

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie

Lehrstuhl für Analytische Chemie

Struktur-Reaktivitäts-Korrelation von Dieselruß und Charakterisierung von PAHs und Carbonylen im Abgas von Biokraftstoffen

Markus Knauer

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

Die Dissertation wurde am 29.10.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 29.12.2009 angenommen.

„Es tickt und tickt die Zeit, und die Feder ist schon eingetaucht“

Paul Klee

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Anfang Oktober 2006 bis Ende September 2009 am Lehrstuhl für Analytische Chemie des Instituts für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität München und wurde durch zwei Projekte der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz gefördert.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Reinhard Nießner, der es mir ermöglicht hat, dieses äußerst interessante Thema an einem sehr vielseitig und interdisziplinär orientierten Institut erfolgreich zu bearbeiten. Durch sein entgegengebrachtes Vertrauen gab er mir den Freiraum, selbstständig an der mir übertragenen Thematik zu arbeiten, wobei seine Tür jederzeit für Fragen offen stand.

Zudem gebührt mein Dank Frau Dr. Natalia Ivleva für ihre Betreuung und stete Hilfsbereitschaft während der gesamten Dauer meiner Promotion. Durch ihre wertvollen Anregungen, ihr stetes Interesse, sowie ihre richtungsweisenden Diskussionen hat sie entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Des Weiteren möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Susanna Mahler bedanken, die mir durch ihre tatkräftige Unterstützung bei der Sammlung und Aufarbeitung vieler Proben geholfen hat. Ohne dieses Engagement wäre die erfolgreiche Fertigstellung dieses Projekts nur schwer realisierbar gewesen.

Besonders hervorheben möchte ich zudem die ausgezeichnete Kooperation mit den Projektpartnern Herrn Prof. Dr. Robert Schlögl, Herrn Dr. Dangsheng Su und Herrn Manfred Schuster vom Fritz-Haber-Institut in Berlin, die durch HRTEM-Aufnahmen und EELS-Messungen die wissenschaftliche Arbeit perfekt ergänzt haben.

Auch den Projektpartnern Herrn Dr. Jürgen Blassnegger vom Institut für Verbrennungskraftmaschinen der TU Graz und Herrn Michael Urbanek vom Institut für Verbrennungskraftmaschinen der TU Wien möchte ich für die gute Zusammenarbeit während der zahlreichen Probenahmen an den jeweiligen Prüfständen meinen Dank aussprechen.

Für die Bereitstellung von Dieseldieselrußproben und die Einweisung in den Modellgasprüfstand möchte ich mich ausserdem bei Herrn Dr. Dieter Rothe von der MAN AG in Nürnberg und Herrn Dr. Armin Messerer von der Firma Mahle in Stuttgart bedanken, die durch ihr stetes Interesse an der aktuellen Forschung diese Arbeit maßgeblich unterstützt haben.

Herrn Sebastian Wiesemann danke ich für die zahlreichen Ideen, sowie die Präzision bei der Anfertigung der verschiedenen Komponenten für die Versuchsaufbauten. Auch Frau Christine Beese, Frau Roswitha Glunz und Frau Christine Sternkopf möchte ich an dieser Stelle meinen Dank für die stets zuvorkommende Zusammenarbeit und die Hilfsbereitschaft bei allen Fragen und Problemen aussprechen.

Meinen drei ehemaligen Diplomanden und späteren Kollegen Matteo Carrara, Gabriele Hörnig und Johannes Schmid möchte ich für ihren Beitrag im Rahmen ihrer Arbeiten und für die angenehme Arbeitsatmosphäre in der Aerosolgruppe meinen Dank aussprechen. Ebenso möchte ich mich hiermit recht herzlich bei Alexandra Dieter für die Anfertigung ihrer Bachelorarbeit bedanken.

Des weiteren gilt mein Dank meinen Kollegen Philipp Stolper, Christian Cervino, Xaver Karsunke, Jimena Saucedo, Caroline Peskoller, Katrin Kloth, Anne Wolter, Gerhard Pappert, Simon Donhauser, Martin Rieger, Laura Toops, Christina Mayr, Susanne Huckele, Karin Zell, Clemens Helmbrecht, Carsten Kykal, sowie allen hier nicht namentlich erwähnten für die angenehme Arbeitsatmosphäre am Institut.

Schließlich möchte ich mich natürlich ganz besonders bei meinen Eltern und Großeltern, sowie meinem Bruder Philip für ihre Unterstützung während des gesamten Studiums und der Promotion sehr herzlich bedanken. Auch meinen Freunden und Verwandten bin ich diesbezüglich zu großem Dank verpflichtet. Vor allem danke ich an dieser Stelle jedoch meiner Frau Maria, die mich auch in schwierigen Phasen voll und ganz unterstützt hat.

Relevante Publikationen

Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit waren wesentliche Teile des Inhalts bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

- 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 Science and Technology*, **2009**, *43*, 1-8.
- M. Knauer, M. E. Schuster, D. S. 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, *Journal of Physical Chemistry A*, **2009**, *113*, 13871-13880.
- M. E. Schuster, M. Hävecker, R. Blume, D. S. Su, R. Schlögl, M. Knauer, N. P. Ivleva, R. Niessner. Spectroscopic study of soot particles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2009**, eingereicht.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich sowohl mit der Bestimmung der Struktur-Reaktivitäts-Korrelation von Ruß mittels Raman-Mikroskopie (RM) und Temperatur-Programmierter-Oxidation (TPO), als auch mit Veränderungen des Emissionsniveaus von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und Carbonylverbindungen bei der motorischen Verbrennung von Biokraftstoffen und Kraftstoffmischungen.

Zur Ermittlung der Reaktivität wurde das Abbrandverhalten von Modell- und Realrußen mittels TPO in Gegenwart von Sauerstoff bestimmt. Hierbei kamen Funken-Ruß (GfG-Ruß) und Graphitpulver als Modellsubstanzen, sowie EURO VI- und IV-Dieseruß als Realruße zum Einsatz. Die Struktur der Rußproben wurde mittels RM untersucht und dabei strukturelle Veränderungen während der TPO sowohl anhand des dispersiven Charakters der D-Mode, als auch mit einer 5-Banden-Fitting-Prozedur (G, D1-D4) bestimmt. Die Strukturdaten wurden durch Messungen mit hochauflösender Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (HRTEM) validiert. Die Ruße zeigten ein unterschiedliches Verhalten während der TPO, welches durch Unterschiede in deren Struktur und Reaktivität erklärt werden kann. Die Reaktivität nahm von GfG zu EURO VI und IV hin ab, wobei die ramanspektroskopischen Parameter, welche ein Maß für den Grad an struktureller Ordnung sind, gute Übereinstimmung mit den TPO-Daten aufwiesen. Somit konnte gezeigt werden, dass RM als schnelles analytisches Werkzeug zur Bestimmung der Reaktivität mittels Messung der Struktur herangezogen werden kann.

Um umfassende Aussagen zur Veränderung der Emissionen an PAH und Carbonylverbindungen bei der motorischen Verbrennung von Biokraftstoffen und Kraftstoffmischungen zu treffen, wurden Proben an verschiedenen Fahrzeug- und Motorenprüfständen während gesetzlich definierter Prüfzyklen entnommen. Dabei kamen neben fossilen Kraftstoffen, Biodiesel, Bioethanol und Pflanzenöl auch verschiedene Treibstoffgemische mit unterschiedlichen Biokraftstoffanteilen zum Einsatz. Während fossiler Kraftstoff, Biodiesel und die Treibstoffgemische untereinander sehr ähnliche Werte für PAH und Carbonyle aufwiesen, lieferten die Abgasproben von Pflanzenöl höhere Konzentrationswerte für PAH und Carbonylverbindungen im Vergleich zum Betrieb mit fossilem Diesel. Die Verwendung von Bioethanol lieferte leicht erhöhte Werte für Carbonylverbindungen, jedoch keine Veränderungen für PAH. Die Messungen zeigten somit, dass durch die Verwendung von Biokraftstoffen durchaus Abweichungen bei den Konzentrationswerten für PAH und Carbonylverbindungen auftreten können.

Abstract

The present work reports on the determination of the structure-reactivity correlation of soot using Raman microscopy (RM) and temperature-programmed oxidation (TPO), as well as on changes in the emission level of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and carbonyl compounds at the motor-driven combustion of biofuels and fuel mixtures.

To characterize the reactivity of soot the combustion behaviour of model- and diesel soot has been determined by means of TPO in the presence of oxygen. In this context, spark-discharge soot (GfG soot) and graphite powder were applied as model substances, and EURO VI and IV diesel soot as real-diesel soots. The structure of soot samples was investigated by RM and structural changes during the TPO were defined on the basis of the dispersive character of D mode, as well as via a 5-band-fitting procedure (G, D1-D4). These structural characteristics were also validated by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Differences in the oxidation behaviour of the different soots were observed during the TPO, and were contributed to differences in their structure and reactivity. The reactivity decreased from GfG soot to EURO VI and IV, whereas the Raman spectroscopic parameters, which indicate the degree of structural order, were in good agreement with the TPO data. Hence, RM was concluded to be available as a fast analytical tool for the determination of reactivity by means of structural measurements.

In order to make a comprehensive statement about the changes in PAH and carbonyl compound emissions during motor-driven combustion of biofuels and fuel mixtures, samples were taken during regularized test cycles at different vehicle- and engine testbenches. Fossil fuel, biodiesel, bioethanol and vegetable oil were used during this study, as well as fuel mixtures with different biofuel fractions. While fossil fuel, biodiesel and the fuel mixtures exhibited very similar values for PAH and carbonyls, the exhaust samples from vegetable oil showed higher values for PAH and carbonyl compound concentrations, compared to fossil diesel. Additionally, the application of bioethanol yielded higher values for carbonyl compounds, though no changes for PAH were observed in this case. Hence, these measurements showed that by the use of biofuels, distinct discrepancies can occur towards the concentrations of PAH and carbonyl compounds.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	5
2.1	Mehrkomponentensystem Dieselabgas	5
2.1.1	Die motorische Verbrennung	5
2.1.2	Zusammensetzung von Dieselabgas.....	6
2.1.3	Abgasgesetzgebung in Europa	8
2.1.4	Emissionsminderung bei Dieselmotoren.....	9
2.2	Charakterisierung von Rußpartikeln.....	13
2.2.1	Rußbildungsmechanismen	13
2.2.2	Rußpartikelgrößenverteilung.....	16
2.2.3	Struktur der Rußpartikel.....	17
2.2.4	Reaktivität von Rußkohlenstoff	19
2.3	Raman-Spektroskopie.....	23
2.3.1	Raman-Spektroskopie und Raman-Mikroskopie	23
2.3.2	Raman-Spektroskopie an Kohlenstoffverbindungen	27
2.3.3	Spektrale Parameter und dispersiver Charakter der D-Mode.....	33
2.3.4	Analyse von Struktur und Reaktivität mittels Raman-Spektroskopie.....	36
2.4	Emissionen bei der Verbrennung von Biokraftstoffen	39
2.4.1	Verwendung von Biokraftstoffen.....	39
2.4.2	Auswirkungen auf die Umwelt	41
2.4.3	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe	43
2.4.4	Carbonylverbindungen	46
3	EXPERIMENTELLER TEIL.....	51
3.1	Rußproben zur Struktur-Reaktivitäts-Bestimmung.....	51
3.1.1	Probenträger	51
3.1.2	Modellrußsubstanzen	52
3.1.3	Realproben	53

3.2	Raman-Mikroskopie, HRTEM und EELS zur Strukturbestimmung	55
3.2.1	Aufbau des Raman-Mikroskops.....	55
3.2.2	Raman-Fitting-Prozedur.....	57
3.2.3	Strukturanalyse mit verschiedenen Anregungswellenlängen.....	58
3.2.4	Aufbau und Messparameter zu HRTEM und EELS	58
3.3	Modellgasprüfstand zur Reaktivitätsbestimmung.....	61
3.3.1	Aufbau des Modellgasprüfstands	61
3.3.2	Rußpartikelcharakterisierung	63
3.3.3	Beheizbarer Filterhalter.....	66
3.3.4	Mehrkomponentengasanalytik mittels FTIR.....	67
3.4	Proben zur PAH- und Carbonyl-Analytik.....	73
3.4.1	Probenvorbereitung	73
3.4.2	Methodik der Probensammlung	73
3.4.3	Untersuchte Proben	74
3.5	PAH- und Carbonyl-Analytik.....	77
3.5.1	Probenaufarbeitung	77
3.5.2	PAH-Analytik mittels HPLC-FLD.....	77
3.5.3	Carbonyl-Analytik mittels HPLC-UV	81
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	85
4.1	Strukturbestimmung.....	85
4.1.1	Ramanmikroskopische Analyse von Ruß	85
4.1.2	Änderung der spektralen Parameter während der Oxidation	87
4.1.3	Strukturanalyse mittels des dispersiven Charakters der D-Mode	90
4.1.4	HRTEM- und EELS-Analyse von Ruß.....	99
4.2	Reaktivitätsbestimmung	109
4.2.1	Rußmassenkonversion bei steigender Temperatur.....	109
4.2.2	Oxidationskinetik bei konstanter Temperatur	112
4.2.3	Arrhenius Plot und Parameter	116
4.2.4	Struktur-Reaktivitäts-Korrelation von Ruß.....	118

4.3	PAH- und Carbonylbestimmung	123
4.3.1	Proben EURO V-NFZ	123
4.3.2	Proben EURO IV-PKW	128
4.3.3	Proben EURO V-PKW	130
4.3.4	Proben EU III A-Motor	133
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	141
6	ANHANG	145
6.1	Abkürzungsverzeichnis.....	145
6.2	Geräteverzeichnis	147
6.3	Chemikalienverzeichnis	149
7	LITERATURVERZEICHNIS	151

1 Einleitung und Problemstellung

„Euro VI für Lkw und Busse ist die derzeit wichtigste europäische Maßnahme, um Partikel- und Stickoxidemissionen im Straßenverkehr weiter zu verringern. Mit Euro VI werden die Grenzwerte für Lkw bei Partikeln um 66 Prozent und bei Stickoxiden sogar um 80 Prozent gesenkt. Auch ein Grenzwert für die Partikelzahl wird mit Euro VI eingeführt. Deutschland hat sich von Beginn an für diese anspruchsvollen Grenzwerte und für deren frühestmögliche Anwendung eingesetzt“ [1].

S. Gabriel, BMU-Pressedienst 2008

Die steigende Zahl an Neuzulassungen von Personenkraftwagen mit Dieselmotor und die hohe Anzahl der fast ausschließlich dieselmotorisch betriebenen Lastkraftwagen zeigen deutlich die Problematik der emittierten Dieselaabgaskomponenten und die Wichtigkeit der Einführung von Grenzwerten auf [2]. Hierbei lässt vor allem die Nutzung fossiler Brennstoffe zur Energiegewinnung die Emission von Verbrennungsaerosolen, insbesondere Ruß, in den Fokus der Öffentlichkeit und Forschung rücken.

Die in der Erde lagernden Vorräte an fossilen Brennstoffen zur Verwendung als Kraftstoffe sind jedoch begrenzt. Auch die Verstärkung des Treibhauseffektes und die damit verbundene Erwärmung der Erdatmosphäre zeigen, dass Alternativen zu den fossilen Energieträgern benötigt werden. Durch den verstärkten Einsatz von Biokraftstoffen bietet sich die Möglichkeit, fossile Energieträger teilweise zu substituieren. Bisher liegen jedoch nur wenige Erkenntnisse darüber vor, inwiefern die Verwendung von Biokraftstoffen zu einer Veränderung der Emissionen bei der motorischen Verbrennung führen kann.

Ein erhöhter Anteil an Aerosolen und Treibhausgasen in der Atmosphäre kann erheblichen Einfluss auf das Klima nehmen [3, 4]. Neben den natürlichen Ursprüngen entstehen Aerosole vor allem bei anthropogenen Verbrennungsprozessen [5] und bilden eine Klasse von Luftschadstoffen mit starken Auswirkungen auf die Qualität der Luft [6]. Die Partikel können das Licht der Sonne absorbieren, streuen und als Kondensationskeime für Wolken dienen. An der Oberfläche der Aerosolpartikel können zahlreiche Reaktionen stattfinden, die auf das Photooxidationsbudget der Atmosphäre Einfluss nehmen [7].

Im städtischen Aerosol steht daher vor allem Ruß aus dieselmotorischer Verbrennung gegenwärtig im Fokus von Luftanalytikern und Motorenentwicklern. Grund ist der berichtete Zusammenhang zwischen gehäufterem Auftreten von Feinstaub und epidemiologischen

Befunden von Lungendysfunktionen [8]. Da der überwiegende Anteil der aus Dieselmotoren emittierten Partikel einen Mobilitätswert um $0,1 \mu\text{m}$ besitzt, können diese aufgrund ihres hohen Permeationsvermögens bis ins Alveolarsystem der Lunge vordringen [8].

Gegenwärtige und zukünftige Emissionsgrenzwerte fordern deshalb, dass Rußpartikel effektiv aus Dieselabgas entfernt werden [9]. Eine große Zahl an Partikelabscheidesystemen und Abgasmachbehandlungstechnologien wurden dazu in den letzten Jahren vorgestellt und befinden sich momentan in der Entwicklung. Hierbei kommen kontinuierlich regenerierende Systeme (continuously regenerating traps, CRT) oder Dieselpartikelfilter (DPF) zum Einsatz, welche in regelmäßigen Abständen durch Oxidation und Gasifizierung des abgelagerten Rußes regeneriert werden müssen [10-14].

Der Regenerationsschritt ist stark von der Struktur und der Reaktivität des abgelagerten Rußes abhängig [13, 15-17]. Vor allem die Erzeugung von hochreaktivem Ruß würde es ermöglichen, diesen Schritt bei relativ niedrigen Temperaturen durchzuführen [17]. Ein zunehmend verfolgter Ansatz ist die Oxidation von im Abgassystem eines Dieselmotors deponierten Rußpartikeln durch Abbrand mit Sauerstoff als Oxidans bei erhöhten Temperaturen. Empirisch wurde hier bereits ein Zusammenhang zwischen der Reaktivität von unterschiedlichen Rußarten und der Nanostruktur der involvierten Rußpartikel gefunden.

Die Reaktivität von Ruß wird üblicherweise anhand von Experimenten mit Temperatur-Programmierter-Oxidation (TPO) ermittelt. Die bei der Verbrennung emittierten Kohlenstoffoxide werden mittels Infrarotspektroskopie (IR) [11] oder Massenspektrometrie (MS) [15] quantifiziert. Dabei kann die Reaktivität anhand der Menge des oxidierten Rußes errechnet werden. Zur Untersuchung der Rußstruktur wird üblicherweise die hochauflösende Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) verwendet. Neueste Messungen haben gezeigt, dass Unterschiede im Oxidationsverhalten mit unterschiedlichen Nanostrukturen verknüpft sind [13, 15, 16]. Jedoch sind TPO- und HRTEM-Messungen zu aufwändig für die Routineanalytik. Deshalb ist es notwendig, ein schnelles analytisches Werkzeug zur Bestimmung der Rußreaktivität zu etablieren.

Raman-Spektroskopie (RS) kann zur Gewinnung von detaillierten Informationen über die Rußreaktivität durch Bestimmung der Rußstruktur verwendet werden. Diese Technik liefert „fingerprint“-Spektren und ermöglicht die Charakterisierung einer großen Zahl an chemischen Substanzen [18-20]. Ein Zusammenhang zwischen Rußstruktur und ramanspektroskopischen Parametern wurde bereits in der Literatur mehrfach diskutiert [20-33].

Raman-Mikroskopie (RM), welche die analytischen Fähigkeiten der Raman-Spektroskopie mit der räumlichen Auflösung eines optischen Mikroskops kombiniert, wurde bereits für die Charakterisierung der Rußstruktur und damit auch der Reaktivität verwendet. In einer aktuellen Studie wurden hierzu Experimente unter Raumluft mit ca. 21 % Sauerstoffgehalt durchgeführt [21]. Zudem konnte bereits das Potential von RM für die Analyse von Veränderungen der chemischen Struktur von Ruß unter für Dieselabgasnachbehandlungssysteme relevanten Bedingungen mit Stickstoffdioxid oder Sauerstoff als Oxidans aufgezeigt werden [28]. RM ist somit nach Voruntersuchungen das geeignete Analyseinstrumentarium, um Prognosen zur Anwendung der Rußoxidation auf unterschiedlichste Rußarten zu ermöglichen.

Neben dem Hauptaugenmerk auf Ruß ist jedoch noch eine Vielzahl weiterer emittierter Abgaskomponenten im Hinblick auf Klima, Umwelt und öffentliche Gesundheit von Interesse. Vor allem die Emissionen an nichtlimitierten Abgaskomponenten, wie Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) oder Carbonylverbindungen wurden beim Betrieb von Motoren mit Biokraftstoffen und Kraftstoffmischungen bisher noch nicht ausreichend untersucht.

Im Jahr 2008 wurden in Deutschland 52 Mio. Tonnen Kraftstoff verbraucht. Der Primärkraftstoffverbrauch setzte sich zu 54,6 % aus Diesel-, 39,3 % Ottokraftstoff und 6,1 % Biokraftstoff zusammen [34]. Das EU-Ziel von 5,75 % Biokraftstoff-Anteil bis 2010 wurde somit in Deutschland bereits überschritten. Trotz eines leichten Rückganges im Vergleich zum Vorjahr, bleibt Biodiesel der wichtigste Biokraftstoff in Deutschland. Mit ca. 2,8 Mio. Tonnen entfallen auf Biodiesel etwa 73 % des deutschen Biokraftstoffabsatzes. Der Anteil am Biokraftstoffverbrauch von Bioethanol mit 0,63 Mio. Tonnen und 16 % lag erstmals über dem von reinem Pflanzenöl mit 0,42 Mio. Tonnen und 11% [34]. Während momentan und in absehbarer Zeit vor allem Biodiesel, Bioethanol und Pflanzenöl in größeren Mengen genutzt werden, gehört die Zukunft synthetischen Kraftstoffen aus fester Biomasse [35].

Somit ist es notwendig, die Auswirkungen des verstärkten Einsatzes von Biokraftstoffen und Kraftstoffmischungen auf das Emissionsniveau von limitierten und nichtlimitierten Abgaskomponenten genauer unter die Lupe zu nehmen. Aufgrund der verstärkten Substitution von fossilen Kraftstoffen durch Biokraftstoffe ist es von Interesse zu erfahren, inwiefern der Einsatz von Biokraftstoffen die Bildung von sowohl limitierten als auch nicht-limitierten Abgaskomponenten beeinflusst.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden RM und TPO kombiniert, um Veränderungen in Struktur und Reaktivität von Ruß während der Oxidation mit Sauerstoff bei steigenden und konstanten Temperaturen zu untersuchen. Zur Validierung und zum besseren Verständnis der strukturellen Informationen, welche mittels RM ermittelt wurden, wurden HRTEM-Aufnahmen und Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie-Aufnahmen (electron energy loss spectroscopy, EELS) angefertigt. Dabei wurde die Korrelation zwischen raman-spektroskopischen Parametern, strukturellen Veränderungen und Reaktivität an Modell- und Realdieselrußen in einem Temperaturbereich von 293 K bis 873 K unter 5 % Sauerstoff in Stickstoff untersucht und ein Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität von Rußpartikeln aus Dieselabgas festgestellt.

Zudem wurden die Emissionen an Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen und Carbonylverbindungen bei der motorischen Verbrennung von Biokraftstoffen und Kraftstoffmischungen mittels nasschemischer Methoden erfasst. Die Messung dieser nicht-limitierten Abgaskomponenten erfolgte dabei gemäß dem Stand der Technik in Anlehnung an die vorgeschriebenen Richtlinien aus dem Emissionsbereich. Um umfassende Aussagen über das Emissionsniveau machen zu können, wurden an mehreren Fahrzeugen bei verschiedenen Fahrzyklen Abgasproben genommen und dabei die Anteile an Biokraftstoffen in einem für das jeweilige Fahrzeug relevanten Bereich variiert. Dabei stellte sich heraus, dass die Verwendung von Biokraftstoffen durchaus eine erkennbare Erhöhung der Emissionen an Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen und Carbonylverbindungen verursachen kann.

2 Theoretische Grundlagen

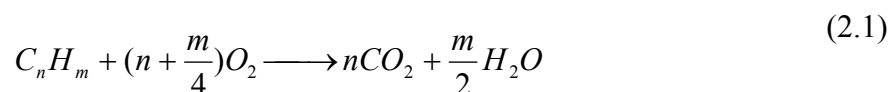
2.1 Mehrkomponentensystem Dieselabgas

Im dieselmotorischen Abgas sind eine Vielzahl von verschiedenen Gasen und Feststoffen aufzufinden. Man spricht deshalb in diesem Zusammenhang vom Mehrkomponentensystem Dieselabgas. Die Parameter des Verbrennungsvorgangs und die Eigenschaften des verwendeten Dieselkraftstoffs nehmen direkten Einfluss auf die im Abgas enthaltenen Verbrennungsprodukte. Somit ist es notwendig, den Verbrennungsprozess und die daraus resultierende Zusammensetzung des Dieselabgases eingangs näher zu betrachten.

2.1.1 Die motorische Verbrennung

Der Dieselmotor wird im Allgemeinen als Viertaktmotor betrieben, wobei der Kraftstoff direkt in die verdichtete, heiße Luft des Brennraums eingespritzt wird [36]. Die Reaktionspartner mischen sich erst während der Reaktion im Zylinder, so dass ein heterogenes Luft-Kraftstoff-Gemisch vorliegt. Unter den extremen Bedingungen im Brennraum (40 - 160 bar, 1000 - 1300 K) kommt es daraufhin zur selbsttätigen Zündung [37].

Ein Dieselkraftstoff besteht typischerweise zu 86,4 Massenprozent aus Kohlenstoff und 13,1 Massenprozent aus Wasserstoff. Bei der vollständigen Verbrennung der hochmolekularen Kohlenwasserstoffverbindungen (C_nH_m , $n > 10$), findet eine Reaktion nach Gleichung 2.1 statt [38]:



Demnach würden sich unter idealen Bedingungen nur die Verbrennungsprodukte Kohlendioxid und Wasser im Abgas befinden. In der realen motorischen Verbrennung wird der Sauerstoff von der verdichteten Luft bereitgestellt, die sich aus ca. 21 % Sauerstoff, 78 % Stickstoff sowie unreaktiven Bestandteilen zusammensetzt [39]. Da somit auch Stickstoff als Reaktionspartner vorhanden ist, führt dies zu einer komplexen Abgaszusammensetzung. Auf diesen Aspekt wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

Für eine optimale Verbrennung werden insgesamt 14,6 kg Luft für die Umsetzung von 1 kg Kraftstoff benötigt (theoretisches Mischungsverhältnis). Motoren werden in der Praxis aber

meist mit Mischungsverhältnissen betrieben, die vom theoretischen Mischungsverhältnis abweichen. Zur Charakterisierung des Kraftstoff-Luft-Verhältnisses im Brennraum dient das Luftverhältnis λ ($\lambda =$ zugeführte Luftmenge / stöchiometrischer Luftbedarf). Ist $\lambda < 1$, so spricht man von einem fetten Gemisch, bei dem mehr Kraftstoff vorliegt als verbrannt werden kann. Bei $\lambda > 1$ ist das Gemisch mager [37].

Durch Einspritzung von flüssigem Kraftstoff in die mit komprimierter Luft gefüllte Brennkammer wird im Dieselmotor ein Aerosol erzeugt. Aufgrund der hohen Temperaturen im Brennraum beginnen die Kraftstofftröpfchen zu verdampfen und ihre Konzentration nimmt vom Tropfenrand zum Gasraum hin kontinuierlich ab. Dadurch befindet sich in der kugelförmigen Zone um den Tropfen herum auch gasförmiger Kraftstoff, der sich langsam durch Diffusion mit der Luft mischen kann [38]. In dieser heterogenen Umgebung finden aufgrund von Sauerstoffmangel Selbstzündungs- und Verbrennungsprozesse statt. Bedingt durch den exponentiellen Abfall der Kraftstoffkonzentration befindet sich die Reaktionszone relativ nahe am Tröpfchenrand, wodurch dieser zudem stark erwärmt wird. Als Folge dessen finden sowohl im sauerstoffarmen Gasmantel als auch im fast sauerstofffreien Tröpfchen selbst Pyrolysereaktionen statt. Diese sind vornehmlich für die Entstehung von Ruß bei der dieselmotorischen Verbrennung verantwortlich [40]. Um eine starke Rußbildung zu vermeiden, werden deshalb Dieselmotoren bei Luftüberschuss betrieben [38].

Abhängig von der benötigten Motorleistung wird beim Dieselmotor der Kraftstoffanteil variiert, so dass im Leerlauf mit bis zu 10-fachem Luftüberschuss gearbeitet wird. Im Teillastbetrieb wird im Bereich λ von 2 bis 4 und im Volllastbereich von 1,3 bis 1,8 gearbeitet [41, 42].

2.1.2 Zusammensetzung von Dieselabgas

Das reale Abgas eines Dieselmotors setzt sich aus unterschiedlichen Komponenten zusammen. Dieses System lässt sich in gasförmige Komponenten und partikuläre Phase auftrennen. Den Hauptanteil bilden dabei Stickstoff (N_2), Kohlendioxid (CO_2), Wasserdampf (H_2O) und Sauerstoff (O_2) [43]. Da sich aufgrund der langsamen Diffusion des eingespritzten Kraftstoffaerosols im Brennraum keine homogene Mischung aus Luft und Diesel ausbilden kann, gibt es Zonen ohne vollständige Verbrennung. Dies resultiert in der Bildung von Kohlenmonoxid (CO), unverbrannten oder teiloxydierten Kohlenwasserstoffverbindungen (HC), partikelförmigen Emissionen (PM) und Stickoxiden (NO_x) [44].

Tabelle 2.1: Gasförmige Bestandteile eines typischen Dieselabgases [43]

Abgasbestandteil	im Leerlauf	bei höchster Leistung
Stickoxide (NO _x)	50 - 100 ppm	600 - 2000 ppm
Kohlenwasserstoffe (HC)	50 - 500 ppm	< 50 ppm
Kohlenmonoxid (CO)	100 - 450 ppm	< 300 ppm
Kohlendioxid (CO ₂)	bis 3,5 Vol.-%	ca. 12 Vol.-%
Wasserdampf (H ₂ O)	2 - 4 Vol.-%	bis 8 Vol.-%
Sauerstoff (O ₂)	18 Vol.-%	4 - 8 Vol.-%
Stickstoff (N ₂) u.a.	Rest	Rest

Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht der einzelnen gasförmigen Bestandteile eines typischen Dieselabgases. Zusätzlich zu den genannten Komponenten befinden sich im Abgas auch Schwefelverbindungen, wobei der Großteil des im Kraftstoff enthaltenen Schwefels durch die Verbrennung zu SO₂ oxidiert wird. Ein kleiner Teil wird jedoch noch zu SO₃ weiteroxidiert, was mit dem im Abgas enthaltenen Wasser zur Bildung von Schwefelsäure führt. Eine Verringerung des Schwefelanteils im Kraftstoff beeinflusst somit direkt den Schwefeloxidanteil im Abgas [45].

Die Entstehung von Stickoxiden hängt einerseits von der Höhe der Reaktionstemperatur und andererseits von der Sauerstoffkonzentration ab. Während der Reaktionsvorgänge im Brennraum entstehen durch eine Vielzahl von Elementarreaktionen neben NO auch in geringem Maße NO₂ und N₂O [46]. Zusammenfassend werden die Stickoxide auch mit NO_x bezeichnet, um dem Gemisch der verschiedenen Oxide Rechnung zu tragen [47].

Während weitere gasförmige Komponenten wie CO und HC im Vergleich zum Ottomotor beim Dieselmotor nur in relativ geringen Konzentrationen vorhanden sind und abgasseitig durch den Einsatz eines platinbeschichteten Oxidationskatalysators nachoxidiert werden können [36], stellt das Zusammenspiel zwischen NO_x und Partikelemissionen eine besondere Problematik bei der dieselmotorischen Verbrennung dar [37].

Unter Partikeln versteht man Abgasbestandteile aus der dieselmotorischen Verbrennung, die auf einem Filter abgeschieden werden, wenn das Dieselabgas mit reiner gefilterter Luft verdünnt wurde. Hierbei darf definitionsgemäß eine Temperatur von 52 °C nicht überschritten werden [48]. Die Partikuläre Phase des Dieselabgases (diesel particulate matter, DPM) besteht zum größten Teil aus Rußkohlenstoff und höhersiedenden Kohlenwasserstoffen.

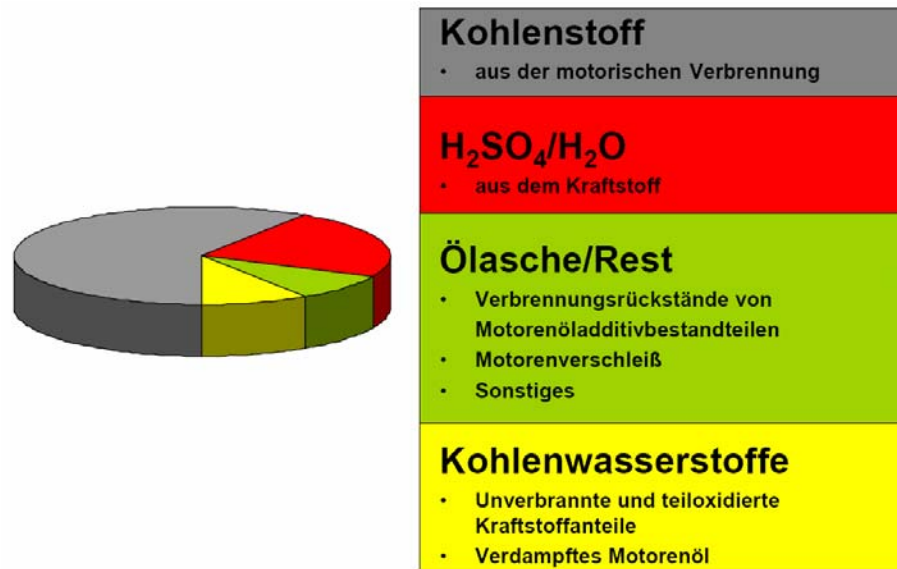


Abbildung 2.1: Typische Zusammensetzung von Dieselabgaspartikeln [37].

Neben geringen Mengen an Sulfaten sind in der DPM auch einige Korrosions- und Abriebprodukte des Motors sowie Verbrennungsprodukte von Motoröladditiven enthalten [48-52]. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2.1 eine typische Partikelzusammensetzung eines Schwerlast-Dieselmotors dargestellt. Die Zusammensetzung variiert jedoch stark und ist abhängig vom Ort und der Art der Probenahme [45]. Auf die verschiedenen Hypothesen zur Bildung von Rußpartikeln wird im folgenden Kapitel näher eingegangen. Die festen Anteile der Rußpartikel sind selbst nicht unmittelbar giftig. Die Gefahr geht dabei hauptsächlich von den auf der Partikeloberfläche adsorbierten Kohlenwasserstoffen aus, denen ein hohes kanzerogenes Wirkungspotential zugeschrieben wird [36]. In diesem Zusammenhang sind jedoch die kleinsten Partikel mit Durchmessern im Bereich von wenigen Nanometern als besonders kritisch zu betrachten, da diese lungengängig sind und somit den Transport von krebserregenden Substanzen bis in die Alveolen der Lunge ermöglichen [53].

2.1.3 Abgasgesetzgebung in Europa

Die Europäische Union sieht laut Verordnung (EG Nr. 715/2007) Grenzwerte zum Schutze der Umwelt für die verschiedenen Schadstoffe vor. Die Fahrzeughersteller sind verpflichtet, diese Richtlinien bei der Entwicklung neuer Motoren umzusetzen [54].

Tabelle 2.2: Emissionsgrenzwerte für Dieselfahrzeuge [54]

	Euro IV (bis 08/2009)			Euro V (derzeit gültig)			Euro VI (ab 09/2014)		
	CO $\left[\frac{\text{mg}}{\text{km}}\right]$	NO _x $\left[\frac{\text{mg}}{\text{km}}\right]$	PM $\left[\frac{\text{mg}}{\text{km}}\right]$	CO $\left[\frac{\text{mg}}{\text{km}}\right]$	NO _x $\left[\frac{\text{mg}}{\text{km}}\right]$	PM $\left[\frac{\text{mg}}{\text{km}}\right]$	CO $\left[\frac{\text{mg}}{\text{km}}\right]$	NO _x $\left[\frac{\text{mg}}{\text{km}}\right]$	PM $\left[\frac{\text{mg}}{\text{km}}\right]$
Pkw	500	250	25	500	180	5	500	80	5
Nfz	500-740	250-390	25-60	500-740	180-280	5	500-740	80-125	5

Die Grenzwerte für Stickoxide und Rußpartikel im Abgas von dieselbetriebenen Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Der Schwefelgehalt der Kraftstoffe wurde 2005 auf max. 50 ppm (DIN EN 590) begrenzt. Seit 2009 ist schwefelfreier Kraftstoff mit weniger als 10 ppm Schwefel vorgeschrieben [55-57]. Die europäische Kommission hat zudem vorgeschlagen, den Autoherstellern einen CO₂-Emissionsgrenzwert für die in der Europäischen Union (EU) ab 2012 zugelassenen Neuwagen vorzuschreiben, um die Zielvorgabe von durchschnittlich 130 g CO₂ pro km zu erreichen [58]. Zusätzlich wurde beschlossen, dass in Deutschland die Kfz-Steuer ab Juli 2009 vom CO₂-Ausstoß abhängig ist [59, 60].

2.1.4 Emissionsminderung bei Dieselmotoren

Zur Einhaltung der Grenzwerte ist es nötig, sowohl innermotorische Maßnahmen als auch Abgasnachbehandlungssysteme zur Emissionsminderung einzusetzen. Innermotorisch kann durch Optimierung des Verbrennungsvorgangs und Verwendung von Oxidationskatalysatoren eine kontinuierliche Verringerung der CO- und HC-Emissionen erzielt werden [61]. Zudem führen komplexere Motorsteuerungen zu deutlichen Emissionsreduzierungen [44].

Zur Reduzierung der NO_x-Emissionen wurde die Abgasrückführung (AGR) eingeführt. Mit der AGR wird der angesaugten Luftmenge ein Teil der Abgase beigemischt, um die lokale Verbrennungstemperatur zu senken [62]. Dadurch wird die spezifische Wärmekapazität der angesaugten Luftmenge erhöht und der Sauerstoffgehalt verringert. Nachteilig ist dabei jedoch eine erhöhte Rußbildung durch den lokalen Sauerstoffmangel [63]. Eine Möglichkeit zur Verminderung der Rußemission wiederum ist die Erhöhung des Einspritzdrucks, was eine Reduzierung der Tröpfchengröße und somit eine vollständigere Verbrennung des Kraftstoffs zur Folge hat. Dazu kommt in neuen Motoren das Common-Rail-System (CRS) zum Einsatz [44].

Eine Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte scheint jedoch nicht mehr allein durch rein motorische Maßnahmen realisierbar zu sein. Insbesondere das Zusammenspiel zwischen NO_x - und PM-Emissionen (siehe Abbildung 2.2) erschwert die Motorenentwicklung, da hohe Temperaturen im Brennraum zwar geringe PM-Emissionen bewirken, jedoch gleichzeitig die Bildung von NO_x begünstigen. Im Gegensatz dazu bewirkt eine Verringerung der Verbrennungstemperaturen eine Erhöhung der PM-Emissionen [44]. Aus diesem Grund sind zusätzliche Maßnahmen wie die Verwendung von Abgasnachbehandlungssystemen erforderlich. Für die Emissionsreduzierung bieten sich zwei Strategien an, wobei jeweils Verbrennungsoptimierung oder Abgasnachbehandlung auf eine der beiden Schadstoffkomponenten NO_x und PM fokussieren [37, 38].

Eine Möglichkeit zur Abgasnachbehandlung hinsichtlich geringerer PM-Emissionen ist die Verwendung eines Abgaskatalysatorsystems, das mittels selektiver katalytischer Reduktion (selective catalytic reduction, SCR) die Verbrennung durch hohe Verbrennungstemperaturen optimiert. Die dabei verstärkt gebildeten Stickoxide werden mit Hilfe von Ammoniak, welches aus einer mitgeführten Harnstofflösung generiert werden kann, zu N_2 und H_2O reduziert [64-67].

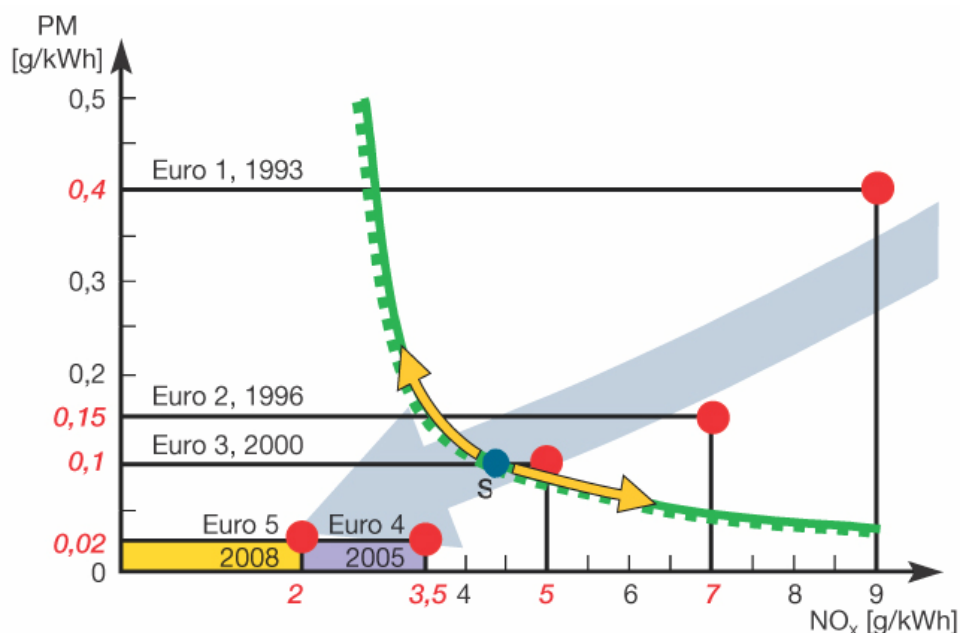


Abbildung 2.2: Zusammenspiel zwischen NO_x - und PM-Emissionen [44]

Das SCR-System bietet neben der Emissionsminderung den Vorteil des geringeren Kraftstoffverbrauchs. Allerdings beansprucht das aufwändige Katalysatorsystem mit der komplexen Steuerungstechnologie zusätzliches Bauvolumen und führt zu höheren Investitionskosten. Zudem befindet sich die Infrastruktur zur flächendeckenden Versorgung mit dem Harnstoffadditiv zur Zeit noch im Aufbau.

Eine weitere Möglichkeit basiert auf einer motorseitigen Reduzierung der NO_x -Emission, wobei eine Abgasrückführung in bis zu zweistufiger Ausführung zum Einsatz kommt. Die nötige Absenkung der partikulären Emissionen erfolgt anschließend durch Verwendung eines Dieselpartikelfilters (DPF) im Abgasnachbehandlungssystem. Ein DPF basiert auf einem keramischen Filter mit wechselseitig verschlossenen Kanälen, welche die im Abgas suspendierten Partikel beim Durchströmen der porösen Keramiksicht zurückhalten. DPF weisen Filtrationseffizienzen von bis zu 99 % auf, jedoch müssen die Filter in regelmäßigen Intervallen regeneriert werden [68-71]. Ohne katalytische Unterstützung des Oxidationsprozesses wird eine Anhebung der Abgastemperatur auf $T > 800 \text{ K}$ nötig, um die Oxidation des Rußkohlenstoffs mit dem Restsauerstoff des Abgases einzuleiten. Mehrere auf dem Markt befindliche Systeme im PKW-Sektor führen dem Brenngemisch deshalb nanopartikuläre Metalloxid-Kraftstoffadditive zu, um damit die Rußzündtemperatur auf unter 700 K zu senken [72].

