Feher, E. Syrkin, S. Feodosyev, I. Gospodarev, E. Manzhelii, A. Kotlar, K. Kravchenko in *New Progress on Graphene Research*, (Hrsg.: J. R. Gong), InTech, **2013**, Kap. Electronic and Vibrational Properties of Adsorbed and Embedded Graphene and Bigraphene with Defects, S. 135–158.
- [216] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, P. Ordejón, Phonon Dispersion of Graphite, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 075501–1–4.
- [217] A. C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095–14107.
- [218] F. Tuinstra, J. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126–1130.
- [219] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson, Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 185503–1–4.
- [220] A. Cuesta, P. Dhamelinourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, Raman Microprobe Studies on Carbon Materials, *Carbon* **1994**, *32*, 1523–1532.
- [221] R. Vidano, D. Fischbach, New Lines in the Raman Spectra of Carbons and Graphite, *J. Am. Ceram. Soc.* **1978**, *61*, 13–17.

- [222] Y. Wang, D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery, Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 557–563.
- [223] Y. Liu, C. Liu, J. Ma, Q. Ma, H. He, Structural and Hygroscopic Changes of Soot during Heterogeneous Reaction with O<sub>3</sub>, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 10896–10903.
- [224] B. Dippel, H. Jander, J. Heintzenberg, NIR FT Raman Spectroscopic Study of Flame Soot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4707–4712.
- [225] J. N. Rouzaud, A. Oberlin, C. Beny-Bassez, Carbon films: Structure and Microtexture (Optical and Electron Microscopy, Raman Spectroscopy), *Thin Solid Films* **1983**, *105*, 75–96.
- [226] S. K. Sze, N. Siddique, J. J. Sloan, R. Escribano, Raman Spectroscopic Characterization of Carbonaceous Aerosols, *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 561–568.
- [227] T. Jawhari, A. Roid, J. Casado, Raman Spectroscopic Characterization of some Commercially Available Carbon Black Materials, *Carbon* **1995**, *33*, 1561–1565.
- [228] O. Beyssac, B. Goffé, J.-P. Petitet, E. Froigneux, M. Moreau, J. Rouzaud, On the Characterization of Disordered and Heterogeneous Carbonaceous Materials by Raman Spectroscopy, *Spectrochim. Acta A* **2003**, *59*, 2267–2276.
- [229] R. Al-Jishi, G. Dresselhaus, Lattice-dynamical Model for Graphite, *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 4514–4522.
- [230] N. P. Ivleva, U. McKeon, R. Niessner, U. Pöschl, Raman Microspectroscopic Analysis of Size-Resolved Atmospheric Aerosol Particle Samples Collected with an ELPI: Soot, Humic-Like Substances, and Inorganic Compounds, *Aerosol Sci. Technol.* **2007**, *41*, 655–671.
- [231] M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. Endo, Origin of Dispersive Effects of the Raman D Band in Carbon Materials, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, R6585–R6588.
- [232] A. Zaida, E. Bar-Ziv, L. R. Radovic, Y.-J. Lee, Further Development of Raman Microprobe Spectroscopy for Characterization of Char Reactivity, *P. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 1881–1887.
- [233] R. L. Vander Wal, A. Yezerets, N. W. Currier, D. H. Kim, C. M. Wang, HRTEM Study of Diesel Soot Collected from Diesel Particulate Filters, *Carbon* **2007**, *45*, 70–77.
- [234] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, 7. Aufl., **2005**.
- [235] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application*, John Wiley & Sons, Ltd, **2005**.
- [236] J. G. Watson, J. C. Chow, L. W. A. Chen, Summary of Organic and Elemental Carbon/Black Carbon Analysis Methods and Intercomparisons, *Aerosol Air Qual. Res.* **2005**, *5*, 65–102.
- [237] S. Henning, M. Ziese, A. Kiselev, H. Saathoff, O. Möhler, T. F. Mentel, A. Buchholz, C. Spindler, V. Michaud, M. Monier, et al., Hygroscopic Growth and Droplet Activation of Soot Particles: Uncoated, Succinic or Sulfuric Acid Coated, *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 4525–4537.
- [238] O. Popovicheva, N. M. Persiantseva, V. Tishkova, N. K. Shonija, N. A. Zubareva, Quantification of Water Uptake by Soot Particles, *Environ. Res. Lett.* **2008**, *3*, 025009.

- [239] A. Mamakos, I. Khalek, R. Giannelli, M. Spears, Characterization of Combustion Aerosol Produced by a Mini-CAST and Treated in a Catalytic Stripper, *Aerosol Sci. Technol.* **2013**, *47*, 927–936.
- [240] J. Yon, A. Bescond, F.-X. Ouf, A Simple Semi-empirical Model for Effective Density Measurements of Fractal Aggregates, *J. Aerosol Sci.* **2015**, *87*, 28–37.
- [241] Y. Wang, A. Chung, S. E. Paulson, The Effect of Metal Salts on Quantification of Elemental and Organic Carbon in Diesel Exhaust Particles using Thermal-optical Evolved Gas Analysis, *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 11447–11457.
- [242] J. C. Chow, J. G. Watson, L. C. Pritchett, W. R. Pierson, C. A. Frazier, R. G. Purcell, The DRI Thermal/Optical Reflectance Carbon Analysis System: Description, Evaluation and Applications in U.S. Air Quality Studies, *Atmos. Environ. A.-Gen.* **1993**, *27*, 1185–1201.
- [243] J. J. Huntzicker, R. L. Johnson, J. J. Shah, R. A. Cary in *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle*, (Hrsg.: G. T. Wolff, R. L. Klimisch), Springer US, Boston, MA, **1982**, Kap. Analysis of Organic and Elemental Carbon in Ambient Aerosols by a Thermal-Optical Method, S. 79–88.
- [244] P. A. Solomon, M. P. Fraser, P. Herckes in *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, (Hrsg.: P. Kulkarni, P. A. Baron, K. Willeke), John Wiley & Sons, Inc., 3. Ed., **2011**, Kap. Methods for Chemical Analysis of Atmospheric Aerosols, S. 153–179.
- [245] H. M. Gey in *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik: Biosubstanzen, Trennmethoden, Strukturanalytik, Applikationen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**, Kap. Atomspektroskopie, S. 245–262.
- [246] B. Schumacher, H.-G. Bach, P. Spitzer, J. Obrzut in *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, (Hrsg.: H. Czichos, T. Saito, L. Smith), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, Kap. Electrical Properties, S. 431–484.
- [247] R. P. Huebener, *Leiter, Halbleiter, Supraleiter - Eine Einführung in die Festkörperphysik*, Springer Spektrum, 1. Aufl., **2013**.
- [248] H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications*, Noyes Publications, 1. Aufl., **1994**.
- [249] C. E. Ford, C. V. Mitchell, Fibrous Graphite, *Pat.*, 3107152, U.S., **1963**.
- [250] E. K. Sichel, J. I. Gittleman, P. Sheng, Electrical Properties of Carbon-Polymer Composites, *J. Electron. Mater.* **1982**, *11*, 699–747.
- [251] N. Probst in *Carbon Black: Science and Technology*, (Hrsg.: J.-B. Donnet, R. C. Bansal, M.-J. Wang), CRC Press, 2. Aufl., **1993**, Kap. Conducting Carbon Black, S. 271–288.
- [252] N. Deprez, D. S. McLachlan, The Analysis of the Electrical Conductivity of Graphite Conductivity of Graphite Powders during Compaction, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1988**, *21*, 101–107.
- [253] N. Probst, E. Grivei, Structure and Electrical Properties of Carbon Black, *Carbon* **2002**, *40*, 201–205.
- [254] S. Carstens, Resistive Rußsensoren bald im Einsatz in Partikelfiltersystemen, *Sensor Magazin* **2010**, *4*, 28–30.
- [255] J. A. Weil, J. R. Bolton in *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**, Kap. Basic Principles of Paramagnetic Resonance, S. 1–35.
- [256] L. S. Singer, I. C. Lewis, Applications of ESR to Carbonaceous Materials, *Appl. Spectrosc.* **1982**, *36*, 52–57.