Eine andere Regenerationsstrategie basiert auf der Zuhilfenahme von NO_2 , aus dem Abgas, welches eine hohe Reaktivität gegenüber Rußkohlenstoff bereits bei $T < 550 \text{ K}$ aufweist [73]. In diesem kontinuierlich regenerierenden System (continuously regenerating trap, CRT) ist dem DPF ein Oxidationskatalysator vorgeschaltet, um eine teilweise Konversion des NO zum reaktiveren NO_2 zu bewirken [74]. Die Gegenwart von NO_2 führt zu einer beschleunigten Rußumsetzung. Somit hat NO_2 einen signifikanten Einfluss auf den Reaktionsmechanismus.

Mit dem PM-Kat-System wurde zusätzlich ein Abscheidesystem entwickelt, mit dem je nach Auslegung Rußabscheideeffizienzen von 20 bis 60 % ermittelt wurden [75, 76]. Problematisch wirkt sich bei diesem System der Einsatz des Metallfaservlieses aus. Neben den hohen Produktionskosten besteht der Nachteil, dass sich über die Betriebsdauer Ascheeinlagerungen im Vlies bilden, welche zu einer Reduzierung der Teilströme durch die Vlieslage und damit zu einer reduzierten Rußabscheidung führen können. Darüber hinaus gestaltet sich eine katalytische Beschichtung des Faservlieses als problematisch [38].

Trotz der höheren Reaktivität des NO_2 fokussieren aktuelle Forschungsbemühungen auf eine O_2 -Oxidation [77-80]. Die Abkehr von der NO_2 -Oxidation wird durch die mögliche Bildung von Nitro-PAH-Verbindungen im Abgasnachbehandlungssystem des Motors begründet, da im Abgas vorhandene PAH-Verbindungen unter den gegebenen Bedingungen durch NO_2 nitriert werden können. Diese sind für einen Großteil des kanzerogenen Potentials der Dieselemissionen verantwortlich und müssen somit vermieden werden [81, 82].

Aufgrund dieser schädlichen Auswirkungen des NO_2 auf die Umwelt liegt die Zukunft in der Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel. Um jedoch O_2 zum Abbrand von Ruß effektiv nutzen zu können, ist es notwendig, reaktiven Ruß zu produzieren, welcher es ermöglicht den Regenerationsschritt im Partikelfilter bei relativ niedrigen Temperaturen durchzuführen [17].

2.2 Charakterisierung von Rußpartikeln

Das heterogene Gemisch aus komprimierter Luft und Kraftstoffaerosol der dieselmotorischen Verbrennung führt zur Ausbildung einer Verbrennungszone mit Sauerstoffmangel. Die hohen Temperaturen und der hohe Druck im Brennraum ermöglichen das Cracken der Kohlenwasserstoffe, wodurch die Brenngeschwindigkeit negativ beeinflusst wird und somit die Verbrennung nicht mehr vollständig stattfindet [40]. Eine Folge dieser unvollständigen Verbrennung ist die Rußbildung.

2.2.1 Rußbildungsmechanismen

Die partikuläre Phase im Dieselabgas besteht im Wesentlichen aus Rußkohlenstoff. Für die Bildung von Rußkohlenstoff gibt es zum gegenwärtigen Zeitpunkt zwei Hypothesen.

Die Acetylenhypothese ist die klassische Rußbildungstheorie. Diese geht davon aus, dass Ruß durch Aufspaltung aliphatischer Kohlenwasserstoffe und Rekombination der Bruchstücke unter teilweiser Dehydrierung zu chemisch stabileren Einheiten entsteht. Acetylen wird dabei als Ausgangsbasis für die Entstehung von Partikeln angesehen [83]. Die thermische Pyrolyse bildet neben Methylen-, Ethylen- und Propylen-Radikalen, deren Oxidation stark vom Sauerstoffgehalt ihrer Umgebung abhängt, auch das stabile Acetylen. Die steigende kinetische Stabilität des Acetylens bei anwachsender Temperatur kann hierbei als Grund aufgeführt werden, weshalb bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen eine vollständige Zersetzung zu Acetylen stattfinden kann [84]. Durch Dimerisierung des Acetylens zum Butadiin und durch Polymerisation und Ringschluss wird die Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) eingeleitet. Durch sukzessive Anlagerung von Acetylen entstehen immer größere und stabilere Moleküle.

Abbildung 2.3 gibt einen Überblick zur Rußbildung nach der Acetylenhypothese [83, 85]. Manche langkettigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen können trotz der Pyrolyse durch Dehydrierung direkt zu monozyklischen Verbindungen und später zu PAH umstrukturiert werden. Die Bildung von PAH setzt sich im Inneren der Flamme fort, indem die Zahl der Benzolringe mit zunehmender Entfernung vom Flammenkern zunimmt [86]. Durch weitere Acetylenaddition wächst der Kohlenstoffanteil weiter an, bis schließlich Teilchen mit einem Durchmesser von 1 bis 10 nm entstehen, welche die Grundlage für die Bildung von Primärpartikeln darstellen [37, 38, 86].

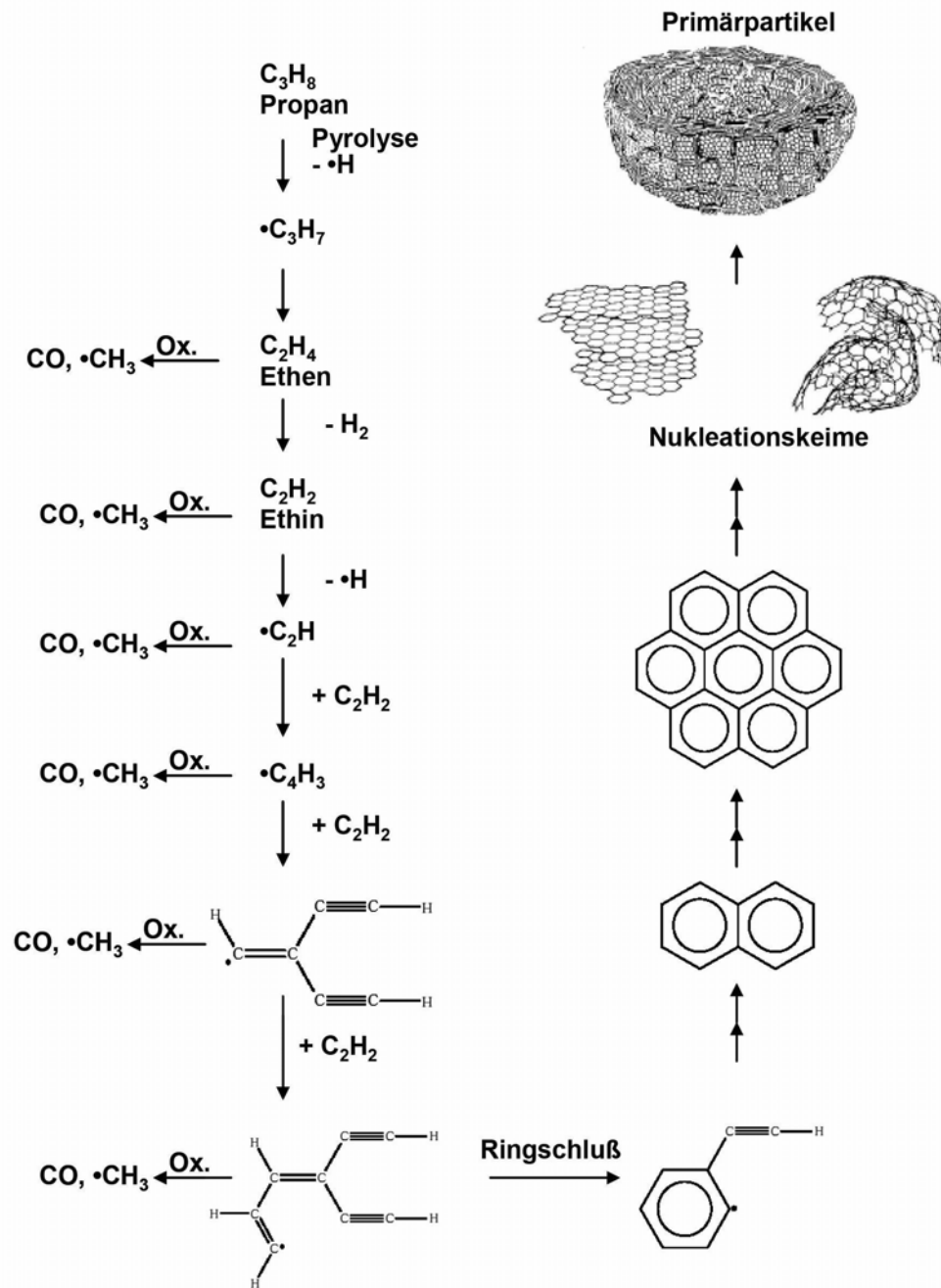


Abbildung 2.3: Rußbildung nach der Acetylenhypothese [83, 85]

Die Elementarkohlenstoffhypothese basiert auf der diffusionskontrollierten Rußbildung [87-89]. Während bei der klassischen Untersuchung der Rußbildung vor allem auf eine detaillierte Abklärung der einzelnen molekularen Bildungsschritte des Rußes eingegangen wird, berücksichtigt diese auch den zeitlichen Verlauf der Rußbildung [37, 87]. Abbildung 2.4 stellt die entsprechenden Vorgänge zu Rußbildung, Koagulation der Primärpartikel, sowie Nachoxidation des Rußes dar.

Der starke Konzentrationsunterschied bei der dieselmotorischen Verbrennung und die Diffusionsvorgänge der einzelnen Komponenten des Gemisches resultieren in einer sowohl zeitlich als auch räumlich variierenden Zusammensetzung [38]. Aufgrund ihrer geringen Masse und ihres kleinen Durchmessers weisen Wasserstoffradikale und Wasserstoffmoleküle deutlich höhere Diffusionskoeffizienten als beispielsweise Kohlenwasserstoffradikale oder Rußteilchen auf. Wasserstoff kann daher in der gleichen Zeit größere Distanzen zurücklegen als die für die Rußbildung relevanten Spezies Acetylen, Polyacetylen oder PAH. Der vorhandene Sauerstoff wird daher vor allem für die Oxidation des Wasserstoffs beansprucht. Die dabei freigesetzte Energie erwärmt das Brennstoffgemisch und beschleunigt die Pyrolyse der Kohlenwasserstoffspezies. Der mengenmäßig dominante Wasserstoff bewirkt somit, dass die Sauerstoffkonzentration an der Flammenfront gegen Null geht. Folglich finden vor allem Reaktionen der Kohlenwasserstoffverbindungen untereinander statt, wobei ungesättigte Spezies entstehen, welche zu PAH weiter reagieren. Diese können wegen zunehmender Masse nur noch langsam diffundieren und wachsen durch häufige interaktive Zusammenstöße rasch zu Rußteilchen an.

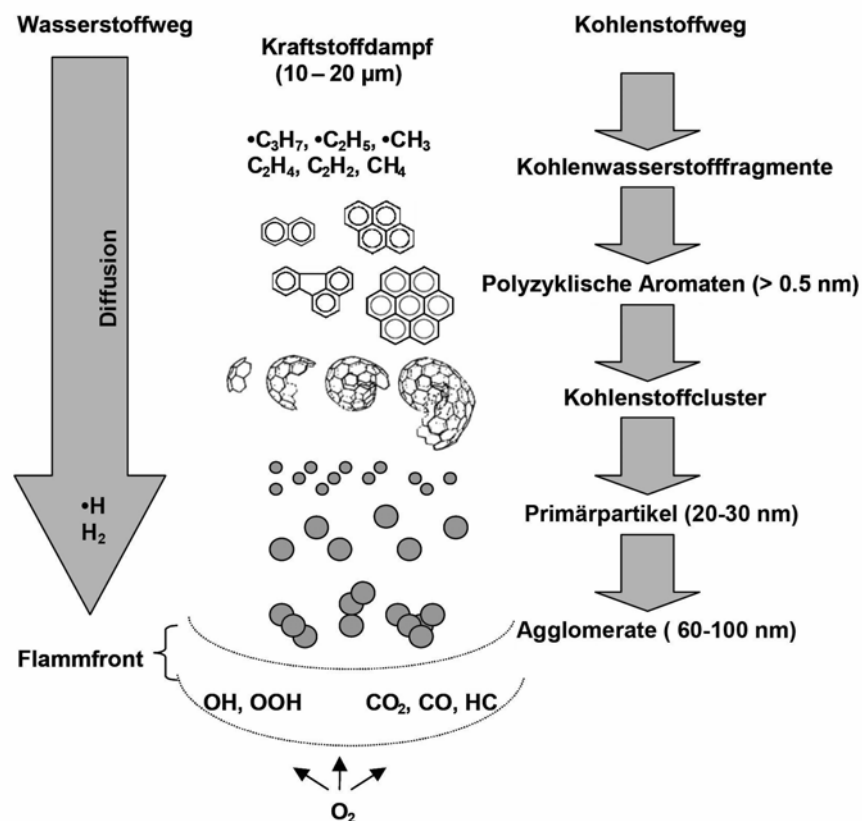


Abbildung 2.4: Rußbildung nach der Elementarkohlenstoffhypothese [87]

2.2.2 Rußpartikelgrößenverteilung

Die bei der dieselmotorischen Verbrennung entstandenen Rußpartikelagglomerate weisen eine charakteristische Größenverteilung auf. Zur Beschreibung der Größenverteilung von Aerosolpartikeln hat sich die logarithmische Normalverteilung als geeignet erwiesen, da die größeren Partikel deutlich unterrepräsentiert vorkommen können (vgl. Gleichung 2.2). Dies gründet auf der auftretenden Koagulation und Fragmentierung der Partikel. Koagulation in den Rohrleitungen führt zu einer Reduktion der Anzahlkonzentration und einer Zunahme der Partikelgrößen. Fragmentierung wirkt diesem Prozess entgegen [49, 90-92].

$$df = \frac{1}{\log \sigma_g \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(\log d_p - \log d_{median})^2}{2(\log \sigma_g)^2}\right) d \log d_p \quad (2.2)$$

Die lognormale Häufigkeitsfunktion gibt den Anteil an Partikeln mit den Durchmessern an, deren Logarithmen zwischen $\log d_p$ und $\log d_p + d \log d_p$ liegen [92]. Hierbei ist d_p der Partikeldurchmesser (Einheit nm) und d_{median} der Median der Verteilung (vgl. Gleichung 2.3). Die geometrische Standardabweichung σ_g ist eine dimensionslose Größe mit einem Wert ≥ 1 .

$$\log \sigma_g = \left(\frac{\sum n_i (\log d_i - \log d_{median})^2}{\sum n_i - 1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

Die Größenverteilungen von Rußpartikeln aus realem Dieselaabgas weisen mittlere Durchmesser zwischen 60 nm und 120 nm auf, der tatsächliche Wert ist abhängig vom verwendeten Kraftstoff, dem Einspritzverfahren, sowie dem jeweiligen Motor [91]. Der überwiegende Anteil der im Abgas enthaltenen Partikel hat dabei einen Durchmesser zwischen 10 nm und 300 nm [93]. *Su et al.* konnten einen durchschnittlichen Primärpartikeldurchmesser von 13 nm für EURO IV-Ruß feststellen [16, 17]. Die Gesamtanzahlkonzentrationen der Rußpartikel in unbehandeltem Abgas liegen je nach Motordrehzahl und Lastpunkt zwischen 10^7 [94-96] und 10^{12} [93] Partikeln pro cm^3 .

2.2.3 Struktur der Rußpartikel

Durch Koagulation der PAH entstehen aufgrund von Dehydrierung Kohlenstofffragmente, die als Wachstumszentren der Primärpartikel dienen können. Über Diffusionsprozesse entfernen sich diese Partikel mit anderen Kohlenwasserstoffspezies von der Oberfläche der Brennstofftröpfchen. Das Wachstum kommt dadurch zum Erliegen. Die Größe der Primärpartikel ergibt sich aus der Stoßhäufigkeit zwischen den einzelnen Teilchen und hängt von der anfänglichen Konzentration der verdampften Kohlenwasserstoffspezies im Dieselkraftstoff ab [37, 38, 59]. Hinsichtlich ihrer Mikrostruktur stellen Rußpartikel eine Art unvollkommenen Graphit mit planaren übereinander gelagerten Kohlenstoffschichten dar. Wie aus Abbildung 2.5 hervorgeht, ist jedoch der Schichtabstand (0,35 nm) größer als bei idealem Graphit (0,335 nm) [39]. Dieser unvollkommene Graphit bildet kleine Kristallpakete, die einen Durchmesser von ca. 2 nm und eine Schichtdicke von 1 nm bis 1,5 nm aufweisen [87, 97].

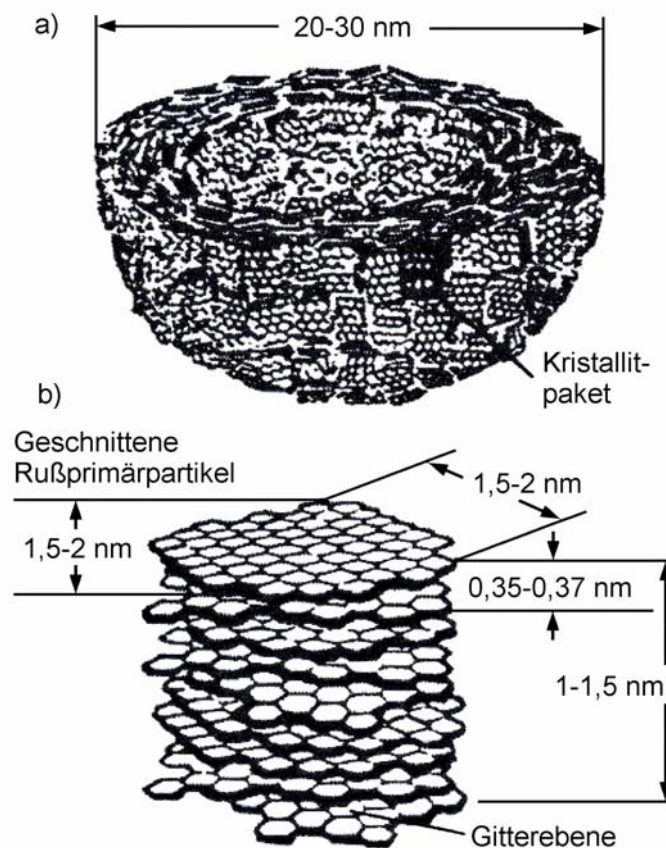


Abbildung 2.5: Schnitt durch einen Primärpartikel (a) und Aufbau eines Kristallpaketes (b) [97]

Ein Kristallpaket setzt sich aus großen, in mehreren Schichten übereinander liegenden PAH mit je etwa 100 Ringen zusammen, in denen die Kohlenstoffatome hexagonal angeordnet sind. Da der Rußbildungsprozess bei der Verbrennung in sehr kurzer Zeit abläuft, entsteht während der PAH-Formung aus den spontan gebildeten aromatischen Ringen ein Wabennetz, in dem die Sechsringe teilweise über Fünfecke verbunden sind. Auf diese Weise erhält die sonst planare Struktur aus Sechsringen eine Krümmung, die für die annähernd kugelförmige Gestalt der Primärpartikel verantwortlich ist [37, 38, 87, 97]. Diese Primärpartikel haben einen Durchmesser von etwa 20 bis 30 nm, wobei ein Primärpartikel mit einem Durchmesser von 20 nm etwa 400.000 Kohlenstoffatome enthält. Es bilden sich Partikelagglomerate, die aus mehreren Tausend Primärpartikeln bestehen können. Die Morphologie dieser Agglomerate kann im Gegensatz zu der der Primärpartikel je nach Entstehungsprozess und Zusammensetzung stark variieren [37].

Die Menge und Struktur an Ruß wird während des Verbrennungsprozesses durch die Nachoxidation beeinflusst. In der Brennkammer erzeugt die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff $\cdot\text{OH}$ -, $\cdot\text{HO}_2$ - und $\cdot\text{O}$ -Radikale, die deutlich reaktiver sind als Sauerstoffmoleküle. Die bei der Reaktion von H_2 mit O_2 freiwerdende Energie erhöht die Temperatur der Flamme und der Umgebung, so dass sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellt, bei dem die Kettenreaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff außerhalb der Verbrennungszone stattfindet. Durch die steigende Temperatur gegen die Flammenfront werden die durch Diffusion entstandenen Rußteilchen teilweise wieder von diesen reaktiven Radikalen oxidiert.

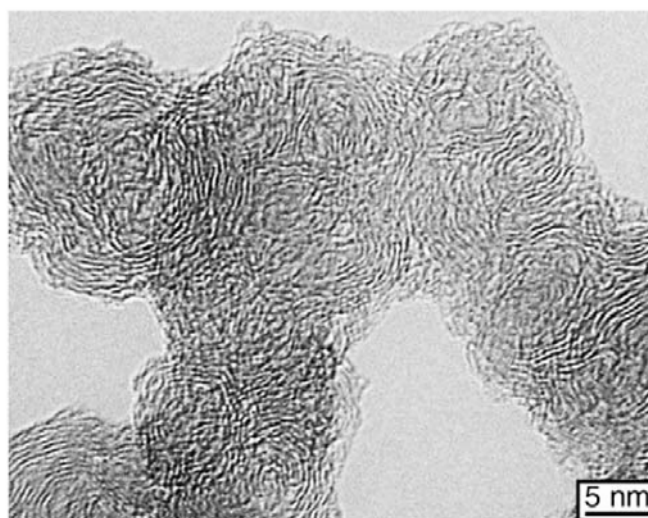


Abbildung 2.6: HRTEM-Aufnahme eines EURO IV-Ruß [16]

Durch die Bildungs- und Abbauprozesse erhöht sich die Rußmenge im Brennstoffgemisch zuerst mit steigender Temperatur und fällt bei einem weiteren Temperaturanstieg wieder ab, da dann die Nachoxidation überwiegt [98]. Wenn alle Verbrennungsprozesse abgeschlossen sind und das Abgas den Brennraum verlässt, beträgt die Gastemperatur 500 bis 1200 K. Die anschließende Abkühlung und das Vermischen mit Luft führt zu Adsorptions- und Kondensationsprozessen an den Partikeln.

Zur Untersuchung der Rußstruktur wird in der Regel Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) oder hochauflösende Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) verwendet (vgl. Abbildung 2.6). Messungen mittels HRTEM haben ergeben, dass Unterschiede im Oxidationsverhalten des Rußes mit dessen unterschiedlichen Nanostrukturen verknüpft sind [13, 15, 17]. Untersuchungen an modernen Motoren mit hohen Einspritzdrücken und Abgasrückführung deuten darauf hin, dass die Rußmorphologie durch die geänderten Verbrennungsbedingungen nicht konstant bleibt. Neben dem bekannten graphenoiden Anteil konnte ein Anteil an fullerenoiden Strukturen nachgewiesen werden [16, 17, 99]. Dieser könnte sich aufgrund der veränderten Bedingungen im Brennraum bei minimal emittierenden Motoren bilden. Die sphärischen Primärpartikel lassen vermuten, dass sich weitere Kohlenstoffschichten derart anordnen können, dass vor allem kugelförmige Rußpartikel mit einer zwiebelartigen Struktur gebildet werden [16, 100].

2.2.4 Reaktivität von Rußkohlenstoff

Um Aussagen über die Struktur von Dieseldieselruß und deren Veränderungen treffen zu können, ist es wichtig, zuerst die Gasifizierungsprozesse an der Oberfläche näher zu betrachten. Die Oxidation hochporöser Kohlenstoffe stellt eine sehr komplexe Reaktion aus Adsorptions-, Reaktions- sowie Desorptionsschritten dar. Dabei ist für die Oxidation des Rußes zu CO_2 und H_2O der Kontakt des gasförmigen Oxidationsmittels mit der Rußoberfläche Voraussetzung für eine Verbrennung. Einen umfassenden Überblick zur Rußgasifizierung geben *Stanmore et al.* [101].

Während der kontinuierlichen Rußoxidation laufen mehrere Transportprozesse ab. Die heterogene Oxidation des Rußes findet an den aktiven Zentren an der Rußoberfläche statt, wobei diese Zentren über Poren mit dem Gasraum verbunden sein müssen. Diese aktiven Zentren befinden sich hauptsächlich an den unregelmäßigen Bindungsstellen am Rand der porösen Rußoberflächenstrukturen, da hier viele freie Elektronen vorhanden sind [102, 103].

Nachdem das reaktive Gas in die Makroporen und darauffolgend in die Mikroporen des Rußes diffundiert ist, kann eine Adsorption an den aktiven Zentren der Rußoberfläche stattfinden. Die anschließende heterogene Reaktion erzeugt gasförmige Reaktionsprodukte. Diese beginnen zu desorbieren und werden über Diffusion durch Mikro- und Makroporen wieder aus der porösen Rußschicht heraustransportiert.

Zur Oxidation von Rußkohlenstoff stehen im dieselmotorischen Abgas im wesentlichen O_2 und NO_2 in relevanten Anteilen zur Verfügung. Beide Gase wurden bereits eingehend auf ihr Oxidationsvermögen untersucht [11, 38]. Dabei führt die Gegenwart von NO_2 zu einer beschleunigten Rußumsetzung, was bedeutet, dass NO_2 signifikanten Einfluss auf den Reaktionsmechanismus hat [104-108]. Trotz der höheren Reaktivität des NO_2 fokussieren sich aktuelle Forschungsbemühungen auf eine O_2 -Oxidation [77-80]. Die Abkehr von der NO_2 -Oxidation wird, wie bereits erwähnt, durch die mögliche Bildung von Nitro-PAH-Verbindungen begründet [81, 82].

Im Gegensatz zur Oxidation mit NO_2 wird bei der mit O_2 eine deutlich höhere Temperatur zum Rußabbrand benötigt. Die Regeneration von Rußpartikelfiltern erfolgt in den meisten Systemen mittels des im Dieselabgas vorhandenen Restsauerstoffs. Diese Hochtemperaturrußoxidation wird bei der thermischen Regeneration von Filtersystemen für $T > 750$ K durch kurzzeitige Erhöhung der Abgastemperatur ausgenutzt [69].

Die Oxidation mittels O_2 verläuft dabei in zwei Teilschritten. Im Adsorptionsschritt wird ein Sauerstoffatom des gasförmigen Oxidationsmittels an das aktive Zentrum übertragen, um eine funktionelle Gruppe (Sauerstofffunktionelle Gruppe, SFG) zu bilden. Im anschließenden Desorptionsschritt können sich diese SFGs unter Bildung von CO bzw. CO_2 zersetzen, wobei dadurch jeweils ein Kohlenstoffatom von der Oberfläche entfernt wird. Diese relativ einfache Modellvorstellung wird durch Untersuchungen gestützt, bei denen eine Thermogravimetrische Analyse (TGA) von Rußproben eine Massenzunahme in Gegenwart von Sauerstoff beobachten lässt [109, 110].

Moulijn und Kapteijn [111] fanden drei Arten von C-O-Gruppen mit abnehmender Stabilität: Carbonyl-, Semichinon- sowie Gruppen mit einem extraplanaren Sauerstoffatom. Ihrer Analyse zufolge nimmt nur ein Teil der sauerstoffhaltigen Komplexe an der Kohlenstoffvergasung teil [112]. Dabei gilt es jedoch zu berücksichtigen, dass die Reaktivität der einzelnen Oxidantien stark temperaturabhängig ist. Deshalb ist es nicht evident, dass die SFG für unterschiedliche Temperaturbereiche ähnlich sind.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird häufig in Form eines Potenzansatzes der Arrhenius-Beziehung angegeben (vgl. Gleichung 2.4). Dabei beschreiben $k_{m,O_2,a}$ den Frequenzfaktor, E_{a,k_m,O_2} die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante, X_{O_2} das Sauerstoffvolumenmischungsverhältnis und n_{O_2} die Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff.

$$k_{m,O_2} = k_{m,O_2,a} \exp\left(-\frac{E_{a,k_m,O_2}}{RT}\right) X_{O_2}^{n_{O_2}} \quad (2.4)$$

Kohlenstoff-massenspezifische Ratenkoeffizienten pseudo-erster Ordnung k_m wurden errechnet anhand des Quotienten aus Kohlenstoffgasifizierungsrate und Kohlenstoffmasse. Zur Analyse und Beschreibung der Kinetik der Oxidation und Gasifizierung von Ruß wurde daher folgende Kohlenstoff-massenspezifische Ratengleichung pseudo-erster Ordnung herangezogen:

$$\left(\frac{dm_c}{dt}\right) = -k_m \cdot m_c \quad (2.5)$$

Für die Sauerstoffoxidation von porösen Kohlenstoffen wurde in Modellreaktoren ein weiterer Bereich an Arrhenius-Aktivierungsenergien ermittelt: $E_{a,k_m,O_2} = 106 - 335 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Reaktionsordnung n_{O_2} war dabei häufig nahe 1 [113, 114], deutlich geringere Werte wurden jedoch ebenfalls gefunden. *Du et al.* [115] und *Silva et al.* [116] berichteten beispielsweise Reaktionsordnungen von 0,83 bzw. 0,66 für Flammruß und Aktivkohle.

Die Oxidationsraten von Realrußproben werden von den Verbrennungs- sowie Probenahmebedingungen beeinflusst. So wurde eine deutliche Verminderung der reaktiven Rußoberfläche (reactive surface area, RSA) durch Kondensate der löslichen organischen Fraktion (soluble organic fraction, SOF) beobachtet [80, 110, 117]. *Ahlström und Odenbrand* [118] fanden einen Anstieg der spezifischen Oberfläche von 35 auf 270 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ durch Desorption der SOF-Kondensate nach Aufheizen der Dieselrußprobe von 373 auf 873 K, was durch die Öffnung anfänglich verschlossener Mikroporen und der damit verbundenen Vergrößerung der RSA erklärt werden konnte. Auch von *Neeft et al.* [119] wird ein Anteil von 25 % SOF in Dieselruß ermittelt, woraus sie folgerten, dass sich zu Beginn der Gasifizierung die RSA vergrößert. Die adsorbierte SOF trug nicht zu einer signifikanten Erhöhung der Rußreaktivität bei [120, 121].

Um eine hohe Reproduzierbarkeit der Experimente zu gewährleisten, wurde für Laborstudien häufig auf Modellsubstanzen wie Aktivkohle, Flammruß (Printex bzw. Vulcan) oder Funkengeneratorruß (GfG-Ruß) zurückgegriffen. Ein grundlegender Vergleich der Sauerstoffoxidation von Dieselruß mit derjenigen von Flammruß (Printex) wurde von *Neeft et al.* [119] durchgeführt. Die beobachteten Oxidationsraten k_{m,O_2} betragen $\sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ bei etwa 750 K und zeigten eine Abhängigkeit von der Rußmassenkonversion ξ_m , die mittels des Shrinking-Core-Modells beschrieben werden konnte (vgl. Gleichung 2.6).

$$\frac{A_{RSA,\xi_m}}{A_{RSA,0}} = (1 - \xi_m)^{\frac{2}{3}} \quad (2.6)$$

Eine umfassende kinetische Charakterisierung des Oxidationsverhaltens von Modell- und Realrußen liefern *Messerer et al.* [11]. Hierbei wurden die Reaktionskinetiken von zwei Modell- und zwei Realrußen unter Verwendung von NO_2 und O_2 bei dieselabgasrelevanten Bedingungen zwischen 548 und 773 K eingehend untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Reaktionsrate als eine Funktion der Kohlenstoffmassenkonversion, der Oxidantenkonzentrationen sowie der Temperatur beschrieben werden kann.

Um eine Abschätzung der Reaktivität zu ermitteln, haben eine Reihe von Studien das Gasifizierungsverhalten von Modell- und Dieselrußen während der Temperaturrampe einer Temperatur-Programmierten-Oxidation (TPO) untersucht. Aus den gewonnenen TPO-Daten lassen sich jedoch nicht direkt Oxidationsraten ableiten, da während eines Experiments sowohl Temperatur als auch ξ_m variiert werden. Die TPO liefert vielmehr einen Überblick zur Temperaturabhängigkeit der Rußoxidation, wodurch Informationen über das Abbrandverhalten in einem definierten Temperaturbereich zur Abschätzung der Reaktivität gewonnen werden können.

TPO-Experimente wurden von *Yezeretes et al.* [122] an Realruß sowie Flammruß unter Modellabgasatmosphäre (O_2 und H_2O) durchgeführt. Dabei zeigte sich ein deutlicher Anstieg des Dieselrußumsatzes mit erhöhter Wasserkonzentration. Das Oxidationsverhältnis von Realruß war um 1 bis 2 Größenordnungen höher als dasjenige des Flammrußes. *Setiabudi et al.* fanden in TPO-Experimenten ähnliche Oxidationsverhältnisse für Flammruß (Printex) und Dieselruß und untersuchten dabei den Einfluss von NO_2 und O_2 [110].

2.3 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie (RS) und Raman-Mikroskopie (RM) sind für die Untersuchung der Struktur von Rußkohlenstoff geeignete analytische Werkzeuge. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Raman-Spektren zur Untersuchung von Struktureigenschaften und -änderungen an verschiedenen kohlenstoffhaltigen Materialien eingesetzt. Im folgenden Kapitel wird deshalb näher auf die Grundlagen der Raman-Spektroskopie eingegangen, wobei auch die Grundzüge des Raman-Regressionsverfahrens erläutert werden.

2.3.1 Raman-Spektroskopie und Raman-Mikroskopie

Der indische Physiker Raman entdeckte im Jahre 1928 bei Experimenten zum Tyndall-Effekt eine Farbveränderung des gestreuten gegenüber des eingestrahlt Lichts und deutete dieses Phänomen als Auswirkung der von den Molekülen in der Probe aufgenommenen Eigenschwingungsenergie. Dieser Effekt wurde bereits vorher von Smekal theoretisch vorausgesagt und somit von Raman experimentell bestätigt [123].

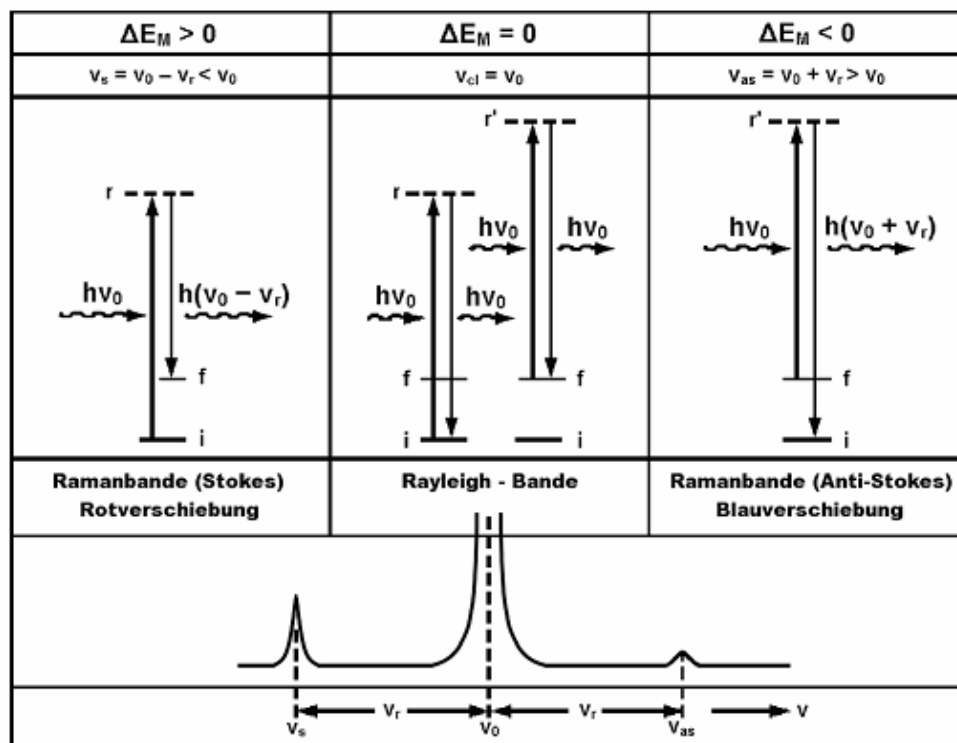


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Prozesse Raman-Streuung und Rayleigh-Streuung [19]

Aufgrund dieser Entdeckung wird die inelastische Streuung von Licht an Materie als Raman-Streuung oder Raman-Effekt bezeichnet [123]. Einfallendes Licht trifft dabei auf streuende Materie und verlässt diese als gestreutes Licht wieder. Das emittierte Streulicht ist bei der Raman-Streuung spezifisch und besitzt eine niedrigere oder höhere Frequenz als die des einfallenden Lichtstrahls. Der Anteil der Raman-Streuung ist jedoch um den Faktor 10^3 bis 10^4 geringer als der des elastisch gestreuten Lichtes, welches als Rayleigh-Streuung bezeichnet wird. Im Folgenden wird die klassische Theorie des Raman-Effektes wiedergegeben.

Abbildung 2.7 stellt die Prozesse bei der Rayleigh- und der Raman-Streuung in Form von Energie-Schemata und als typisches Spektrum dar. Die Wechselwirkung zwischen Materie und Licht kann dabei als ein Stoßvorgang angesehen werden. Die Rayleigh-Streuung wird im Energie-Diagramm als virtuelle Absorption eines Photons der Energie $h\nu_0$ und nachfolgende Reemission eines Photons gleicher Energie aufgefaßt. Beim elastischen Stoß eines Photons mit der Energie $h\nu_0$ verändert sich der Energiezustand des Moleküls nicht. Die Frequenz der Streustrahlung entspricht der Frequenz des Anregungslichts.

Die Raman-Streuung wird als inelastischer Stoß zwischen einem Photon und einem Molekül aufgefasst. Dabei ergeben sich zwei Möglichkeiten: Besitzt das Molekül nach dem Stoß eine höhere Schwingungsenergie, so ist das Streulicht energieärmer geworden und weist damit eine geringere Frequenz auf. Die beobachtbaren Spektrallinien werden als Stokes-Linien bezeichnet. Besitzt das Molekül nach dem Stoß eine niedrigere Schwingungsenergie, so ist die Energie des gestreuten Lichts größer geworden und weist eine höhere Frequenz auf. Diese Spektrallinien werden dann als Anti-Stokes-Linien bezeichnet. Dieser Fall ist nur dann möglich, wenn sich das Molekül vor dem Stoß in einem angeregten Energiezustand befindet. Die Energie, die durch den inelastischen Stoß abgegeben oder aufgenommen wird, entspricht der Differenz zwischen zwei Energieniveaus einer Molekülschwingung [19, 123].

Energetisch betrachtet tritt der Raman-Effekt demnach auf, wenn ein Photon auf lichtstreuende Materie trifft. Das Photon überträgt dabei einen Teil seiner Energie auf das Molekül. Die übrigbleibende Energie verlässt wiederum das an der Streuung beteiligte Teilchen als gestreutes Photon. Wenn es sich bei dem Streuer beispielsweise um ein Gasmolekül handelt, sind die möglichen Anregungen durch Molekülschwingungen, Rotationen oder Anregungen einzelner Atome gegeben. Handelt es sich bei dem Streuer um einen kristallinen Festkörper, sind typische Anregungen Gitterschwingungen (Phononen) oder Elektron-Loch-Anregungen [59, 124]. Das Raman-Streulicht wird bei einer Wellenlänge beobachtet, die durch Molekül- oder Kristallgitterschwingungen gegenüber dem einfallenden

Licht verschoben ist. Bei der Raman-Spektroskopie werden somit Raman-Verschiebung (Raman shift) und Intensität gemessen.

Die Raman-Spektroskopie stellt zusammen mit der Infrarot-Spektroskopie (IR) die wichtigste Methode der Schwingungsspektroskopie dar. Die Stärke dieser Spektroskopieart liegt in der Identifizierung und Strukturaufklärung verschiedenster chemischer Verbindungen aufgrund der Aufnahme von „fingerprint“-Spektren. Im Allgemeinen ergänzen sich Raman- und Infrarot-Spektroskopie gegenseitig in ihrem Informationsgehalt und sind daher gut geeignet, um eine Substanz eindeutig zu charakterisieren. Anhand von Auswahlregeln kann vorhergesagt werden, welche Schwingungen Infrarot- bzw. Raman-aktiv sind. IR-Strahlung wird dann absorbiert, wenn sich im Verlauf der Schwingung das elektrische Dipolmoment des Gesamtmoleküls ändert. Schwingungen sind Raman-aktiv, wenn sich die Polarisierbarkeit der Elektronenhülle des Gesamtmoleküls ändert. Weisen Moleküle ein Symmetriezentrum auf, dann gilt für die Schwingungen das Alternativverbot, welches besagt, dass eine Schwingung nur Infrarot- bzw. Raman-aktiv sein kann.

Auch quantitative Analysen sind mit beiden Methoden möglich. Während in der Raman-Spektroskopie ein linearer Zusammenhang zwischen der Intensität der Raman-Banden und der Konzentration besteht, beschreibt in der IR-Spektroskopie das Lambert-Beer'sche Gesetz den Zusammenhang zwischen absorbiertem Licht und Stoffkonzentration. Die IR- und Raman-Spektroskopie haben sich daher in vielen Bereichen, wie beispielsweise in der Biochemie, Medizin oder Materialwissenschaft, etabliert. In den letzten Jahren hat die Raman-Spektroskopie aufgrund von instrumentellen Innovationen zunehmend an Bedeutung für die schnelle Prozess- und Strukturanalyse gewonnen. Die Anwendungsbereiche liegen vornehmlich in der Strukturbestimmung und der qualitativen und quantitativen Analyse von Mehrkomponentensystemen.

Aufgrund der geringen Intensität der Raman-Banden findet die Raman-Spektroskopie erst seit der Erfindung von Laser-Lichtquellen routinemäßig Anwendung in der Analytik, da diese monochromatisches und linear polarisiertes Licht hoher Intensität abgeben können. Meistens werden dabei Laserwellenlängen im sichtbaren Bereich, wie beispielsweise ein HeNe-Laser (633 nm) oder ein Argon-Ionen-Laser (514 nm und 488 nm) verwendet. Auch NIR-Laser, wie Nd:YAG-Laser (1064 nm) oder Dioden-Laser (785 nm) finden Anwendung in der Raman-Spektroskopie [19]. Zum anderen bringen Resonanz-Raman-Spektroskopie (RRS) und Oberflächenverstärkte-Raman-Spektroskopie (surface enhanced Raman spectroscopy, SERS) eine deutliche Verstärkung des Raman-Signals [125].

Einer der wichtigsten Vorteile der Raman-Spektroskopie ist die Aufnahme von „fingerprint“-Spektren, die für die jeweilige Verbindung charakteristisch sind. Meistens ist keine oder nur eine geringe Probenvorbereitung für die Aufnahme von Raman-Spektren nötig, so dass Änderungen der physikochemischen Eigenschaften von Verbindungen vermieden werden können. Die Raman-Spektroskopie ermöglicht es, wässrige Lösungen und biologische Objekte zu analysieren, da Wasser ein intensitätsschwaches und linienarmes Spektrum besitzt. Zudem ist sie eine zerstörungsfreie spektroskopische Methode mit der direkt Messungen an Feststoffen mit einer hohen Ortsauflösung im μm -Bereich und einer guten Empfindlichkeit bei gleichzeitig geringer Probenmenge durchgeführt werden können.

Nachteilig bei der Raman-Spektroskopie ist jedoch, dass ein sehr schwaches Signal gemessen werden soll. Hierbei kann durch den Einsatz starker Laser, guter Filter und empfindlicher Detektoren eine deutliche Verbesserung der Signalintensität erzielt werden. Zudem kann mit Hilfe verschiedener Techniken, wie beispielsweise RRS oder SERS, eine Verstärkung des Raman-Signals erzielt werden. Ein weiteres Problem stellt die unter Umständen starke thermische Belastung der Probe durch Anregung mit einem Laser dar, wodurch es zur Zerstörung derselben kommen kann. Durch eine Reduzierung der Laserleistung kann diesem Effekt entgegengewirkt werden. Das größte Problem bei der Raman-Spektroskopie ist jedoch die Fluoreszenz. Diese kann viel stärker als die Streuung sein und sämtliche Raman-Linien überdecken. Durch einen Laser mit größerer Wellenlänge kann die Fluoreszenz reduziert werden, jedoch geht dies auf Kosten der Intensität ($I \sim \lambda^{-4}$).