- [257] S. Kamm, Kinetische Untersuchungen der Oxidation von luftgetragenen Rußpartikeln mittels ESR- und FTIR-Spektroskopie, Diss., Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2000**.
- [258] C. Yamanaka, T. Matsuda, M. Ikeya, Electron Spin Resonance of Particulate Soot Samples from Automobiles to Help Environmental Studies, *Appl. Radiat. Isot.* **2005**, *62*, 307–311.
- [259] Advantec Group, Spezifikation Quartz Fiber Filter without Binder, <http://www.advantec.co.jp/en/products/detail/?id=734> (besucht am 15.01.2016).
- [260] Pall Life Sciences, Product Data Pallflex Filters - Emfab, Fiberfilm, and Tissuquartz Filters, [http://www.pall.com/pdfs/Laboratory/02.0601\\_Pallflex\\_LR.pdf](http://www.pall.com/pdfs/Laboratory/02.0601_Pallflex_LR.pdf) (besucht am 15.01.2016).
- [261] Bekaert, Material Testreport Bekipor (R) ST, ST DPF 701, **Apr. 2013**.
- [262] S. I. Seher, M. N. Ess, H. Bladt, R. Niessner, G. Eigenberger, U. Nieken, A Comparison of Diesel Soot Oxidation Rates Measured with Two Different isothermal Set-ups, *J. Aerosol Sci.* **2016**, *91*, 94–100.
- [263] H. Bladt, M. Ess, W. Mühlbauer, C. Zöllner, M. Bürger, S. Seher, Rußreaktivität von Biokraftstoffen - Untersuchung der Rußreaktivität von realem Motorruß verschiedener (Bio-)Kraftstoffe mittels Ramanuntersuchungen und isothermer Oxidation, FVV-/ FNR-Schlussbericht Vorhaben Nr. 1106, Heft 1065-2015, **2015**.
- [264] PALAS GmbH, RBG Series Powder Disperser for Extremely Low and Medium Mass Flow, **2016**, <http://www.environmental-expert.com/downloads/palas-series-rbg-powder-disperser-for-extremely-low-and-medium-mass-flows-brochure-340858#?> (besucht am 15.01.2016).
- [265] C. Helsper, W. Mölter, F. Löffler, C. Wadenpohl, S. Kaufmann, G. Wenninger, Investigations of a New Aerosol Generator for the Production of Carbon Aggregate Particles, *Atmos. Environ. A.-Gen.* **1993**, *27A*, 1271–1275.
- [266] C. Roth, G. A. Ferron, E. Karg, B. Lentner, G. Schumann, S. Takenaka, J. Heyder, Generation of Ultrafine Particles by Spark Discharging, *Aerosol Sci. Technol.* **2004**, *38*, 228–235.
- [267] Degussa AG, PRINTEX<sup>®</sup> XE2, PRINTEX<sup>®</sup> XE2-B, DERUSSOL<sup>®</sup> NA 9/XE2-B, Technical Information No. 1261, **2005**.
- [268] Evonik Degussa GmbH, Printex<sup>®</sup> XE2 Produktinformation Carbon Black, PI 125.
- [269] R. E. Pettit, Organic Matter, Humus, Humate, Humic Acid, Fulvic Acid and Humin: Their Importance in Soil Fertility and Plant Health, **2004**, <http://www.humates.com/pdf/ORGANICMATTERPettit.pdf> (besucht am 09.05.2016).
- [270] J. A. Rice, P. MacCarthy, Statistical Evaluation of the Elemental Composition of Humic Substances, *Org. Geochem.* **1991**, *17*, 635–648.
- [271] M. Schnaiter, M. Gimmler, I. Llamas, C. Linke, C. Jäger, H. Mutschke, Strong Spectral Dependence of Light Absorption by Organic Carbon Particles Formed by Propane Combustion, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 2981–2990.
- [272] M. Ess, D. Ferry, E. Kireeva, R. Niessner, F.-X. Ouf, N. Ivleva, In situ Raman Microspectroscopic Analysis of Soot Samples with Different Organic Carbon Content: Structural Changes during Heating, *Carbon* **2016**, *105*, 572–585.
- [273] M. E. Birch, R. A. Cary, Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust, *Aerosol Sci. Technol.* **1996**, *25*, 221–241.

- [274] J. C. Chow, J. G. Watson, L. W. A. Chen, M. C. O. Chang, N. F. Robinson, D. Trimble, S. Kohl, The IMPROVE - A Temperature Protocol for Thermal/Optical Carbon Analysis: Maintaining Consistency with a Long-Term Database, *J. Air Waste Manag. Assoc.* **2007**, *57*, 1014–1023.
- [275] F. X. Ouf, J. Yon, P. Ausset, A. Coppalle, M. Maillé, Influence of Sampling and Storage Protocol on Fractal Morphology of Soot Studied by Transmission Electron Microscopy, *Aerosol Sci. Technol.* **2010**, *44*, 1005–1017.
- [276] J. Schommers, J. Leweux, T. Betz, J. Huter, B. Jutz, P. Knauel, G. Renner, H. Sass, Der neue Vierzylinder-Dieselmotor für Pkw von Mercedes-Benz, *Motortechnische Zeitschrift (MTZ)* **2008**, *69*, 1000–1009.
- [277] M. N. Ess, H. Bladt, W. Mühlbauer, S. I. Seher, C. Zöllner, S. Lorenz, D. Brüggemann, U. Nieken, N. P. Ivleva, R. Niessner, Reactivity and Structure of Soot Generated at Varying Biofuel Content and Engine Operating Parameters, *Combust. Flame* **2016**, *163*, 157–169.
- [278] I. DeWolf, Micro-Raman Spectroscopy to Study Local Mechanical Stress in Silicon Integrated Circuits, *Semicond. Sci. Technol.* **1996**, *11*, 139–154.
- [279] Linkam Scientific Instruments, Brochure THMS600 Heating and Freezing Stage, [https://drive.google.com/file/d/0B37\\_GCYbcYR1aH1tR19aUy040Xc/view](https://drive.google.com/file/d/0B37_GCYbcYR1aH1tR19aUy040Xc/view) (besucht am 01.05.2016).
- [280] Frenzolit-Werke GmbH & Co. KG, isoplan<sup>®</sup> Innovative umweltgerechte Isolationswerkstoffe, Bad Berneck, Deutschland.
- [281] Flexitallic Limited, FLEXITALLIC THERMICULITE<sup>™</sup> 867, Cleckheaton, GB.
- [282] M. Knauer, Struktur-Reaktivitäts-Korrelation von Dieselruß und Charakterisierung von PAHs und Carbonylen im Abgas von Biokraftstoffen, Diss., Technische Universität München - Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, **2009**.
- [283] C. Haeßner, B. Müller, O. Storcheva, K. Köhler, Isolated Vanadium Surface Complexes on Aluminum Fluoride - A Model for the Relevance of Oxygen Atoms of Aluminum Oxide Supports in Catalytic Oxidation Reactions, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3260–3268.
- [284] K. Hauff, U. Tuttlies, G. Eigenberger, U. Nieken, Platinum Oxide Formation and Reduction during NO Oxidation on a Diesel Oxidation Catalyst - Experimental Results, *Appl. Catal. B* **2012**, *123–124*, 107–116.
- [285] V. Schmeißer, J. de Riva Pérez, U. Tuttlies, G. Eigenberger, Experimental Results concerning the Role of Pt, Rh, Ba, Ce and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on NO<sub>x</sub>-Storage Catalyst Behaviour, English, *Top. Catal.* **2007**, *42–43*, 15–19.
- [286] U. Tuttlies, V. Schmeißer, G. Eigenberger, A Mechanistic Simulation Model for NO<sub>x</sub> Storage Catalyst Dynamics, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 4731–4738.
- [287] R. Peck, C. Becker, Experimental Investigations and Dynamic Simulation of Diesel Particulate Filter Systems, *Chem. Eng. Technol.* **2009**, *32*, 1411–1422.
- [288] B. Giechaskiel, A. Mamakos, J. Andersson, P. Dilara, G. Martini, W. Schindler, A. Bergmann, Measurement of Automotive Nonvolatile Particle Number Emissions within the European Legislative Framework: A Review, *Aerosol Sci. Technol.* **2012**, *46*, 719–749.
- [289] Regelung Nr. 83 der Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen für Europa (UNECE) - Einheitliche Bedingungen für die Genehmigung der Fahrzeuge hinsichtlich der Emission von Schadstoffen aus dem Motor entsprechend den Kraftstoffanforderungen des Motors, *ABI. EU* **2012**, *L172*, 1–249.

- [290] DIN Deutsches Institut für Normung, Flüssige Mineralölerzeugnisse - Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl - Anforderungen und Prüfverfahren; DIN EN 14214:2014-06, Beuth Verlag GmbH, **2014**.
- [291] J. P. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn, Metal Oxides as Catalysts for the Oxidation of Soot, *Chem. Eng. J. Bioch. Eng.* **1996**, *64*, 295–302.
- [292] R. Kotzick, U. Panne, R. Niessner, Changes in Condensation Properties of Ultrafine Carbon Particles Subjected to Oxidation by Ozone, *J. Aerosol Sci.* **1997**, *28*, 725–735.
- [293] S. Bejaoui, R. Lemaire, E. Therssen, Analysis of Laser-Induced Fluorescence Spectra Obtained in Spray Flames of Diesel and Rapeseed Methyl Ester Using the Multiple-Excitation Wavelength Laser-Induced Incandescence Technique with IR, UV, and Visible Excitations, *Combust. Sci. Technol.* **2015**, *187*, 906–924.
- [294] B. S. Haynes, H. Jander, H. G. Wagner, Optical Studies of Soot-Formation Processes in Premixed Flames, *Berich. Bunsen Gesell.* **1980**, *84*, 585–592.
- [295] M. S. Akhter, A. R. Chughtai, D. M. Smith, The Structure of Hexane Soot II: Extraction Studies, *Appl. Spectrosc.* **1985**, *39*, 154–167.
- [296] E. R. Graber, Y. Rudich, Atmospheric HULIS: How Humic-like are They? A Comprehensive and Critical Review, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 729–753.
- [297] U. Kirchner, V. Scheer, R. Vogt, FTIR Spectroscopic Investigation of the Mechanism and Kinetics of the Heterogeneous Reactions of NO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> with Soot, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8908–8915.
- [298] N. A. Poklonskii, N. I. Gorbachuk, Electron Paramagnetic Resonance of Percolation Soot Clusters in Polyene, *J. Appl. Spectrosc.* **2001**, *68*, 776–782.
- [299] J. Kausteklis, P. Cevc, D. Ar čon, L. Nasi, D. Pontiroli, M. Mazzani, M. Riccò, Electron Paramagnetic Resonance Study of Nanostructured Graphite, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 125406–1–5.
- [300] K. Matsubara, T. Tsuzuku, K. Sugihara, Electron Spin Resonance in Graphite, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 11845–11851.
- [301] C. Kasl, M. J. R. Hoch, Effects of Sample Thickness on the Van der Pauw Technique for Resistivity Measurements, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 033907–1–4.
- [302] D. W. Koon, Effect of Contact Size and Placement, and of Resistive Inhomogeneities on Van der Pauw Measurements, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 271–274.
- [303] D. W. Koon, A. A. Bahl, E. O. Duncan, Measurement of Contact Placement Errors in the Van der Pauw Technique, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 275–276.
- [304] J. Náhlík, I. Kašpárková, P. Fitl, Influence of Non-ideal Circumferential Contacts on Errors in the Measurements of the Resistivity of Layers using the Van der Pauw Method, *Measurement* **2013**, *46*, 887–892.
- [305] B. Grob, Charakterisierung und elektrische Leitfähigkeitsmessung an Aerosolen, Diplomarbeit, Technische Universität München - Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, **2011**.
- [306] J. Sánchez-González, A. Macías-García, M. Alexandre-Franco, V. Gómez-Serrano, Electrical Conductivity of Carbon Blacks under Compression, *Carbon* **2005**, *43*, 741–747.
- [307] J. Coates in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, (Hrsg.: R. Meyers), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2000**, S. 10815–10837.