Eine Kombination eines Mikroskops mit einem Raman-Spektrometer erweitert die experimentellen Methoden für Mikroproben in der Raman-Spektroskopie [126]. Sie erlaubt eine Identifizierung von unterschiedlichen Substanzen mit einer hohen Ortsauflösung im μm -Bereich und einer guten Empfindlichkeit. Erst durch die gegenwärtigen Fortschritte hinsichtlich Anregung, Sammeloptiken und besonders Detektoren, sowie durch leistungsstarke Computer und geeignete Software, wurde die Entwicklung des Raman-Mikroskops deutlich vorangebracht. Mit Hilfe der Raman-Mikroskopie können bei geringem Aufwand Raman-Spektren von kleinen Bereichen einer Probe aufgenommen werden.

Das Mikroskopobjektiv fokussiert dabei den Laser auf die Probenoberfläche und nimmt gleichzeitig das Streulicht wieder auf. Es wird demnach eine 180° -Rückstreugeometrie angewendet. Ein wesentlicher Vorteil des Raman-Mikroskops ist, dass die zu untersuchende Stelle zuerst lichtmikroskopisch ausgewählt werden kann, bevor sie mit dem Laser vermessen wird. Durch die Fokussierung des Laserstrahls trifft nur ein sehr kleiner Laserspot auf die

Probe, so dass eine hohe räumliche Auflösung erreicht wird. Jedoch erhöht sich somit die Leistungsdichte und es kann zu einer starken thermischen Belastung der Probe und dadurch zur Zerstörung derselben kommen. Um diesem Effekt entgegen zu wirken, muss die Leistungsdichte des Lasers reduziert werden. Die räumliche Auflösung lässt sich mit anderen Techniken, wie beispielsweise mit der konfokalen Mikroskopie oder der Nahfeldmikroskopie noch erhöhen. Mit einem Raman-Mikroskop lassen sich demnach Spektren von Objekten mit einer Ausdehnung von bis zu 1 μm ermitteln. Diese Größenordnung ist besonders für zahlreiche biologische Aufgaben, aber auch für Material- und Ingenieurwissenschaften interessant [18, 26-28]. Zudem ergibt sich die Möglichkeit, eine Kontrastierung der mikroskopischen Abbildung aufgrund molekularer Unterschiede zu erstellen.

2.3.2 Raman-Spektroskopie an Kohlenstoffverbindungen

Die Untersuchungen von kohlenstoffhaltigen Materialien mittels verschiedener Methoden der Analytik sind Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten. Als Beispiele seien hier die Untersuchungen mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM), Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) [127-129], hochauflösender Transmissions-Elektronen-Mikroskopie [16, 17, 22, 33, 130, 131] und Raman-Spektroskopie [26, 28] genannt. Im Vergleich zu anderen Methoden bietet die Raman-Spektroskopie vielfältige Vorteile für die Strukturuntersuchung an Kohlenstoffverbindungen. Ramanspektroskopische Untersuchungen sind in der Vergangenheit an einer breiten Vielfalt von Materialien aus elementarem Kohlenstoff durchgeführt worden. Dazu zählen Studien an Diamant [132-134], Graphit [22, 135-144] und verschiedenen Rußen [20, 22, 23, 30, 138, 145-150].

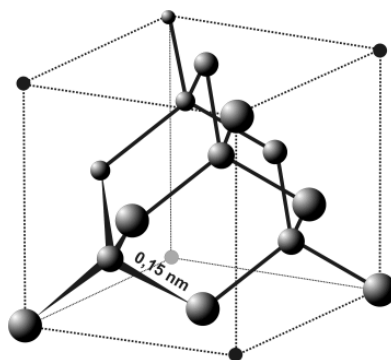


Abbildung 2.8: Kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur von Diamant

Um jedoch komplexe „fingerprint“-Raman-Spektren von Ruß interpretieren zu können, bedarf es detaillierter Kenntnisse über Spektren einzelner Kohlenstoffverbindungen mit bekannter Struktur. Dadurch kann eine Aussage über die Relation zwischen Struktur und Raman-Spektren von Realproben getroffen werden. Die Empfindlichkeit der Raman-Spektroskopie bezüglich Störungen in der Translationssymmetrie graphitischer Strukturen ermöglicht Korrelationen zwischen Veränderungen der Banden in den Raman-Spektren und dem Auftreten von Störungen im Kohlenstoffgerüst. Auf Grundlage dieser Zusammenhänge können Raman-Spektren als Maß für den Grad der in der Probensubstanz vorhandenen strukturellen Ordnung dienen. Im Folgenden soll deshalb näher auf die Struktur von verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen eingegangen werden.

Bei Diamant sind alle Kohlenstoffatome tetraedrisch gebunden. Die große Härte resultiert aus der hohen Bindungsenergie der vollständig sp^3 -hybridisierten C-Atome. Im kubisch-flächenzentrierten Diamantgitter (vgl. Abbildung 2.8) ist nur eine einzige Gitterschwingung Raman-aktiv. Sie ist charakteristisch für C-C-Einfachbindungen zwischen sp^3 -hybridisierten C-Atomen in einer kubischen Struktur und sie erscheint im Spektralbereich erster Ordnung als scharfe Bande bei 1332 cm^{-1} . Dieses Signal kann der Gitterschwingung der beiden sich durchdringenden flächenzentrierten Teilgitter des Diamant zugeordnet werden.

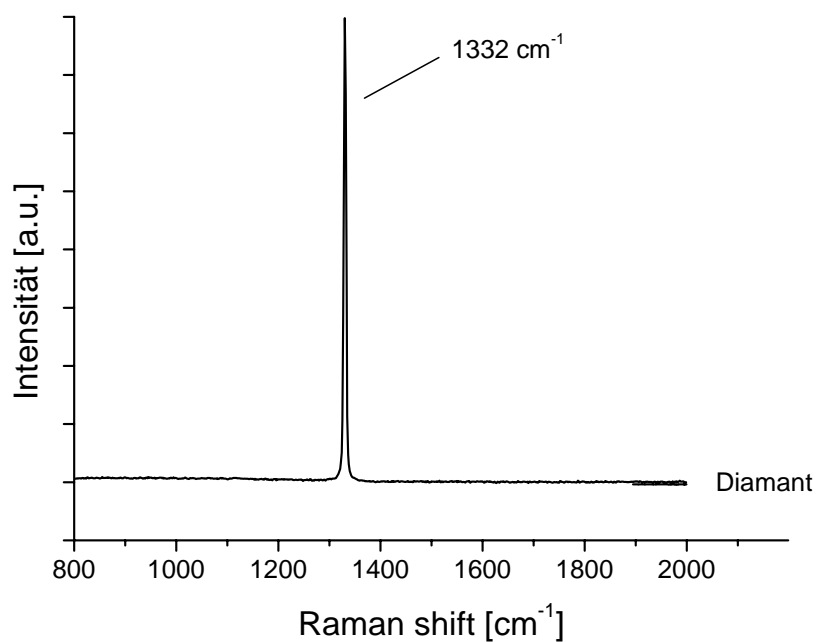


Abbildung 2.9: Raman-Spektrum von Diamant

Abbildung 2.9 zeigt ein Raman-Spektrum von Diamant, welches am Institut für Wasserchemie aufgenommen wurde. Das Signal verbreitert sich bei hohem Druck und starker Temperaturerhöhung aufgrund der Veränderung der Atomabstände im Gitter. Das Spektrum des kubischen Diamanten wurde in der Literatur bereits ausführlich diskutiert [133, 134, 151, 152].

Graphit ist neben Diamant und den Fullerenen eine Modifikation des Kohlenstoffs. Die Kohlenstoffatome sind in Graphitgitter in ebenen Schichten mit regelmäßigen Sechsecken angeordnet. Der Abstand der parallel verlaufenden Ebenen beträgt $3,35 \text{ \AA}$ [39]. Dabei wird neben der stabilen Schichtfolge AB auch die seltener auftretende Folge ABC gefunden. Zwischen diesen Schichten wirken nur schwache Wechselwirkungen. Da für den Aufbau der Schichten von jedem Atom jeweils nur drei Bindungen ausgehen (sp^2 -Hybridorbitale), verbleibt pro Kohlenstoffatom ein Elektron. Die Ebenen untereinander sind nur locker über Van-der-Waals-Kräfte gebunden (vgl. Abbildung 2.10). Diese freien Elektronen sind delokalisiert und ermöglichen somit eine elektrische Leitfähigkeit innerhalb einer Schicht [153]. Die Elementarzelle des Graphitgitters gehört zur Symmetriepunktgruppe D_{6h}^4 . Von den daraus folgenden Gitterschwingungen ($2B_{2g}+2E_{2g}+A_{2u}+E_{1u}$) sind nur die Schwingungsmodi E_{2g} Raman-aktiv. Die verbleibenden Schwingungsmodi sind entweder nur IR-aktiv (A_{2u} , E_{1u}) oder optisch inaktiv (B_{2g}). Abbildung 2.11 gibt einen Überblick über die einzelnen Schwingungsmoden eines Graphit-Einkristalls.

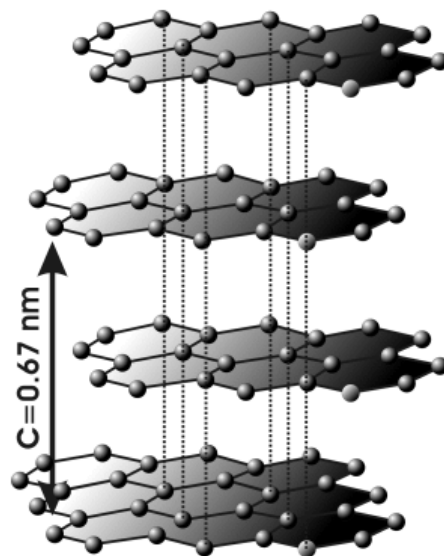


Abbildung 2.10: Ausschnitt aus dem Graphitgitter [59]

Die Raman-Spektren idealer und gestörter Graphitstrukturen unterscheiden sich deutlich. Das Raman-Spektrum des idealen Graphitkristalls zeigt im Bereich erster Ordnung zwischen 1100 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} eine einzige, intensive Bande bei 1582 cm^{-1} . Sie wird nach *Tuinstra und Koenig* als G-Bande („graphite“) bezeichnet und entspricht der Gitterschwingung mit E_{2g} -Symmetrie [143]. Schon kleinste Störungen in der Graphitstruktur ermöglichen das Erscheinen weiterer Banden zusätzlich zur G-Bande des idealen Graphit.

Abbildung 2.12 zeigt Raman-Spektren verschiedener Graphitsubstanzen, aufgenommen am Institut für Wasserchemie. Die Bande bei 1360 cm^{-1} entspricht einer Gitterschwingung mit A_{1g} -Symmetrie. Diese wurde von *Tuinstra und König* als D-Bande („defects“) bezeichnet, da sie von Störungen der Graphitstruktur hervorgerufen wird [143]. Eine weitere schwache Bande bei 1620 cm^{-1} wird der Oberfläche der ungeordneten graphitischen Schichten mit E_{2g} -Symmetrie zugeordnet. Je mehr Störungen in einer Graphitstruktur vorliegen, desto stärker nehmen die Banden bei 1360 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} im Vergleich zu der Bande des idealen Graphit-Einkristalls bei 1580 cm^{-1} an Intensität zu.

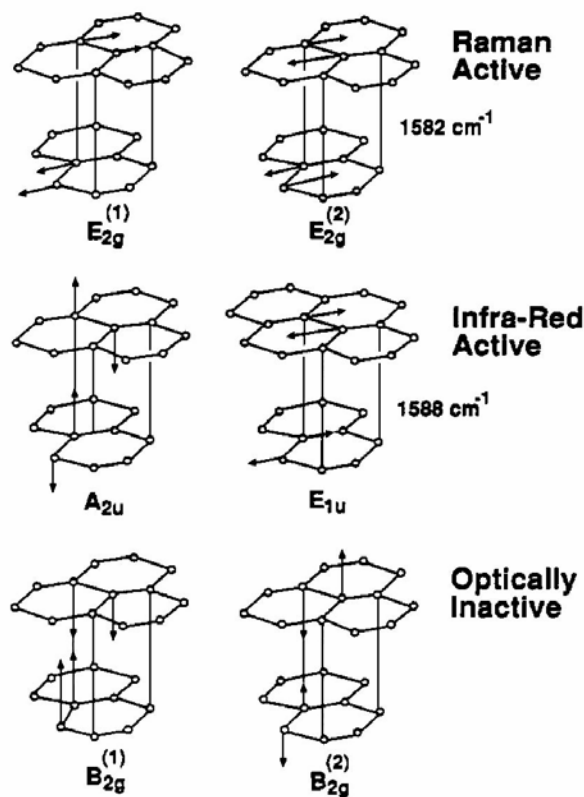


Abbildung 2.11: Schwingungsmoden eines Graphit-Einkristalls [144]

Dadurch scheint die Position der G-Bande mit steigendem Ordnungsgrad zu niedrigeren Wellenzahlen zu wandern, wohingegen die Position der D-Bande unabhängig von der Probensubstanz ist und bei konstanter Anregungswellenlänge statistisch innerhalb eines geringen Fehlerbereichs variiert.

Tuinstra und König stellten bei ihrer Untersuchung von Graphitkristallen zwischen dem Verhältnis der Intensitäten der D- und der G-Bande, I_D/I_G , und der durchschnittlichen Größe der Kristallite parallel zu den graphitischen Schichtebenen L_a , folgende empirische Beziehung (vgl. Gleichung 2.7) auf [143]:

$$L_a = (43,5 \text{ \AA}) / (I_D/I_G) \quad (2.7)$$

Somit kann anhand des aus dem Raman-Spektrum ermittelten Verhältnisses der Bandenintensitäten I_D/I_G die durchschnittliche Ausdehnung der graphitischen Ebenen L_a in den Mikrokristalliten einer Probe bestimmt werden. In Graphiten und anderen ähnlich hoch geordneten Materialien besitzt die D-Bande generell eine deutlich geringere Intensität als die G-Bande. Sie kann aber bei stark ungeordneten Feststoffen gleich intensiv oder intensiver als die G-Bande sein.

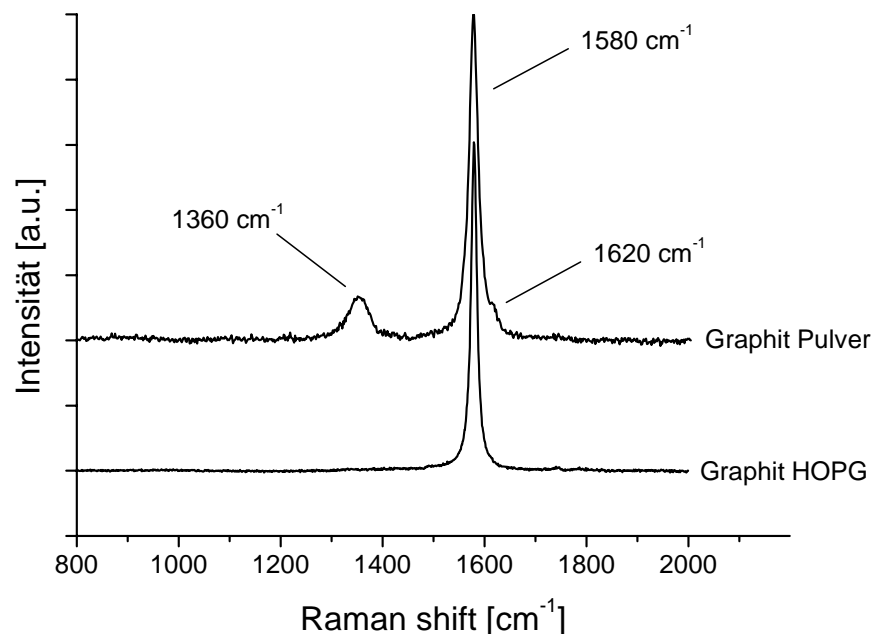


Abbildung 2.12: Raman-Spektren verschiedener Graphitsubstanzen

Ruß besteht ebenfalls aus Kohlenstoff. Je geordneter der Ruß, desto deutlicher treten die Eigenschaften von Graphit hervor. Die Rußzusammensetzung ist dabei stark von den Bildungsbedingungen abhängig. Nicht nur verschiedene Kohlenstoffmodifikationen, sondern auch Verunreinigungen sind am Aufbau einer Verbrennungsrußschicht beteiligt.

Die graphitischen Domänen in Ruß wurden erstmals von *Warren et al.* identifiziert [154]. Seither wird davon ausgegangen, dass Rußpartikel aus einer Ansammlung kleiner, graphitischer Kristalle mit zufälliger Orientierung der C-Schichten bestehen. Dazwischen befinden sich Bruchstücke einzelner graphitischer Schichten sowie amorpher und organischer Kohlenstoff [124]. Im Durchschnitt bestehen die Domänen mit graphitähnlicher Struktur aus drei bis vier Schichten und enthalten ein hohes Maß an Störungen. Die Abstände zwischen zwei Schichten betragen ca. $3,5 \text{ \AA}$ und sind damit größer als in kristallinem Graphit [97]. Die Struktur von Rußpartikeln kann demnach als stark gestörte Graphitstruktur betrachtet werden.

Raman-Spektren von Ruß sind charakterisiert durch zwei breite und stark überlappende Banden mit Intensitätsmaxima bei 1580 cm^{-1} (G-Bande) und 1350 cm^{-1} (D-Bande). Die Linienbreite der G-Bande ist deutlich geringer als die Linienbreite der D-Bande und die Halbwertsbreiten beider Banden nehmen mit steigendem Ordnungsgrad ab. Beispiele für Raman-Spektren verschiedener Rußsubstanzen, aufgenommen am Institut für Wasserchemie, sind in Abbildung 2.13 zu sehen.

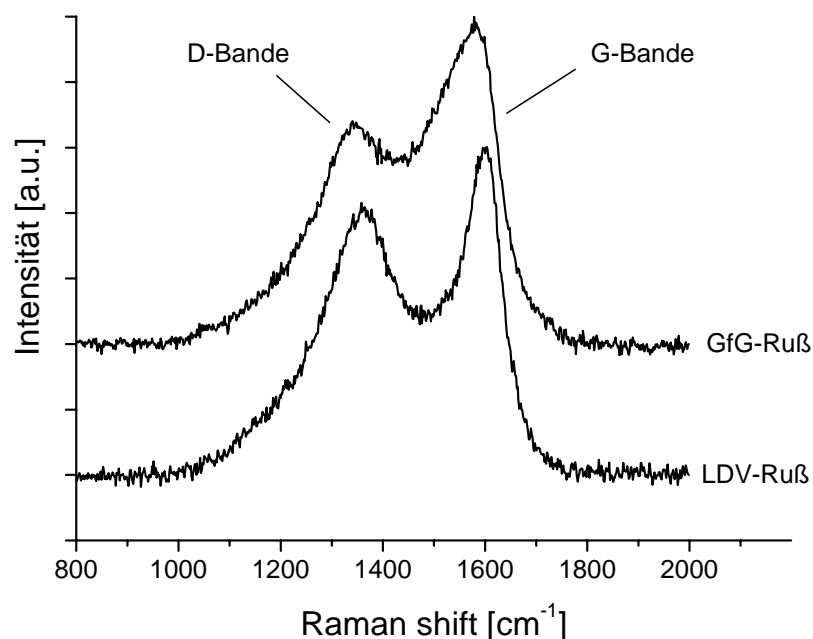


Abbildung 2.13: Raman-Spektren verschiedener Rußsubstanzen

2.3.3 Spektrale Parameter und dispersiver Charakter der D-Mode

Da die Raman-Spektroskopie sensitiv gegenüber Störungen in graphitischen Strukturen ist, ermöglicht sie es, Aussagen über den Grad der vorhandenen strukturellen Ordnung eines Rußes und damit über den Grad der Graphitisierung seiner Struktur zu treffen. Hierzu ist es jedoch notwendig, die Raman-Spektren eingehend zu untersuchen. Eine Analyse der stark überlappenden Signale in Rußspektren kann mit Hilfe einer mathematischen Regression aus einem Raman-Spektrum die nötigen spektralen Parameter berechnen. In der Literatur finden sich verschiedene Ansätze für eine Bandenkombination zur Auswertung des Spektralbereichs erster Ordnung. Von früher verwendeten 3-Banden-Regressionen ausgehend (G, D1, D2 [32]; G, D1, D3 [29]; G, D1, D4 [23]), entwickelte sich die spektrale Analyse über eine 4-Banden-Regression (G, D1, D2, D3 [22]) zur 5-Banden-Regression (G, D1, D2, D3, D4 [20]).

Die Methode der 5-Banden-Regression nach *Sadezky et al.* [20] ist die am besten geeignete Bandenkombination zur Spektrenanpassung von Ruß, weshalb für eine quantitative spektrale Analyse oftmals diese 5-Banden-Regression verwendet wird. Die Positionen und entsprechenden Schwingungsmoden der einzelnen Banden können Tabelle 2.3 entnommen werden. Als Bandenform wird den G-, D1-, D2- und D4-Banden eine Lorentz-artige und dem D3-Band eine Gauß-artige zugewiesen.

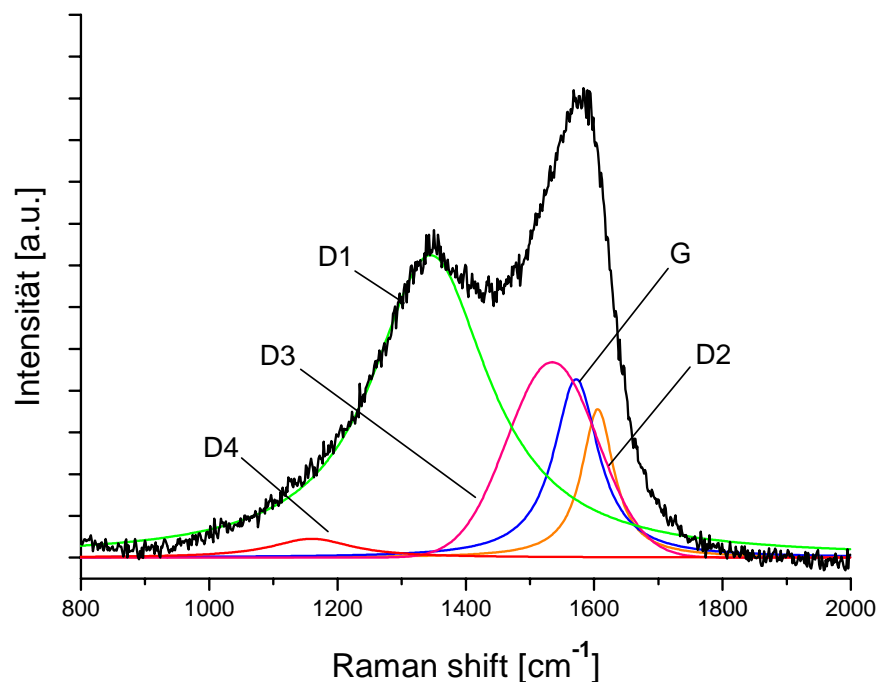


Abbildung 2.14: Raman-Spektrum eines GfG-Modellrußes mit 5-Banden-Regression

Tabelle 2.3: Raman-Banden von gestörten und hochgeordneten Graphit-Strukturen sowie Ruß

Bande	Raman-Verschiebung [cm^{-1}]			Schwingungsmoden
	Graphit hochgeordnet	Graphit ungeordnet	Ruß	
G	~ 1580, s	~ 1580, s	~ 1580, s	Ideales graphitisches Gitter (E_{2g} Symmetrie) [29, 143, 144]
D1		~ 1350, m	~ 1350, vs	Ungeordnete graphitische Schicht (Kanten der graphitischen Schicht, A_{1g} Symmetrie) [143, 144]
D2		~ 1620, w	~ 1620, s	Ungeordnete graphitische Schicht (Oberfläche der graphitischen Schicht, E_{2g} Symmetrie) [144]
D3			~ 1500, m	Amorpher Kohlenstoff [29, 133, 155-157]
D4			~ 1200, w	Ungeordnete graphitische Schicht (A_{1g} Symmetrie), sp^2 und sp^3 Kohlenstoff, C–C und C=C Polyene, ionische Verunreinigungen [23]

Abbildung 2.14 liefert hierzu ein exemplarisches Spektrum von GfG-Ruß mit 5-Banden-Fit, aufgenommen am Institut für Wasserchemie. Die spektralen Parameter, wie beispielsweise Halbwertsbreite (full width at half maximum, FWHM), Bandenposition oder auch relative Intensität (z.B. I_D/I_G) können zur Gewinnung von strukturellen Informationen herangezogen werden. Es wurde bereits gezeigt, dass die D1-Halbwertsbreite (D1-FWHM) und die relative Intensität der D3-Bande (D3-Intensität) die spektralen Parameter sind, welche die meiste Information über die strukturelle Ordnung und den Anteil an graphitischem und molekularem Kohlenstoff in verschiedenen Arten von Ruß liefern [27, 28]. Die D1-Bande wird von Kohlenstoffatomen aus Graphenschichten hervorgerufen, die in direkter Nachbarschaft von gestörten Gitterstrukturen liegen. Des weiteren wurde bereits nachgewiesen, dass die D1-Bande in nahezu linear inversem Zusammenhang mit dem Anteil an elementarem Kohlenstoff in verschiedenen Rußsorten und kohlenstoffhaltigen Materialien steht. Die D3-Bande wird mit dem molekularen Kohlenstoffanteil im Ruß in Verbindung gebracht. In mehreren Studien an verschiedenen Kohlenstoffmaterialien wurde eine Abhängigkeit der spektralen Parameter einzelner Banden von der vorhandenen Ordnung in der Struktur der Probensubstanz beobachtet [20, 24, 27, 28, 33, 149, 158].

Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung von strukturellen Informationen aus Raman-Spektren besteht in der Untersuchung des dispersiven Charakter der D-Mode, welcher in Rußspektren bei ca. 1350 cm^{-1} neben einer stark ausgeprägten G-Mode beobachtet wird. Die G-Mode hat E_{2g} -Symmetrie und bezieht die Streckschwingung in der Ebene von gepaarten sp^2 -Kohlenstoffatomen mit ein [25]. Diese Mode benötigt nicht die Anwesenheit von Sechsringen und erscheint deshalb an allen sp^2 -Kohlenstoffen, nicht nur an denen in Ringen.

Die D-Mode ist charakteristisch für ungeordnete graphitische Strukturen und ihre Intensität nimmt relativ zur Intensität der G-Mode mit steigendem Grad der Unordnung in der graphitischen Struktur zu [20, 143]. Die D-Mode steht im Zusammenhang mit der Atmungsschwingung in A_{1g} -Symmetrie und involviert Phononen nahe des K-Punkts in der Brillouin-Zone [25]. Diese Mode ist in idealem Graphit verboten und taucht daher nur in Anwesenheit von ungeordneten Strukturen auf.

Im Gegensatz zur G-Mode ist die D-Mode für verschiedene Graphit- und Rußsorten dispersiv. Das bedeutet, dass sich ihre Position in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge ($40 - 50 \text{ cm}^{-1} / \text{eV}$) ändert. Der dispersive Charakter der D-Mode ist bereits in der Literatur bekannt und wurde bei verschiedenen Arten von kohlenstoffhaltigen Materialien, wie etwa Ruß, kristallinem Graphit, Glaskohlenstoff, Mehrkomponenten-Kohlenstofffilmen oder Kohlenstoff-Nanoröhrchen gefunden [20, 25, 137, 142, 144, 159-166].

Wang et al. nahmen an, dass die Abhängigkeit zwischen Frequenz der D-Bande und Laseranregungswellenlänge von der Streuung an verschiedenen Phononenpopulationen herrührt [144]. Die Autoren fanden, dass die Intensität der D-Bande relativ zur G-Bande je nach Kohlenstoffsorte variiert, jedoch bleibt die Position der D-Bande bei feststehendem λ_0 auch für unterschiedliche Kohlenstoffsorten gleich.

Matthews et al. erklärten den Ursprung und die Dispersion der D-Mode mittels der resonanten Raman-Kopplung zwischen Elektronen und Phononen des selben Wellenvektors nahe des K-Punkts in der Brillouin-Zone [160]. Die hohe Dispersion wurde der Kopplung zwischen optischen Phononen und dem transversalen akustischen Zweig zugeschrieben.

Reich und Thomsen haben den dispersiven Charakter der D-Mode dem doppelresonanten Raman-Prozeß zugeordnet, der bei gegebener Laserenergie und Phononenzweig selektiv einen besonderen Phononenwellenvektor und eine Phononenfrequenz verstärkt [164]. Die Autoren haben gezeigt, dass die Doppelresonanzbedingung stark vom Wellenvektor der photoangeregten Elektronen und Löcher und vor allem von der Anregungsenergie abhängt.

Sood et al. haben als Ursache eine störungsinduzierte Zwei-Phononen-Streuung (eine Kombination eines optischen Phonons am K-Punkt in der Brillouin-Zone und eines akustischen Phonons, dessen Impuls durch die Doppelresonanzbedingung bestimmt ist) und eine Doppelresonanz vorgeschlagen [142]. Bei Ruß muss für die Interpretation der D-Mode die heterogene Struktur der Proben mit in Betracht gezogen werden, da nur der graphitische und nicht der molekulare Teil Einfluss auf den dispersiven Charakter der D-Mode hat.

2.3.4 Analyse von Struktur und Reaktivität mittels Raman-Spektroskopie

Über einen Zusammenhang zwischen den strukturellen Informationen aus Raman-Untersuchungen und der Reaktivität des Rußes wurde bereits mehrfach in der Literatur berichtet [20-25, 27-33].

Van Doorn et al. [149] konnten mittels einer 2-Banden-Regression (I_G , I_D) eine TPO von Kohlenstoffverbindungen mit Raman-Spektroskopie in Verbindung bringen. Dabei wurde eine G-Bandenverschiebung zu geringeren Wellenzahlen (von 1610 bis 1580 cm^{-1}) mit Erhöhung der Temperatur festgestellt. Zudem wurde mit steigender Temperatur eine Verringerung der relativen Intensität (I_D/I_G) beobachtet, welche mit dem Abbrand von amorphen Anteilen und einer fortschreitenden Graphitisierung erklärt werden konnte.

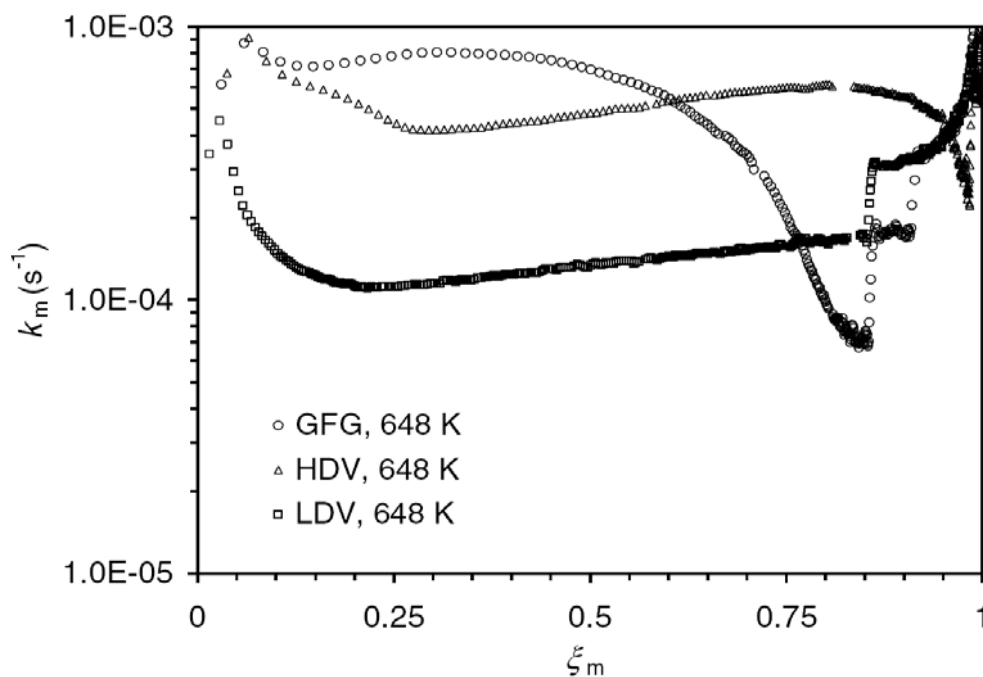


Abbildung 2.15: Abhängigkeit des Ratenkoeffizienten von der Massenkonversion [28]

Vander Wal et al. [33, 103] kombinierten Raman-Spektroskopie mit HRTEM, um die strukturellen Änderungen von amorphem schwarzen Kohlenstoff während der thermischen Behandlung unter He-Atmosphäre zu untersuchen. Sie berichteten, dass eine Verschmälerung der beobachteten G- und D-Bandbreiten eine zunehmende Homogenität in den Proben anzeigt, da die ungeordneten Strukturen umgelagert wurden. Die Änderungen der relativen Intensitäten der beiden Banden zueinander, wurde mit der fortschreitenden Graphitisierung bei hohen Temperaturen (2000 - 3000 K) in Zusammenhang gebracht.

Fang et al. [24] verwendeten Raman-Spektroskopie und thermische Analyse, um den Einfluss von Rußtemperatur und Umwandlung auf den Regenerationsschritt im DPF zu untersuchen. Sie beobachteten eine Verschmälerung der G- und D-Bandbreiten und eine Zunahme der relativen Intensität (I_D/I_G), welche eine Umwandlung des untersuchten Dieselrußes von amorphen zu mehr geordneten Strukturen hin, vermuten lässt.

Al-Qurashi und Boehman [21] untersuchten Unterschiede in Nanostruktur und Oxidationsverhalten von Ruß aus einem AGR-Wärmetauscher mittels HRTEM und Raman-Spektroskopie unter Verwendung einer 5-Lorentz-Banden-Regression. Sie beobachteten eine Veränderung der relativen Intensität (I_D/I_G), sowie eine Änderung der Dieselrußreaktivität bei Oxidation mit Luftsauerstoff in Abhängigkeit der Abgasrückführungsrate.

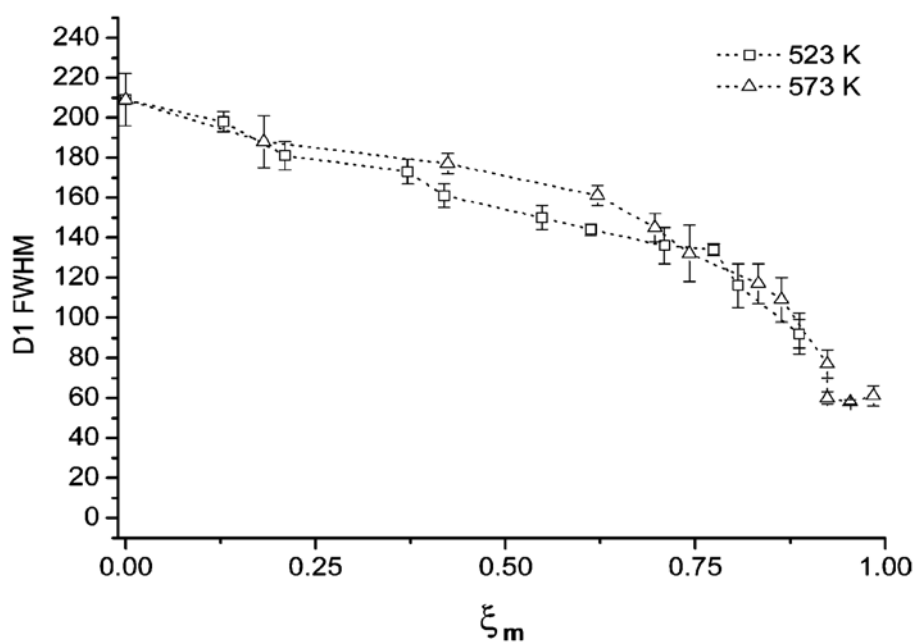


Abbildung 2.16: Änderung der D1-FWHM gegen Massenkonversion für GfG-Ruß [28]

Ivleva et al. lieferten detaillierte Informationen über die Reaktivität von Real- und Modellrußen unter Verwendung des 5-Banden-Regressionsverfahrens für Raman-Spektren während der Oxidation unter Stickstoffdioxid bei konstanten Temperaturen [28]. Die Rußproben lieferten zwei breite, stark überlappende G- und D-Banden, wobei die Breite und die relative Intensität beider Signale stark variierten. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Halbwertsbreite der D1-Bande für GfG-Ruß während der Oxidation abnimmt. Die Reaktivität wurde dabei anhand von kinetischen Untersuchungen zum Abbrandverhalten charakterisiert. Bei diesen Untersuchungen wurde deutlich, dass nach Oxidation des amorphen Kohlenstoffs eine Erhöhung der strukturellen Ordnung zu verzeichnen ist, wobei dieser Ordnungsprozess auf eine fortschreitende Graphitisierung des Rußes zurückgeführt werden kann. Durch die Veränderung des Ratenkoeffizienten k_m pseudo-erster-Ordnung während der Oxidation (vgl. Abbildung 2.15) bei konstanter Temperatur, konnte ein Vergleich mit den spektralen Parametern gezogen werden (vgl. Abbildung 2.16). Dabei wurde deutlich, dass der Verlauf von k_m mit dem der FWHM der D1-Bande in Verbindung steht [28].

2.4 Emissionen bei der Verbrennung von Biokraftstoffen

2.4.1 Verwendung von Biokraftstoffen

Unter Biokraftstoffen versteht man im Allgemeinen flüssige oder gasförmige Kraftstoffe, die aus Biomasse hergestellt werden. Sie finden vornehmlich beim Betrieb von Verbrennungsmotoren für mobile und stationäre Systeme Verwendung. Da sie aus pflanzlichen Rohstoffen gewonnen werden, sind Biokraftstoffe annähernd unendlich verfügbar [35]. Zu den Biokraftstoffen zählt man unter anderem Biodiesel, Pflanzenöl, Bioethanol oder die in der Entwicklung befindlichen biomass-to-liquid-Kraftstoffe (BTL). Ausgangsstoffe für die Herstellung von Biokraftstoffen sind in der Regel Ölpflanzen, Getreide, Zuckerrüben, spezielle Energiepflanzen, Wald- und Restholz sowie Holz aus Schnellwuchsplantagen [167].

Die Gründe für den Einsatz von Biokraftstoffen liegen vor allem in der Verknappung der Erdölvorkommen. Auch die Verstärkung des Treibhauseffektes, hervorgerufen durch die Verbrennung fossiler Rohstoffe und die damit verbundene Erwärmung der Erdatmosphäre machen die Verwendung von Biokraftstoffen interessant. Biokraftstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen bieten denkbare Alternativen und können maßgeblich zu einer nachhaltigen Mobilität beitragen, da bei ihrer Verbrennung nur das Kohlendioxid frei wird, das die Pflanzen zuvor im Wachstum gebunden haben. Die Verwendung von Biokraftstoffen ist in Europa durch die EU-Richtlinie 2003/30/EG geregelt [168].

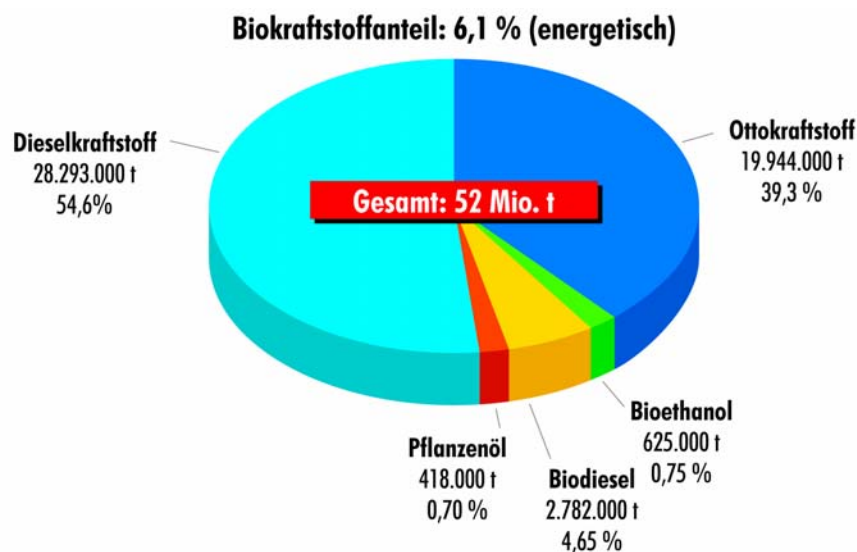


Abbildung 2.17: Primärkraftstoffverbrauch Deutschland 2008 [34]

Gemäß dem Biokraftstoffquotengesetz muss in Deutschland derzeit fossilen Kraftstoffen 5,25 % Biokraftstoff beigemischt werden. Bis zum Jahr 2010 soll in den Mitgliedsstaaten der EU der Anteil von Biokraftstoffen auf 5,75 % bei sämtlichen Kraftstoffen ansteigen. Zur Erreichung dieser Ziele sind weiterführende Maßnahmen notwendig. Deshalb hat die EU die Richtlinie 2003/96/EG beschlossen [169], welche es den EU-Mitgliedsstaaten erlaubt, alle Biokraftstoffe von der Mineralölsteuer zu befreien. Diese Regelung gilt sowohl für Reinkraftstoffe, als auch anteilig für die Zumischung biogener Komponenten zu fossilen Kraftstoffen.

Der Primärkraftstoffverbrauch in Deutschland betrug im Jahre 2008 rund 52 Millionen Tonnen [34] und setzte sich zu 54,6 % aus fossilem Dieselmotorkraftstoff, 39,3 % Ottomotorkraftstoff und 6,1 % Biokraftstoff zusammen (vgl. Abbildung 2.17). Im Verkehrsbereich bieten pflanzliche Rohstoffe aus heutiger Sicht eine technisch erprobte und schnell umsetzbare Option, fossile Energieträger wie Diesel, Benzin und Erdgas zu substituieren. Biokraftstoffe werden daher in Reinform und als Beimischungen zu fossilen Kraftstoffen verwendet. Teilweise müssen jedoch Motoren an die Biokraftstoffe angepasst werden.

Im Bereich der Dieselmotoren kommen vor allem Biodiesel und Pflanzenöl als Biokraftstoffe zum Einsatz. Der aus Pflanzenöl hergestellte Biodiesel (fatty acid methyl ester, FAME) ist der wohl bekannteste und am weitesten verbreitete biogene Kraftstoff. Die Qualität des Biokraftstoffes wird durch die Biodiesel-Norm DIN EN 14214 definiert [170]. Da Biodiesel in seinen chemischen Eigenschaften an diejenigen des Dieselmotorkraftstoffes angepasst worden ist, kann Dieselmotorkraftstoff in den meisten Motoren ohne weitere Anpassung durch den Einsatz von Biodiesel substituiert werden. Dabei kommt Biodiesel besonders im PKW-Bereich verstärkt zum Einsatz. Laut der Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 [171] darf Diesel bis zu 5 % Biodiesel beigemischt werden, ohne dass hierfür gesonderte technische Voraussetzungen vom Fahrzeughalter zu beachten sind. In Deutschland ist der Grundstoff zur Herstellung von Biodiesel meistens Rapsöl, deshalb wird Biodiesel oft als Rapsöl-Methylester (RME) bezeichnet.

Pflanzenöl-Kraftstoff (PÖL) besteht aus unbehandeltem oder raffiniertem Pflanzenöl in Reinform. Die Anforderungen an die Qualität sind in der Vornorm DIN V 51605 beschrieben [172]. Die chemischen Eigenschaften sind gegenüber dem Dieselmotorkraftstoff sehr verschieden, deshalb ist eine Anpassung der Motoren an diesen Kraftstoff erforderlich, um den Viskositäts- und Verbrennungseigenschaften der Pflanzenöle gerecht zu werden. Die Viskosität von Pflanzenöl ist vor allem bei niedrigen Temperaturen bis zu zehnmal höher als die von

fossilem Diesel, was bei herkömmlichen Motoren zu technischen Herausforderungen, insbesondere beim Winterbetrieb und beim Kaltstart des Motors, führt. Der Flammpunkt liegt mit rund 240 °C deutlich höher als der von normalem Diesel mit 55 °C [34]. Daher kommt Pflanzenöl momentan fast ausschließlich im LKW und Traktorbereich zum Einsatz.

Während Pflanzenöl und Biodiesel für Dieselmotoren geeignet sind, können Ottokraftstoffe durch Bioethanol ersetzt werden. Die Herstellung von Bioethanol erfolgt durch Vergärung und Destillation verschiedener biogener Rohstoffe. Für Ottokraftstoffe wie Benzin und Super gilt die Norm DIN EN 228, die einen Bioethanolanteil von bis zu 5 % erlaubt [173]. In Deutschland wird für die Herstellung von Bioethanol meist Getreide, Mais und Zuckerrübe verwendet. Die chemischen Eigenschaften, wie Dichte und Viskosität, unterscheiden sich gegenüber denen von Benzin, weshalb für den Einsatz von Bioethanol eine Anpassung der Motoren erforderlich ist. Es werden jedoch bereits Fahrzeuge im Handel angeboten, die serienmäßig mit dem Kraftstoff betrieben werden können. In der Regel werden diese Fahrzeuge mit einem Gemisch aus 85 % Ethanol und 15 % Benzin betrieben [167].

2.4.2 Auswirkungen auf die Umwelt

Die Produktion von Biokraftstoffen wurde in den letzten Jahren insbesondere aus Klimaschutzgründen zur Verringerung von Treibhausgasen und zur Verringerung der Abhängigkeit von Erdöl ausgebaut. Beim Ersatz von Erdöl durch Biokraftstoff ist jedoch neben dem Klimaschutz die Berücksichtigung weiterer Aspekte nötig, wie der Schutz von Wasser, Boden sowie Flächenkonkurrenzen zwischen Energiepflanzenanbau und der Produktion von Nahrungs- und Futtermittel. Insbesondere bei einer exzessiven Nutzung von Nahrungsmittelpflanzen als Kraftstoff bestehen hohe Risiken. Eine Einsparung von Treibhausgasen ist zwar durch die Erzeugung von Biokraftstoffen aus Resthölzern oder auf stillgelegten Agrarflächen möglich, jedoch würde bei einem verstärkten Anbau auf extra dafür angelegten Biospritplantagen deutlich mehr Kohlenstoffdioxid freigesetzt, als durch die Substitution fossiler Brennstoffe eingespart werden könnte [174]. *Crutzen et al.* stellen zudem die Behauptung auf, dass durch den Dünger, der für Raps und Mais benötigt wird, große Mengen Lachgas freigesetzt werden, dessen klimaschädliche Wirkung den Effekt des eingesparten Kohlendioxids wieder mehr als zunichte macht [175].

Ein in der EU gewählter Ansatz ist die Beschränkung der Biospritherstellung auf bislang extensiv genutzte Bereiche und Stilllegungsflächen und die Förderung von Treibstoffen aus

pflanzlichen Abfallstoffen. Eine vollständige oder weitgehende Umstellung von fossilen Treibstoffen auf Biosprit aus Feldfrüchten ist in Mittel- und Nordeuropa unrealistisch. Mit dem Anbau von Raps auf der gesamten derzeitigen deutschen Anbaufläche könnten maximal 10 % des im Verkehrssektor benötigten Diesels ersetzt werden [167]. Neben der angesprochenen Nahrungsmittelproblematik birgt die Verwendung von Biokraftstoffen auch noch weitere Risiken für die Gesundheit des Menschen. Die mutagene Wirkung von Abgasen des Dieselmotors ist Gegenstand vieler Diskussionen. Mehrere wissenschaftliche Untersuchungen haben auf das Risiko mutagener Effekte in Biotreibstoffabgasen hingewiesen [176-193]. Mit der Richtlinie 1999/30/EG des Europäischen Rates [194] über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft, haben sich in Europa die Bemühungen auf die Minderung der Stickoxide und Partikelbelastung konzentriert, wobei der Feinstaub besondere Beachtung gefunden hat.

Eine Studie der amerikanischen Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) aus dem Jahr 2002 ist das derzeit weltweit umfassendste Dokument über die Gefährdung des Menschen durch Dieselabgase [182]. In dieser Studie wird berichtet, dass eine langzeitige Inhalation beim Menschen Lungenkrebs auslösen kann und in Abhängigkeit von der Exposition die Lunge stark schädigen kann. Eine kurzzeitige Exposition kann bereits Reizungen und Entzündungen vorübergehender Art bewirken.

Die EPA hat zudem die Emissionen aus dem Betrieb von Dieselmotoren mit Biodiesel untersucht [181]. Dabei wurde eine Reduktion der Emissionen von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen, Partikeln und PAH sowie ein Anstieg der NO_x-Emission beim Betrieb mit Biodiesel im Vergleich zu Dieselmotoren festgestellt. Zudem wird auf eine geringere mutagene Wirkung der Abgase bei Biodieselbetrieb hingewiesen. Weiterführende Untersuchungen von *Munack et al.* bestätigen diese Ergebnisse [188-191]. *Di et al.* berichteten über einen erhöhten Anteil an löslichen organischen Verbindungen im Abgas bei Verwendung von Biodiesel [195].

Eine vergleichende Übersicht über Emissionen bei Betrieb von Dieselmotoren mit Pflanzenöl wurde von *Krahl et al.* zusammengestellt [186]. Für Kammermotoren wurden deutlich höhere Emissionen unverbrannter Substanzen (CO, HC, PAH, Aldehyde, Aromaten) bei Betrieb mit Pflanzenöl ausgewiesen. Die Verbrennung von fossilem Dieselmotoren, Rapsöl-Methylester und Pflanzenöl in einem Versuchsreaktor führte zu unterschiedlichen Produkten, wobei bei Pflanzenöl deutlich mehr Acrolein und andere Aldehyde gebildet wurden. *Bünger et al.* haben eine Erhöhung der mutagenen Wirkung der Partikelproben aus dem Abgas eines Dieselmotors

im AMES-Test bei Betrieb mit Pflanzenöl festgestellt und Bedenken bei der Verwendung von Rapsöl in derartigen Motoren geäußert [178]. Obwohl eine potentielle Gesundheitsgefährdung durch Dieselaabgase evident scheint, bestehen viele Unsicherheiten bezüglich der Daten und der Mechanismen der Schädigung von menschlichen und tierischen Organismen. Mobile Quellen tragen wesentlich zur Belastung mit Benzol, Formaldehyd, Acetaldehyd und Acrolein sowie durch PAH bei. Im Folgenden Abschnitt soll deshalb näher auf die Eigenschaften von PAH und Carbonylverbindungen eingegangen werden.

2.4.3 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe

Als Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe bezeichnet man unsubstituierte, mehrkernige Aromaten ohne Heteroatom, die aus zwei oder mehr kondensierten Ringen bestehen [196-198]. Sie stellen eine in der Umwelt weit verbreitete Substanzklasse dar und sind als natürliche Inhaltsstoffe in Rohölen und anderen fossilen Energieträgern zu finden [199, 200]. PAH werden in geringem Ausmaß bei natürlichen Prozessen wie Vulkanemissionen oder Waldbränden [201, 202], aber auch durch Biosynthese von Mikroorganismen und Algen [203] gebildet. Die Hauptquelle für PAH ist jedoch anthropogenen Ursprungs, da sie durch unvollständige Verbrennung fossiler Brennstoffe und Biomasse entstehen [204-208]. Eine besondere Bedeutung kommt dabei den Kohlekraftwerken und Müllverbrennungsanlagen, sowie vor allem den Kraftfahrzeugen zu [199, 203, 209-211]. Nicht zu unterschätzen sind auch die durch Tabakrauch emittierten Mengen an PAH, wo mehr als 150 verschiedene PAH identifiziert werden konnten [212].

In Großstädten beträgt die PAH-Belastung im Jahresmittel etwa $1 - 10 \text{ ng m}^{-3}$ [213, 214], wobei die Konzentration mancherorts um bis zu Faktor 5 höher liegen kann [215, 216]. In ländlichen Regionen und Küstenregionen sind die Konzentrationen jedoch oftmals auch um das 10-fache niedriger [217, 218]. Zahlreiche PAH sind nachweislich karzinogen, da sie bei der Metabolisierung im Körper epoxidiert werden und diese Epoxide in einer nucleophilen Ringöffnungsreaktion mit der DNA reagieren können [219-221]. Insbesondere Benzo[*a*]pyren wird als äußerst potentes Kanzerogen beschrieben [222]. Wegen der unterschiedlichen toxikologischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften erfolgt eine Einteilung in niedermolekulare PAH (2 - 3 Ringe) und höhermolekulare PAH (4 - 6 Ringe).

Abbildung 2.18 zeigt die Strukturformeln der von der EPA in die Priority-Pollutant-List aufgenommenen 16 EPA-PAH [223]. Viele dieser PAH zeichnen sich durch einen

weitgehend planaren Molekülbau, ein ausgedehntes π -Elektronensystem, geringe Reaktivität und Polarität sowie einen hydrophoben Charakter aus. Niedermolekulare PAH wie Naphthalin oder Phenanthren sind vorwiegend in der Gasphase zu finden. Die höher kondensierten Moleküle wie Chrysen oder Benzo[*a*]pyren liegen wegen ihres niedrigen Dampfdrucks meist partikelgebunden vor [224] und können somit durch Deposition aus der Atmosphäre in Oberflächengewässer und Böden eingetragen werden [199].

Ein Mechanismus zur Entstehung von PAH während der Pyrolyse wurde von *Badger et al.* vorgeschlagen [225]. Es stellte sich heraus, dass der Mechanismus mit der Bildung kleiner aliphatischer Radikale aus gesättigten Vorläufermolekülen durch Dehydrierung beginnt. Diese Radikale sind so reaktiv, dass sie sich über Umlagerungs- und Zyklisierungsreaktionen zu einer Vielzahl aromatischer Verbindungen zusammensetzen [202, 226].

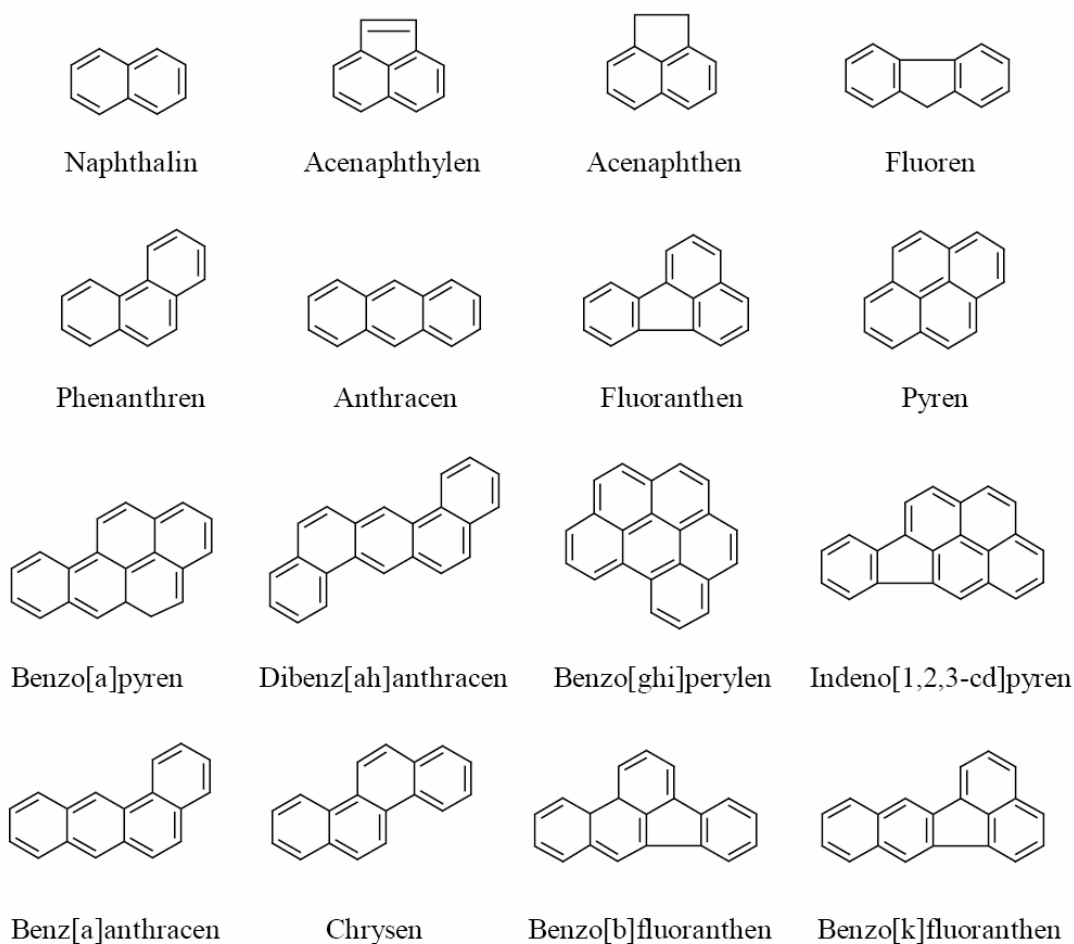


Abbildung 2.18: Strukturformeln der 16 EPA-PAH [223]

Die durch die Verbrennung entstandenen höhermolekularen PAH tragen zur Rußbildung bei und können somit als Vorläufermoleküle für Rußteilchen angesehen werden [227-230]. Der primäre Prozeß führt aus der Gasphase über die Keimbildung zur Ausbildung sphärischer Primärpartikel. Die anschließende Agglomeration der Primärpartikel führt zu fraktalen Rußagglomeraten [227]. Neben der Bedeutung von partikelgebundenen PAH als toxische Luftverunreinigungen, sind PAH auf der Oberfläche von Verbrennungsaerosolen in der Lage, die Wechselwirkung der Partikel mit reaktiven Spurengasen und ihre direkten und indirekten Klimawirkungen zu beeinflussen [231-233]. Zu den wichtigsten Abbaumechanismen zählen hier die Reaktionen der PAH mit den Spurengasen O_3 und NO_2 auf der Oberfläche von Aerosolpartikeln, wobei die Reaktion mit NO_2 wesentlich langsamer verläuft als mit O_3 [234].

Die einzelnen PAH unterscheiden sich in ihrer chemischen Reaktivität. Die kleineren Ringstrukturen sind dabei die stabilsten. Sind mehrere Ringe annelliert, reagieren sie bevorzugt so, dass kleine stabilere Strukturen entstehen. Auch die unterschiedliche Anordnung der aromatischen Ringe führt zu einer unterschiedlich hohen chemischen Reaktivität der einzelnen C-Atome. Um ein quantitatives Maß für die Reaktivität der verschiedenen Kohlenstoffatome der PAH zu erhalten, lassen sich mit semiempirischen quantenmechanischen Verfahren Reaktivitätsindizes oder Geschwindigkeitskonstanten berechnen [201, 202, 206, 235].

Bei einigen PAH, wie beispielsweise Benzo[*a*]pyren, ist strukturbedingt eine hohe chemische Reaktivität und häufig auch ein photolytischer Abbau zu beobachten [201, 203]. Im speziellen Fall des Benzo[*a*]pyren ergibt sich durch Berechnung der Elektronendichte der C-Atome ein bevorzugtes Reaktionszentrum an Position 6 (siehe Abbildung 2.19). Die Ozonierung und Nitrierung findet vornehmlich an diesem reaktiven Zentrum statt [234, 236, 237].

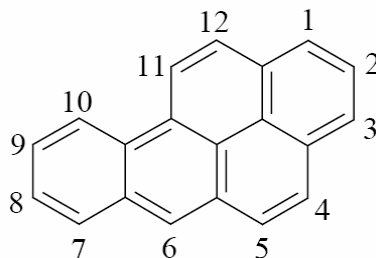


Abbildung 2.19: Benzo[*a*]pyren (Substituenten-Positionen)

Die analytischen Methoden zur Detektion von PAH sind schon seit mehreren Jahrzehnten bekannt. Für die Analytik von Abgasproben wird oft die Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS) eingesetzt [217, 238-243]. Die Nachweisgrenzen dieses Verfahrens liegen bei $0.1 - 1 \mu\text{g L}^{-1}$. Die mit am meisten verwendete Methode zur Messung der EPA-PAH ist aber aufgrund ihrer einfachen Handhabung die HPLC-Fluoreszenz-Detektion (HPLC-FLD) [207, 244, 245], wobei die Nachweisgrenzen mit denen der GC-MS-Methode vergleichbar sind. Auf diese Methode wird im experimentellen Teil genauer eingegangen.

2.4.4 Carbonylverbindungen

Aldehyde und Ketone stellen eine Verbindungsklasse teiloxydierter, organischer Substanzen dar, die aufgrund ihrer reaktiven Carbonylgruppe schnell zu Folgeprodukten reagieren können. Sie kommen in vielen Umweltmatrices wie Wasser, Luft oder Boden vor [246-251]. Wegen ihrer chemischen Reaktivität und ihrer hohen Flüchtigkeit spielen sie vor allem unter den Luftschadstoffen eine bedeutende Rolle und sind an vielen wichtigen chemischen und physikalischen Vorgängen in der Atmosphäre beteiligt [252]. Ein Teil der Carbonyle in der Atmosphäre stammt aus primären Emissionsquellen, die entweder anthropogenen oder natürlichen Ursprungs sind [253]. Der Hauptteil an Carbonylverbindungen entsteht jedoch bei der Photooxidation von organischen Stoffen wie Methan, Isopren und anderen biogenen sowie künstlich erzeugten Kohlenwasserstoffen und ist somit als sekundäre Schadstoffquelle zu beschreiben [254, 255].

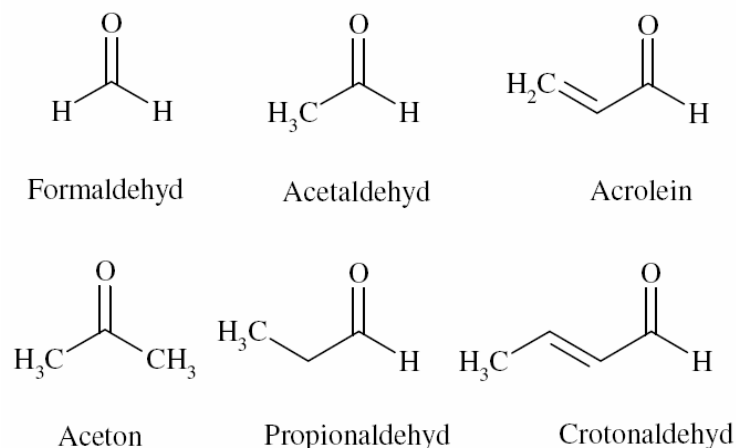


Abbildung 2.20: Strukturformeln relevanter Carbonylverbindungen

Die Strukturformeln relevanter Carbonylverbindungen sind in Abbildung 2.20 dargestellt. Sie sind die ersten stabilen Zwischenstufen im Mechanismus der Photooxidation von organischen Verbindungen. Die Konzentrationen von Formaldehyd und Acetaldehyd in der Atmosphäre sind von größter Bedeutung für die atmosphärische Chemie, da diese Substanzen einen starken Einfluß auf die Prozesse der photochemischen Smogbildung haben [256].

Als natürliche Quellen leichtflüchtiger Carbonylverbindungen sind vor allem Emissionen durch Waldbrände [257-259], Pflanzen [260-262] oder Vulkane [254] zu nennen. Beispielsweise wurde bereits die biologische Produktion von Formaldehyd und Propionaldehyd durch bestimmte Arten von Phytoplankton nachgewiesen [263]. Auch das Auftreten von leichtflüchtigen Carbonylen als Abbauprodukte von biologisch zersetzbaren Huminstoffen ist bekannt [264]. Die hier emittierten Mengen liegen jedoch um einige Größenordnungen unterhalb der Konzentrationen aus anthropogenen Quellen [253]. Zu diesen anthropogenen Quellen zählen einerseits direkte Emissionen, aber andererseits auch Emissionen aus unvollständigen Verbrennungsprozessen. Direkte Emissionen von Aldehyden spielen hauptsächlich eine Rolle bei Innenluft- und Arbeitsplatzmessungen [265]. Formaldehyd wird beispielsweise großtechnisch zur Synthese von Polymeren eingesetzt, und kann während der Härtungsphase entweichen, was zu schweren gesundheitlichen Schäden führen kann [265]. Die größte Quelle für anthropogene Emissionen bilden jedoch unvollständige Verbrennungsprozesse von Kohlenwasserstoffen. Dazu gehören der Kraftfahrzeugverkehr, die Verbrennung von fossilen Brennstoffen zur Energiegewinnung, Müllverbrennungsanlagen, aber auch Industrie- und Hausheizungen [266, 267]. Bei der Verbrennung von fossilen Kraftstoffen werden die Kohlenwasserstoffe mit dem Sauerstoff der zugeführten Umgebungsluft oxidiert. Steht im Verbrennungsraum genügend Sauerstoff zur Verfügung so sollten die Kohlenwasserstoffverbindungen vollständig zu CO_2 und H_2O oxidiert werden. In der Praxis werden diese jedoch nur unvollständig verbrannt und können als teiloxidierte Verbindungen in die Atmosphäre gelangen [268].

Auch der verwendete Kraftstoff hat Einfluss auf die Komponentenbildung der bei der Verbrennung entstehenden Abgase. Neben den fossilen Kraftstoffen, wie Benzin und Diesel, werden in zunehmendem Maße alternative Kraftstoffe verwendet. Zu diesen zählen in erster Linie Methanol- und Ethanolkraftstoffe, sowie die aus Pflanzen gewonnenen Treibstoffe wie Biodiesel (FAME) oder Pflanzenöl. In der Literatur wurde mehrfach über eine erhöhte Emission an Aldehyden bei Verwendung von alternativen Kraftstoffen berichtet [186, 269-271].

Neben der direkten Gesundheitsschädlichkeit wirken Carbonylverbindungen auch über ihre Abbauprodukte schädigend auf die Umwelt. So gehören beispielsweise Peroxi- und Hydroperoxi-Radikale zu den Folgeprodukten des photochemischen Abbaus der Aldehyde [272]. Die niederen Aldehyde zeichnen sich durch stechenden Geruch aus. Sie reizen selbst bei sehr geringen Konzentrationen die Schleimhäute von Nase, Augen und Atemwegen. Daher ist die Immission von Formaldehyd und Acetaldehyd sowie von weiteren Aldehyden und auch Ketonen gesetzlich limitiert [273].

Formaldehyd wird seit langem in der Medizin zur Desinfektion von Gegenständen verwendet. Aufgrund der hohen Reaktivität der Carbonylgruppe, reagiert Formaldehyd mit freien Aminogruppen und zeigt somit denaturierende Wirkung auf Proteine. Deshalb ist Formaldehyd für den Menschen als toxisch eingestuft. Da Formaldehyd gasförmig und gut wasserlöslich ist, werden Augen und Atemtrakt angegriffen. Dies kann asthmatische Anfälle oder allergische Hautreaktionen auslösen. Bei oraler Aufnahme treten schwere innere Verletzungen auf [274]. Acetaldehyd wirkt ähnlich wie sein niedrigeres Homologes, das Formaldehyd. Es zählt ebenfalls zu den als krebserzeugend verdächtig eingestuften Stoffen. Die höheren Homologen der Aldehyde sind nur noch in sehr hohen Dosen toxisch. Lediglich Acrolein wird ebenfalls als sehr toxisch und mit kanzerogenem Potential eingestuft [275].

Zum Nachweis von Carbonylverbindungen existieren mehrere Analysenmethoden. In den meisten Fällen werden nach der Probenahme die Carbonyle oder deren Derivate mittels einer chromatographischen Methode aufgetrennt und mit verschiedenen Detektoren nachgewiesen. Nichtchromatographische Methoden ermöglichen entweder selektiv die Quantifizierung einer Verbindung oder geben ausschließlich den Gesamtcarbonylgehalt und damit nur einen Summenwert an [254]. Eine häufig angewandte Methode ist die Auftrennung der Carbonyle mit Hilfe der Gaschromatographie (GC), wobei als Detektor meist ein Flammenionisationsdetektor (FID) zum Einsatz kommt [257].

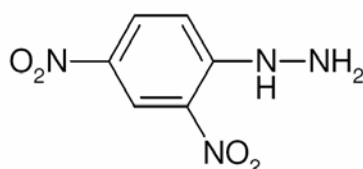


Abbildung 2.21: Strukturformel von 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH)

In der Literatur werden hierzu eine Vielzahl von verschiedenen Möglichkeiten zur Derivatisierung und Trennung mit gaschromatographischen Methoden beschrieben [276-278]. Eine oft angewandte Derivatisierung ist die Hydrazonbildung durch Reaktion der Carbonyle mit einem Hydrazin unter sauren Bedingungen (vgl. Abbildung 2.21). Hierbei können verschiedene Hydrazine verwendet werden, jedoch kommt vor allem das 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) zum Einsatz [279].

Die wohl am häufigsten verwendete Nachweismethode zur Analytik der Aldehyde ist die flüssigchromatographische Trennung der Dinitrophenylhydrazone, gekoppelt mit UV-Detektion [280-282]. Die Trennung erfolgt meist auf einer „reversed phase“-C18-Säule [283], wobei als Laufmittel entweder ein Methanol/Wasser-, oder ein Acetonitril/Wasser-Gemisch [255] verwendet wird. Bei Anwesenheit von Stickoxiden kommt es jedoch zu Wechselwirkungen. Durch NO_2 wird aus DNPH das Azid gebildet, welches jedoch durch Änderung der Chromatographiebedingungen von den Carbonylen getrennt werden kann [284]. Bei der Bestimmung der DNPH-Derivate mit UV-Detektion werden verschiedene Wellenlängen zwischen 250 nm und 365 nm verwendet [276, 285]. Unter den Derivatisierungsreaktionen für Aldehyde und Ketone ist die DNPH-Methode die am besten entwickelte Methode.

3 Experimenteller Teil

3.1 Rußproben zur Struktur-Reaktivitäts-Bestimmung

3.1.1 Probenträger

Zur Sammlung der Rußproben für die Struktur-Reaktivitäts-Bestimmung wurde als Probenträger ein Metallfaservlies, bestehend aus einer Fe-Cr-Al-Legierung (Bekipor, Bekaert, Belgien) mit einem Faserdurchmesser von $\sim 10 \mu\text{m}$ verwendet (vgl. Abbildung 3.1). Dieses Material zeichnet sich durch eine hohe thermische und mechanische Belastbarkeit aus [38]. Auch die geringe Raman-Untergrundaktivität war bei der Verwendung von Vorteil [286]. Aus den Vliesmatten wurden für die Experimente passende Rundfilter mit 47 mm Durchmesser gefertigt. Um jegliche Verunreinigungen des Filtermaterials zu entfernen, wurden alle Filter für 20 h bei 773 K im Muffelofen ausgeheizt und anschließend bis zur Verwendung über Kieselgel in einem Exsikkator gelagert. Vor der Probensammlung wurden die einzelnen Rundfilter gewogen, um hinterher die abgelagerte Rußmenge gravimetrisch bestimmen zu können. Die Sammlung der Rußproben erfolgte dabei entweder mittels eines Stahlfilterhalters mit 47 mm Durchmesser, in dem die ausgestanzten Rundfilter eingelegt wurden, oder mittels eines im Abgastrakt integrierten und modifizierten Abgasschalldämpfers, durch den bis zu 12 Filter gleichzeitig beladen werden konnten. Für die Oxidationsexperimente erwies sich eine Filterbeladung von ca. 3 mg als optimal.

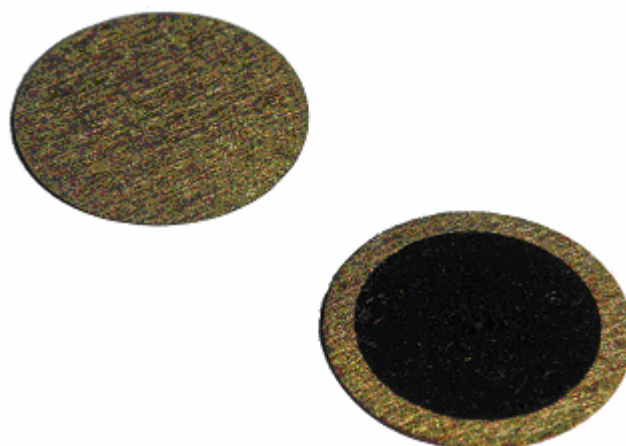


Abbildung 3.1: Metallfaservliesfilter leer (links) und mit Ruß beladen (rechts)

3.1.2 Modellrußsubstanzen

Die Anwendung von realen Dieselrußaerosolen für Studien an Modellsystemen ist sehr zeit- und arbeitsaufwändig. Oftmals kann auch die für die Experimente erforderliche gute Reproduzierbarkeit über einen längeren Zeitraum nicht gewährleistet werden. Daher kamen im Rahmen dieser Arbeit sowohl Modellrußsubstanzen als auch unterschiedliche Dieselruße zum Einsatz. Um bei allen durchgeführten Oxidations- und Raman-Untersuchungen Referenzpunkte aufzustellen, war eine hohe Reproduzierbarkeit und Stabilität der Reaktivitätsstandards essentiell.

Als Referenzpunkte für Reaktivitätsstudien dienten Graphitfunkenruß (GfG) aus einem Funken-aerosolgenerator als obere Reaktivitätsgrenze und ein käuflich erhältliches Graphitpulver (Fluka, Deutschland) als untere Reaktivitätsgrenze. Das Graphitpulver besteht aus geordneten, graphitischen Lagen, welche große Ähnlichkeit zum wenig reaktiven elementaren Kohlenstoff (elemental carbon, EC) im Realruß aufweisen. Deshalb ist es als Modellsubstanz hervorragend geeignet.

Der Aufbau des Graphitfunkenrußgenerators (GfG 1000, Palas GmbH, Deutschland) ist in Abbildung 3.2 dargestellt [287, 288]. GfG-Ruß ist in der Literatur ausführlich charakterisiert und wird deshalb häufig als Modellruß verwendet, da es das Rußaerosol moderner Dieselmotoren hinsichtlich Partikelgrößenverteilung und Anzahlkonzentration gut abbildet [16, 38, 287].

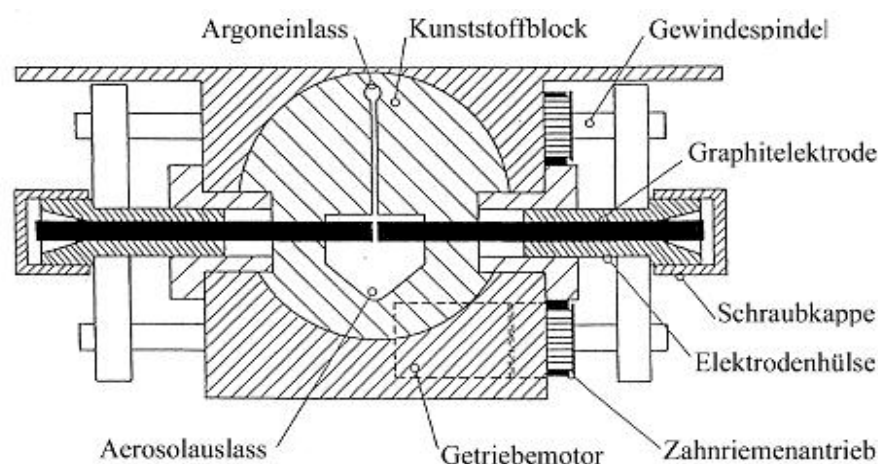


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau eines Palas-Funkenrußgenerators [287]

Infolge eines Funkenüberschlages zwischen zwei hochreinen Graphitelektroden (Reinheit > 99,9994 % Kohlenstoff, Alfa Aesar, Deutschland) entsteht im Argonstrom (Reinheit 4.5, Air Liquide, Deutschland) ein Kohlenstoffplasma, aus dem sich Kohlenstoffprimärpartikel bilden, die im weiteren Verlauf einem Agglomerationsprozess unterliegen [131, 287, 289]. Direkt nach dem Generator wird das Aerosol mit Druckluft verdünnt, um eine zu starke Koagulation und Agglomeration zu verhindern. Dabei resultiert aus dem sehr hohen Temperaturgradienten und der damit verbundenen Unfähigkeit zur strukturellen Ordnung eine sehr reaktive Rußstruktur. Die Strukturen von GfG-Ruß konnten durch HRTEM-Aufnahmen als stark gekrümmte Graphene und Fullerene identifiziert werden [16].

Die Größe der Primärpartikel beträgt ca. 3 - 7 nm, wobei die Größe der finalen Partikel maßgeblich von der Agglomerationsphase nach Austritt aus dem Generator abhängt. Diese liegen in einem Größenbereich von 25 - 300 nm und sind somit vergleichbar mit Realrußen aus einem Dieselmotor [12]. Bei einer Beladungszeit von ca. 60 min konnte bei einem Argonvolumenstrom von 4 L/min eine durchschnittliche Zielbeladung von 3 mg pro Filter erreicht werden.

3.1.3 Realproben

Als Realproben kamen jeweils ein als ein EURO IV und EURO VI bezeichneter Ruß von Motorenprüfständen der MAN Nutzfahrzeuge AG in Nürnberg zum Einsatz. Die Probenträger aus Metallfaservlies wurden dabei zur Beladung am Motorenprüfstand mittels eines modifizierten Abgasschalldämpfers direkt in den heißen Abgasstrang integriert. Somit konnten Kondensationseffekte während der Probenahme ausgeschlossen werden. Die durchschnittliche Zielbeladung lag auch hier bei 3 mg pro Filter.

Die Sammlung von EURO IV-Ruß erfolgte während zweier aufeinanderfolgender WHTC-Zyklen (world harmonized transient cycle) aus dem unverdünnten Rohabgas eines MAN D20-Motors, der die Euro 4-Abgasnorm erfüllt. Der als EURO VI bezeichnete Ruß wurde während zweier aufeinanderfolgender ESC-Zyklen (european stationary cycle) an einem MAN D26-Motorenprüfstand gesammelt, welcher wiederum dafür konzipiert ist, die Euro 6-Norm für Nutzfahrzeuge zu erfüllen. Die Bezeichnungen EURO IV und EURO VI geben hierbei lediglich die Abgasnorm der verwendeten Motoren wieder, da beispielsweise ein Euro-VI-Abgaskonzept zusätzlich noch eine Abgasnachbehandlung benötigt, um die geforderten Grenzwerte zu erfüllen.

ESC und WHTC sind gesetzlich vorgeschriebene Prüfzyklen für Dieselmotoren. Der ESC ist ein stationärer Zyklus und besteht im Nutzfahrzeugbereich aus 13 Betriebspunkten, die einen Großteil des Motorkennfeldes umfassen. Der WHTC ist dagegen ein dynamischer Fahrzyklus, bei dem Fahrbedingungen eines Motors während einer Stadt-, Land- und Autobahnfahrt simuliert werden. Beides sind Fahrzyklen, die ein Abbild des Realbetriebs liefern und sie sind somit für die hier durchgeführten Untersuchungen geeignet.

3.2 Raman-Mikroskopie, HRTEM und EELS zur Strukturbestimmung

3.2.1 Aufbau des Raman-Mikroskops

Die Raman-Spektren zur Untersuchung der Rußstruktur wurden an einem Raman-Mikroskop (Renishaw 2000, Renishaw, UK) am Institut für Wasserchemie in München aufgenommen, (vgl. Abbildung 3.3). Das verwendete Raman-Mikroskop besteht aus einem Laser, einem Mikroskop, einem holographischen Notch-Filter und einem Spektrometer in Kombination mit einer thermoelektrisch gekühlten CCD-Kamera (charged coupled device) mit einer Auflösung von 578×385 pixel. Als Laser stehen wahlweise ein Argon-Ionen-Laser mit der Wellenlänge 514 nm (25 mW), ein Helium-Neon-Laser mit der Wellenlänge 633 nm (25 mW) und ein Infrarot-Dioden-Laser mit der Wellenlänge 785 nm (35 mW) zur Verfügung. Der einfallende Laserstrahl passiert zunächst einen Filter, durch den die Strahlungsleistung abgeschwächt werden kann. Er wird dann über eine Linse aufgeweitet, und über mehrere Spiegel in das Mikroskop geleitet. Dort wird der Laserstrahl fokussiert und trifft auf die Probe. Das Raman-gestreute Licht wird anschließend über Objektive gesammelt, wobei mittels eines holographischen Notch-Filters die relativ schwache Raman-Streuung vom intensiven Rayleigh-Hintergrund abgetrennt wird. Nachdem das Streulicht einen verstellbaren Spalt passiert hat, gelangt es in das Spektrometer, wo es an einem optischen Gitter dispersiert und anschließend durch die CCD-Kamera detektiert wird.

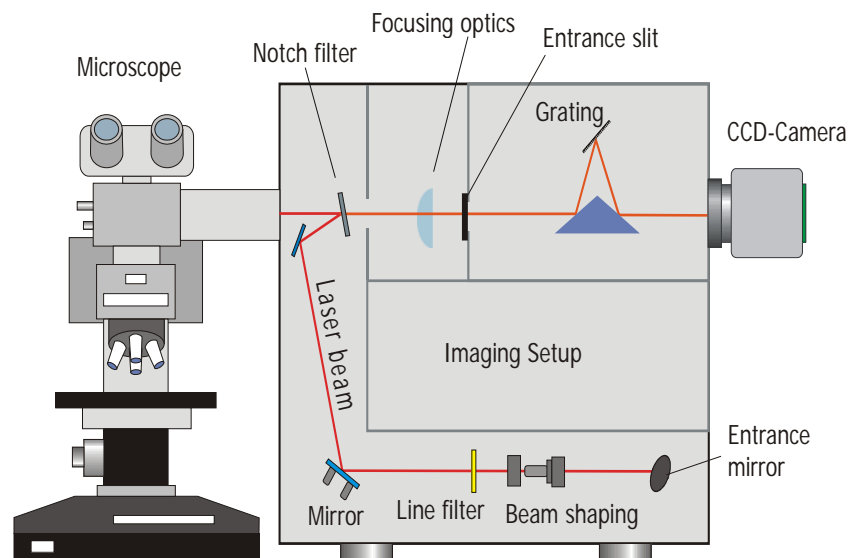


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau und Strahlengang des Renishaw 2000

Am Mikroskop stehen insgesamt vier verschiedene Objektive mit 5×, 20×, 50× und 100× Vergrößerung zur Verfügung. Des Weiteren kann die Leistung des Laserstrahls zwischen 1 % und 100 % variiert und der Fokussierungsgrad zwischen 0 % und 100 % eingestellt werden. Der Messbereich des Spektrometers ist durch die Empfindlichkeit der CCD-Kamera in Abhängigkeit von der Wellenlänge begrenzt. Ihr Optimum liegt zwischen 600 nm und 850 nm, außerhalb dieses Bereichs erfolgt zu beiden Seiten der Kurve ein steiler Abfall. Bei Wellenlängen unter 400 nm und über 1000 nm geht die Empfindlichkeit der CCD-Kamera gegen Null. Die spektrale Auflösung des Geräts ist abhängig von der einfallenden Wellenlänge. Sie beträgt bezogen auf drei Pixel der CCD-Kamera bei einer Wellenlänge von 514 nm 6 cm^{-1} , bei 633 nm 4 cm^{-1} und bei 785 nm 2 cm^{-1} .

Die Steuerung des Spektrometers sowie die Aufnahme, Speicherung und Bearbeitung der Spektren erfolgte über das Programm WiRE 1.2 (Renishaw, UK) unter GRAMS 32 (Thermo Galactic, USA). Messungen konnten sowohl bei statischer Gittereinstellung, als auch unter kontinuierlichem Abfahren eines bestimmten Wellenlängenbereichs durchgeführt werden. In der Regel fand vor allem die letztere Methode Anwendung. Dabei wurde der Spektralbereich erster Ordnung von $800 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ untersucht. Dies erforderte eine Belichtungszeit von mindestens 10 s, während bei statischer Gittereinstellung bereits 0,01 s ausreichend sind.

Vor Beginn der Messungen wurde jeweils eine Kalibration des Spektrometers bezüglich der Ramanverschiebung durchgeführt. Als Referenz diente die Schwingung reinen Siliziums bei 520 cm^{-1} . Zunächst wurde ein Spektrum an der (111)-Ebene eines definierten Silizium-Wafers mit 100 % Laserleistung, voll fokussiertem Laserstrahl, 1 s Belichtungszeit und 50× Vergrößerungsobjektiv aufgenommen. Die Position der Si-Bande in diesem Spektrum wurde durch Ausmessen der Signalmitte mit Hilfe der Software bestimmt. Bei Bedarf wurde dann ein Offset-Parameter des Spektrometers so eingestellt, dass die Si-Bande auf 520 cm^{-1} korrigiert wurde.

Die zu untersuchenden Rußproben konnten mit Hilfe eines feinmotorisch betriebenen Stellisches dreidimensional in ihrer Position verändert werden, wobei hier die z-Achse nur für die Fokussierung eingesetzt wurde. Dies ermöglichte, die Oberfläche der Probe nach geeigneten Messpunkten abzusuchen. Die Leistung und der Defokussierungsgrad des Laserstrahls konnte zudem an die Messung angepasst werden, um zerstörungsfreie Aufnahmen zu gewährleisten.

Alle Proben wurden daher bei Anregungswellenlängen von 514 nm und 633 nm mit voll defokussiertem Laserstrahl und 25 % Laserleistung vermessen. Außerdem wurden Spektren an mindestens sieben verschiedenen Stellen auf der Probenoberfläche aufgenommen. Als weitere Parameter für die Raman-Messung wurden 10 s Belichtungszeit, 50× Objektiv und im Regelfall fünf Aufnahmen pro Spektrum gewählt. Im Falle eines Signal-Rausch-Verhältnisses von weniger als 3 wurde die Anzahl der Aufnahmen in Fünferschritten erhöht.

3.2.2 Raman-Fitting-Prozedur

Zur Bestimmung der spektralen Parameter wurden die aufgenommenen Spektren mit dem Programm WiRE 1.2 (Renishaw, UK) unter GRAMS 32 (Thermo Galactic, USA) einem mathematischen Regressionsverfahren unterzogen. Die Güte der Regression wird durch den Parameter χ^2 (Chi²) wiedergegeben. χ^2 ist so normiert, dass $\chi^2 = 1$ der optimalen Übereinstimmung zwischen dem Originalspektrum und der Näherungsfunktion entspricht. $1 < \chi^2 < 3$ bedeutet, dass die Näherungsfunktion konvergiert. $\chi^2 \geq 3$ zeigt eine Lösung an, die zwar ein Minimum, aber wahrscheinlich nicht die ideale Näherung darstellt. Die Kurvenanpassungen wurden für die Spektralbereiche erster Ordnung im Bereich zwischen 800 - 2000 cm⁻¹ durchgeführt.

Die Spektren der verschiedenen Ruße wurden wie beschrieben unter den optimierten Bedingungen aufgenommen. Im Anschluß daran wurden die Spektren zur weiteren Bearbeitung mittels einer Multipoint-Basislinienkorrektur überarbeitet. Daraufhin wurde an den Spektren die 5-Banden-Fitting-Prozedur mit den Anfangspositionen der D4-Bande (1200 cm⁻¹), D1-Bande (1350 cm⁻¹), D3-Bande (1500 cm⁻¹), G-Bande (1580 cm⁻¹) und D2-Bande (1620 cm⁻¹) angewandt [20]. Im Allgemeinen wurden den Banden Lorentz-Form zugewiesen, mit Ausnahme der Bande bei 1500 cm⁻¹, welche eine Gauß-Form erhielt.