- [308] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, 1st, **1991**.
- [309] M. Wentzel, H. Gorzawski, K. H. Naumann, H. Saathoff, S. Weinbruch, Transmission Electron Microscopical and Aerosol Dynamical Characterization of Soot Aerosols, *J. Aerosol Sci.* **2003**, *34*, 1347–1370.
- [310] S. W. Allison, G. T. Gillies, Remote Thermometry with Thermographic Phosphors: Instrumentation and Applications, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 2615–2650.
- [311] E. J. Bowen, J. Sahu, The Effect of Temperature on Fluorescence of Solutions, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 4–7.
- [312] M. C. Drake, J. W. Ratcliffe, High Temperature Quenching Cross Sections for Nitric Oxide Laser-induced Fluorescence Measurements, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3850–3865.
- [313] J. R. Lakowicz, G. Weber, Quenching of Fluorescence by Oxygen. Probe for Structural Fluctuations in Macromolecules, *Biochemistry* **1973**, *12*, 4161–4170.
- [314] D. R. Haynes, A. Tokmakoff, S. M. George, Temperature-dependent Absolute Fluorescence Quantum Yield of C60 Multilayers, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *214*, 50–56.
- [315] L. Mueller, G. Jakobi, J. Orasche, E. Karg, M. Sklorz, G. Abbaszade, B. Weggler, L. Jing, J. Schnelle-Kreis, R. Zimmermann, Online Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation from a Flame Soot Generator, *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, *407*, 5911–5922.
- [316] T. Ishiguro, N. Suzuki, Y. Fujitani, H. Morimoto, Microstructural Changes of Diesel Soot during Oxidation, *Combust. Flame* **1991**, *85*, 1–6.
- [317] J.-O. Müller, D. S. Su, U. Wild, R. Schlögl, Bulk and Surface Structural Investigations of Diesel Engine Soot and Carbon Black, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4018–4025.
- [318] Y. Su, M. F. Sipin, K. A. Prather, R. M. Gelein, A. Lunts, G. Oberdorster, ATOFMS Characterization of Individual Model Aerosol Particles Used for Exposure Studies, *Aerosol Sci. Technol.* **2005**, *39*, 400–407.
- [319] A. Cuesta, P. Dhamelinourt, J. Laureyns, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, Comparative Performance of X-ray Diffraction and Raman Microprobe Techniques for the Study of Carbon Materials, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2875–2879.

# B Anhang

## B.1 Abkürzungsverzeichnis

a-C	Amorpher Kohlenstoff
ATR	<i>Attenuated total reflection</i> , abgeschwächte Totalreflexion
B0	Fossiler Dieseldieselkraftstoff ohne Biodieselanteil
B100	Reiner Biodiesel aus RME
B7	Kommerzieller Tankstellendiesel mit bis zu 7 % Biodieselanteil
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BC	<i>Black carbon</i> , schwarzer Kohlenstoff
BET	Oberflächenmessmethode nach S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller
C/O	Molares Kohlenstoff-zu-Sauerstoff-Verhältnis in der Flamme
CAST	<i>Combustion aerosol standard</i> , Verbrennungsaerosolstandard
CCD	<i>Charge-coupled device</i> , ladungsträgergekoppelte Schaltung
CCN	<i>Cloud condensation nuclei</i> , Wolkenkondensationskeim
CPC	<i>Condensation particle counter</i> , Kondensationskernzähler
CRT	<i>Continuously regeneration trap</i> , Filter mit kontinuierlicher Regeneration
CW-Laser	<i>Continuous wave laser</i> , Dauerstrichlaser
CZ	Cetan-Zahl
D-Peak	Defekt-Peak im Raman-Spektrum von Graphit/Ruß bei $1350\text{ cm}^{-1}$
D1	D1-Bande bei der 5-Banden-Regression bei $1350\text{ cm}^{-1}$
D2	D2-Bande bei der 5-Banden-Regression bei $1620\text{ cm}^{-1}$
D3	D3-Bande bei der 5-Banden-Regression bei $1500\text{ cm}^{-1}$
D4	D4-Bande bei der 5-Banden-Regression bei $1200\text{ cm}^{-1}$
DI	Differenzintegral
DI	<i>Direct injection</i> , Direkteinspritzung
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DMA	<i>Differential mobility analyzer</i> , Differentieller Mobilitätsanalysator
DNA	<i>Deoxyribonucleic acid</i> , Desoxyribonukleinsäure
DOC	<i>Diesel oxidation catalyst</i> , Diesel-Oxidationskatalysator
DOP	Di-n-octylphthalat, ein Prüfaerosol
DPF	Dieselpartikelfilter
DRIFTS	<i>Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy</i> , diffuse Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> , dynamische Differenzkalorimetrie
EC	<i>Elemental carbon</i> , elementarer Kohlenstoff
EG	Europäische Gemeinschaft
ELR	<i>European load response</i> , europäischer Testzyklus Lastansprechverhalten
EN	Europäische Norm
EPR	<i>Electron paramagnetic resonance</i> , Elektronenspin-Resonanz
ESC	<i>European stationary cycle</i> , europäischer stationärer Testzyklus
ESR	Elektronenspin-Resonanz

EU	Europäische Union
FAME	<i>Fatty acid methyl ester</i> , Fettsäuremethylester
FBR	Flachbettreaktor
FID	Flammenionisationsdetektor
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
FVV	Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V.
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> , Halbwertsbreite
G	G-Bande bei der 5-Banden-Regression bei $1580\text{ cm}^{-1}$
G-Peak	Graphitischer Raman-Peak von Graphit/Ruß bei $1600\text{ cm}^{-1}$
GfG-Ruß	mittels Graphitfunkengenerator erzeugter Ruß
HACA	<i>Hydrogen-abstraction/acetylene-addition</i> , Wasserstoffabspaltung/Acetylenaddition,
HC	<i>Hydrocarbons</i> , Kohlenwasserstoffe
HOPG	<i>Highly oriented pyrolytic graphite</i> , hochgeordneter pyrolytischer Graphit
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> , Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HRTEM	<i>High resolution transmission electron microscopy</i> , hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
HULIS	<i>Humic like substances</i> , huminstoffartige Substanzen
I(D)/I(G)	Verhältnis der Intensitäten des D-Peaks zum G-Peak in Ruß-Raman-Spektren
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> , induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie
ICS	<i>Intensity correction system</i> , instrumentenspezifische Intensitäts-Korrektur
ICVT	Institut für Chemische Verfahrenstechnik
IMPROVE	<i>Interagency Monitoring of Protected Visual Environments</i>
IN	<i>Ice nuclei</i> , Eiskristallbildner
IR	Infrarot
IRSN	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
ISO	International Organization for Standardization
LA	Longitudinale akustische Gittermoden
Lkw	Lastkraftwagen
LO	Longitudinale optische Gittermoden
LSM	Lehrstuhl für Strömungsmechanik
LTTT	Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse
LWD	<i>Long working distance</i> , großer Arbeitsabstand
MCT	<i>Mercury-Cadmium-Telluride</i> , Quecksilber-Cadmium-Tellurid
MFR	Massenflussregler
MFV	Metallfaservlies
MS	Massenspektrometrie
MWRM	<i>Multi wavelength Raman microspectroscopy</i> , Mehrwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie
NA	Numerische Apertur
NanoSIMS	Nano Sekundärionen-Massenspektrometer
nc-G	Nanokristalliner Graphit