Wie bereits erwähnt, wurden Spektren an mindestens sieben verschiedenen Stellen auf der Probenoberfläche aufgenommen. Jedes der sieben Spektren wurde anschließend dreimal mittels der Fitting-Prozedur berechnet, wobei jeweils nur die Bandenintensität variiert wurde. Die Parameter der drei verschiedenen Regressionen wurden anschließend gemittelt. Aus diesen Mittelwerten der erhaltenen Spektren und Graphen erfolgte die Datenauswertung mit Hilfe von Origin 7.0 (Microcal, USA).

3.2.3 Strukturanalyse mit verschiedenen Anregungswellenlängen

Die auf dem dispersiven Charakter der D-Mode basierende Strukturanalyse wurde mittels Raman-Spektren von zwei verschiedenen Anregungslaserwellenlängen durchgeführt. Dabei kamen der bereits erwähnte Argon-Ionen-Laser mit der Wellenlänge 514 nm (grüner Spektralbereich) und der Helium-Neon-Laser mit der Wellenlänge 633 nm (roter Spektralbereich) zum Einsatz. Die Spektren der verschiedenen Ruße wurden für beide verwendeten Wellenlängen unter den bereits erläuterten optimierten Bedingungen aufgenommen.

Jedes der erhaltenen Raman-Spektren erster Ordnung im Bereich von $800 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ wurde anschließend mit Hilfe des Programms WiRE 1.2 (Renishaw, UK) unter GRAMS 32 (Thermo Galactic, USA) basislinienkorrigiert. Anschließend wurden alle Spektren auf die Höhe der G-Bande normiert, um eine Vergleichbarkeit untereinander herstellen zu können. Daraufhin erfolgte eine Subtraktion der Spektren voneinander unter Zuhilfenahme von Origin 7.0, wobei aufgrund der unterschiedlichen Spektren mit verschiedenen Anregungswellenlängen sogenannte Differenzspektren erhalten wurden.

Um einen absoluten Wert zur Bestimmung des Unterschieds zwischen den Spektren der einzelnen Ruße bei verschiedenen Wellenlängen zu erhalten, mussten die Flächen unter den Kurven dieser Differenzspektren mit Hilfe von Origin 7.0 integriert werden. Dieser für den jeweiligen Ruß spezifische Wert konnte dann anschließend zur weiteren Auswertung herangezogen werden.

3.2.4 Aufbau und Messparameter zu HRTEM und EELS

Die zur Strukturanalyse herangezogenen HRTEM-Aufnahmen und Messungen mittels Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (electron energy loss spectroscopy, EELS) wurden vom Fritz-Haber-Institut in Berlin angefertigt. Dabei wurde zur Untersuchung der Morphologie und Nanostruktur von unbehandelten und teilweise oxidierten Rußpartikeln ein Transmissions-Elektronen-Mikroskop CM 200-FEG (Philips, Niederlande) verwendet, welches mit einer Feldemissionskanone ausgestattet war. Das Gerät ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Beschleunigungsspannung war bei den Messungen auf einen Wert von 200 kV festgesetzt. Mit Hilfe dieser Technik kann eine Punktauflösung von 2.1 \AA und eine räumliche Auflösung von 1.4 \AA erreicht werden.

Das Philips CM 200-FEG Transmissions-Elektronen-Mikroskop ist für hochauflösende TEM-Aufnahmen ebenso geeignet, wie für konventionelle Untersuchungen der Morphologie. Die eingebaute Möglichkeit zur Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie und energiefilternder TEM (EFTEM) sind nützliche Werkzeuge, um atomare Zusammensetzung und chemische Bindungsverhältnisse zu analysieren. Zusätzlich ist es mit einer scannenden Transmissions-Elektronen-Mikroskopie-Einheit (scanning transmission electron microscopy, STEM) ausgestattet, welche in Kombination mit Röntgenspektroskopie zur Aufnahme von bildgebenden Verfahren (mapping) verwendet werden kann.

Um jegliche Fehler in der Interpretation des Bildkontrasts zu vermeiden, wurden die Aufnahmen der Rußpartikel ohne zu Hilfenahme eines untergelegten Kohlenstofffilms gemacht. Die Rußpartikel wurden vor der Aufbringung auf das TEM-Netz im Ultraschallbad in Chloroform dispergiert. Anschließend wurde ein Tropfen der Lösung auf einem löchrigen C/Cu-TEM-Gitternetz abgeschieden, um damit die TEM- und HRTEM-Aufnahmen anzufertigen. Um die Partikelgrößen und Krümmung der Rußproben zu bestimmen, wurden jeweils mindestens 15 zufällig ausgewählte HRTEM-Bilder in die Auswertung mit einbezogen [290].



Abbildung 3.4: Philips CM 200-FEG TEM des Fritz-Haber-Instituts Berlin

EEL-Spektren wurden mit Hilfe eines Gatan Image Filter (GIF Tridiem, Gatan, USA) angefertigt, welcher unter dem Philips CM 200-FEG befestigt war. Die Spektren wurden unter „magic angle“-Bedingungen aufgenommen, um damit das sp^2/sp^3 -Verhältnis der Kohlenstoffbindungen zu bestimmen. Die Spektren der untersuchten Proben wurden anschließend mit Hilfe von 3 Gaußkurven gefittet, um die Flächen unter den Kurven zur Quantifizierung des sp^2 -Anteils zu bestimmen (vgl. Gleichung 3.3) [15].

$$sp^2 = \frac{\left[\frac{area(\pi^*)}{area(\pi^* + \sigma^*)} \right]_{sample}}{\left[\frac{area(\pi^*)}{area(\pi^* + \sigma^*)} \right]_{100\% sp^2 reference}} \quad (3.3)$$

Für jede Probe wurden 50 Spektren an 10 verschiedenen, zufällig ausgewählten Punkten auf der Rußoberfläche genommen. Hochgeordneter Graphit (highly ordered pyrolytic graphite, HOPG) wurde dabei als Referenzprobe für 100 % sp^2 -Anteil verwendet [290].

3.3 Modellgasprüfstand zur Reaktivitätsbestimmung

3.3.1 Aufbau des Modellgasprüfstands

Für Beladungs- und Oxidationsexperimente wurde der in Abbildung 3.5 schematisch gezeigte Modellgasprüfstand verwendet, welcher im Folgenden ausführlich beschrieben wird. Durch den Versuchsaufbau war es möglich, die Bedingungen im Abgasstrang von Dieselfahrzeugen in einem verkleinerten Maßstab zu simulieren. Die Anlage bestand aus einem Gasdosiersystem, einem beheizbaren Filterhalter und einem FTIR-Spektrometer zur Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte.

Die Leitungen des Systems bestanden aus Edelstahl und hatten einen inneren Durchmesser von 4 mm (Gasdosierung) bzw. 8 mm (restliches Leitungssystem). Sie waren mittels Heizbändern (HS-010, Hillesheim GmbH, Deutschland) und Isolationen temperierbar, um Kondensationseffekte zu vermeiden. Die Temperaturen wurden mittels NiCrNi-Thermoelementen des Typs K (HKMTSS-150, Newport Omega, Deutschland) überwacht [38]. Mittels digitaler thermischer Massendurchflussregler (massflow controller, MFC) konnten die Massenströme der einzelnen Gaskomponenten eingestellt werden (IntelliFlow II, Mykrolis, USA)[291].

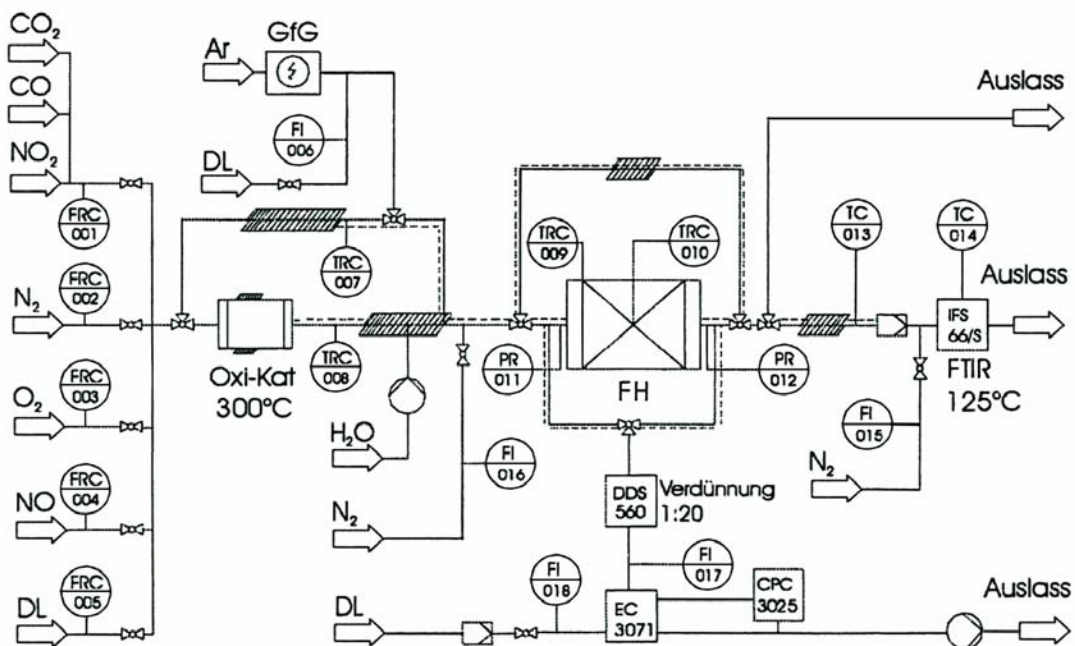


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des Modellgasprüfstands [38]

Die für die Experimente benötigten Gase N_2 (Reinheit 5.0, Air Liquide, Deutschland) und O_2 (Reinheit 4.6, Air Liquide, Deutschland) wurden ebenso wie die Kalibriergase CO_2 (Reinheit 4.5, Prüfgas, Air Liquide, Deutschland), CO (Reinheit 4.5, Prüfgas, Air Liquide, Deutschland), NO (Reinheit 2.0, Messer Griesheim, Deutschland) und NO_2 (Reinheit 4.5, Prüfgas, Messer Griesheim, Deutschland) aus Gasflaschen entnommen.

Der Oxidationskatalysator diente ursprünglich zur Generierung von NO_2 mittels des in der Gasdosiereinheit zugefügten NO und O_2 . Da jedoch, wie bereits erwähnt, aufgrund der möglichen Bildung von Nitro-PAH-Verbindungen kein NO_2 für die Oxidationsexperimente verwendet wurde, kam der Oxi-Kat lediglich zur Vorwärmung des durchgeleiteten Gasstroms zum Einsatz. In der Regel wurde er bei einer Temperatur von 573 K betrieben. Des weiteren bestand die Möglichkeit einer Zudosierung von hochreinem Wasser (Milli-Q-Plus 185, Millipore, USA) über eine geheizte Zuleitung. Der Zufluss wurde mittels einer Schlauchpumpe (Reglo ISM 829, Ismatec, Schweiz) gesteuert. Durch Verwendung von zwei beheizten Injektordüsen ergab sich eine schnelle vollständige Verdampfung des zugeführten Wassers. Somit war es möglich, dem Gasgemisch bis zu 10 % Wasser kontinuierlich zuzuführen.

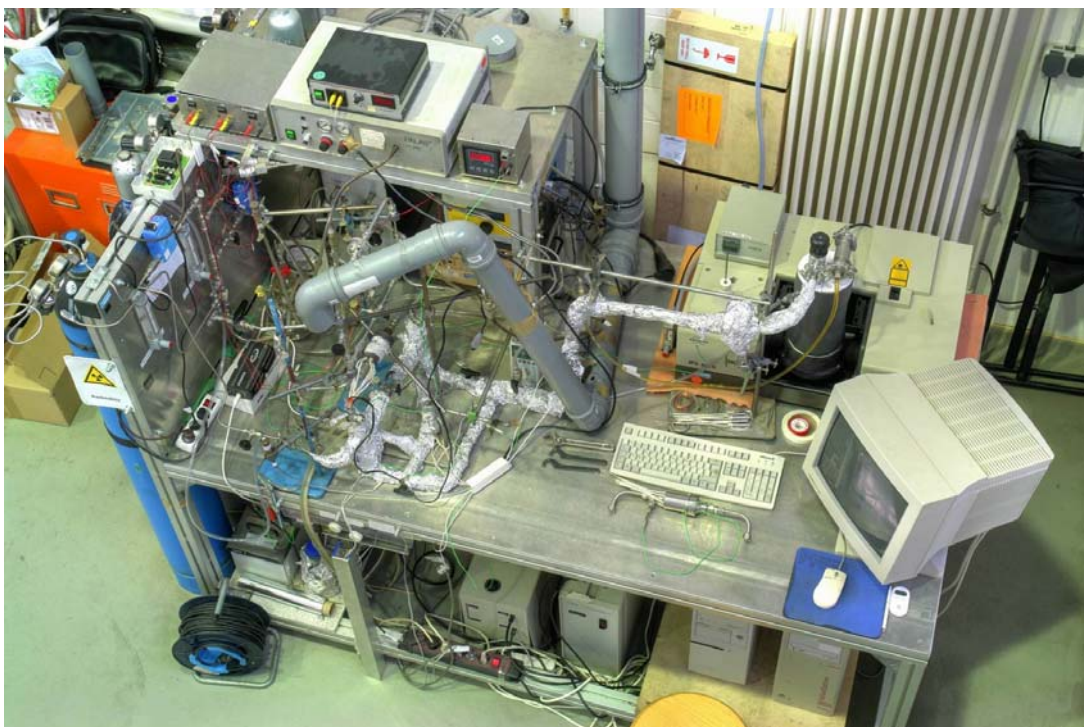


Abbildung 3.6: Modellgasprüfstand zur Oxidation von Diesel- und Modellrußaerosolen

In Abbildung 3.6 ist der Modellgasprüfstand zur Oxidation von Dieselruß- und Modellruß-aerosolen zu sehen. Die beschriebene Gasdosiereinheit mit Oxidationskatalysator und Wasserinjektionseinheit ermöglichte eine Zusammenstellung des Modellabgases in einem weiten, für Dieselabgassysteme relevanten Parameterbereich. Somit war es mit Hilfe des Prüfstands möglich, unter Modellabgasbedingungen zu arbeiten, welche dem realen Dieselabgas sehr ähnlich waren.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Proben untereinander erfolgte die Durchführung der Experimente unter einer Standardreaktivgaszusammensetzung, wobei der Gesamtvolumenstrom bei allen Experimenten 3 L/min betrug. Dies erwies sich in Testexperimenten als ausreichend großer Volumenstrom [292]. Zu Beginn jedes Experiments, wurde das System im Stickstoffstrom auf eine Betriebstemperatur von 353 K gebracht und anschließend Sauerstoff zugegeben. Bei den Oxidationsexperimenten mit steigender und konstanter Temperatur wurde in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre (5 % O₂ in N₂) gearbeitet. Dieser Sauerstoffgehalt entspricht dem im realen Abgas eines Dieselmotors herrschenden Sauerstoffanteil [37].

3.3.2 Rußpartikelcharakterisierung

Bei der Ermittlung der Rußmassenemission zur Überprüfung der aktuellen Grenzwerte kommt ein herkömmliches gravimetrisches Verfahren zum Einsatz. Zur exakten Bestimmung von Rußpartikeln im Dieselabgas sind jedoch Verfahren wie etwa die elektrostatische Größenklassifizierung oder die zeitlich hochaufgelöste Bestimmung der Rußmassenkonzentration mittels photoakustischer Spektroskopie (photoacoustic soot sensor, PASS) nötig [49].

Zur Ermittlung der Rußpartikelgrößenverteilung von Modellruß kam im Rahmen dieser Arbeit ein SMPS-System (scanning mobility particle sizer) zum Einsatz. Dieses bestand aus einem Neutralisierer, basierend auf einer Kr-85-Strahlenquelle (β^- -Strahler), welcher in einem Differentiellen-Mobilitäts-Analysator (DMA 3071, TSI, USA) integriert war, sowie einem Kondensationskernzähler (CPC 3025a, TSI, USA) und einem Computer mit Steuersoftware (Aerosol Instrument Manager, TSI, USA) [293]. Im Folgenden soll kurz die Funktionsweise eines SMPS-Systems erläutert werden.

Da Aerosolpartikel aufgrund ihrer Erzeugung elektrostatisch geladen sind, müssen sie zunächst in ein definiertes Ladungsgleichgewicht gebracht werden. Zur Entladung wurde ein

Aerosolneutralisierer, bestehend aus einer radioaktiven Quelle (Kr-85, β^- -Strahler) mit einer Aktivität von 2 mCi, verwendet. Durch die radioaktive Strahlung werden die N_2 -Trägergasmoleküle in der Umgebungsluft ionisiert und Partikel mit hoher Ladung können entladen werden. Nach kurzer Zeit stellt sich somit ein Gleichgewicht nach Boltzmann mit einer bipolaren Ladungsverteilung ein [94, 294].

Im DMA erfolgt anschließend eine Separation der unterschiedlichen elektrischen Mobilitäten in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser bei gleicher Ladung [295]. Der DMA besteht im wesentlichen aus einem zylindrischen Kondensator mit einer zentralen Elektrode, die coaxial von einem Metallzylinder umgeben ist. Entlang der Innenwand des Zylinders wird das elektrisch geladene Aerosol geleitet, wobei ein laminarer partikelfreier Hilfsluftstrom entlang der Zentralelektrode geführt wird, um zu verhindern, dass sich die Partikel an der Innenelektrode abscheiden. Dabei ist der Volumenstrom der gefilterten Luft genau 10 mal so hoch wie der Aerosolvolumenstrom. Eine angelegte elektrische Spannung führt zu einer Bewegung der geladenen Partikel im Strömungsfeld zur Zentralelektrode hin. Am anderen Ende befindet sich ein schmaler Spalt, durch den Partikel mit einer bestimmten elektrischen Mobilität austreten können. Mit einer stetigen Veränderung der Elektrodenspannung kann ein definierter Bereich nach elektrischer Mobilität abgeprüft werden, um so eine Partikelgrößenverteilung zu bestimmen. Die Differenzierung nach der elektrischen Mobilität bestimmt folglich die Partikelgrößenverteilungsmessung. Definitionsgemäß ist die elektrische Mobilität Z proportional zur mechanischen Mobilität B und der Anzahl n der auf den Partikeln befindlichen Elementarladungen e_0 (vgl. Gleichung 3.1):

$$Z = n \cdot e_0 \cdot B \quad (3.1)$$

Zur Quantifizierung der Anzahlkonzentration der im DMA selektierten Partikelgrößenfraktion wurde ein CPC verwendet. Der Aerosolstrom durchströmt eine bei 310 K mit n -Butanol getränkte Vliesröhre, in der das Aerosol bis zum Sättigungsdampfdruck n -Butanol aufnimmt. Anschließend bilden sich in der auf 283 K gekühlten Kondensationskammer hohe n -Butanol-Übersättigungen aus, welche zu einer instantanen heterogenen Nukleation an sämtlichen Probeaerosolpartikeln führen.

Somit können die Partikel optisch detektiert werden, wobei das an den Tröpfchen gestreute Licht einer Laserdiode durch einen Photodetektor bestimmt wird [38, 94]. Das Detektions-

limit des CPC liegt bei $d_{50} \sim 3$ nm [296]. Aufgrund der Aufenthaltszeit im DMA und den Verlusten im DMA wegen der hohen Eigenbewegung ultrafeiner Partikel, ergibt sich für das SMPS-System ein Gesamtdetektionslimit von $d_{50} \sim 10$ nm. Eine typische Rußpartikelgrößenverteilung des in dieser Arbeit verwendeten GfG Modellrußes ist in Abbildung 3.7 dargestellt [59].

Bei der Charakterisierung von Dieselruß- und Modellrußaerosol treten teilweise sehr hohe Rußkonzentrationen auf, weshalb die Messtechnik einer hohen Verschmutzungsgefahr ausgesetzt ist. Im Rahmen dieser Arbeit kam deshalb ein dynamisches Verdünnungssystem (DDS 560, Topas GmbH, Deutschland) zum Einsatz. Das Prinzip der Verdünnung basiert dabei auf einer Teilung des Gesamtvolumenstromes in einen Bypass-Volumenstrom und einen Kapillar-Volumenstrom. Aus dem wesentlich größeren Bypass-Volumenstrom werden mit Hilfe eines HEPA-Filters alle Partikel entfernt. Die Partikelgrößenverteilung im geringeren Kapillar-Volumenstrom bleibt davon unbeeinflusst. Beide Volumenströme werden dann anschließend wieder zusammengeführt [297].

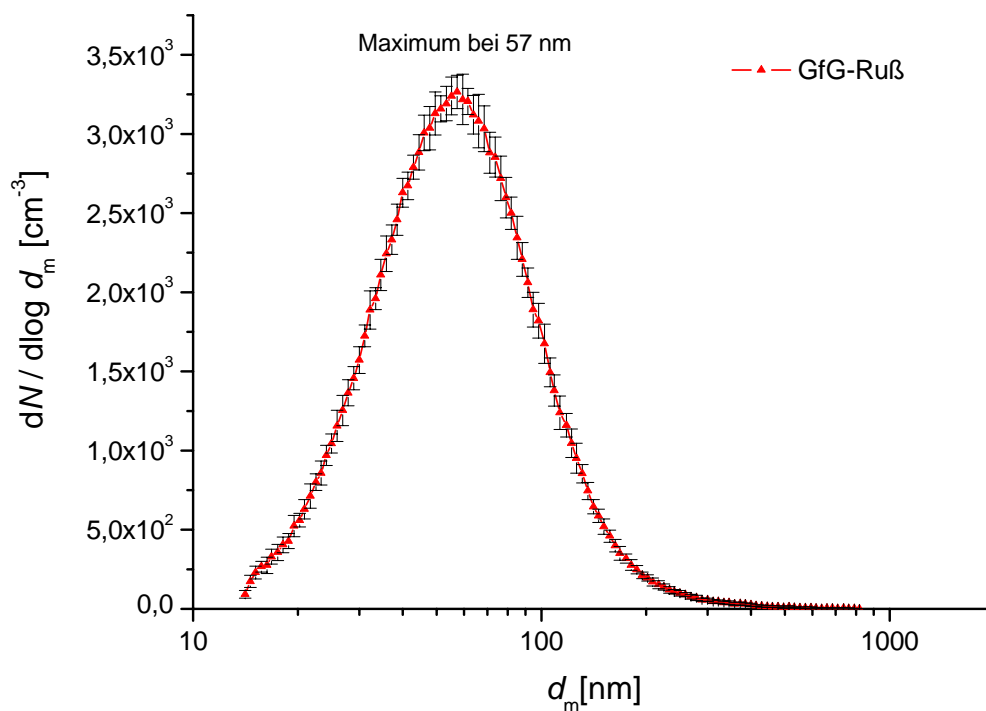


Abbildung 3.7: Typische Partikelgrößenverteilung von GfG-Ruß [59]

3.3.3 Beheizbarer Filterhalter

Für alle Oxidationsexperimente wurde der in Abbildung 3.8 gezeigte und in den Prüfstand integrierte beheizbare Filterhalter verwendet. In diesen konnten die mit Ruß beladenen Rundfilter aus Metallfaservlies mit einem Durchmesser von 47 mm eingelegt werden. Der Filterhalter bestand aus Edelstahl und konnte über 6 Heizpatronen mit je 50 mm Länge, 10 mm Durchmesser und 200 W Leistung (HL10 × 50, Heatsystems, Deutschland) auf eine maximale Betriebstemperatur von 773 K beheizt werden. Durch den Filterhalter wurde ein auf 353 K vorgeheizter Gasstrom aus Trägergas (N_2) und Reaktivgas (O_2) geleitet, welcher über einen Temperaturregler (HT52, Hillesheim, Deutschland) auf die gewünschte Oxidationstemperatur erwärmt werden konnte.

Somit waren sowohl Experimente bei konstanten Temperaturen, als auch die Verwendung einer Temperaturrampe möglich. Am Ende der Heizstrecke wurde das Gasrohr von 8 mm Durchmesser über einen Kegel auf 47 mm aufgeweitet, um die gesamte beladene Fläche des Filters zu durchströmen. Die Messung der Temperatur erfolgte über ein Thermoelement Typ K (HKMTSS-150, Newport Omega, Deutschland) direkt auf der Filteroberfläche. Nach Passieren des Filters wurde der Gasstrom durch das beheizte Rohrsystem zum FTIR geleitet.

Für die Oxidationsexperimente mit steigender Temperatur wurde eine Temperaturrampe mit einer Heizrate von 5 K/min verwendet, die bei 773 K abgebrochen wurde. Eine Temperatur von 773 K konnte konstruktionsbedingt nicht überschritten werden [59]. Den Beginn der Rampe stellte die Temperatur des vorgewärmten Gasstroms (353 K) dar. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde der Filterhalter von außen mittels eines Druckluftstroms auf unter 373 K gekühlt, um den Filter entnehmen zu können.

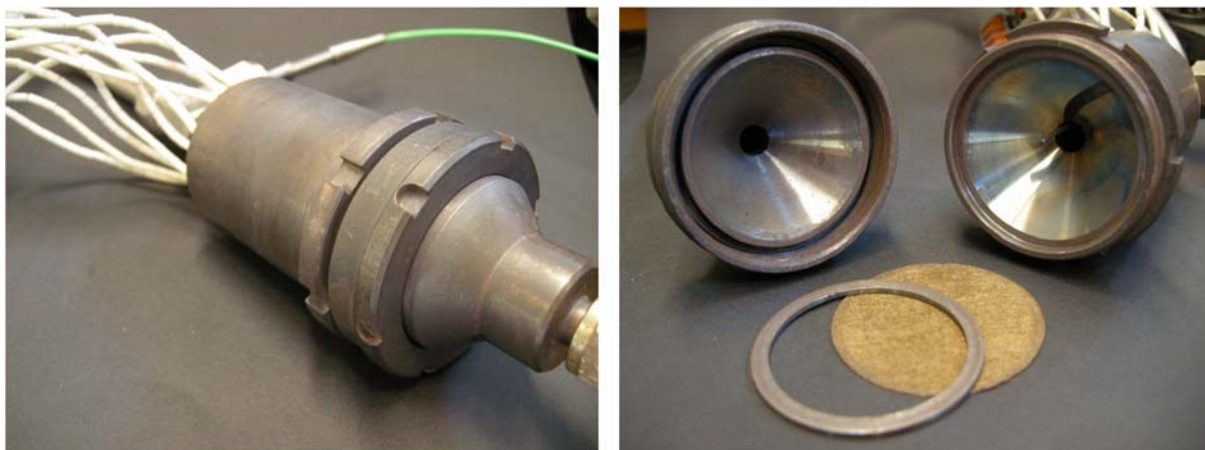


Abbildung 3.8: Beheizbarer Filterhalter für Oxidationsexperimente

Für Experimente zur Kinetikuntersuchung bei konstanten Temperaturen wurde der beheizbare Filterhalter schnellstmöglich auf die jeweilige Reaktionstemperatur gebracht (maximale Heizleistung, Regelung ab 50 K vor der Endtemperatur). Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Gasstrom von reinem N₂ auf 5 % O₂ in N₂ umgestellt. Nach einer festgelegten Reaktionszeit von 3 Stunden wurde der Heizvorgang abgebrochen. Anschließend konnte der Filterhalter mit Druckluft gekühlt werden, um den Filter entnehmen zu können.

3.3.4 Mehrkomponentengasanalytik mittels FTIR

Ein Großteil dieser Arbeit bestand in der Bestimmung der Oxidationskinetik von Rußkohlenstoff beim Abbrand unter 5 % O₂ in N₂. Zur Quantifizierung der Reaktionsprodukte wurde deshalb mittels eines FTIR-Spektrometers das CO₂-Signal während des Verbrennungsvorgangs kontinuierlich und teilweise bis zur Totaloxidation des Rußes erfasst. Die FTIR-Spektroskopie bietet den Vorteil, dass sie die für die Oxidationskinetik relevanten Komponenten, wie CO₂, CO oder H₂O, simultan bestimmen kann.

Das Prinzip der IR-Spektroskopie beruht auf der Tatsache, dass Molekülschwingungen und -rotationen durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt werden. Das klassische IR-Spektrometer enthält eine Lichtquelle, die kontinuierlich elektromagnetische Strahlung mit möglichst hoher Intensität erzeugt. Die polychromatische Strahlung wird in zwei Lichtbündeln gleicher Intensität aufgeteilt, von denen eines durch die zu messende Probe tritt. Das zweite Lichtbündel dient als Vergleichsstrahl. Im Photometer findet der optische Nullabgleich beider Lichtbündel statt. Der Monochromator (Prisma oder Beugungsgitter) zerlegt die resultierende Strahlung nach Frequenzen. Ein Detektor registriert schließlich die optischen Signale und wandelt sie in elektrische Signale um. Die elektrischen Signale werden verstärkt und von einem Computer als Spektrum aufgezeichnet.

Eine Weiterentwicklung der IR-Spektroskopie ist durch die Anwendung der Fourier-Transformations-Technik (FT) möglich geworden. Das Spektrum wird dabei nicht über eine direkte Messung der Absorption generiert. Grundlage der FTIR ist die Erfassung des gesamten Spektrums über ein Interferogramm, basierend auf dem Prinzip des Michelson-Interferometers [123]. Die gesamte Strahlung der Lichtquelle durchläuft die Probe und trifft auf eine halbdurchlässige Interferometerplatte. Diese fungiert als Strahlteiler und reflektiert die Hälfte der Strahlung zu einem festen Spiegel. Die andere Hälfte trifft auf den beweglichen

Spiegel. Beide Teilstrahlen werden zurückreflektiert, am Strahlteiler wieder vereint und interferieren dort. Die Gesamtintensität des interferierten Strahls wird von einem Detektor gemessen. Das dabei erhaltene Interferogramm hat zunächst nichts mit der Wellenlänge der IR-Strahlung zu tun (sogenannte Zeitdomäne). Erst durch die Fouriertransformation wird das Interferogramm in die Frequenzen der einzelnen Schwingungen zerlegt. Das Ergebnis ist ein konventionelles IR-Spektrum (Frequenzdomäne).

Während der Messung wird die gesamte Intensität der Lichtquelle ausgenutzt (günstiges Signal-Rausch-Verhältnis). Im Gegensatz dazu erfassen Gitter-Spektrometer immer nur einen kleinen Wellenlängenausschnitt für kurze Zeit, der Rest geht verloren. Zudem geht ein Teil der Intensität dadurch verloren, dass der Strahl für den Nullabgleich geteilt werden muss. Durch das serielle Messen der einzelnen Wellenlängen benötigt ein konventionelles Spektrometer zur Aufnahme eines Spektrums 10 bis 15 Minuten, während das gleiche Spektrum durch simultanes Messen aller Wellenlängen beim FT-IR-Verfahren in Sekunden vorliegt. Durch die Zeitersparnis können die Messungen wiederholt und gemittelt werden, was für analytische Messungen wichtig ist. Der Untergrund wird nach der Aufnahme rechnerisch eliminiert. Des Weiteren kann ein Laser als interner Kalibrierstandard verwendet werden, welcher dynamisch die Position des beweglichen Spiegels kontrolliert.

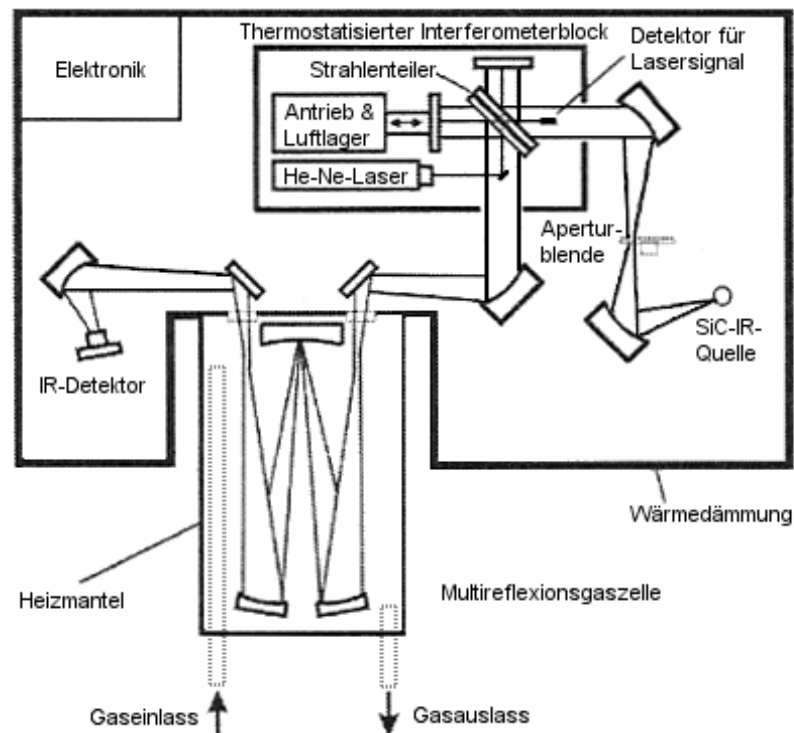


Abbildung 3.9: Aufbau und Strahlengang des verwendeten FTIR-Spektrometers Bruker IFS 66/s [38]

Der Aufbau des in dieser Arbeit für die Rußoxidationsversuche verwendeten FTIR-Spektrometers (IFS 66/s, Bruker Optik, Deutschland) ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Als infrarote Strahlungsquelle diente ein Siliziumcarbid-Stift (SiC), welcher auch als Global bezeichnet wird [298]. Die Betriebstemperatur des Global pendelt sich zwischen 1200 K und 1500 K ein, der spektrale Emissionsgrad ist wellenzahlabhängig und erreicht ein Maximum bei etwa 1100 cm^{-1} . Die nachgeschaltete Apertur war auf einen Durchmesser von 1,0 mm eingestellt. Das verwendete Spektrometer besaß eine maximale spektrale Auflösung von $0,1\text{ cm}^{-1}$, diese wurde jedoch auf $0,5\text{ cm}^{-1}$ eingestellt, um die Messzeit zu reduzieren. Die Aufnahme der Spektren erfolgte im Wellenlängenbereich von 1000 bis 4000 cm^{-1} . Für die Aufnahme eines Spektrums (30 scans) wurden etwa 30 s benötigt. Weitere Details zu Aufbau und Messparametern wurden bereits in der Literatur näher beschrieben [38].

Der Strahlteiler bestand aus einer dünnen Germaniumschicht, die auf einer Trägerplatte aus KBr aufgebracht war. Der bewegliche Spiegel im Interferometerpart war luftgelagert, wobei sein Vorschub über einen Spulenantrieb erfolgte. Die Abtastimpulse für die Aufnahme des Interferogramms wurden mit Hilfe des Interferenzsignals eines in das Interferometer eingekoppelten He-Ne-Laserstrahls generiert.

Als IR-Detektor kam ein photoleitender Quantendetektor basierend auf dem ternären Halbleitergemisch Quecksilber-Cadmium-Tellurit (mercury cadmium telluride, MCT) zum Einsatz (Bruker D 316, Bruker Optik, Deutschland). Um eine hohe Nachweisempfindlichkeit erreichen zu können, musste der Detektor mittels flüssigen Stickstoffs auf 77 K gekühlt werden, da ansonsten das thermische Eigenrauschen des Detektors das Messsignal überlagern würde.

Das gesamte Spektrometer wurde mit Druckluft gespült, welche mittels eines Spülluftgenerators (CO₂-F70L, Texol Products, UK), basierend auf zwei Molekularsieben, derart konditioniert wurde, dass die Spülluft weniger als 3 ppm CO₂ und weniger als 10 ppm H₂O enthielt. Damit wurden Absorptionseffekte im Strahlenweg des Spektrometers auf ein Minimum reduziert und der Blindwert für CO₂ und H₂O verringert, so dass eine atmosphärische Interferenz auf die Probenmessung ausgeschlossen werden konnte.

Zur Analytik der verschiedenen Gaskomponenten kam eine Multireflexionszelle (Bruker A 136, Bruker Optik, Deutschland) in Form eines Quarzglaszylinders mit 2 L Gasvolumen zum Einsatz [298]. Die Weglänge war variabel von 0,8 bis 8,0 m einstellbar; es wurde jedoch bei einer festen Weglänge von 6,4 m gearbeitet, welche sich in Testexperimenten als optimal

erwiesen hatte. Die drei Hohlspiegel im Strahlengang bestanden aus Aluminium, auf welchem nach einer Nickel-Zwischenschicht eine dünne Goldschicht aufgedampft war. Die gesamte Zelle konnte mittels eines über einen PID-Temperaturregler (partial integral derivative) gesteuerten Heizmantels beheizt werden. Somit konnte sichergestellt werden, dass kein Wasserdampf an den Bauteilen der Zelle auskondensierte und die Adsorptionsneigung reaktiver Gase an den Oberflächen wurde dadurch vermindert.

Die Kalibrierung des FTIR wurde mit Hilfe von Prüfgasen durchgeführt. Dazu wurden am Modellgasprüfstand mittels der MFC verschiedene bekannte Konzentrationen der zu untersuchenden Gase erstellt und Spektren zur Kalibration aufgenommen. Für die Quantifizierung der IR-Spektren wurde auf das relativ einfach zu modifizierende univariate Auswerteverfahren, welches in Form des Unterprogrammes OPUS Quant (Bruker GmbH, Deutschland) in der Spektrometersoftware integriert ist, zurückgegriffen [299].

In einigen Fällen konnte das Rauschen dadurch reduziert werden, dass eine lineare Grundlinie zwischen zwei Punkten errechnet wurde, welche jeweils unter- sowie oberhalb des Integrationsbereiches zwischen zwei vorgegebenen Grundlinienpunkten durch arithmetische Mittelung berechnet wurde. Die Algorithmen zur Quantifizierung der IR-Spektren basieren auf dem Vergleich des zu analysierenden Probenspektrums mit Referenzspektren. Diese sind Spektren, die von Gasgemischen bekannter Zusammensetzung aufgenommen wurden. Es muss dabei gewährleistet sein, dass die Messbedingungen bei der Messung der Referenzspektren (Druck, Temperatur, Trägergas) den Messbedingungen bei der eigentlichen Messung entsprechen. Auch die Einstellungen am Spektrometer selbst (spektrale Auflösung, Aperturblende) und die Art der Spektrenberechnung (Apodisierung, Phasenkorrektur) müssen übereinstimmen.

Die Genauigkeit der Kalibriergaszusammenstellung wird durch die Reinheit des Trägergases bzw. die Genauigkeit der verwendeten Prüfgase und durch die Einstellgenauigkeit der MFC bestimmt. Die Massendurchflussregler weisen den Nachteil auf, dass der absolute Fehler dieser Regler über den ganzen Einstellbereich konstant ist. Deshalb sollten MFC möglichst nahe an der oberen Grenze des Einstellbereichs betrieben werden [291]. Für die Bereitstellung der Kalibriergasgemische der einzelnen Komponenten kamen deshalb unterschiedlich dimensionierte MFC für ein Prüfgas zur Anwendung, um bei möglichst geringem Fehler in der Gasdosierung einen möglichst großen Kalibrationsbereich abzudecken. Dabei wurde die Kalibration der einzelnen thermischen Massendurchflussregler jeweils an die thermodynamischen Stoffgrößen des Prüfgases angepasst.

Tabelle 3.1: Grundlinienpunkte, Integrationsbereiche und NWG für CO₂, CO und H₂O

Komponente	Grundlinienpunkte [cm ⁻¹]	Integrationsbereich [cm ⁻¹]	NWG [ppm]
CO ₂	227 - 2410	2293 - 2392	0,1
CO	-	2132 - 1900	0,3
H ₂ O	-	2047 -1977	300

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Referenzspektren in Form von Reinkomponenten-Spektren erstellt, die von jeder einzelnen mit Stickstoff verdünnten Komponente gemessen wurden. Für die Erstellung der Referenzspektren zur Berechnung der Kalibrierfunktion wurden je untersuchter Komponente insgesamt 10 Reinkomponenten-Messpunkte herangezogen. Jedes Kalibrationsspektrum wurde anhand einer arithmetischen Mittelung von 30 Spektren berechnet. Die Kalibration selbst erfolgte anhand einer linearen Kalibrationskurve durch die verschiedenen Messpunkte.

Die zur Kalibrierung notwendigen Komponenten CO und CO₂ wurden in Form von Prüfgasen in das Gasdosiersystem eingeleitet. H₂O konnte, wie bereits beschrieben, mittels einer Schlauchpumpe in den heißen Trägergasstrom zudosiert werden. Die für die Analytik verwendeten Integrationsbereiche, Grundlinienpunkte und Nachweisgrenzen (NWG) der untersuchten Komponenten sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Aus den unterschiedlichen Konzentrationen konnte anschließend für jede Komponente eine Kalibrierkurve erstellt werden. Die Auswertung und Berechnung der Kalibrierfunktionen erfolgte mit der Software OPUS 1 (Bruker GmbH, Deutschland) [299]. Zur Auswertung wurden jeweils die Flächen unter den einzelnen Rotationslinien verwendet. Dabei musste darauf geachtet werden, dass keine Überlagerung der betrachteten Rotationslinie mit einer anderen Komponente zu einer Querempfindlichkeit führt. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten konnten mit Hilfe des Lambert-Beer'schen-Gesetz berechnet werden. Hiernach ist die Extinktion E proportional zum Logarithmus des Intensitätsverhältnisses I_0/I sowie zum Produkt aus dem Extinktionskoeffizienten ε , der Gaskonzentration c und der Weglänge l [300] (vgl. Gleichung 3.2):

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (3.2)$$

Die Bestimmung der Gaszusammensetzung anhand von FTIR-Messungen erforderte eine ausreichende Spülzeit mit Stickstoff von etwa 1 h nach Einbau des Filters. Nach dem Kühlen des MCT-Detektors wurde nach etwa 2 h ein stabiles Signal erreicht und ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Daraufhin erfolgte das Aufheizen des Systems unter Inertgas und anschließend die Zusammenstellung der benötigten Reaktionsgase. Beginnend bei 373 K wurde alle 10 K ein FTIR-Spektrum aufgenommen. Die so erhaltenen FTIR-Spektren konnten mit Hilfe der Kalibrierfunktion ausgewertet werden, um aus den spektralen Daten die Massenkonversion zu errechnen [292].

3.4 Proben zur PAH- und Carbonyl-Analytik

3.4.1 Probenvorbereitung

Zur Sammlung der partikelgebundenen Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe kamen Quarzfaserfilter (QR-100, Ø 70 mm, Advantec, Deutschland) zum Einsatz [198]. Um Verunreinigungen des Filtermaterials vor der Probenahme zu entfernen, wurden alle Filter für 5 h bei 773 K im Muffelofen ausgeheizt und anschließend bis zur Verwendung in einem Exsikkator gelagert. Die in der Gasphase befindlichen Aldehyde und Ketone konnten mit Hilfe einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH, Supelco, Deutschland) in Gasabsorberflaschen gesammelt werden. Das Verfahren basiert auf der Tatsache, dass DNPH im sauren Medium mit Carbonylverbindungen zu den entsprechenden Hydrazonen reagiert, welche durch ihre unterschiedlichen Retentionszeiten chromatographisch voneinander getrennt werden können. Zur Herstellung der Absorptionslösung ($c = 2$ mmol/L) wurden 400 mg DNPH und 4 mL Schwefelsäure ($c = 0,5$ mol/L) in 1 L Acetonitril gelöst [265].

3.4.2 Methodik der Probensammlung

Die Sammlung der Proben erfolgte ausschließlich mittels der in Abbildung 3.10 abgebildeten Probenahmeverrichtung. Die partikelgebundenen PAH-Proben wurden dabei auf vorher ausgeheizten Quarzfaserfiltern am Ende eines CVS-Verdünnungstunnels (constant volume sampling) gesammelt. Der Verdünnungstunnel wurde bei einer Temperatur von 52 °C betrieben, um ein Verdampfen von Kohlenwasserstoffen zu vermeiden. Über eine gegen die Strömungsrichtung gerichtete Entnahmesonde wurde während verschiedener Motorprüfzyklen ein Teilvolumenstrom von insgesamt 90 L/min über 3 parallel geschaltete Filterhalter gezogen (30 L/min pro Filterhalter). Die Regelung des Entnahmestromes erfolgte mittels einer Durchflussregelung (kritische Düsen), die Mengenaufzeichnung mittels eines Volumenstromzählers (Elster GmbH, Deutschland). Die beladenen Filter wurden im Anschluss an die Probenahme in Alufolie verpackt und bis zur Aufarbeitung in Petrischalen im Tiefkühlfach bei -7 °C aufbewahrt. Zur Probenahme der gasförmigen Carbonylverbindungen wurde das zu analysierende Probengas durch drei parallel geschaltete Gasabsorberflaschenpaare (Sarstedt GmbH, Deutschland) mit Fritten geleitet, in welchen sich jeweils 20 mL der DNPH-Absorptionslösung befanden. Die Absorberflaschen mussten wegen der hohen Flüchtigkeit des Acetonitrils auf 4 °C gekühlt werden.

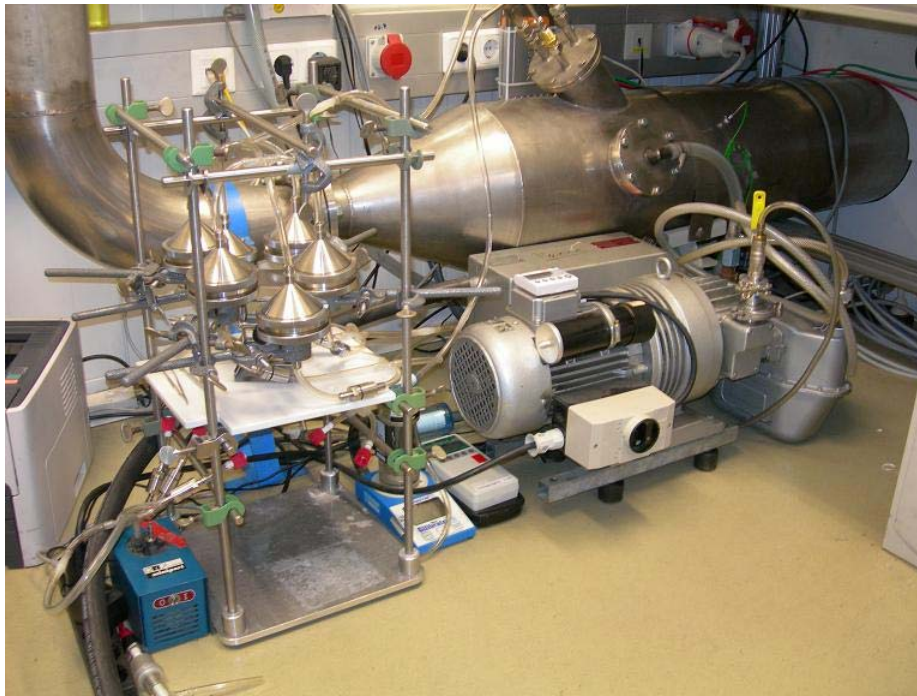


Abbildung 3.10: Vorrichtung zur Sammlung der PAH- und Carbonylproben

Mit Hilfe einer Entnahmesonde wurde ein Teilvolumenstrom von 0,5 L/min pro Waschflaschenpaar während verschiedener Motorprüfzyklen durch die Apparatur geleitet. Nach erfolgter Probenahme wurde der Inhalt der Waschflaschen unter mehrmaligem Spülen der Fritten mit Acetonitril in 25-mL-Messkolben überführt und bis zur Analyse maximal 2 Wochen im Dunkeln bei einer Temperatur von 4 °C gelagert. Die Proben wurden im Labor keiner weiteren Aufarbeitung unterzogen, sondern mussten lediglich jeweils in einen 25-mL-Messkolben überführt und bis zur Eichmarke mit Acetonitril aufgefüllt werden.

3.4.3 Untersuchte Proben

Alle Proben zur PAH- und Carbonylbestimmung wurden am Motorenprüfstand bzw. LKW-Rollenprüfstand der TU Graz, sowie am PKW-Rollenprüfstand der TU Wien gesammelt. Als Versuchsträger dienten ein EURO V-NFZ (MAN TGA 24.440) am LKW-Rollenprüfstand und ein EU III A-Motor (John Deere 6068 PTP-Schleppermotor) am transienten Motorprüfstand der TU Graz. Am PKW-Rollenprüfstand der TU Wien kamen ein EURO IV-PKW (Saab 95 2.3 T BioPower) als Fahrzeug mit Ottomotor und ein EURO V-PKW (Audi A4 Avant 2.0 TDI DPF) als Dieselfahrzeug zum Einsatz.

Tabelle 3.2: Versuchsträger, Treibstoffe und Testzyklen zur PAH- und Carbonylprobenahme

EURO V NFZ	Referenz-Diesel gemäß EN 590	FIGE-Zyklus / ESC-Zyklus
	Biodiesel (B100) gemäß EN 14214	FIGE-Zyklus / ESC-Zyklus
	Pflanzenöl (PÖL) gemäß V 51605	FIGE-Zyklus / ESC-Zyklus
	B7 (Referenz-Diesel mit 7 % Biodiesel)	FIGE-Zyklus / ESC-Zyklus
	B10 (Referenz-Diesel mit 10 % Biodiesel)	FIGE-Zyklus / ESC-Zyklus
	B7+3 (Referenz-Diesel mit 7 % Biodiesel und 3% Pflanzenöl)	FIGE-Zyklus / ESC-Zyklus
EURO IV PKW	Referenz-Benzin gemäß DIN 228	NEDC + CADC-Zyklus
	E85 gemäß DIN 51625	NEDC + CADC-Zyklus
	E75 (Referenz-Benzin mit 75 % Bioethanol gemäß DIN 15376)	NEDC + CADC-Zyklus
	E10 (Referenz-Benzin mit 10 % Bioethanol gemäß DIN 15376)	NEDC + CADC-Zyklus
	E05 (Referenz-Benzin mit 5 % Bioethanol gemäß DIN 15376)	NEDC + CADC-Zyklus
	E03 (Referenz-Benzin mit 3 % Bioethanol gemäß DIN 15376)	NEDC + CADC-Zyklus
EURO V PKW	Referenz-Diesel gemäß EN 590	NEDC + CADC-Zyklus
	Biodiesel (B100) gemäß EN 14214	NEDC + CADC-Zyklus
	B7 (Referenz-Diesel mit 7 % Biodiesel)	NEDC + CADC-Zyklus
	B10 (Referenz-Diesel mit 10 % Biodiesel)	NEDC + CADC-Zyklus
	B7+3 (Referenz-Diesel mit 7 % Biodiesel und 3% Pflanzenöl)	NEDC + CADC-Zyklus
EU III A Motor	Referenz-Diesel gemäß EN 590	NRTC-Zyklus / NRSC-Zyklus
	Biodiesel (B100) gemäß EN 14214	NRTC-Zyklus / NRSC-Zyklus
	Pflanzenöl (PÖL) gemäß V 51605	NRTC-Zyklus / NRSC-Zyklus
	B7 (Referenz-Diesel mit 7 % Biodiesel)	NRTC-Zyklus / NRSC-Zyklus
	B10 (Referenz-Diesel mit 10 % Biodiesel)	NRTC-Zyklus / NRSC-Zyklus
	B7+3 (Referenz-Diesel mit 7 % Biodiesel und 3% Pflanzenöl)	NRTC-Zyklus / NRSC-Zyklus

Eine Übersicht der verwendeten Versuchsträger, Kraftstoffe und Testzyklen gibt Tabelle 3.2. Als Treibstoffe wurden sowohl fossile Treibstoffe als auch Biotreibstoffe und Kraftstoffmischungen mit unterschiedlichen Anteilen an Biokraftstoffen untersucht. Bei allen Dieselfahrzeugen kamen Referenz-Diesel, Biodiesel (B100) in Form von Fettsäuremethylester und die Kraftstoffmischungen B7, B10 und B7+3 zum Einsatz. Beim EURO V-NFZ und EU III A-Schleppermotor wurden zudem noch Zyklen mit Pflanzenölbetrieb beprobt.

Hierbei wurde in einem Stichversuch zwischen Pflanzenöl im Serienzustand und kaltgepresstem Pflanzenöl unterschieden. Beim EURO IV-PKW wurde ausgehend vom

Referenz-Benzin der Anteil an Bioethanol zum E85 hin gesteigert (E03, E05, E10, E75). Die jeweilige Zahl gibt dabei den Anteil an Bioethanol in fossilem Ottokraftstoff an.

Zudem wurden für jeden Kraftstoff Probenahmen bei verschiedenen, für das jeweilige Fahrzeug relevanten dynamischen und stationären Fahrzyklen durchgeführt. Einige Arbeiten in der Literatur weisen auf den Einfluß von Lastzyklen auf die Emissionen toxischer Substanzen im Abgas von pflanzenölbetriebenen Motoren hin [178, 186, 192]. Ergebnisse stationärer Zyklen sind daher nicht mit Messungen bei transientem Betrieb vergleichbar.

Beim EURO V-NFZ wurden der dynamische FIGE-Fahrzyklus (Forschungsinstitut Geräusche und Erschütterungen) und der stationäre ESC-Zyklus (european stationary cycle) einzeln beprobt und ausgewertet. Ebenso wurde beim EU III A-Schleppermotor vorgegangen. Hier wurden der transiente NRTC-Zyklus (non road transient cycle) und der stationäre NRSC-Zyklus (non road stationary cycle) ebenfalls getrennt untersucht, so dass bei diesen Motoren aufgrund des großen Hubraums und des somit großen Abgasvolumens genügend Probenmenge für die Untersuchungen bei den einzelnen Zyklen gesammelt werden konnte. Im Gegensatz dazu konnte beim EURO IV-PKW und beim EURO V-PKW aufgrund des geringeren Abgasvolumens keine Trennung der Probenahme für die einzelnen Zyklen vorgenommen werden. Deshalb wurden hier sowohl der NEDC-Zyklus (new european driving cycle), als auch der CADC-Zyklus (common artemis driving cycle) für den jeweiligen Kraftstoff als eine Gesamtprobe gesammelt und anschließend analysiert.

3.5 PAH- und Carbonyl-Analytik

3.5.1 Probenaufarbeitung

Die beladenen Filter wurden zur Aufarbeitung im Labor mit 400 μL der internen Standards IS1 in Acetonitril (Triphenylen, $c = 100 \mu\text{g/L}$, Ehrenstorfer, Deutschland) und 200 μL IS2 in Acetonitril (*p*-Quaterphenyl, $c = 100 \mu\text{g/L}$, Ehrenstorfer, Deutschland) aufgestockt. Danach wurden die Filter mit je 30 mL eines Gemisches aus Toluol/Dichlormethan/Methanol (1:1:1, v/v/v) im Ultraschallbad für 30 min extrahiert. Der Extrakt wurde in einen Spitzkolben überführt und am Rotationsverdampfer auf ca. 500 μL eingengt. Dieser Rückstand wurde zur Aufreinigung auf eine mit 10 mL Cyclohexan (Merck, Deutschland) vorkonditionierte Kieselgelsäule (1 g Kieselgel 60, Merck, Deutschland) aufgebracht. Die PAH-Fraktion wurde daraufhin mit 4 mL Cyclohexan eluiert, das Eluat in einem Spitzkolben gesammelt und unter Stickstoffstrom auf ca. 500 μL eingengt. Zur Messung der PAH mit HPLC-Fluoreszenz-Detektion wurde die Probe in ein Spitzvial überführt, im Stickstoffstrom weiter eingengt und in 200 μL Acetonitril (Sigma-Aldrich, Deutschland) gelöst.

Der Inhalt der Waschflaschen wurde keiner weiteren Aufarbeitung unterzogen, sondern musste lediglich in jeweils einen 25-mL-Messkolben überführt werden, welcher anschließend bis zum Eichstrich mit Acetonitril aufgefüllt wurde. Die DNPH-Absorptionslösung wurde zur Analyse mit HPLC-UV-Detektion direkt in die Probenschleife der HPLC eingespritzt.

3.5.2 PAH-Analytik mittels HPLC-FLD

Da es sich bei der PAH-Analytik in der Regel um die Auftrennung komplexer Gemische mit vielen Komponenten handelt, reicht hier eine isokratische Trennung nicht aus, um alle Komponenten gut voneinander trennen zu können. Außerdem tritt bei Retentionszeiten von über 20 min oft eine starke Peakverbreiterung aufgrund der Eigendiffusion der PAH in der Säule auf, so dass die einzelnen Peaks nur schlecht quantifiziert werden können [301]. Aus diesem Grund wurde mit Hilfe eines Gradientenprogramms versucht, die Retentionszeiten zu verkürzen und die Komponenten besser zu trennen. Die Trennung der PAH wurde mittels „reversed-phase“-HPLC durchgeführt. Als mobile Phase wurde ein Acetonitril-Wasser-Gradient bei einem Fluss von 0,5 mL/min verwendet. Das Gradientenprogramm zur Trennung ist in Tabelle 3.3 dargestellt.

Für die Analytik der PAH-Proben kam als HPLC-System eine Shimadzu LC-20 mit einem RF-10AXL-Fluoreszenzdetektor zum Einsatz (Shimadzu, Deutschland). Mit Hilfe eines Autosamplers erfolgte die reproduzierbare Probenaufgabe mit 2 μL Injektionsvolumen. Als Trennsäule diente eine PAH-optimierte Pinnacle-II-Säule (150 \times 3,2 mm, 4 μm , Restek, Deutschland), die während der Trennung durch einen Säulenofen auf 25 $^{\circ}\text{C}$ temperiert war. Die PAH konnten bei der jeweiligen Fluoreszenzwellenlänge nachgewiesen werden. Das Wellenlängenprogramm zur Detektion ist in Tabelle 3.4 dargestellt. Die Methode ist bezüglich der Reagentien blindwertfrei. In die Messungen miteinbezogene Leerfilter, die der gesamten Extraktion und Aufarbeitung unterworfen wurden, wiesen keine erkennbaren Peaks bei den Retentionszeiten der PAH auf.

In Abbildung 3.11 ist ein Chromatogramm eines PAH-Standards abgebildet. Die internen Standards Triphenylen (IS1) und *p*-Quaterphenyl (IS2) dienten zur späteren Korrektur der Ergebnisse aufgrund von Verlusten während des Aufarbeitungsschritts. Naphthalin (1), Acenaphthen (2), Fluoren (3), Phenanthren (4), Anthracen (5), Fluoranthen (6), Pyren (7), Benzo[*a*]anthracen (9), Chrysen (10), Benzo[*b*]fluoranthen (11), Benzo[*k*]fluoranthen (12) und Benzo[*a*]pyren (13) wurden hierzu mit dem ersten internen Standard Triphenylen (8), sowie Dibenz[*ah*]anthracen (14), Benzo[*ghi*]perylen (15) und Indeno[1,2,3-*cd*]pyren (16) mit dem zweiten internen Standard *p*-Quaterphenyl (17) korrigiert.

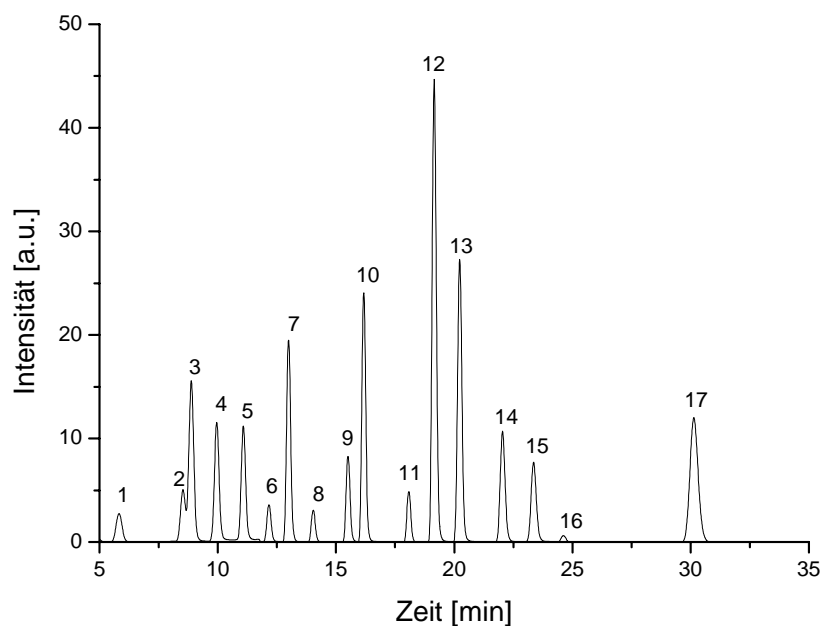


Abbildung 3.11: Chromatogramm eines PAH-Standards (c = 10 $\mu\text{g/L}$)

Tabelle 3.3: Gradientenprogramm für die PAH-Analytik

Zeit [min]	Laufmittel A: Acetonitril [%]	Laufmittel B: Wasser [%]
0	60	40
3	60	40
15	100	0
27,5	100	0
27,8	60	40
35	STOP	STOP

Tabelle 3.4: Wellenlängenprogramm für die PAH-Analytik

Zeit [min]	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]
0	275	322
10	252	370
12,1	277	462
13,3	270	380
17,5	297	410
25	290	466
35	STOP	STOP

Zur Kalibrierung der 15 PAH und der beiden internen Standards wurden Stammlösungen und Arbeitsstandards verwendet. Die verwendete PAH-Stammlösung in Acetonitril und die Stammlösungen der internen Standards besaßen jeweils eine Konzentration von 1 mg/L und wurden aus Reinsubstanzen und einem zertifizierten PAH-Standard (c = 100 mg/L, Ehrenstorfer, Deutschland) hergestellt.

Für jedes der 15 zu bestimmenden PAH wurde eine Kalibrierfunktion aus 5 Punkten mit Arbeitsstandards erstellt. Die Messwerte waren dabei die integrierten Peakflächen. Jeder Arbeitsstandard wurde dabei dreimal vermessen, um einen Mittelwert der Konzentrationen angeben zu können. Die Konzentrationen der Arbeitsstandards betragen 0,1 µg/L (S1), 0,5 µg/L (S2), 1,0 µg/L (S3), 5,0 µg/L (S4) und 10,0 µg/L (S5). Die analytischen Charakteristika des Verfahrens sind in Tabelle 3.5 dargestellt. Die analytischen Nachweisgrenzen wurden mittels der DIN 32645 bestimmt [302]. In früheren PAH-Studien mit HPLC-FLD wurden vergleichbare Nachweisgrenzen erzielt [204, 207, 303-306].

Tabelle 3.5: Analytische Charakteristika für die PAH-Analytik

PAH	R ² (N=5)	RT [min]	NWG [µg/L]
Naphthalin	0,99985	5,82	1,30
Acenaphthen	0,99998	8,52	0,26
Fluoren	0,99997	8,87	0,09
Phenanthren	0,99985	9,95	0,69
Anthracen	0,99998	11,08	0,25
Fluoranthen	0,99989	12,16	0,19
Pyren	0,99998	12,99	0,12
Benzo[<i>a</i>]anthracen	0,99998	15,50	0,08
Chrysen	0,99998	16,17	0,06
Benzo[<i>b</i>]fluoranthen	0,99995	18,08	0,12
Benzo[<i>k</i>]fluoranthen	0,99998	19,15	0,07
Benzo[<i>a</i>]pyren	0,99987	20,23	0,21
Dibenz[<i>ah</i>]anthracen	0,99999	22,04	0,05
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	0,99997	23,35	0,26
Indeno[1,2,3, <i>c,d</i>]pyren	0,99997	24,61	0,17
IS1 Triphenylen	0,99987	14,03	0,64
IS2 Quaterphenyl	0,99989	30,13	0,31

Tabelle 3.6: Wiederfindungsraten ermittelt mit NIST SRM 1650b

PAH	Wiederfindungsrate [%] NIST SRM 1650b
Phenanthren	93,6
Anthracen	95,2
Fluoranthen	94,9
Pyren	95,1
Benzo[<i>a</i>]anthracen	93,6
Chrysen	94,2
Benzo[<i>b</i>]fluoranthen	90,8
Benzo[<i>k</i>]fluoranthen	91,6
Benzo[<i>a</i>]pyren	95,2
Dibenz[<i>ah</i>]anthracen	71,8
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	73,3
Indeno[1,2,3, <i>c,d</i>]pyren	72,4

Zudem wurde die Methode mit Hilfe eines NIST-Referenzmaterials (National Institute of Standards and Technology) validiert [307]. Hierzu wurden 0,5 mg des zertifizierten NIST-Standard (SRM 1650b, Promochem, Deutschland) in gleicher Weise wie die zu untersuchenden Proben aufgearbeitet und anschließend analysiert. Die daraus ermittelten Wiederfindungsraten sind in Tabelle 3.6 aufgelistet. Hierbei wurde die stark adsorptive Bindung der drei PAH mit der größten Molmasse und die hierfür notwendige Verwendung eines zweiten internen Standards (IS2) bestätigt. Die PAH-Konzentrationen der untersuchten Proben wurden, wie bereits erwähnt, mit Hilfe der Kalibrierfunktionen und der Korrektur durch die internen Standards, Triphenylen und *p*-Quaterphenyl, berechnet. Nach Multiplikation mit dem Probenvolumen im Spitzvial (200 μL) erhielt man die absolute Masse in ng. Anschließend konnte sich mit den bekannten Werten des angesaugten Gesamtgasvolumens [m^3] und den Verdünnungsfaktoren des CVS-Tunnels die Konzentration an PAH in Abgasluft [ng/m^3] berechnen lassen.

3.5.3 Carbonyl-Analytik mittels HPLC-UV

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zudem die Hydrazone des Formaldehyd (1), Acetaldehyd (2), Acrolein (3), Aceton (4), Propionaldehyd (5) und Crotonaldehyd (6) bestimmt. In Abbildung 3.12 ist ein Chromatogramm des verwendeten Carbonyl-Standards abgebildet.

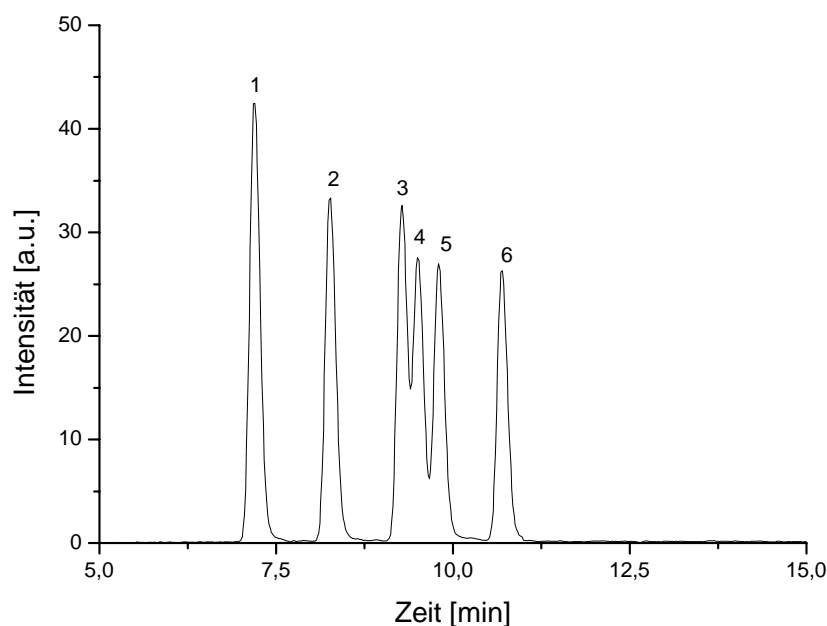


Abbildung 3.12: Chromatogramm eines Carbonyl-Standards ($c = 1500 \mu\text{g}/\text{L}$)

Tabelle 3.7: Gradientenprogramm für die Carbonylanalytik

Zeit [min]	Laufmittel A: Acetonitril [%]	Laufmittel B: Wasser [%]
0	70	30
3	70	30
11	90	10
15	70	30
20	STOP	STOP

Tabelle 3.8: Analytische Charakteristika für die Carbonylanalytik

Carbonylverbindung	R ² (N=5)	RT [min]	NWG [µg/L]
Formaldehyd	0,9996	7,20	12,23
Acetaldehyd	0,9997	8,23	18,23
Acrolein	0,9996	9,28	22,34
Aceton	0,9998	9,52	22,83
Propionaldehyd	0,9996	9,82	16,75
Crotonaldehyd	0,9997	10,70	14,01

Zur Analytik der Carbonylproben wurde als HPLC-System eine Dionex Bio-LC mit einem Photodiodenarraydetektor PDA-100 verwendet (Dionex, Deutschland). Die Trennung der gebildeten Hydrazone wurde mittels „reversed-phase“-HPLC durchgeführt. Mit Hilfe eines Autosamplers wurden je 20 µl Probensubstanz in die Probenschleife des HPLC-Systems eingespritzt. Als Trennsäulen kamen zwei Nucleosil-C18-Säulen zum Einsatz (250 × 4 mm, 5 µm, Macherey-Nagel, Deutschland) [275], die während der Trennung mittels eines Säulenofen auf 25 °C temperiert waren. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus Acetonitril und Wasser, welches mit einem Gradientenprogramm variiert wurde (vgl. Tabelle 3.7). Die verschiedenen Hydrazone konnten mittels des Photodiodenarraydetektor bei einer Wellenlänge von 365 nm nachgewiesen werden. Hier befindet sich das Absorptionsmaximum der aliphatischen Hydrazone [308]. Unter den gewählten Bedingungen wurden alle untersuchten Hydrazone gut voneinander getrennt.

Zur Kalibration des Verfahrens wurde ein zertifizierter DNPH-Standard (c = 15 µg/mL, Supelco, Deutschland) verwendet. Damit konnten gleichzeitig 6 verschiedene Carbonyl-DNPH Verbindungen kalibriert werden. Für jede zu bestimmende Carbonylverbindung wurde eine Kalibrierfunktion aus 5 Punkten mit Arbeitsstandards erstellt. Jeder Arbeitsstandard

wurde dabei dreimal vermessen, um einen Mittelwert der Peakflächen und somit der gemessenen Konzentrationen angeben zu können. Die Konzentrationen der Arbeitsstandards betragen 75 µg/L (S1), 150 µg/L (S2), 450 µg/L (S3), 750 µg/L (S4) und 1500 µg/L (S5). Die analytischen Charakteristika des Verfahrens sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst. Die analytischen Nachweisgrenzen wurden mittels der DIN 32645 bestimmt [302] und stimmen gut mit den Literaturwerten überein [265].

Die Carbonylkonzentrationen der untersuchten Abgasproben wurden mit Hilfe der Kalibrierfunktionen berechnet. Die absolute Masse in µg erhielt man nach Multiplikation mit dem Probenvolumen im Spitzvial (200 µL). Anschließend konnte sich die Konzentration an Carbonylverbindungen in Abgasluft [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] mit den bekannten Werten des angesaugten Gesamtabgasvolumens [m^3] und den Verdünnungsfaktoren des CVS-Tunnels berechnen lassen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Strukturbestimmung

Raman-Spektren erster Ordnung von Ruß und kohlenstoffhaltigen Materialien wurden vor und nach dem Oxidationsprozess im Bereich zwischen 800 - 2000 cm^{-1} aufgenommen. Sie sind charakterisiert durch zwei breite und stark überlappende Banden mit Intensitätsmaxima bei 1580 cm^{-1} (G-Bande) und 1350 cm^{-1} (D-Bande). Die zugehörigen Experimente mittels Temperatur-Programmierter-Oxidation wurden in einem Temperaturbereich von 298 K bis 873 K bei einem Gesamtgasfluss von 3 L/min mit 5 % Sauerstoff in Stickstoff durchgeführt. Die Heizrate während der Experimente betrug 5 K/min.

4.1.1 Ramanmikroskopische Analyse von Ruß

Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 zeigen Raman-Spektren von unbehandelten (298 K) und oxidierten (773 K) Proben. Jedes Spektrum ist ein Mittelwertspektrum aus sieben Spektren, aufgenommen an unterschiedlichen Messstellen auf der Rußoberfläche und ist somit hochrepräsentativ für die jeweilige Rußprobe. Zum besseren Vergleich der zwei überlappenden Banden wurden die Spektren auf das Intensitätsmaximum der G-Bande normiert. Dies ist möglich, da bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen keine signifikante Änderung für die G-Mode von Ruß und kristallinem Graphit gefunden wurde. Im Gegensatz zur G-Bande, deren Position im Hinblick auf λ_0 konstant bleibt, wandert die D-Bande zu niedrigeren Energien und die relative Intensität (verglichen mit der G-Bande) nimmt bei veränderter Anregungswellenlänge λ_0 von 514 nm nach 633 nm zu. Die Banden in den Spektren von Graphitpulver sind komplett voneinander getrennt und es zeigt sich eine starke G-Bande bei 1580 cm^{-1} und eine schwache D-Bande bei 1350 cm^{-1} . Die Spektren von GfG-, EURO VI- und EURO IV-Ruß ($\lambda_0 = 514$ nm) zeigen zwei breite und stark überlappende Banden bei 1350 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} , welche typisch für Ruß und ähnliche kohlenstoffhaltige Materialien sind. Verglichen mit unbehandeltem GfG-Ruß, welcher sehr breite überlappende Banden aufweist, liefern die Raman-Spektren für EURO VI- und EURO IV-Ruß deutlich schmalere Banden, was auf eine homogenere Struktur mit einem geringeren Anteil an molekularem Kohlenstoff hinweist. Für GfG-Ruß verschmälerten sich die Banden während der Oxidation, wohingegen die Spektren für EURO VI- und EURO IV-Ruß weitestgehend unverändert blieben (vgl. Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2).

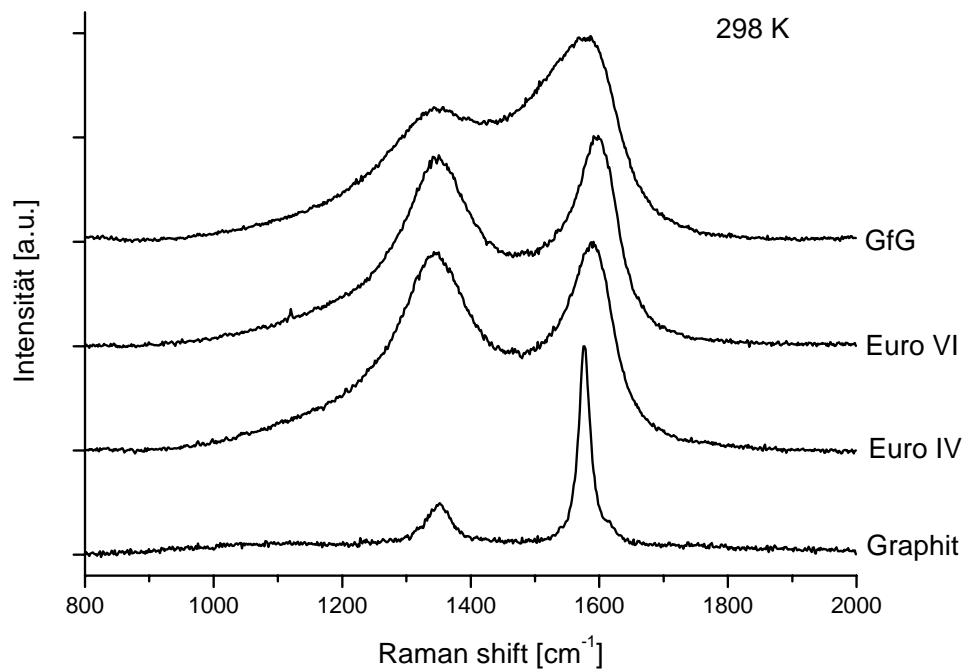


Abbildung 4.1: Raman-Spektren von unbehandeltem GfG, EURO VI, EURO IV und Graphit

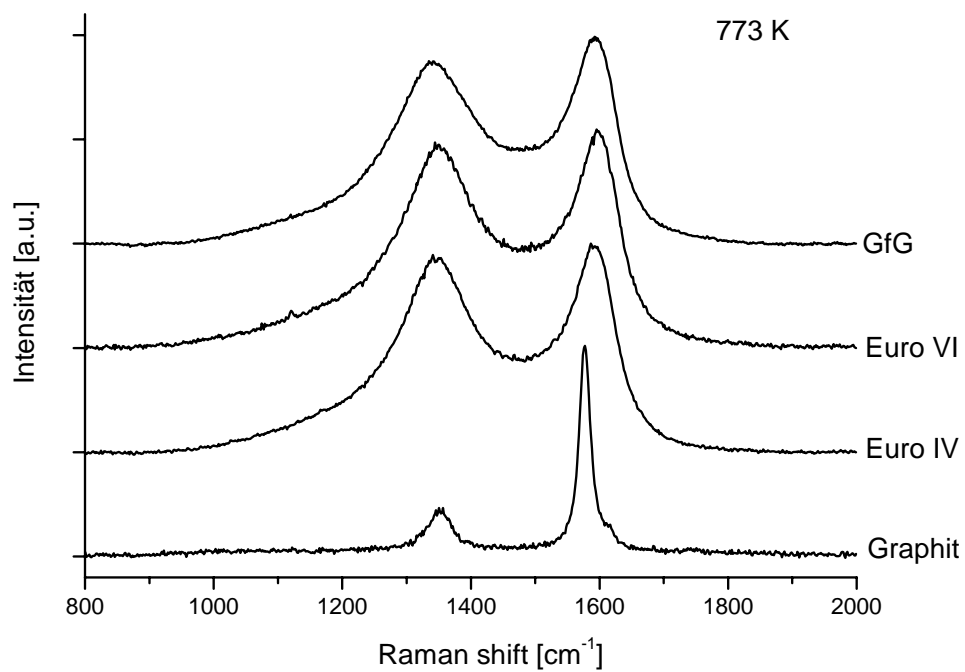


Abbildung 4.2: Raman-Spektren von oxidiertem GfG, EURO VI, EURO IV und Graphit

Für Graphit wurden keine Veränderungen in den Spektren nach der Oxidation bis 773 K gefunden. Das Verhalten von GfG-Ruß auf der einen Seite und EURO VI- und EURO IV-Ruß auf der anderen Seite, kann durch Unterschiede in deren Struktur erklärt werden. Diese Annahme ist in guter Übereinstimmung mit der HRTEM-Analyse von unbehandeltem und oxidiertem GfG-, EURO VI- und EURO IV-Ruß. Bei GfG-Ruß resultiert der hohe Anteil an Defektstrukturen in einer erhöhten Oberflächenfunktionalisierung [16].

4.1.2 Änderung der spektralen Parameter während der Oxidation

Für eine quantitative spektrale Analyse wurde die 5-Banden-Fittingprozedur nach *Sadezky et al.* angewendet [20]. Bandenposition (Raman shift, cm^{-1}), Halbwertsbreite (FWHM, cm^{-1}) und relative Bandenintensität (I/I_G) wurden aus den Spektren von unbehandelten und oxidierten Rußproben bestimmt. Die D1-Bande rührt von Kohlenstoffatomen aus Graphenschichten in unmittelbarer Nachbarschaft einer Gitterstörung. Die D3-Bande ist verbunden mit dem Anteil an molekularem Kohlenstoff in Ruß. Es wurde bereits gezeigt, dass die D1-Halbwertsbreite (D1-FWHM) und die relative Intensität der D3-Bande (D3-Intensität) die spektralen Parameter sind, welche die meiste Information über die strukturelle Ordnung und den Anteil an graphitischem und molekularem Kohlenstoff in verschiedenen Arten von Ruß liefern [20, 27, 28, 290, 309]. Des weiteren wurde gezeigt, dass die D1-Bande in nahezu linear negativem Zusammenhang mit dem Anteil an elementarem Kohlenstoff in verschiedenen Rußsorten und kohlenstoffhaltigen Materialien steht [28]. Deshalb wurden hier Veränderungen der D1-FWHM und der relativen D3-Intensität während der Oxidation untersucht.

Für GfG-Ruß (vgl. Abbildung 4.2) nimmt die relative Intensität der D3-Bande, welche für die starke Überlappung der G- und D-Bande verantwortlich ist, bei 1500 cm^{-1} ab und die beiden Ramanbanden werden während der Oxidation getrennt. Auch die Intensität der D-Bande nimmt mit steigender Temperatur zu, wohingegen deren Position konstant bleibt. Auf der anderen Seite zeigt die G-Bande eine Blauverschiebung nach der Oxidation. Die FWHM von D1, G und D2 verschmälern sich, was eine Erhöhung der strukturellen Ordnung und eine Abnahme der chemischen Heterogenität von GfG-Ruß während der Oxidation anzeigt. Unbehandelter EURO VI- und EURO IV-Ruß liefert Spektren, die sich von denen des GfG-Ruß unterscheiden. Die beiden Raman-Banden sind stärker getrennt voneinander und die Halbwertsbreiten sind generell geringer. Nach der Oxidation bis 773 K zeigen die relative Intensität und die FWHM der G- und D-Banden keine wesentlichen Veränderungen.

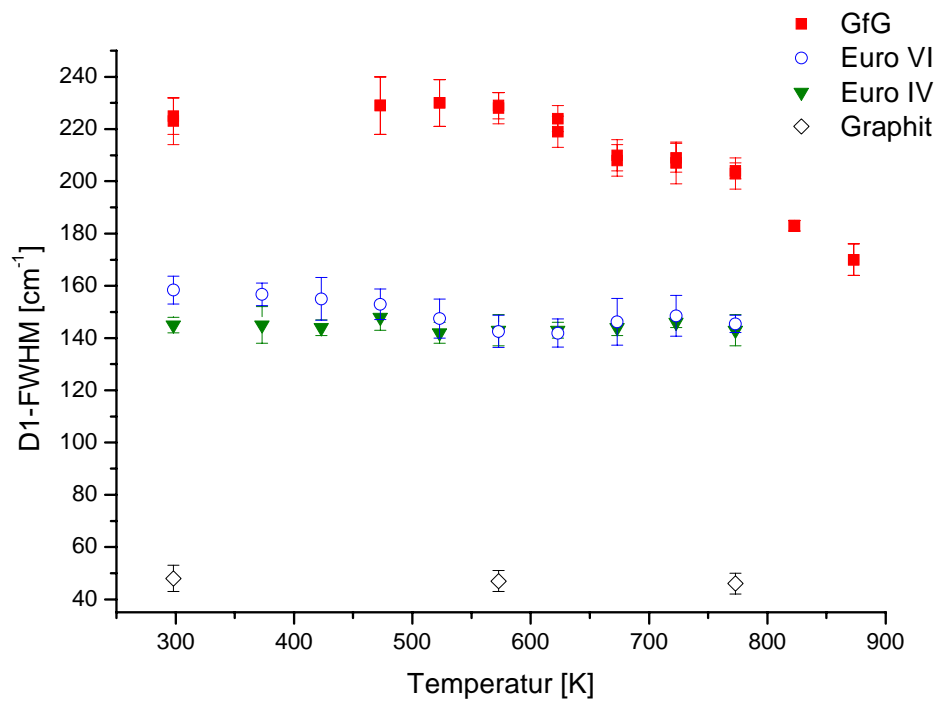


Abbildung 4.3: Änderungen der D1-FWHM über der Temperatur

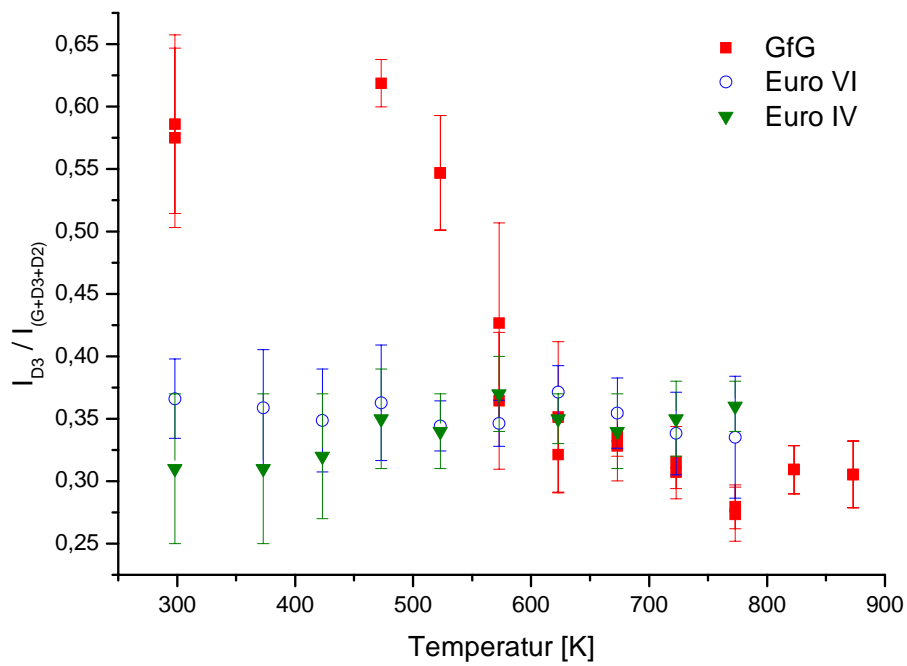


Abbildung 4.4: Änderungen der relativen D3-Intensität über der Temperatur

Abbildung 4.3 zeigt die FWHM der D1-Bande (welche mit Gitterschwingungen von ungeordneten graphitischen Strukturen verknüpft ist) für unbehandelten und oxidierten GfG-Ruß, EURO VI-Ruß, EURO IV-Ruß und Graphitpulver. Bei unbehandeltem GfG-Ruß liegt die FWHM der D1-Bande bei $225 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ und verbleibt im Bereich der Standardabweichung bis etwa 673 K. Danach sinkt sie bis zu einem Wert von $170 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ bei 773 K. Dieser fortschreitende Abfall der D1-FWHM zeigt eine Abnahme der chemischen Heterogenität und eine Zunahme der strukturellen Ordnung an, welche bereits in der Literatur für vergleichbare Prozesse beschrieben wurde [290, 309]. Die niedrigeren Anfangswerte für EURO VI-Ruß bei $158 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ und EURO IV-Ruß bei $145 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ lassen auf einen viel niedrigeren Grad an chemischer Heterogenität und struktureller Unordnung im Vergleich zu GfG-Ruß ($225 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$) schließen. Eine leichte Abnahme der D1-FWHM kann während der Oxidation von EURO VI-Ruß beobachtet werden, wohingegen die Änderungen der D1-FWHM von EURO IV-Ruß im Rahmen der Standardabweichungen bleiben. Der Endwert für 773 K liegt bei $145 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ für EURO VI-Ruß und bei $143 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ für EURO IV-Ruß. Der höhere Anfangswert der D1-FWHM und die geringfügigen Veränderungen während der Oxidation, deuten bei EURO VI-Ruß auf eine ungeordnetere und demzufolge leicht reaktivere Struktur im Vergleich zu EURO IV-Ruß hin. Die Werte der D1-FWHM für Graphit liegen bei $47 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ und sind somit viel niedriger als die aller anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Rußsubstanzen. Wie erwartet, scheint Graphit den höchsten Grad an struktureller Ordnung aufzuweisen und sollte deshalb von einer geringen Reaktivität gekennzeichnet sein.

Auch die relative Intensität der D3-Bande ($R3 = I_{D3}/(I_{D3}+I_{D2}+I_G)$) wurde berechnet und gegen die Temperatur aufgetragen (vgl. Abbildung 4.4). Eine schnelle Abnahme der relativen Intensität der D3-Bande von GfG-Ruß von $0,57 \pm 0,07$ bei 293 K auf $0,33 \pm 0,05$ bei 623 K zeigt eine Abnahme des Anteils an molekularem Kohlenstoff an. Ab etwa 623 K verbleibt der $R3$ -Parameter innerhalb der Standardabweichung. Für EURO VI- und EURO IV-Ruß liegen die Anfangswerte des $R3$ -Parameters ($0,36 \pm 0,03$ für EURO VI und $0,32 \pm 0,07$ für EURO IV) viel niedriger als der Wert für GfG-Ruß. Dies ist ein Hinweis auf einen geringeren Anteil an molekularem Kohlenstoff in EURO VI- und IV-Ruß. Während der Oxidation überschritten die Änderungen der Mittelwerte der relativen D3-Intensität kaum die Standardabweichungen. Die Abweichungen können mit strukturellen Unterschieden der verschiedenen Messpunkte auf der Rußoberfläche erklärt werden. Für Graphitpulver wurde der $R3$ -Parameter nicht bestimmt, da in den Spektren keine Überlappung der Banden auftrat und somit keine D3-Bande gefunden wurde. Graphit ist somit frei von molekularem Kohlenstoff.