NIOSH	<i>National Institute of Occupational Safety and Health</i>
NSC	<i>NO<sub>x</sub> Storage catalyst</i> , NO <sub>x</sub> -Speicherkatalysator
OC	<i>Organic carbon</i> , organischer Kohlenstoff
P <sub>boost</sub>	<i>Boost pressure</i> , Ladeluftdruck
P <sub>inj</sub>	<i>Injection pressure</i> , Einspritzdruck
PAH	<i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i> , polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
PID-Regler	<i>Proportional-integral-derivative controller</i> , Proportional-Integral-Differential Regler
P <sub>kw</sub>	Personenkraftwagen
PM	<i>Particulate Matter</i> , Feinstaub
PM <sub>10</sub>	Feinstaubfraktion mit Partikeln kleiner 10 µm
PM <sub>2,5</sub>	Feinstaubfraktion mit Partikeln kleiner 2.5 µm
PMP	<i>Particle measurement programme</i> , Programm zur Weiterentwicklung der Partikelmesstechnik in Fahrzeugabgasen
PN	<i>Particulate Number</i> , Partikelanzahl
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon
PVC	Polyvinylchlorid
QF	Quarzfaserfilter
REM	Rasterelektronenmikroskop
RM	Raman-Mikrospektroskopie
RME	<i>Rape-methyl-ester</i> , Raps(öl)methylester
SCR	<i>Selective catalytic reduction</i> , selektive Katalytische Reduktion
SMPS	<i>Scanning mobility particle sizer</i> , Gerät zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung
SOA	<i>Secondary organic aerosol</i> , sekundäre organische Aerosole
SOF	<i>Soluble organic fraction</i> , löslicher organischer Anteil
T <sub>max</sub>	Temperatur der maximalen Emission bei der TPO
TA	Transversale akustische Gittermoden
TC	<i>Total carbon</i> , Gesamtkohlenstoff
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THC	<i>Total hydrocarbons</i> , Gesamt-Kohlenwasserstoffe
TO	Transversale optische Gittermoden
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
UV	Ultraviolett
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VOC	<i>Volatile organic compounds</i> , flüchtige organische Verbindungen
VOF	<i>Volatile organic fraction</i> , löslicher, organischer Anteil
WHO	<i>World health organization</i> , Weltgesundheitsorganisation
WHSC	<i>World harmonized stationary cycle</i> , Weltweit harmonisierter stationärer Testzyklus
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	<i>X-ray diffraction</i> , Röntgendiffraktion

## B.2 Symbolverzeichnis

### Lateinische Symbole

$A$	präexponentieller Faktor der Arrheniusgleichung	-
$A$	Extinktion	-
$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$a; a_{1/2}$	Gittervektor	$\text{m}$
$A_{1g}$	Symmetrieklasse der Punktgruppe $D_{6h}$ (nicht entartet, total-symmetrisch)	-
$A_{2u}$	Symmetrieklasse der Punktgruppe $D_{6h}$ (nicht entartet, symmetrisch zur $C_6$ -Achse, antisymmetrisch bezüglich zusätzlicher Symmetrieoperationen, antisymmetrisch bezüglich des Inversionszentrums)	-
$B$	magnetische Flussdichte	$\text{Vs m}^{-2}$
$b_{1/2}$	Reziproker Gittervektor	$\text{m}^{-1}$
$B_{2g}$	Symmetrieklasse der Punktgruppe $D_{6h}$ (nicht entartet, antisymmetrisch zur $C_6$ -Achse, antisymmetrisch bezüglich zusätzlicher Symmetrieoperationen, antisymmetrisch bezüglich des Inversionszentrums)	-
$C$	Proportionalitätskonstante bei der Tuinstra-Koenig-Korrelation	$\text{nm}$
$c$	Lichtgeschwindigkeit (Wert: $2.9979 \cdot 10^8$ )	$\text{m s}^{-1}$
$c$	Konzentration	$\text{g L}^{-1}$
$C^*$	Proportionalitätskonstante bei der Korrelation von Kristallitgröße und Raman-Intensitätsverhältnissen	$\text{nm}$
$c_{CO}$	Konzentration an Kohlenstoffmonoxid	$\text{g L}^{-1}$
$c_{CO_2}$	Konzentration an Kohlenstoffdioxid	$\text{g L}^{-1}$
$d$	Weglänge	$\text{m}$
$d$	Dicke der Probe	$\text{m}$
$D_{6h}$	Punktgruppe des hexagonalen Gitters von Graphit, dihexagonal-dipyramidal	-
$D_p$	Partikeldurchmesser	$\mu\text{m}, \text{nm}$
$E$	Energie	$\text{J}$
$E$	elektrische Feldstärke	$\text{V m}^{-1}$
$e$	Elementarladung (Wert: $1.6022 \cdot 10^{-19}$ )	$\text{C}$
$E_0$	Maximalwert, Amplitude der elektrischen Feldstärke	$\text{V m}^{-1}$
$E_{1u}$	Symmetrieklasse der Punktgruppe $D_{6h}$ (zweifach entartet, symmetrisch bezüglich zusätzlicher Symmetrieoperationen, antisymmetrisch bezüglich des Inversionszentrums)	-
$E_{2g}$	Symmetrieklasse der Punktgruppe $D_{6h}$ (zweifach entartet, antisymmetrisch bezüglich zusätzlicher Symmetrieoperationen, symmetrisch bezüglich des Inversionszentrums)	-
$E_A$	Aktivierungsenergie	$\text{J mol}^{-1}$
$E_{Ph}$	Energie eines Photons	$\text{J}$