4.1.3 Strukturanalyse mittels des dispersiven Charakters der D-Mode

Im Gegensatz zur G-Mode ist die D-Mode für verschiedene Graphit- und Rußsorten dispersiv. Das bedeutet, dass sich seine Position in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge ($40\text{-}50\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$) ändert. Der dispersive Charakter der D-Mode ist bereits in der Literatur bekannt und wurde bei verschiedenen Arten von kohlenstoffhaltigen Materialien gefunden. Bei Ruß muss für die Interpretation der D-Mode die heterogene Struktur der Proben mit in Betracht gezogen werden, da nur der graphitische und nicht der molekulare Teil Einfluss auf den dispersiven Charakter der D-Mode hat. Eine detaillierte Strukturanalyse mittels HRTEM und EELS kann dazu beitragen, die Ursachen für das Auftreten der D-Mode in Raman-Spektren besser zu verstehen. Die dispersive D-Mode könnte eine Überlagerung von molekularen und graphitischen Beiträgen darstellen.

Abbildung 4.5 zeigt das Raman-Spektrum erster Ordnung ($800\text{ - }2000\text{ cm}^{-1}$) von hoch geordnetem pyrolytischen Graphit (highly ordered pyrolytic graphite, HOPG), aufgenommen mit zwei verschiedenen Anregungslaserwellenlängen λ_0 (514 nm und 633 nm). Die nahezu identischen Spektren zeigen eine G-Bande bei 1579 cm^{-1} , welche einer idealen graphitischen Gitterschwingung zuzuordnen ist. Diese Mode benötigt nicht die Anwesenheit von Sechsringen und erscheint deshalb an allen sp^2 -Positionen, nicht nur an denjenigen in Ringen.

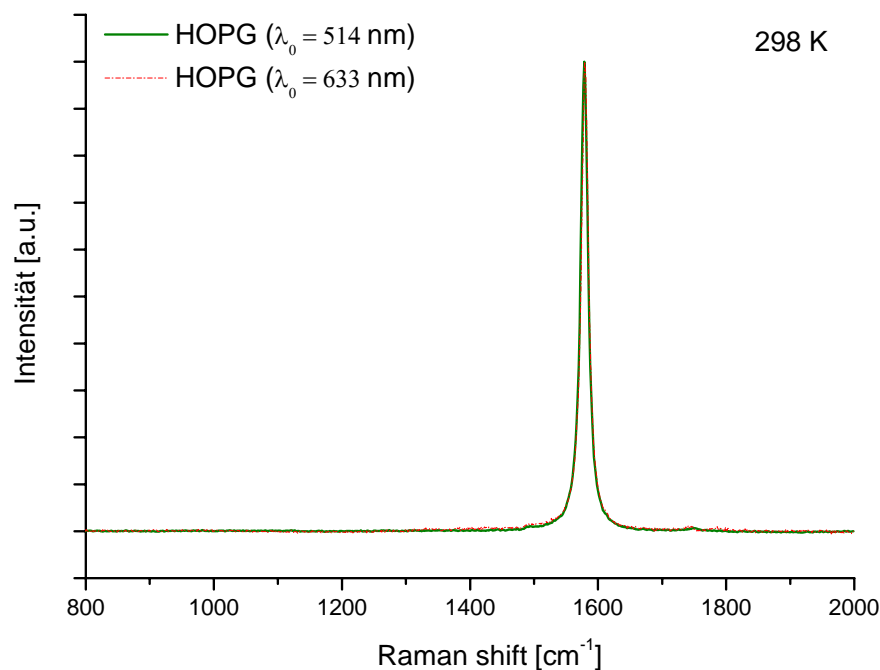


Abbildung 4.5: Raman-Spektren von HOPG (λ_0 : 514 nm und 633 nm)

In Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7 sind Spektren von unbehandeltem (298 K) und oxidiertem (773 K) Graphitpulver zu sehen. Neben einer stark ausgeprägten G-Mode kann eine zusätzliche D-Bande erster Ordnung bei etwa 1350 cm^{-1} beobachtet werden. Die D-Mode steht im Zusammenhang mit der Atmungsschwingung in A_{1g} -Symmetrie und involviert Phononen nahe des K-Punkts in der Brillouin-Zone [25]. Diese Mode ist in idealem Graphit verboten und taucht daher nur in Anwesenheit von ungeordneten Strukturen auf. Im Gegensatz zur G-Bande zeigt die D-Bande einen dispersiven Charakter (vgl. Abbildung 4.7). In den Spektren von unbehandeltem und oxidiertem Graphitpulver zeigt deren Position eine vergleichbare Rotverschiebung (von ca. 1350 cm^{-1} zu 1330 cm^{-1}) mit Veränderung von λ_0 von 514 nm zu 633 nm. Auf der anderen Seite tritt die Dispersion der D-Mode im Fall von Proben mit amorphem (*a-C*), hydrogeniert amorphem und tetraedrisch amorphem Kohlenstoff (*ta-C*) auf. In Spektren von *a-C* verschiebt sich die G-Bande nach 1610 cm^{-1} ($\lambda_0 = 514\text{ nm}$) und die relative Intensität der D-Bande wird sehr gering ($I_D/I_G \rightarrow 0$) im Vergleich zu Ruß und graphitischen Proben. Für *ta-C* liegt die Position der G-Bande bei 1570 cm^{-1} (bzw. 1630 cm^{-1}) und das Intensitätsverhältnis I_D/I_G ist sehr gering oder fast null [25, 162, 310].

Abbildung 4.8 bis Abbildung 4.13 zeigen die Raman-Spektren von EURO IV- und VI-Dieselfuß, sowie GfG-Funkenruß vor (298 K) und nach (773 K) der Oxidation, gemessen mit den Anregungswellenlängen 514 nm und 633 nm. Ein vergleichbares dispersives Verhalten der D-Mode wurde für die unbehandelten EURO IV- und VI-Rußproben, verglichen mit den oxidierten Proben, gefunden. Dies lässt auf keine erkennbaren strukturellen Änderungen während der Oxidation schließen (Abbildung 4.8 bis Abbildung 4.11).

Für unbehandelten GfG-Ruß (vgl. Abbildung 4.12) nimmt die relative Intensität der D-Bande mit steigendem λ_0 offensichtlich stärker zu, als für EURO IV- und VI-Ruß, was auf Unterschiede in der Struktur von unbehandelten GfG- und Dieselfußproben hindeutet. Des Weiteren zeigte sich, dass diese signifikanten spektralen Unterschiede, welche bei unbehandeltem GfG-Ruß zwischen λ_0 von 514 nm und 633 nm aufgetreten sind, nicht in dieser Deutlichkeit für die oxidierten GfG-Proben ermittelt wurden (vgl. Abbildung 4.13). Bei oxidiertem GfG-Ruß verschmälert sich die D-Bande, wobei die relative Intensität geringere Unterschiede in den Spektren gemessen mit Ar^+ - und He-Ne-Laser aufweist, als das bei unbehandeltem GfG-Ruß der Fall war. Die signifikanten Änderungen in den Spektren von GfG-Ruß während der Oxidation können durch Veränderungen in der Rußstruktur aufgrund eines bevorzugten Abbrands von molekularem Kohlenstoff, was zu einer Erhöhung der chemischen Homogenität und der graphitischen Ordnung führt, erklärt werden.

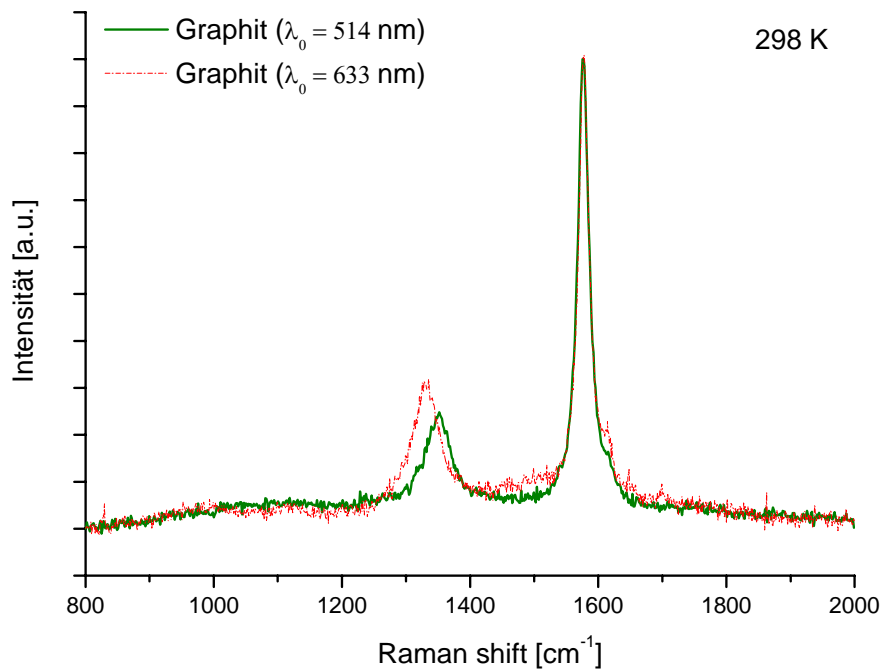


Abbildung 4.6: Raman-Spektren von unbehandeltem Graphitpulver (λ_0 : 514 nm und 633 nm)

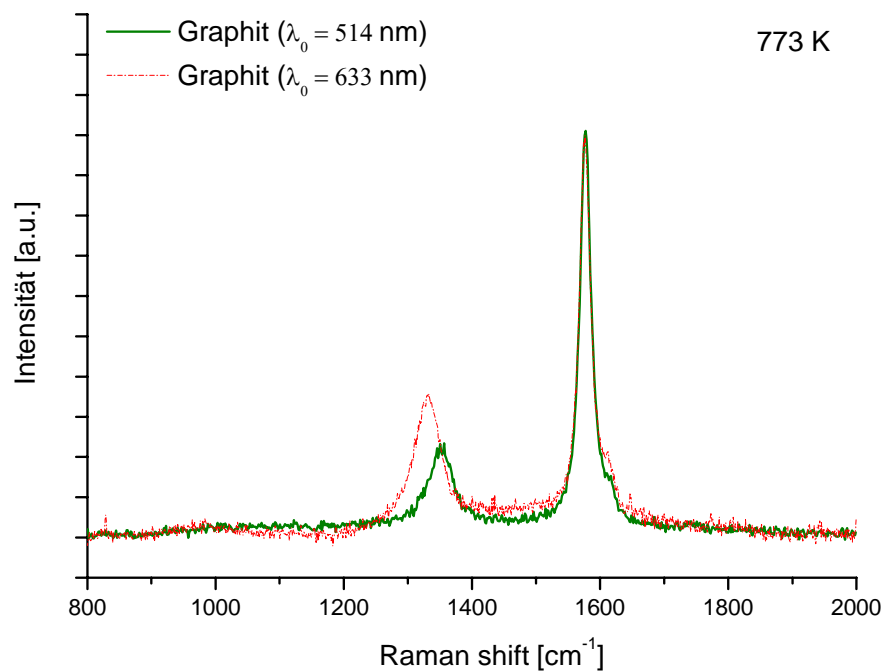


Abbildung 4.7: Raman-Spektren von oxidiertem Graphitpulver (λ_0 : 514 nm und 633 nm)

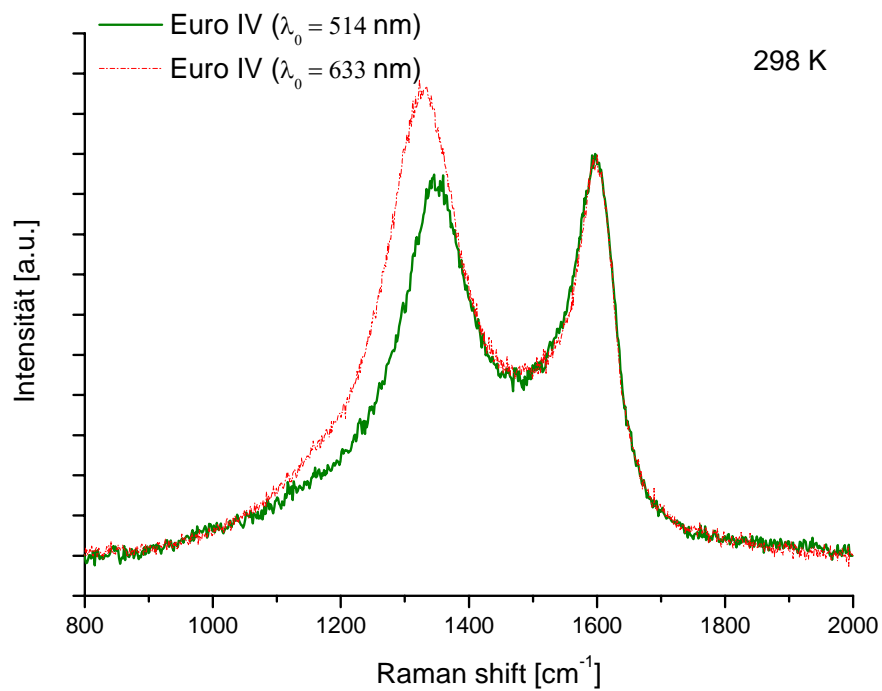


Abbildung 4.8: Raman-Spektren von unbehandeltem EURO IV-Ruß (λ_0 : 514 nm und 633 nm)

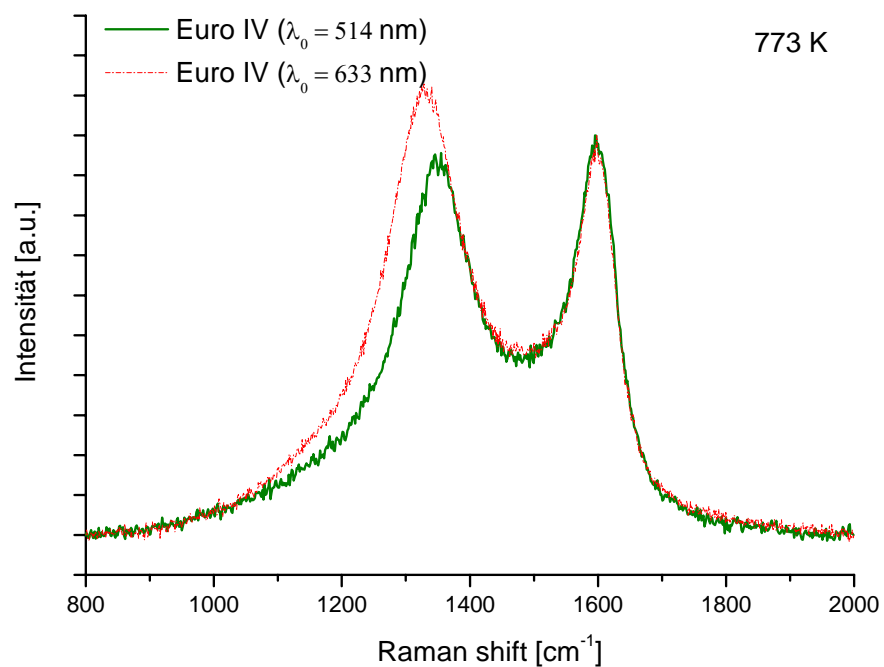


Abbildung 4.9: Raman-Spektren von oxidiertem EURO IV-Ruß (λ_0 : 514 nm und 633 nm)

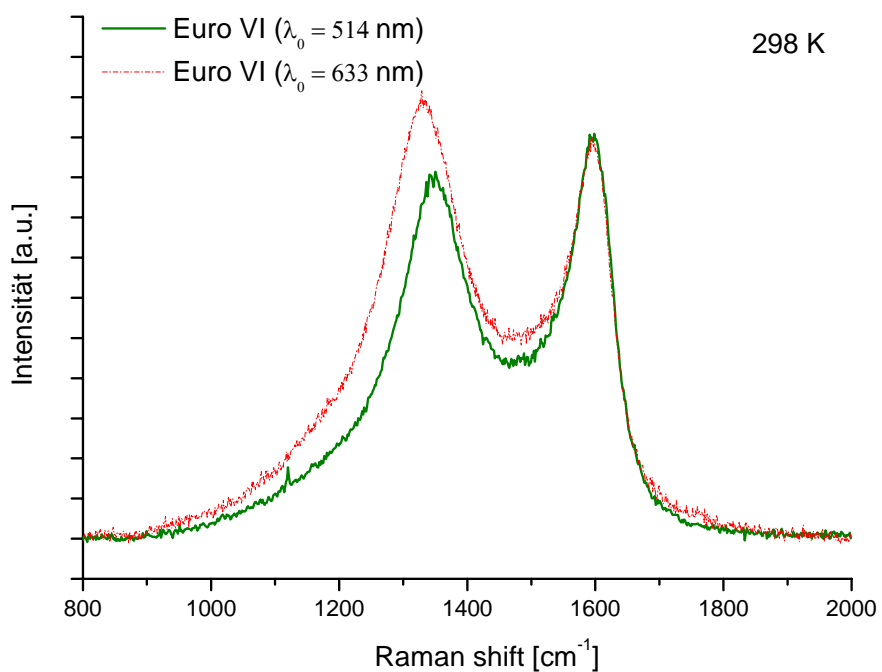


Abbildung 4.10: Raman-Spektren von unbehandeltem EURO VI-Ruß (λ_0 : 514 nm und 633 nm)

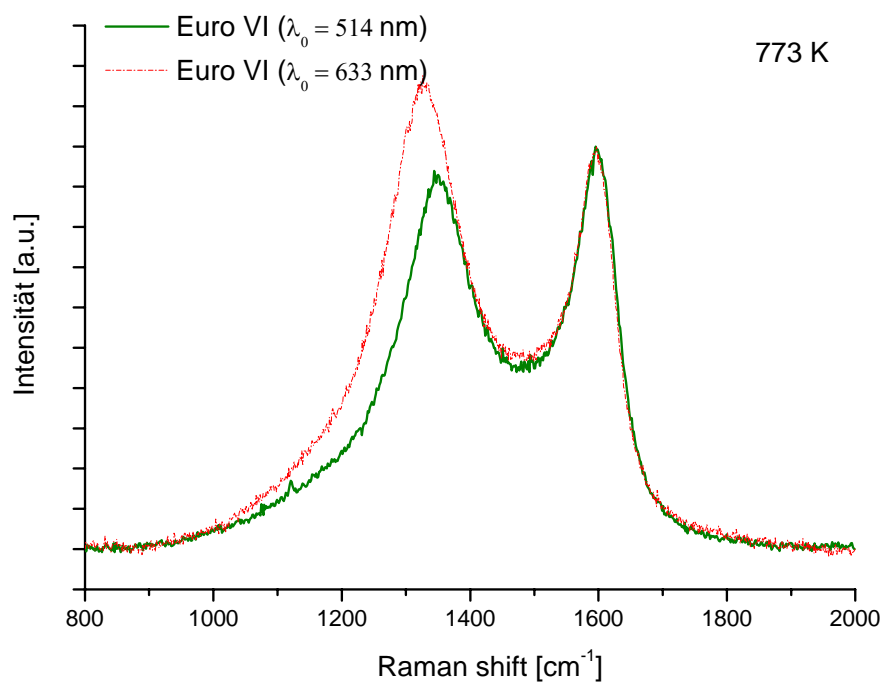


Abbildung 4.11: Raman-Spektren von oxidiertem EURO VI-Ruß (λ_0 : 514 nm und 633 nm)

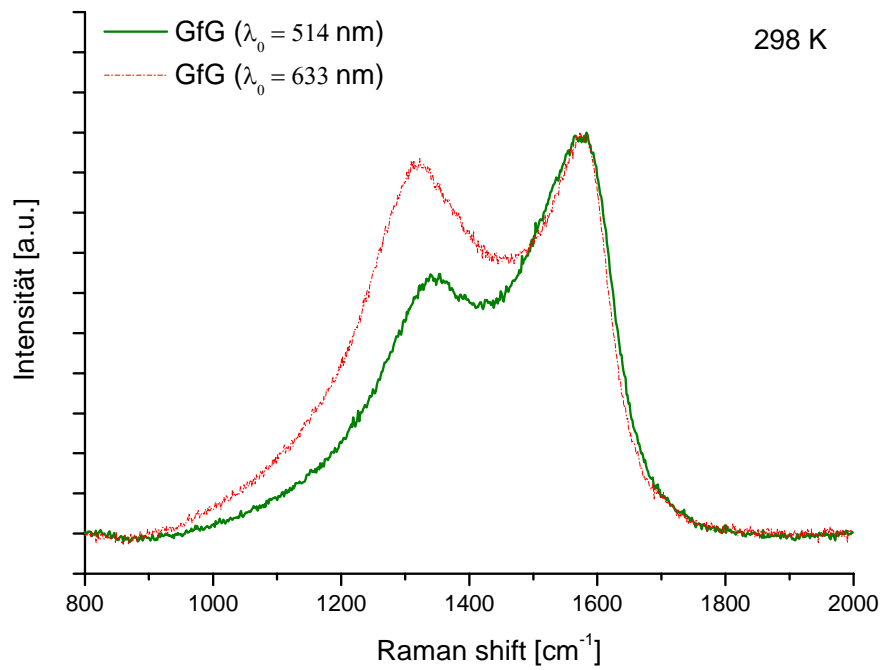


Abbildung 4.12: Raman-Spektren von unbehandeltem GfG-Ruß (λ_0 : 514 nm und 633 nm)

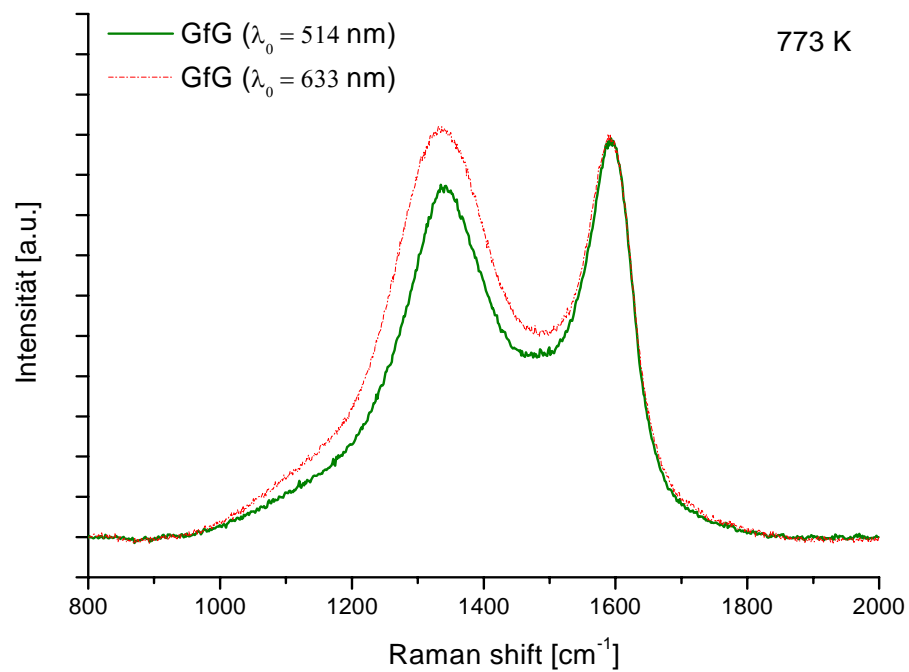


Abbildung 4.13: Raman-Spektren von oxidiertem GfG-Ruß (λ_0 : 514 nm und 633 nm)

Um das Verhalten der D-Mode für unbehandelten und oxidierten Graphit, EURO IV-, EURO VI- und GfG-Ruß zu vergleichen, sind die Unterschiede der Spektren, welche mit 514 nm und 633 nm Anregungswellenlänge aufgenommen wurden, in Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15 graphisch dargestellt. Wie erwartet, wurden die geringsten Unterschiede für unbehandeltes Graphitpulver ermittelt. Für die Differenzspektren von EURO IV und VI sind ähnlich intensive und breite (von 1000 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1}) Verläufe charakteristisch. Unbehandelter GfG-Ruß zeigt die größten Unterschiede (im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1}) zwischen den Spektren, aufgenommen mit Ar^+ - und He-Ne-Laser. Offensichtlich können die zunehmenden Differenzen in den Spektren von Graphit, EURO IV-, VI- und GfG-Ruß, durch einen steigenden Ordnungsgrad von Graphitpulver zu GfG-Ruß hin erklärt werden. In den Differenzspektren von Graphitpulver sowie EURO IV- und EURO VI-Ruß konnten keine signifikanten Änderungen aufgrund der Oxidation beobachtet werden. Oxidierter GfG-Ruß zeigt jedoch, verglichen mit unbehandeltem GfG-Ruß und den Proben von EURO IV- und EURO VI-Ruß, eine geringere Intensität im Differenzspektrum, was eine signifikante Minderung der strukturellen Unordnung von GfG-Ruß während der Oxidation andeutet.

Tabelle 4.1 gibt eine Zusammenfassung über Halbwertsbreiten der G- und D1-Banden und relativer Intensität der D3-Bande, sowie die Bandenpositionen der G-, D1- und D3-Banden, welche durch die Fitting-Prozedur erhalten wurden. Die Position und Halbwertsbreite der G-Bande bleibt bei Veränderung der Anregungswellenlänge von 514 nm nach 633 nm bei allen untersuchten Proben nahezu unverändert (bei etwa 1580 cm^{-1}). Die relative Intensität der D3 zeigt ebenso keine signifikanten Veränderungen für EURO IV- und VI-Rußproben aufgrund des geänderten λ_0 . Die D1-Bande weist einen dispersiven Charakter auf. Die Position dieser Bande zeigt eine Rotverschiebung von etwa 20 cm^{-1} (von 1350 cm^{-1} nach 1330 cm^{-1}) für die Spektren von Graphitpulver, EURO IV- und EURO VI-Ruß vor und nach der Oxidation, aufgenommen bei 514 nm und 633 nm. Für unbehandelten GfG-Ruß wird sogar eine Rotverschiebung von etwa 30 cm^{-1} beobachtet (von $1346 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ nach $1317 \pm 3\text{ cm}^{-1}$), wohingegen die Verschiebung bei der oxidierten Probe auf 20 cm^{-1} (von $1355 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ nach $1335 \pm 1\text{ cm}^{-1}$) abnimmt. Die Unterschiede zwischen den relativen Intensitäten der D3-Bande in den Spektren von unbehandeltem GfG-Ruß, welche mittels des Ar^+ - und He-Ne-Lasers erhalten wurden, sind beim oxidierten Ruß verschwunden. Die Veränderungen der Dispersion in den Spektren von GfG-Ruß vor und nach der Oxidation, deuten auf Änderungen in der Struktur dieser Proben hin. Dies lässt darauf schließen, dass der dispersive Charakter der D-Mode zur strukturellen Analyse von Ruß herangezogen werden kann.

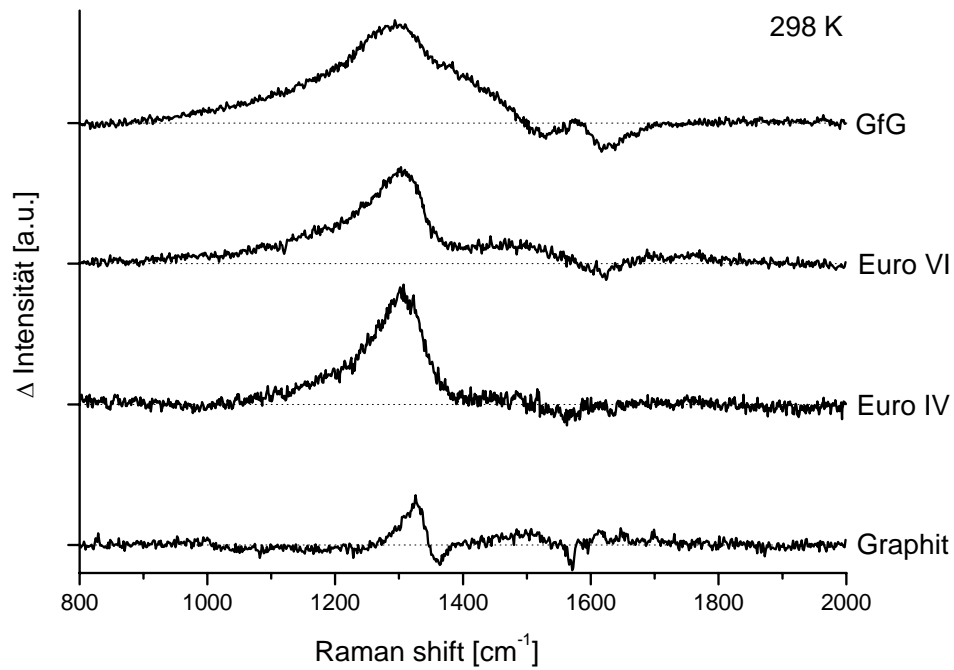


Abbildung 4.14: Differenzspektren für unbehandelte Modell- und Realruße (λ_0 : 514 nm und 633 nm)

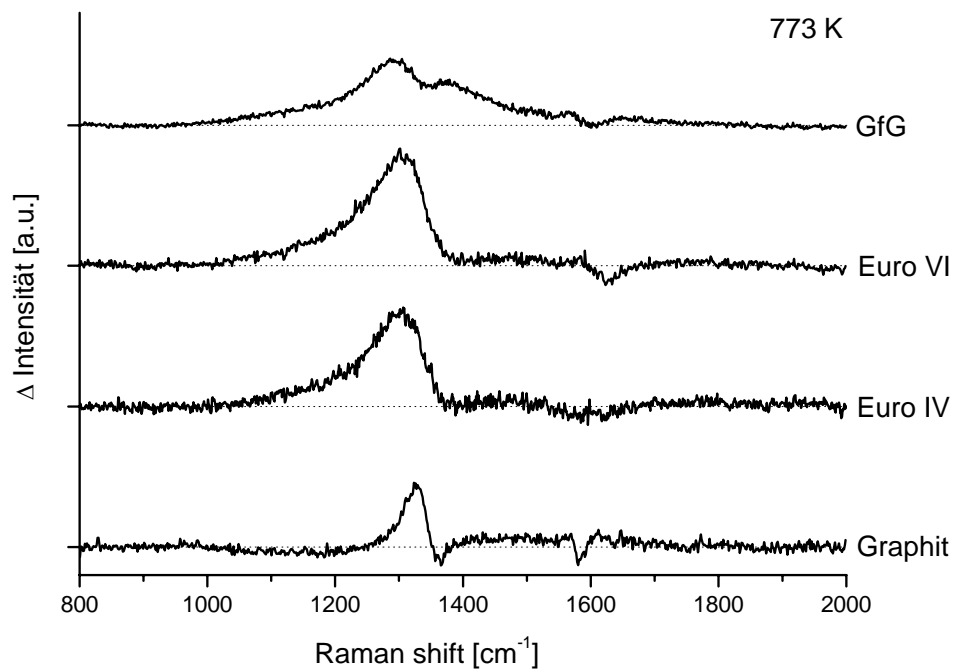


Abbildung 4.15: Differenzspektren für oxidierte Modell- und Realruße (λ_0 : 514 nm und 633 nm)

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der spektralen Parameter (λ_0 : 514 nm und 633 nm)

Probe	MC	T	D1-FWHM (Position)	D3-Intensität (Position)	G-FWHM (Position)	Differenzintegrale
Ar-Ion-Laser (514 nm)						
GfG	65%	unbehandelt	225 ± 7 (1346 ± 3)	0.58 ± 0.07 (1537 ± 6)	75 ± 9 (1570 ± 4)	82.7
		773 K	203 ± 6 (1355 ± 1)	0.27 ± 0.02 (1533 ± 6)	65 ± 3 (1586 ± 3)	49.2
Euro VI	20%	unbehandelt	158 ± 5 (1353 ± 1)	0.36 ± 0.03 (1539 ± 4)	65 ± 4 (1587 ± 1)	54.6
		773 K	145 ± 3 (1349 ± 1)	0.33 ± 0.04 (1524 ± 7)	66 ± 6 (1590 ± 3)	53.0
Euro IV	15%	unbehandelt	145 ± 3 (1350 ± 3)	0.31 ± 0.06 (1533 ± 9)	71 ± 9 (1590 ± 4)	50.4
		773 K	143 ± 6 (1351 ± 2)	0.36 ± 0.02 (1531 ± 5)	63 ± 3 (1592 ± 6)	48.7
Graphit	2%	unbehandelt	48 ± 4 (1349 ± 1)	-	20 ± 1 (1575 ± 1)	5.4 (+ 9.9 / - 4.5)
		773K	46 ± 4 (1350 ± 1)	-	20 ± 1 (1576 ± 1)	8.2 (+ 12.6 / - 4.4)
He-Ne-Laser (633 nm)						
Probe	MC	T	D1-FWHM (Position)	D3-Intensität (Position)	G-FWHM (Position)	Differenzintegrale
GfG	65%	unbehandelt	214 ± 7 (1317 ± 3)	0.38 ± 0.07 (1497 ± 18)	81 ± 17 (1577 ± 17)	82.7
		773 K	198 ± 2 (1335 ± 1)	0.27 ± 0.03 (1527 ± 6)	67 ± 5 (1581 ± 2)	49.2
Euro VI	20%	unbehandelt	164 ± 6 (1331 ± 2)	0.33 ± 0.08 (1516 ± 13)	73 ± 18 (1585 ± 7)	54.6
		773 K	147 ± 2 (1327 ± 1)	0.29 ± 0.03 (1520 ± 2)	67 ± 1 (1593 ± 1)	53.0
Euro IV	15%	unbehandelt	152 ± 6 (1328 ± 1)	0.30 ± 0.05 (1517 ± 7)	68 ± 6 (1595 ± 1)	50.4
		773 K	150 ± 4 (1328 ± 1)	0.29 ± 0.02 (1511 ± 13)	76 ± 18 (1589 ± 6)	48.7
Graphit	2%	unbehandelt	54 ± 4 (1330 ± 1)	-	19 ± 1 (1576 ± 1)	5.4 (+ 9.9 / - 4.5)
		773K	50 ± 3 (1330 ± 1)	-	19 ± 1 (1575 ± 1)	8.2 (+ 12.6 / - 4.4)

4.1.4 HRTEM- und EELS-Analyse von Ruß

HRTEM-Aufnahmen und EELS-Untersuchungen wurden vom Fritz-Haber-Institut in Berlin durchgeführt, um die Nanostrukturen der verschiedenen Rußproben zu bestimmen. Die HRTEM-Aufnahmen zeigen, dass die Proben neben graphenoiden Einheiten (basic structural units, BSU) verdrehte Bandstrukturen enthalten, auf denen molekulare Einheiten sitzen.

Da die untersuchten Partikel einen größeren Durchmesser als die Eindringtiefe des Mikroskops aufweisen, kann diese 2-dimensionale Projektion zu einer weniger einfachen Interpretation führen. Die Abbildung dieser 3-dimensionalen Objekte kann andeuten, dass graphitische Strukturen vorhanden sind, was für GfG-, Euro VI- und EURO IV-Ruß nur teilweise zutrifft. Insbesondere die Kontrastzwischenräume, die den runden Konturen der Graphenschichten folgen, entstehen durch Verkippen der Graphenbänder in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel. Die mehrfache Segmentation scheint das Vorhandensein von kleinen BSUs anzuzeigen [311].

Die hochauflösenden Aufnahmen von unbehandeltem GfG-Ruß zeigen sehr feine Agglomerate (vgl. Abbildung 4.16). Die Graphensegmente sind stark gekrümmt und zu langen kettenartigen Agglomeraten verbunden, was in guter Übereinstimmung mit bereits veröffentlichten Studien ist [15]. Im Unterschied zu den Aufnahmen von unbehandeltem GfG-Ruß zeigen die Bilder der bis 773 K oxidierten Probe eine weniger kettenförmige Orientierung (vgl. Abbildung 4.17). Die Partikel scheinen „enger“ verbunden zu sein, als das in der unbehandelten Probe der Fall ist, was auf eine Zunahme der strukturellen Ordnung während der Oxidation hindeutet.

Die Aufnahmen der unbehandelten und oxidierten EURO VI-Proben (vgl. Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19) zeigen eine deutlichere Fernordnung und einen höheren Grad an struktureller Ordnung im Vergleich zu unbehandeltem GfG-Ruß. Auf der Oberfläche des unbehandelten EURO VI-Ruß (vgl. Abbildung 4.18) sind kleine fullerenoide Partikel mit zwiebelartiger Struktur zu erkennen. Diese Partikel sind ähnlich wie diejenigen, welche auf der Oberfläche der EURO IV-Probe zu finden sind, was im folgenden Abschnitt näher diskutiert wird. Nach der Oxidation weist die EURO VI-Probe keine signifikanten Veränderungen auf (vgl. Abbildung 4.19). In diesem Fall scheint der Oxidationsprozess keinen direkt beobachtbaren Effekt auf die Nanostruktur der Rußpartikel auszuüben.

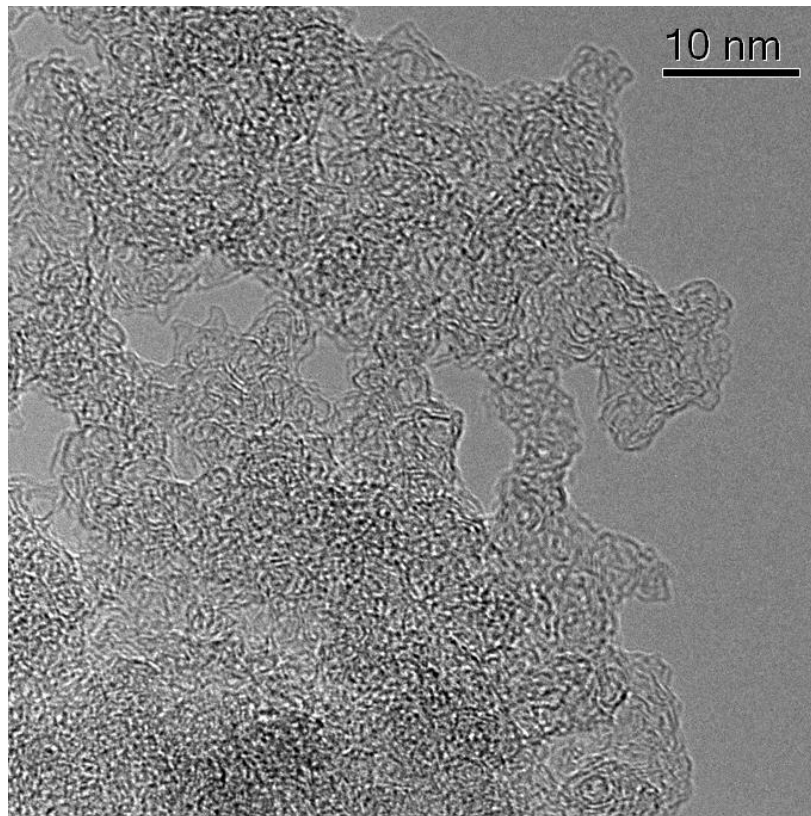


Abbildung 4.16: HRTEM-Aufnahme von unbehandeltem GfG-Ruß [290]

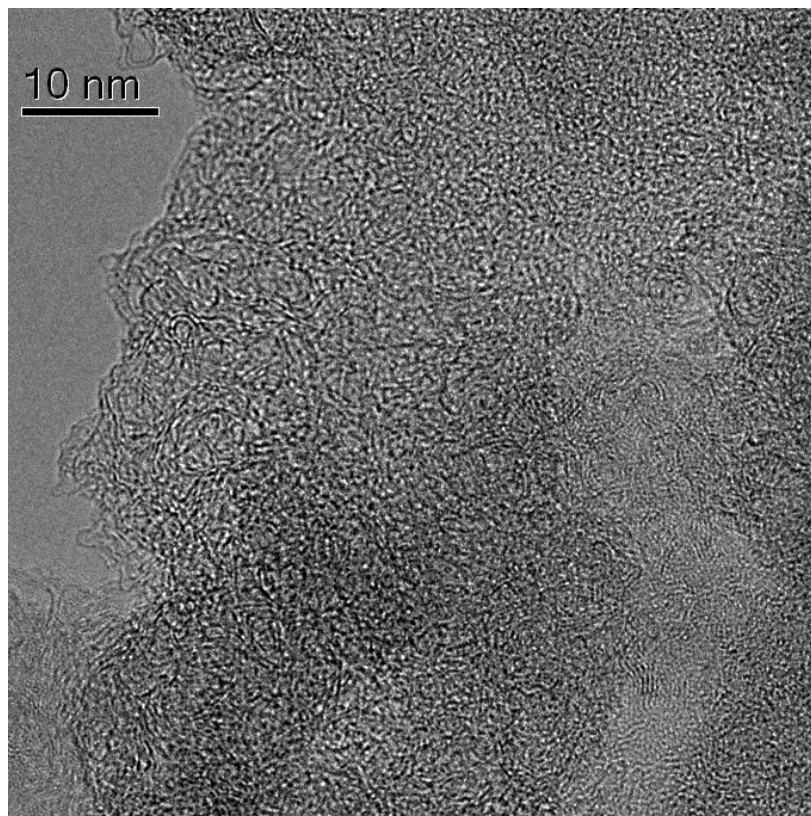


Abbildung 4.17: HRTEM-Aufnahme von oxidiertem GfG-Ruß [290]

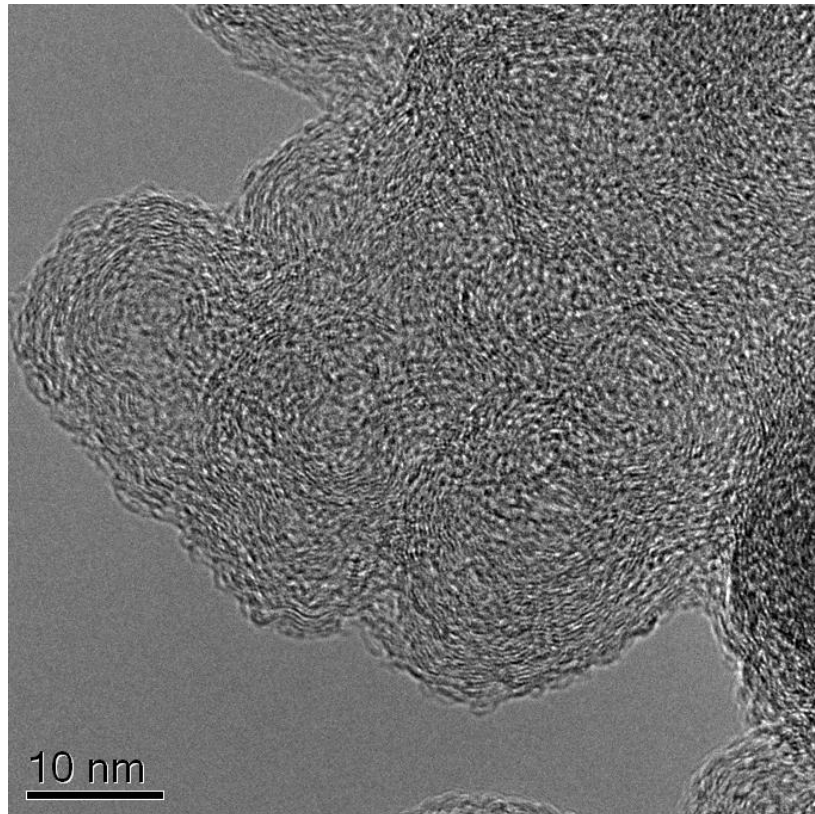


Abbildung 4.18: HRTEM-Aufnahme von unbehandeltem EURO VI-Ruß [290]