$E_{vib}$	Schwingungsenergie	J
$f$	Korrekturfaktor für die Van-der-Pauw-Messmethode	-
$G$	elektrischer Leitwert	S
$g$	$g$ -Faktor, Zeemann-Faktor	-
$H$	magnetische Feldstärke	A m <sup>-1</sup>
$H$	Höhe	m
$h$	Höhe	m
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum (Wert: $6.626 \cdot 10^{-34}$ )	J s <sup>-1</sup>
$\hbar$	reduziertes Wirkungsquantum ( $h/(2\pi)$ )	J s <sup>-1</sup>
$H_U$	Brennwert	J kg <sup>-1</sup>
$I$	Intensität	W <sup>-2</sup>
$I$	elektrische Stromstärke	A
$I_0$	Intensität der einfallenden Strahlung	W m <sup>-2</sup>
$I_1$	Intensität der transmittierten Strahlung	W m <sup>-2</sup>
$I_{12}$	elektrische Stromstärke durch die Kontakte 1 und 2	A
$I_{14}$	elektrische Stromstärke durch die Kontakte 1 und 4	A
$I(D)$	Intensität (Amplitude) des D-Peaks bei ca. 1350 cm <sup>-1</sup> in Graphit-/Kohlenstoff-Raman-Spektren	-
$I(D1)$	Intensität (Fläche) der D1-Bande bei ca. 1350 cm <sup>-1</sup> in Graphit-/Kohlenstoff-Raman-Spektren	-
$I(D2)$	Intensität (Fläche) der D2-Bande bei ca. 1620 cm <sup>-1</sup> in Graphit-/Kohlenstoff-Raman-Spektren	-
$I(D3)$	Intensität (Fläche) der D3-Bande bei ca. 1500 cm <sup>-1</sup> in Graphit-/Kohlenstoff-Raman-Spektren	-
$I(D4)$	Intensität (Amplitude) der D4-Bande bei ca. 1200 cm <sup>-1</sup> in Graphit-/Kohlenstoff-Raman-Spektren	-
$I(G)$	Intensität (Amplitude) des G-Peaks bei ca. 1600 cm <sup>-1</sup> in Graphit-/Kohlenstoff-Raman-Spektren	-
$k$	Reaktionsrate	s <sup>-1</sup>
$k$	Wellenvektor	m <sup>-1</sup>
$K$	Punkt in Brillouin-Zone von Graphit/Graphen	-
$k_a$	Reaktionsrate der Adsorption	s <sup>-1</sup>
$k_d$	Reaktionsrate der Desorption	s <sup>-1</sup>
$K_{th}$	thermophoretischer Koeffizient	-
$Kn$	Knudsenzahl	-
$L$	Länge	m
$l$	charakteristische Länge eines Strömungsfeldes	m
$L_a$	Kristallitgröße, Laterale Ausdehnung des Kristallites	nm
$M$	Atommasse	kg
$M$	Punkt in Brillouin-Zone von Graphit/Graphen	-
$M_C$	Molare Masse Kohlenstoff (Wert: 12.011)	g mol <sup>-1</sup>
$M_s$	Spinquantenzahl	-
$m$	Masse	kg
$\dot{m}$	Massenfluss	kg s <sup>-1</sup>
$\dot{m}_c$	Kohlenstoffmassenfluss	kg s <sup>-1</sup>
$m_e$	Ruhemasse Elektron (Wert: $9.1094 \cdot 10^{-31}$ )	kg

$N$	Anzahl	-
$n$	Reaktionsordnung	-
$z$	Ladung	C
$n_{\text{Gasmesszelle}}$	Gesamtstoffmenge in der Gasmesszelle	mol
$P$	Leistung	W
$P_{ox}$	Sauerstoffpartialdruck	bar
$Q_a$	Normalkoordinate der Normalschwingung $a$	-
$q$	Verschiebung der Atomkerne bei der Schwingung	m
$q_0$	Amplitude, maximale Verschiebung der Atomkerne bei der Schwingung	m
$R$	universelle Gaskonstante (Wert: 8.314)	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$R$	elektrischer Widerstand	$\Omega$
$r$	Wellenfunktion des Rotationszustandes eines Moleküls	-
$R_A$	elektrischer Widerstand aus der Spannung $U_{34}$ und der Stromstärke $I_{12}$	$\Omega$
$R_B$	elektrischer Widerstand aus der Spannung $U_{23}$ und der Stromstärke $I_{14}$	$\Omega$
$S$	Partikeloberfläche	m
$T$	Temperatur	$\text{K}/^\circ\text{C}$
$t$	Zeit	s
$t'$	Leitfähigkeitsexponent	-
$U$	elektrische Spannung	V
$U_m$	magnetische Energie	J
$U_{23}$	elektrische Spannung zwischen den Kontakten 2 und 3	V
$U_{34}$	elektrische Spannung zwischen den Kontakten 3 und 4	V
$u_0$	Amplitude, maximale Auslenkung von Atomen im Gitter	m
$u_n$	Auslenkung von Atomen im Gitter	m
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{L min}^{-1}$
$V_{\text{Gasmesszelle}}$	Volumen der Gasmesszelle	L
$\dot{V}_{\text{Gasmesszelle}}$	Volumenstrom durch Gasmesszelle	$\text{L min}^{-1}$
$\dot{V}_{\text{Luft}}$	Volumenstrom eines Luftflusses	$\text{L min}^{-1}$
$\dot{V}_{\text{Propan}}$	Volumenstrom eines Propanflusses	$\text{L min}^{-1}$
$\dot{V}_{\text{Stickstoff}}$	Volumenstrom eines Stickstoffflusses	$\text{L min}^{-1}$
$\dot{v}_x$	Geschwindigkeit in Richtung $x$	$\text{m s}^{-1}$
$\dot{v}_{th}$	thermophoretische Geschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$

### Griechische Symbole

$\alpha$	Polarisierbarkeit	$\text{C m}^2 \text{V}^{-1}$
$\alpha_{xx}$	Raumkomponente des Polarisierbarkeitstensors	$\text{C m}^2 \text{V}^{-1}$
$\beta_e$	Bohr'sches Magneton (Wert: $9.274 \cdot 10^{-24}$ )	$\text{J T}^{-1}$
$\Gamma$	Punkt in Brillouin-Zone von Graphit/Graphen	-

$\gamma$	Kraftkonstante einer Atombindung	$\text{N m}^{-1}$
$\Delta$	Unterschied	-
$\varepsilon$	molarer Absorptionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
$\varepsilon_{th}$	thermophoretische Abscheideeffizienz	%
$\eta_{40^\circ C}$	dynamische Viskosität bei $40^\circ\text{C}$	$\text{Pa s}$
$\Theta$	Wellenfunktion des elektronischen Zustandes eines Moleküls	-
$\lambda$	Wellenlänge	$\text{m}$
$\lambda_0$	Anregungswellenlänge	$\text{nm}$
$\lambda_g$	freie Weglänge	$\text{m}$
$\mu$	Dipolmoment	$\text{C m}$
$\mu_e$	magnetisches Moment eines Elektrons	$\text{A m}^2$
$\mu_g$	dynamische Gasviskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\mu_m$	Permeabilität	$\text{Vs A}^{-1} \text{m}^{-1}$
$\mu_x$	Raumkoordinate des Dipolmoments	$\text{C m}$
$\nu$	Frequenz	$\text{s}^{-1}$
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	$\text{cm}^{-1}$
$\nu_0$	Frequenz der elektromagnetischen Welle eines Photons	$\text{s}^{-1}$
$\nu_m$	Frequenz einer Molekülschwingung	$\text{s}^{-1}$
$\rho$	Dichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\rho_{15^\circ C}$	Dichte bei $15^\circ\text{C}$	$\text{kg m}^{-3}$
$\rho_g$	Gasdichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\varrho$	spezifischer Widerstand	$\Omega \text{ m}$
$\sigma$	spezifische Leitfähigkeit	$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
$\sigma_0$	Vorfaktor der Leitfähigkeit nach der Perkolationstheorie	$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
$\sigma_{15^\circ C}$	Oberflächenspannung bei $15^\circ\text{C}$	$\text{N m}^{-1}$
$v$	Schwingungsquantenzahl	-
$\Phi$	Wellenfunktion des Schwingungszustandes eines Moleküls	-
$\phi$	Äquivalenzverhältnis	-
$\phi$	Volumenfraktion	-
$\phi_c$	kritische Volumenfraktion	-
$\Psi$	Gesamtwellenfunktion eines Moleküls	-
$\omega$	Kreisfrequenz	$\text{s}^{-1}$

## B.3 Geräte und Materialien

### Aerosolanalytik

SMPS bestehend aus Differentiellen Mobilitätsanalysator DMA 3071 (TSI, USA), Kondensationskernzähler CPC 3775 (TSI, USA) und Vakuumpumpe VDE 0530 (KNF Neuberger, Deutschland)

Verdünnungsstufe VKL 10 (Palas GmbH, Deutschland)

### *In situ* RM-Analyse während der Oxidation in der Messzelle

Edelstahlleitungen, -ventile, -gewinde etc. (HPS Solutions GmbH, Deutschland)

Elektrische Heizschnüre (Typ HS, max. Temperatur 450 °C, 100–350 W je nach Schnurlänge und Typ HSQ, max. Temperatur 900 °, 170–370 W je nach Schnurlänge, Hillesheim GmbH, Deutschland)

Flusszellenbildende Isolierung (Flexitallic Thermiculite™ 867, INDUSEAL Gaskets GmbH, A Flexitallic Company, Deutschland)

FTIR-Spektrometer Bruker IFS66/S (Bruker, Deutschland) inklusive Globar, MCT-Detektor D 316 (Bruker, Deutschland) und Multireflexionsgaszelle A 136 (Bruker, Deutschland) mit zugehöriger Steuersoftware OPUS 1 (Bruker, Deutschland) und Auswertesoftware OPUS 3.1 Build 3,0,19 (20010420) (Bruker, Deutschland)

Heizpatronen Messzelle (Hochtemperaturheizelemente HTH-Rohrheizer-Einbauset, Rauschert Steinbach GmbH, Deutschland)

Isolierung Edelstahlblock (Isoplan® 1000, Frenzelit, Deutschland)

Keramikfaserbänder (IsoKeram-Band mit Chromstahldraht, Frenzelit, Deutschland)

Messzelle (Eigenbau Institut)

NiCrNi-Thermofühler (Typ K, Messgenauigkeit  $\pm 0.7$  K, HKMTIM-150, verschiedene Durchmesser, Newport Omega, Deutschland)

PID-Temperaturregler Gasleitungen XMT7100 (Pohl Technology & Marketing, Deutschland)

PID-Temperaturregler Messzelle HT42-40P (Hillesheim, Deutschland)

Rotameter (Rota, Deutschland)

Spülluftgenerator CO2-F70L (Texol Products Ltd., UK)

### Labortechnische Rußherstellung und Sammlung

Bindemittelfreie Quarzfaserfilter (QR-100, Advantec, Japan)

Bindemittelfreie Quarzfaserfilter (Tissuquartz Pallflex, Pall Life Sciences, USA)

Bürstengenerator (RBG 1000, Palas GmbH, Deutschland)

Filterhalter (Eigenbau Institut)

Glasobjekträger (Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland)

Graphitfunkengenerator (GFG 1000, Palas GmbH, Deutschland)

Metallfaservlies Bekipor ST DPF 701 (Bekeart, Belgien)

miniCAST 5201 (Jing Ltd., Schweiz), *Rußgenerierung durch Dr. F.-X. Ouf (IRSN, Frankreich)*

Muffelofen (MR 170 E, Heraeus, Deutschland)

Propanbrenner (Eigenbau Institut)

PTFE-Band (PTFE Thread Seal Tape, Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland)

Rotameter (Rota, Deutschland)

Thermophoretischer Abscheider (Eigenbau Institut) mit NiCrNi-Thermofühlern (Typ K, Messgenauigkeit  $\pm 0.7$  K, HKMTIM-150, verschiedene Durchmesser, Newport Omega, Deutschland), Heizpatronen (200 W, Watlow Firerod, Deutschland), PID-Temperaturregler XMT-7100 (Pohl Technology & Marketing, Deutschland), Kühlwasserpumpe (Typ 1048, Eheim, Deutschland) und Labornetzgerät (PS 3032-05 B, Elektro-Automatik GmbH und Co KG, Deutschland)

Trockenschrank (Memmert, Deutschland)

Vakuumpumpe VDE 0530 (KNF Neuberger, Deutschland)

### **Leitfähigkeitsmessungen**

Hydraulische Presse (Paul Weber, Masch.- u. Apparatebau, Deutschland)

Labornetzgerät PN300 (Grundig electronics GmbH, Deutschland)

Messuhr 10/58 mm (HOLEX, Hoffmann Group, Deutschland)

Multimeter Keithley 2100 6 1/2-Digit Resolution Digital Multimeter (Keithley Instruments, Inc., USA)

PVC-Pressvorrichtung (Eigenbau Institut)

Si-Leitwertsenor mit interdigitalen SiAlCu-Fingerelektroden (Elektrodenbreite 100  $\mu$ m, Elektrodenabstand 50  $\mu$ m, Institut für Mikroelektronik Stuttgart, Deutschland)

Silberleitlack (Ferro GmbH, Deutschland)

Spannungsquelle HCN 7E-6500 (FuG Elektronik GmbH, Deutschland)

Steckplatine EIC-408 (E-CALL Enterprise Co., Taiwan)

### **Raman-Mikroskop Horiba**

Beheizbarer Objektisch (LinkamTHMS600, Linkam Scientific Instruments Ltd., UK)

CCD-Kamera Synapse (Horiba, Jobin Yvon, Japan)

Diodenlaser (785 nm, XTRA-PS 65, 300 mW, TOPICA Photonics, Deutschland)

Frequenzverdoppelter Nd-YAG-Laser (532 nm, 100mW, MPC 3000, Laser Quantum Ltd. UK)

HeNe-Laser (633 nm, 35 mW, 25-LHP-928-230, Melles Griot, USA)

LabRAM HR Raman Microscope System (Horiba, Jobin Yvon, Japan)

Lichtmikroskop (Olympus, Deutschland)

Software LabSpec 5.58.25 (Horiba, Jobin Yvon, Japan)

### **Raman-Mikroskop Renishaw**

Ar<sup>+</sup>-Laser (514 nm, 25 mW, Modu-Laser™, Soliton GmbH, Deutschland)

CCD-Camera YC-05II (Leica, Deutschland)

Diodenlaser (785 nm, 300 mW, XTRA-PS 65, TOPICA Photonics, Deutschland)

HeNe-Laser (633 nm, 40 mW, 25-LHP-928-230, Melles Griot, USA)

Lichtmikroskop DMLM (Leica, Deutschland)

Raman-Mikroskop Renishaw 2000 (Renishaw, UK)

Software WiRE 1.2 (Renishaw, UK)

## TPO-Prüfstand

- Edelstahlleitungen, -ventile, -gewinde etc. (HPS Solutions GmbH, Deutschland)
- Elektrische Heizschnüre (Typ HS, max. Temperatur 450 °C, 100–350 W je nach Schnurlänge und Typ HSQ, max. Temperatur 900 °C, 170–370 W je nach Schnurlänge, Hillesheim GmbH, Deutschland)
- FTIR-Spektrometer Multigas Analyzer 2030 (MKS Instruments, USA) inklusive Globar, MCT-Detektor und Multireflexionsgaszelle mit zugehöriger Software MG2000 (MKS Instruments, USA)
- Hochtemperaturheizpatronen für DOC (200 W, Watlow, USA)
- Hochtemperaturheizpatronen für Filterhalter (Firerod, 300 W, Durchmesser 12.5 mm, Länge 185.0 mm, KMFJ0185V002A, Watlow, USA)
- HPLC-Pumpe LC 6A (Shimadzu, Japan)
- Keramikfaserbänder (IsoKeram-Band mit Chromstahldraht, Frenzelit, Deutschland)
- Massendurchflussregler Vögtlin Smart GSC-B3TS-BB22, GSC-B9TS-BB23 und GSC-C9TS-BB26 (Vögtlin Instrument AG, Deutschland) mit zugehöriger Software get red-y 5
- NiCrNi-Thermofühler (Typ K, Messgenauigkeit  $\pm 0.7$  K, HKMTIM-150, verschiedene Durchmesser, Newport Omega, Deutschland)
- PID-Temperaturregler Heizpatronen Filterhalter HT52 (Hillesheim, Deutschland)
- PID-Temperaturregler Gasleitungen, DOC und O<sub>2</sub>-Adsorber XMT7100 (Pohltechnic.com GbR, Deutschland)
- Rotameter (Rota, Deutschland)
- Wärmeleitpaste Thermigrease (TG20033 DO0500, Dr. D. Müller GmbH, Deutschland)

## sonstige Geräte

- ESR-Spektrometer Jeol JES-FA200 ESR (Jeol (Germany) GmbH, Deutschland) mit Mikrowellenquelle x-Band Microwave Unit Jeol (Jeol (Germany) GmbH, Deutschland), *Messungen durchgeführt durch Dr. C. Haeßner bei Prof. K. Köhler (Anorganischen Chemie, TUM)*
- Feinwaage (Mettler AT261 DeltaRange®, Mettler-Toledo GmbH, Deutschland)
- FTIR Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) mit ATR-Einheit Smart iTR™ (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) und zugehöriger Software OMNIC 8.0.342 (Thermo Fisher Scientific Inc., USA)
- HRTEM (JEOL JEM 2010, JEOL (Europe) SAS, Frankreich) mit CCD Kamera (UltraScan® 1000XP model 994, Gatan France, Frankreich) und Software GATAN Image Suite® software v.2.31 (Gatan France, Frankreich), *Messungen durchgeführt von Dr. D. Ferry (Aix-Marseille Universität, Frankreich)*
- ICP-MS Elan 6100 (PerkinElmer, USA), *Analysen durchgeführt von C. Sternkopf (IWC, TUM)*
- Lab OC-EC Aerosol Analyzer (Sunset Laboratory Inc., USA), *Messungen durchgeführt von Dr. F.-X. Ouf (IRSN, Frankreich)*
- Mikrowellenaufschlussgerät MARSPress (CEM GmbH, Deutschland), *Aufschluss durchgeführt von C. Sternkopf (IWC, TUM)*
- Reinstwasseranlage Milli-Q Plus 185 (Merck Millipore, USA)
- Volumenstrommesser Gilibrator 2 (Sensidyne, USA)

## B.4 Chemikalien

Aktivkohle (~3 mm, dampfaktiviert, Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland)  
Argon (99.9975 % Argon, Westfalen AG, Deutschland)  
*n*-Butanol (> 99.5%, Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland)  
CAST-Ruße (bereitgestellt von Dr. F.-X. Quf (IRSN, Frankreich))  
Dieselkraftstoff B0 (CEC RF-06-03, ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH, Deutschland)  
Dieselkraftstoff B7 (nach DIN EN 590, ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH, Deutschland)  
Dieselkraftstoff B100 (RME nach DIN EN 14214, ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH, Deutschland)  
Dieselruße (im Rahmen des FVV-Projekts Nr. 1106 vom LTTT (Deutschland) bereitgestellt)  
Druckluft (Hausleitung)  
Flusssäure (Supra-Qualität, 48 %, Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland)  
Flüssigstickstoff (Westfalen AG, Deutschland)  
Graphitelektroden (99.9994 % C, Alfa Aesar, USA)  
Graphitpulver (< 20 µm, Sigma Aldrich, USA)  
Printex XE2 (Evonik Carbon Black GmbH, Deutschland)  
Propangas (UN1965 Linde AG, Deutschland)  
Salpetersäure (Supra-Qualität, 69 % Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland)  
Sauerstoff (99.999 %, Westfalen AG, Deutschland)  
Silica Gel Orange, 2–5 mm mit Indikator (Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland)  
Stickstoff (reinst, gewonnen aus Flüssigstickstoff, Westfalen AG, Deutschland)  
Stickstoff (99.999 %, Westfalen AG, Deutschland)  
Stickstoffdioxid (2000 ppmv in Stickstoff, Westfalen AG, Deutschland)  
Wasserstoffperoxid (p.a., 30 %, Carl Roth GmbH + Co KG, Deutschland)