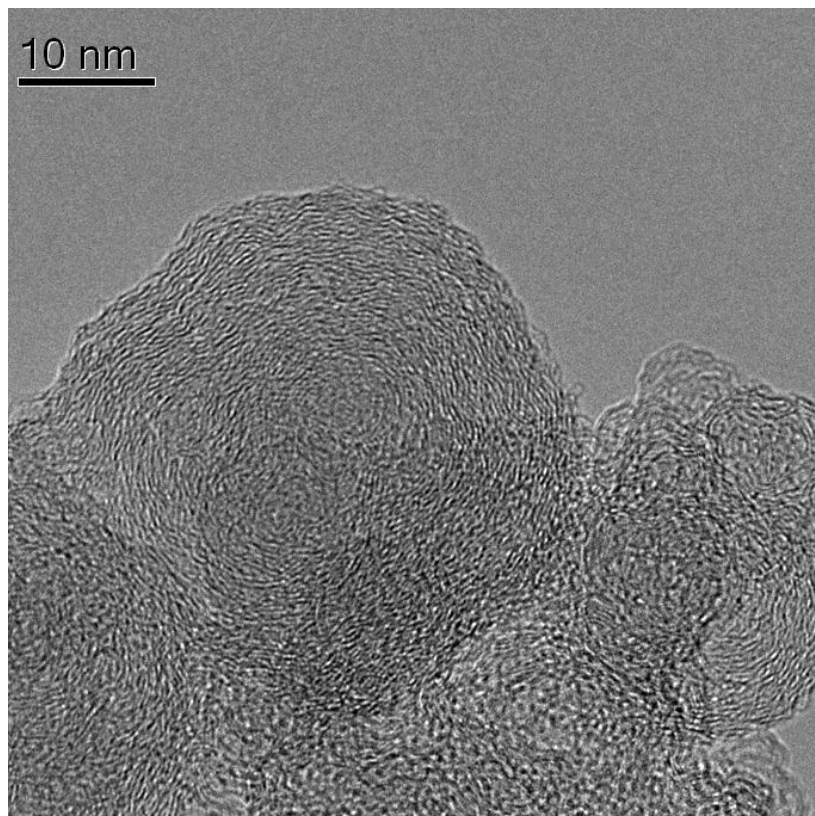


Abbildung 4.19: HRTEM-Aufnahme von oxidiertem EURO VI-Ruß [290]

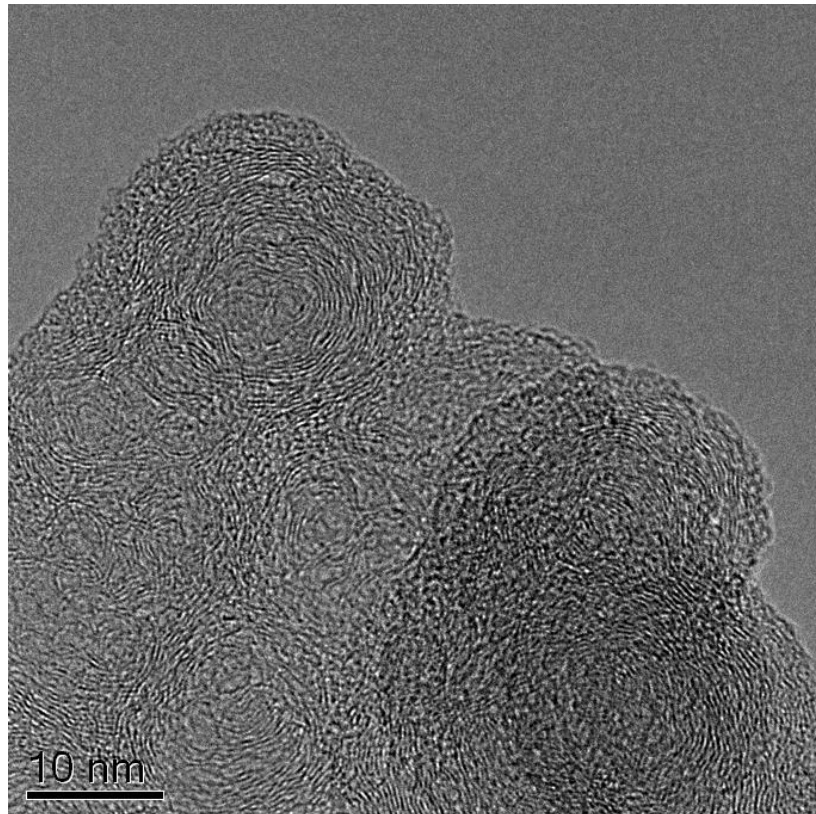


Abbildung 4.20: HRTEM-Aufnahme von unbehandeltem EURO IV-Ruß [290]

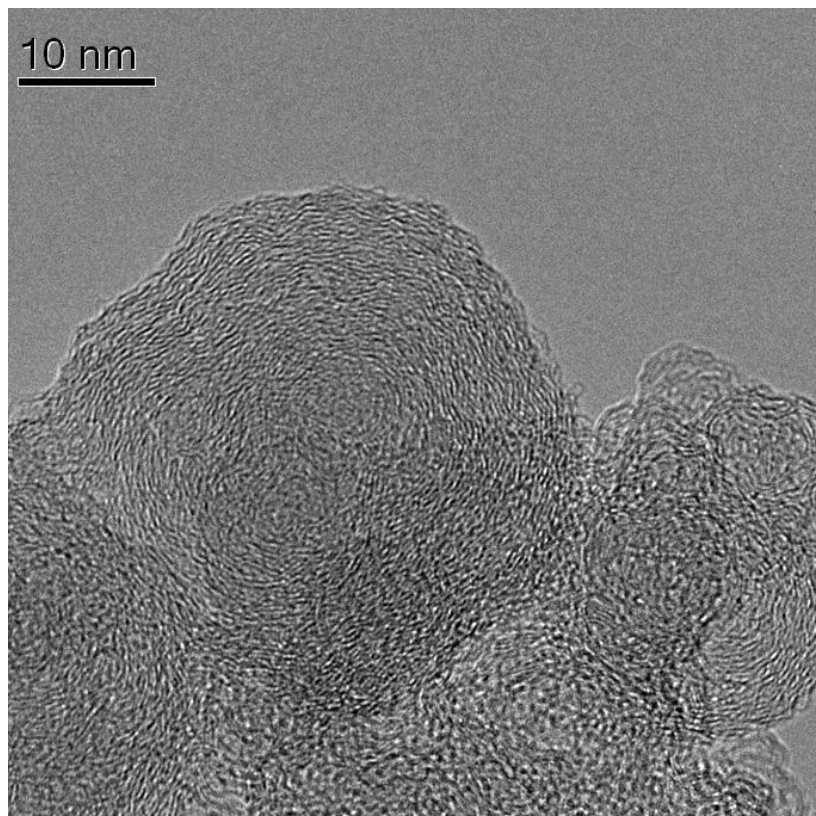


Abbildung 4.21: HRTEM-Aufnahme von oxidiertem EURO IV-Ruß [290]

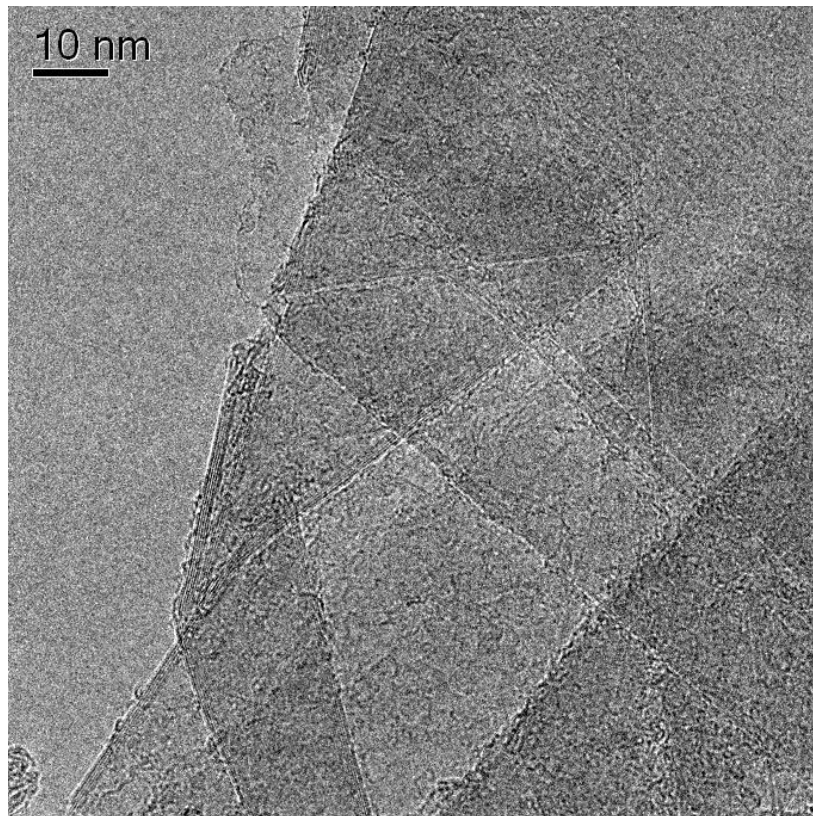


Abbildung 4.22: HRTEM-Aufnahme von unbehandeltem Graphitpulver [290]

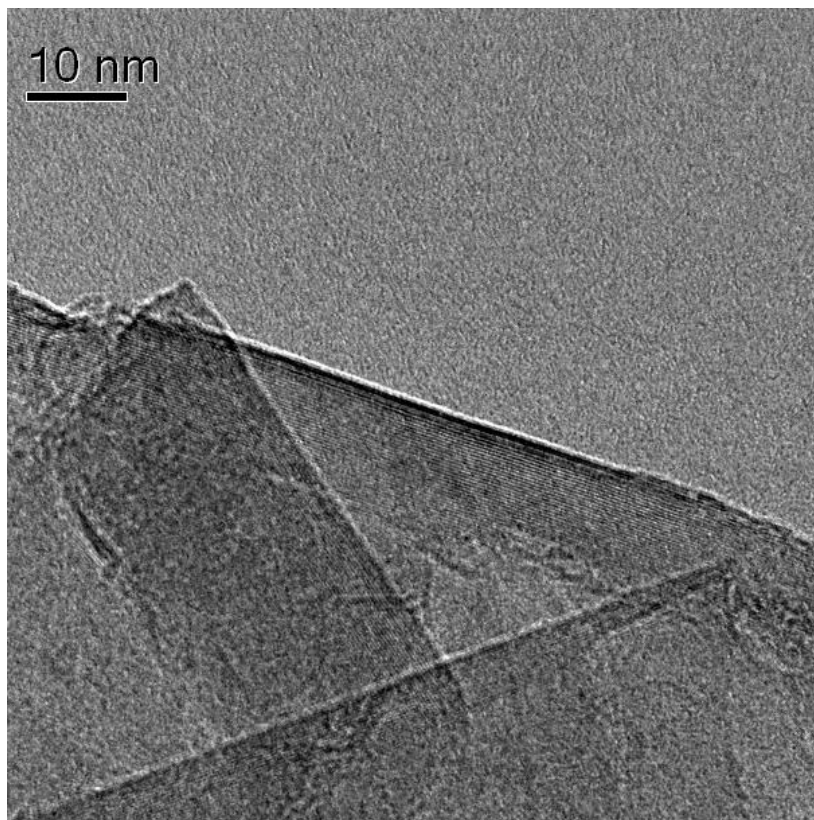


Abbildung 4.23: HRTEM-Aufnahme von oxidiertem Graphitpulver [290]

Zwischen EURO IV- und EURO VI-Ruß wurden keine ausgeprägten morphologischen Unterschiede festgestellt. Es existiert eine ähnliche Anordnung der Graphenschichten, welche durch einen analogen Rußbildungsprozess unter sauerstoffarmen Bedingungen und hohen Temperaturen erklärt werden kann. Sowohl in der unbehandelten als auch in der oxidierten EURO IV-Probe wurden kleine Fullerenoid-artige Partikel mit Durchmessern von 1 - 3 nm gefunden. Auf der Oberfläche der unbehandelten Rußpartikel ist schwach geordneter Kohlenstoff vorhanden (vgl. Abbildung 4.20), welcher während des Oxidationsprozesses bevorzugt abgebrannt wird (vgl. Abbildung 4.21). Die bevorzugte Oxidation dieser hoch ungeordneten Fraktion sollte zu einem allgemeinen Anstieg der Ordnung führen, falls die Fraktion in größerem Maße auch in tieferen Schichten der Sekundärstruktur auftreten würde. Dies deutet an, dass durch die thermische Behandlung und den Oxidationsprozess die in geringem Maße vorhandenen molekularen Schichten entfernt werden, was den Graphitisierungsgrad von EURO IV-Ruß leicht verändern sollte. HRTEM-Aufnahmen von Graphitpulver (Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23) zeigen lediglich geringe morphologische Unterschiede vor und nach der Oxidation. Die Probe besteht aus parallelen Graphenschichten mit einem sehr geringen Anteil an molekularem Kohlenstoff auf der Oberfläche der unbehandelten Probe. Diese weist eine wohldefinierte Fernordnung auf, welche im Gegensatz zu den GfG, EURO VI und EURO IV Proben steht. Aufgrund seiner graphitischen Struktur ist zu erwarten, dass diese Probe weniger reaktiv sein sollte als die anderen Proben.

Die Partikelgrößen wurden für Dieselrußproben (EURO VI und IV) gemessen, um zu bestimmen, welchen Einfluss thermische Behandlung und Oxidation auf die Verteilung der sekundären strukturellen Parameter haben. Aufgrund der Tatsache, dass Rußpartikel sich zusammen gruppieren und Agglomerate mit Größen außerhalb der Auflösungstiefe von HRTEM bilden können, war es notwendig, die äußeren Teile der Agglomerate abzugrenzen, an denen es noch möglich war, die jeweiligen Größen der Partikel zu bestimmen. Die quantitativen morphologischen Charakterisierungen von EURO VI und EURO IV, ermittelt vom Fritz-Haber-Institut in Berlin, sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die durchschnittlichen Radien von EURO VI- und IV-Rußpartikeln wurden mit Hilfe der Partikelgrößen berechnet. Die erhaltenen durchschnittlichen Radien der unbehandelten EURO VI- und IV-Rußproben liegen bei 12 ± 4 nm und 14 ± 6 nm. Nach dem Oxidationsprozess wurden die Radien der EURO IV-Partikel nur geringfügig kleiner (11 ± 3 nm) und blieben bei den EURO VI-Partikeln konstant (12 ± 3 nm).

Tabelle 4.2: Krümmung der Partikel und Radienverteilung [290]

	Krümmung [nm]	Radius [nm]
GfG unbehandelt	$0,607 \pm 0,117$	n. a.
GfG oxidiert	$0,627 \pm 0,119$	n. a.
EURO VI unbehandelt	$0,650 \pm 0,107$	12 ± 4
EURO VI oxidiert	$0,666 \pm 0,106$	12 ± 3
EURO IV unbehandelt	$0,674 \pm 0,076$	14 ± 6
EURO IV oxidiert	$0,709 \pm 0,082$	11 ± 3

Innerhalb der gegebenen Fehlerbereiche kann folglich festgestellt werden, dass die Größe der Rußpartikel nahezu unverändert bleibt. Somit verläuft die Oxidation transportlimitiert und die Reaktionsfront bildet die äußere Oberfläche der Tertiärstruktur (Agglomerate). Die Sekundärstruktur wird Schicht für Schicht oxidiert und es tritt keine gezielte Oxidation im Großteil der Probe auf. Dies schließt das übermäßige Vorhandensein von hochreaktivem und schwachgeordnetem molekularem Kohlenstoff als Verbindungsschicht zwischen den supramolekularen gewundenen Graphenbändern aus. Eine reaktive Verbindungsschicht würde zu Porosität und somit zum Zusammenschrumpfen aller Sekundärstruktureinheiten führen.

Die Krümmung der Graphenbänder ist ein wichtiger Indikator für die Anzahl an Defekten, die Abweichungen von der planaren Schicht hervorrufen und damit die Reaktivität beeinflusst. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass lediglich die Bandstrukturen ausgewertet wurden, welche parallel zum Elektronenstrahl lagen, und nicht die Grapheneinheiten, welche wie aus den HRTEM-Aufnahmen anzunehmen war, leicht gebunden vorlagen. Die Krümmung ist definiert als das Längenverhältnis zwischen einer ununterbrochenen Kontrastlinie einer Bandeschicht und dem kürzesten Abstand zwischen seinen Endpunkten. Die Ergebnisse der statistischen Messungen zur Krümmung von GfG-, EURO VI- und EURO IV-Ruß, ermittelt vom Fritz-Haber-Institut in Berlin, sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Hierbei ist ein klarer Trend erkennbar. Unbehandelter GfG-Ruß weist bei weitem die stärkste Krümmung auf ($0,607 \pm 0,117$ nm). Nach der Oxidation verflacht die Krümmung, was auf eine bessere Ordnung und geringere Reaktivität hindeutet. Dies lässt erwarten, dass das Material seine Oxidation selbst unterbindet. Die Beobachtungen stimmen gut mit den TPO- und Raman-Ergebnissen überein. Die EURO VI- und IV-Proben liefern höhere Werte beim Krümmungsindex, was eine geringere Beugung verglichen mit unbehandeltem GfG-Ruß anzeigt. Im Laufe der Oxidation nimmt die Krümmung von EURO VI und IV Ruß nur leicht

und innerhalb der Standardabweichung ab. Eine geringfügig höhere Beugung bei unbehandeltem und oxidiertem EURO VI-Ruß im Vergleich zu EURO IV-Ruß deutet darauf hin, dass EURO VI-Ruß durch eine höhere Defektdichte und somit höhere Funktionalisierung gekennzeichnet ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den TPO- und Raman-Daten.

Um Informationen über die elektronische Struktur der Proben zu erhalten, wurde EEL-Spektroskopie verwendet. Zur Bestimmung des Hybridisierungsgrads der C-Bindungen und deren Änderungen während der Oxidation, wurden die Spektren unter „magic angle“-Bedingungen aufgenommen [15]. Das EEL-Spektrum von HOPG wurde als Referenz für 100 % sp^2 -gebundenen Kohlenstoff herangezogen. Abbildung 4.24 zeigt die EEL-Spektren der untersuchten Proben.

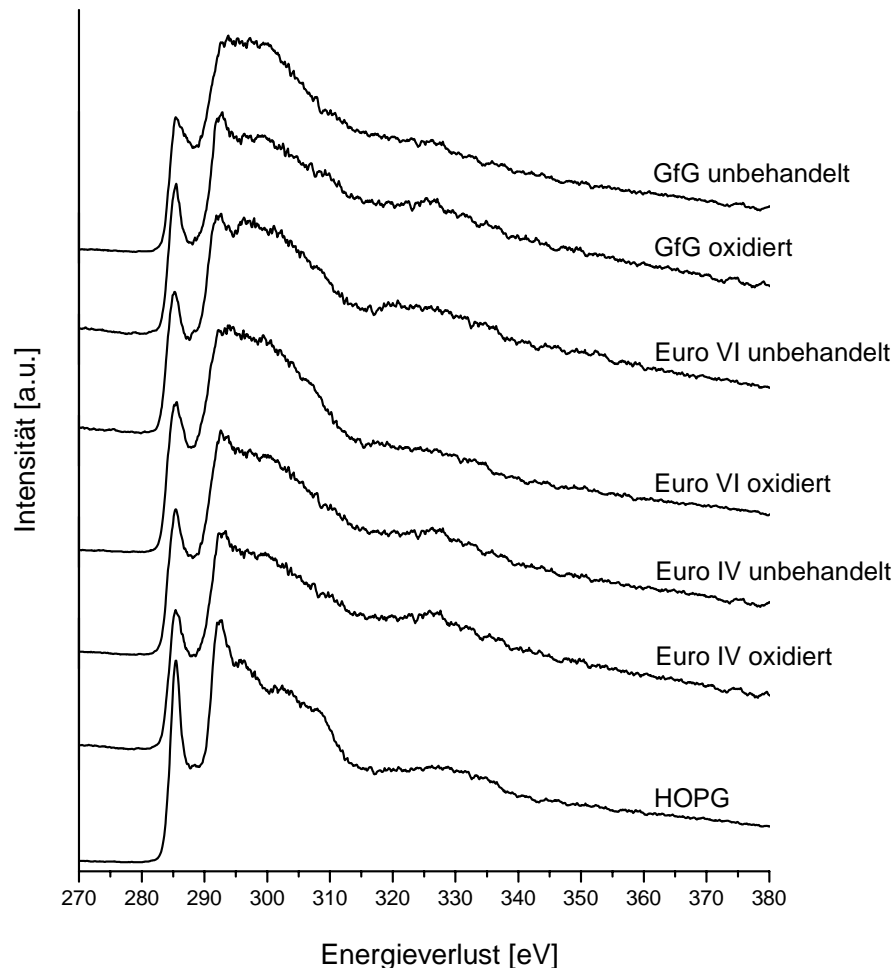


Abbildung 4.24: EELS-Aufnahmen von GfG, EURO VI, EURO IV und HOPG [290]

Allgemein betrachtet, existieren an der Kohlenstoff K-Kante verschiedene Gruppen unbesetzter elektronischer Zustände. Das π^* -Schema bei einem Energieabfall von ca. 285 eV repräsentiert Übergänge von 1s-Elektronen in das unbesetzte π^* -Niveau, wohingegen das σ^* -Schema bei ca. 291 eV den Übergang in das unbesetzte σ^* -Niveau wiedergibt. Das π^* -Schema ist typisch für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff.

Der aus den Spektren ermittelte Anteil an sp^2 -gebundenem Kohlenstoff in den Proben ist in Abbildung 4.25 dargestellt. Die Ergebnisse für unbehandelten GfG-Ruß liefern eine gute Übereinstimmung zwischen den HRTEM- und EELS-Daten. Die schwach ausgeprägte parallele Anordnung der Grapheneinheiten (vgl. Abbildung 4.16) passt gut zur geringen Menge an sp^2 -gebundenen Kohlenstoff, der mittels EELS bestimmt wurde. GfG-Ruß durchläuft eine Veränderung der Nanostruktur während des Oxidationsprozesses, was zu einem Anstieg des Graphitisierungsgrads führt. Der Anteil an sp^2 -Kohlenstoff nimmt von einem Anfangswert von 56 % (unbehandelt) zu einem Endwert von 79 % (oxidiert) zu. EURO VI zeigt fast keine Veränderung in der Hybridisierung vor (89 %) und nach der Oxidation (88 %), was gut mit den Raman-Daten übereinstimmt. Der höhere Anfangswert für sp^2 -Kohlenstoff in der EURO VI-Probe im Vergleich zur EURO IV-Probe ist im leicht ausgeprägteren π^* -Abschnitt bei 285 eV sichtbar. Im Gegensatz dazu, zeigt der EURO IV-Ruß eine Zunahme der Graphitisierung während der Oxidation von 83 % zu 90 % sp^2 -Anteil.

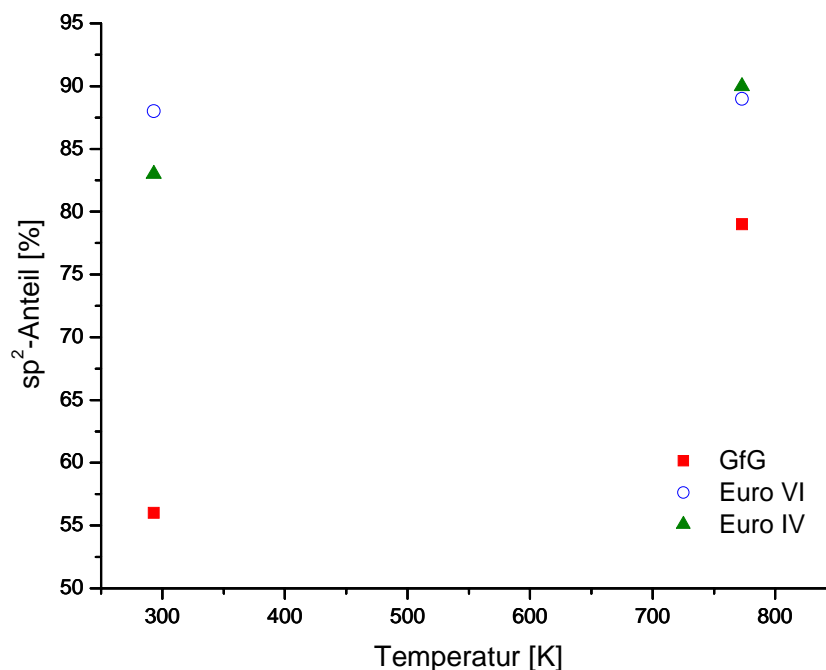


Abbildung 4.25: Änderungen des sp^2 -Anteils während der Oxidation [290]

Dies stimmt gut mit den HRTEM-Untersuchungen überein, bei denen die zunehmende Graphitisierung der EURO IV-Probe durch die Entfernung der in geringem Maße vorhandenen molekularen Schichten und durch leichte Veränderung der Krümmung erklärt werden konnte. Die Abflachung der Graphenschichten während der Oxidation steht zudem in guter Übereinstimmung mit dem Anstieg der sp^2 -hybridisierten Kohlenstofffraktion in der Probe.

4.2 Reaktivitätsbestimmung

4.2.1 Rußmassenkonversion bei steigender Temperatur

Während der Temperatur-Programmierten-Oxidation (TPO) wurden fortlaufend Gas-FTIR-Spektren aufgenommen, um Informationen über die Menge an emittiertem CO_2 und somit der Reaktivität der oxidierten Probe zu erhalten. Das Messintervall zwischen den einzelnen Spektren betrug hierbei jeweils 60 s.

In Abbildung 4.26 sind die Daten der FTIR- CO_2 -Signale für GfG-, EURO VI- und EURO IV-Ruß während der TPO bis 773 K bei einer Heizrate von 5 K/min unter 5 % O_2 in N_2 zu sehen. Die Signale sind jeweils auf das Maximum bei 773 K normiert. Bei GfG-Ruß startet die Reaktion signifikant bei etwa 473 K und erreicht bei 573 K ein Plateau, bei dem die CO_2 -Emission konstant auf einem Niveau verbleibt. Offenbar wird beim ersten steilen Anstieg zwischen 473 K und 573 K bevorzugt der hochreaktive molekulare Kohlenstoff oxidiert. Nachdem dieser abgebrannt ist, verläuft die weitere CO_2 -Entwicklung konstant, bis sie schließlich bei 723 K wieder zu steigen beginnt. Bei 723 K kann eine zweite Verbrennungsstufe beobachtet werden, welche bei 773 K mit dem Ende der TPO abgebrochen wird. Offensichtlich beginnen hier die weniger reaktiven Rußdomänen oxidiert zu werden.

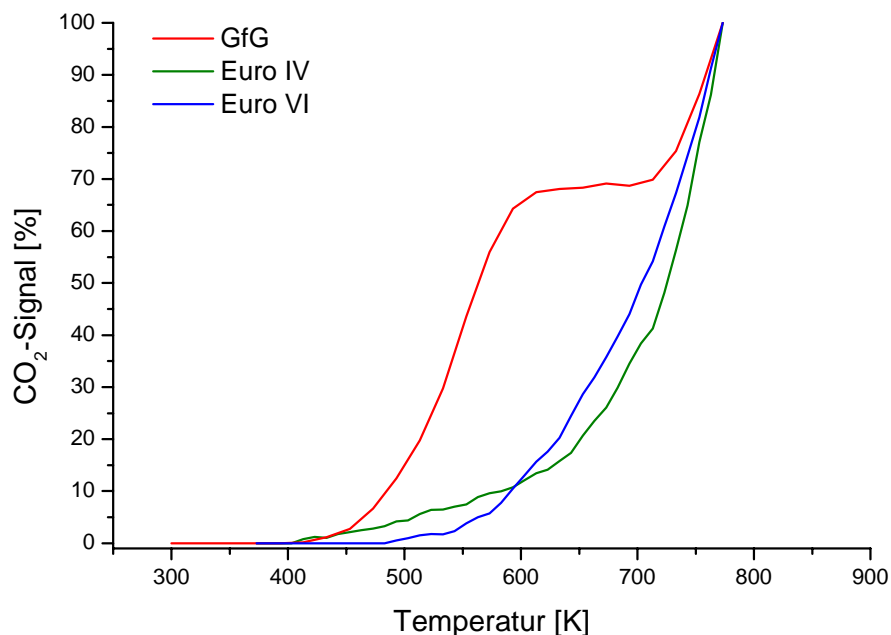


Abbildung 4.26: Normiertes CO_2 -Signal während der TPO-Messung

Die normierten CO₂-Emissionskurven für EURO VI- und IV-Ruß unterscheiden sich deutlich von denen des GfG-Ruß. Die CO₂-Entwicklung setzt bei EURO VI zwar ebenfalls bei etwa 473 K ein, jedoch verläuft die Kurve bis etwa 673 K nahezu linear ansteigend und zeigt erst dann einen exponentiellen Verlauf bis 773 K. Bei EURO IV-Ruß setzt die CO₂-Bildung erst sehr viel später ein. Hier liegt die Starttemperatur bei 573 K und die Kurve zeigt von Anfang an einen nahezu exponentiellen Anstieg. Die geringere CO₂-Emission im Bereich niedriger Temperaturen kann anhand der geringeren Oberflächenfunktionalisierung von EURO VI- und IV- gegenüber GfG-Ruß erklärt werden [16]. Insgesamt verläuft die Oxidation von EURO VI- und IV- langsamer als bei GfG-Ruß und zeigt kein Plateau zwischen 473 K und 573 K.

Abbildung 4.27 zeigt die Massenkonversion ($1-(m/m_0)$) der einzelnen Proben während der TPO-Messung. Die Massenkonversion für GfG, EURO VI, EURO IV und Graphitpulver wurde dabei basierend auf den Werten des CO₂-Signals ermittelt. Der Vergleich dieser Kurven liefert Unterschiede in der Reaktivität, was mit Unterschieden in deren Strukturen zusammenhängt. GfG-Ruß erweist sich hier ebenfalls am reaktivsten. Beginnend ab 423 K, wird ein geringer Massenverlust aufgrund der Desorption von flüchtigen Oberflächengruppen beobachtet. Ein schneller Oxidationsschritt, der auf die Oxidation von hochreaktiven Strukturen (einschließlich stark gebogener fullerenoider und organischer Strukturen) hinweist, setzt bei etwa 450 K ein und zeigt eine Massenkonversion von 65 % bei 773 K.

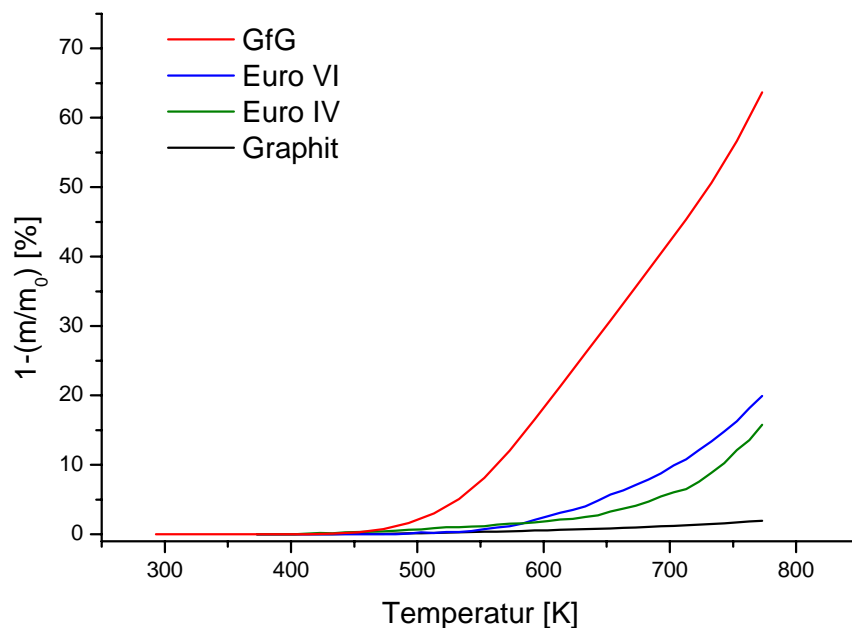


Abbildung 4.27: Massenkonversion während der TPO-Messung unter 5 % O₂ in N₂

Die geringste Reaktivität wurde für Graphitpulver mit einer Massenkonversion von 2 % bei 773 K gefunden, was innerhalb der Messgenauigkeit des Verfahrens lag. Die Dieselrußproben zeigen eine gemäßigte Reaktivität. Bei EURO VI- und EURO IV-Ruß setzt die Verbrennung bei höheren Temperaturen ein (etwa 550 K) und scheint verglichen mit GfG viel langsamer voranzuschreiten. Bei hohen Temperaturen (773 K) ist der Anteil an abgebranntem Ruß für EURO VI (ca. 20 %) und EURO IV (ca. 15 %) viel geringer als im Falle von GfG (ca. 65 %), was auf eine weniger reaktive Struktur bei EURO VI- und EURO IV-Ruß schließen lässt. Es ist jedoch ein leichter Anstieg an Reaktivität bei EURO VI-Ruß im Vergleich zu EURO IV-Ruß festzustellen, was in guter Übereinstimmung mit den Daten aus RM und HRTEM ist.

Abbildung 4.28 zeigt die Massenkonversion (mass conversion, MC) der Proben während einer Temperatur-Programmierten-Desorption (TPD) bis 773 K bei einer Heizrate von 5 K/min unter reinem N₂. Der zum Abbrand benötigte Sauerstoff kann also ausschließlich von auf der Rußoberfläche adsorbierten funktionellen Gruppen herrühren. Man kann deutlich erkennen, dass die Massenkonversionen der untersuchten kohlenstoffhaltigen Substanzen viel geringer sind, als während der TPO (vgl. Abbildung 4.27). Der Anteil an abgebranntem Ruß bei 773 K liegt hier bei ca 19 % für GfG, 7 % für EURO VI und 4 % für EURO IV. Graphitpulver wurde aufgrund seiner geringen Reaktivität nicht untersucht. Dies zeigt, dass ein Teil des zur Oxidation benötigten Sauerstoffs bereits auf der Oberfläche vorhanden ist.

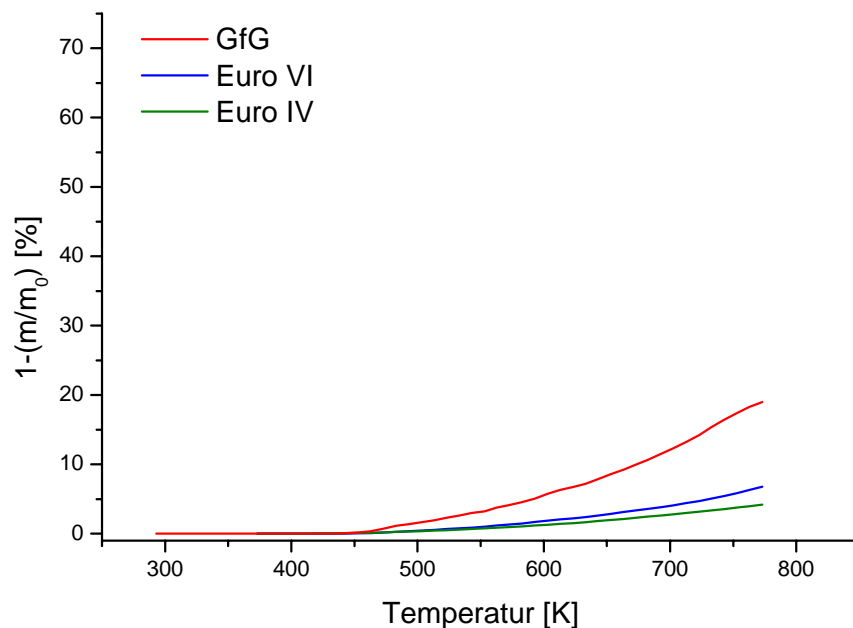


Abbildung 4.28: Massenkonversion während der TPD-Messung unter N₂

4.2.2 Oxidationskinetik bei konstanter Temperatur

Neben den eben gezeigten TPO-Experimenten mit steigender Temperatur wurden auch Versuche bei konstanten Temperaturen durchgeführt, um anschließend daraus die Arrhenius-Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren der einzelnen Ruße zu bestimmen. Hierbei kamen ebenfalls GfG-, EURO VI-, und EURO IV-Ruß zum Einsatz. Versuche mit Graphitpulver wurden aufgrund der geringen Reaktivität gegenüber Sauerstoff nicht durchgeführt.

Zunächst wurden die Rußproben unter Stickstoffstrom auf die gewünschte Initialtemperatur (673 K, 723 K oder 773 K) gebracht. Die Konditionierung der Rußprobe während des Aufheizens im Stickstofffluss vor der eigentlichen Oxidation führte zu geringen Emissionen von CO₂, die der thermischen Zersetzung von sauerstofffunktionellen Oberflächengruppen zugeordnet werden konnten. Nach Erreichen der Endtemperatur (Initialtemperatur für das Oxidationsexperiment) gingen die beobachteten CO₂-Signale schnell auf den Wert Null zurück.

Bei Erreichen der Initialtemperatur nach ca. 15 min wurde von reinem N₂-Trägergasstrom auf die Standardreaktivgasmischung mit 5 % O₂ in N₂ umgestellt. Ab diesem Zeitpunkt (t_0) wurden kontinuierlich FTIR-Spektren der Rußabbrandprodukte aufgenommen, um daraus die Rußmassenkonversion zu bestimmen. Das Messintervall zwischen den einzelnen Spektren betrug hierbei ebenfalls 60 s. Nach jeweils 3 Stunden Oxidationszeit wurden die Experimente manuell abgebrochen.

Abbildung 4.29 bis Abbildung 4.31 zeigen den zeitlichen Verlauf der dimensionslosen residualen Rußmassenkonversion (m/m_0) unter Standardreaktivgasmischung bei drei verschiedenen Initialtemperaturen (673 K, 723 K und 773 K). Die initialen (m_0) sowie residualen (m) Kohlenstoffmassen wurden durch Integration des mittels FTIR-Spektroskopie gemessenen CO₂-Signals über die Zeit bis zum Ende des jeweiligen Oxidationsexperimentes berechnet.

Bei den Versuchen mit konstanter Abbrandtemperatur zeigte sich, wie auch schon vorher bei den Versuchen mit steigender Temperatur, dass zwischen GfG-Ruß und den realen Dieselrußproben stark ausgeprägte Unterschiede in deren Reaktivität auftreten, welche auf Unterschiede in deren Struktur zurückgeführt werden können. Im Folgenden werden die einzelnen Graphen zum Abbrandverhalten genauer analysiert.

In Abbildung 4.29 ist die residuale Massenkonversion bei konstanter Temperatur für GfG-Ruß bei drei verschiedene Initialtemperaturen gegen die Reaktionsdauer aufgetragen. Die Temperaturen wurden dabei so gewählt, dass Unterschiede in den Massenkonversionen deutlich erkennbar waren. Anhand der Grafik zeigt sich ein nahezu exponentieller Abfall der Kohlenstoffmasse zu Beginn der Oxidation, welcher jeweils nach ca. 140 min in eine Sättigung verläuft. Der steilste Abfall erfolgt erwartungsgemäß für die höchste Temperatur mit 773 K und endet als Totalabbrand (100 % MC) der Rußprobe nach etwa 140 min. Ein ähnlich starker Abfall wird zu Beginn der Oxidation bei 723 K beobachtet. Hier verläuft der Massenverlust bis ca. 30 min Reaktionszeit mit dem gleichen exponentiellen Abfall wie bei 773 K. Erst danach verläuft die Oxidation bei 723 K langsamer als bei 773 K, bis sie nach 3 Stunden bei einer Massenkonversion von ca. 75 % abgebrochen wird. Die geringste Rußmassenkonversion bei GfG-Ruß wird für 673 K beobachtet. Hier ist der Rußabbrand weniger stark und endet nach 3 Stunden Oxidationszeit bei einer Massenkonversion von ca. 40 %. Nach etwa 140 min verläuft die Kurve für 673 K in eine Sättigung, wobei folglich kein weiterer Rußabbrand mehr stattfindet. Somit erwies sich GfG-Ruß beim Abbrand mit konstanten Temperaturen unter 5 % O₂ in N₂ als äußerst reaktiv. Die hohe Reaktivität des Rußes ist wiederum ein Indiz für den hohen Grad an struktureller Unordnung, der bereits mit RM und HRTEM gezeigt werden konnte.

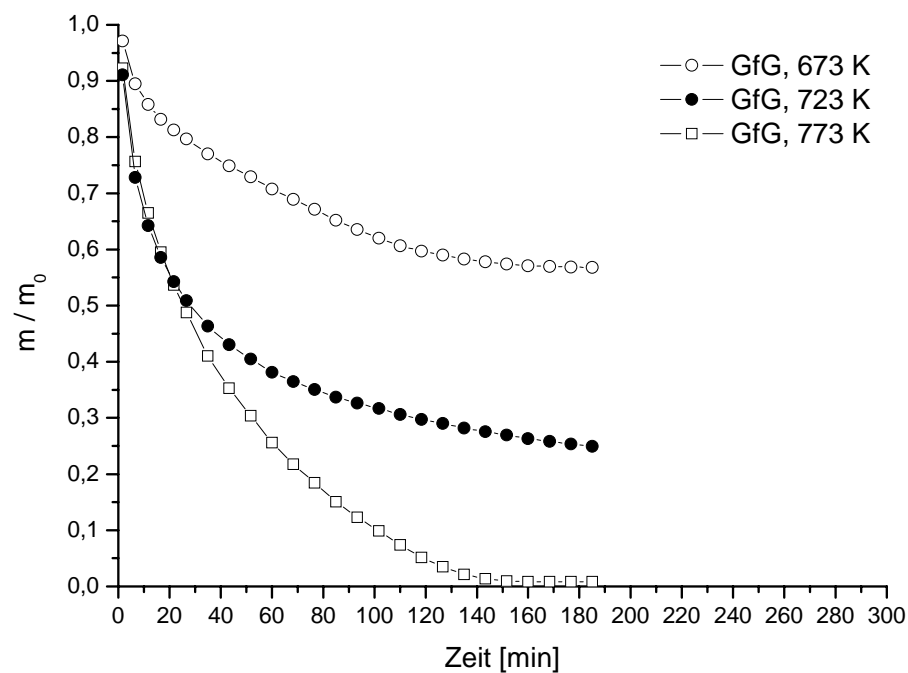


Abbildung 4.29: Massenkonversion bei konstanten Temperaturen für GfG-Ruß

Abbildung 4.30 zeigt die residuale Rußmassenkonzentration für EURO VI-Ruß. Auch hier wurden die Experimente bei drei verschiedenen Temperaturen (673 K, 723 K und 773 K) durchgeführt, um daraus hinterher die Arrheniusparameter bestimmen zu können. Bei näherer Betrachtung wird deutlich, dass für EURO VI-Ruß während der Oxidation bei konstanter Temperatur kein derart exponentieller Abfall der Rußmasse auftritt, wie das bei GfG-Ruß der Fall gewesen ist. Die Kurve für 773 K fällt nahezu linear von Beginn an ab und endet nach 3 Stunden Oxidationsdauer bei einer Rußmassenkonzentration von ca. 65 %. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei der Abbrandkurve für 723 K erkennbar. Hier sieht man ebenfalls einen nahezu linear abfallenden Verlauf bis zu einer Rußmassenkonzentration von ca. 35 % nach 3 Stunden Oxidationszeit. Bei 673 K flacht die Kurve nach ca. 80 min sogar noch ab und endet bei einer residualen Massenkonzentration von ca. 10 %. Insgesamt sind also die Werte der Rußmassenkonzentration für EURO VI-Ruß geringer als für GfG-Ruß. Hieraus wird ersichtlich, dass sich der Verlauf der Abbrandkinetik von EURO VI-Ruß deutlich von der des GfG-Ruß unterscheidet. Anscheinend überlagern sich hier mehrere Abbrandprozesse, was in einer nahezu linear abfallenden Rußmassenkonzentration resultiert. Zudem scheint bei EURO VI-Ruß eine deutlich geringere Reaktivität vorzuherrschen, was auch bereits durch RM und HRTEM gezeigt wurde. Auch die im vorangegangenen Kapitel gezeigten TPO-Messungen mit steigender Temperatur spiegeln dieses Ergebnis wider.

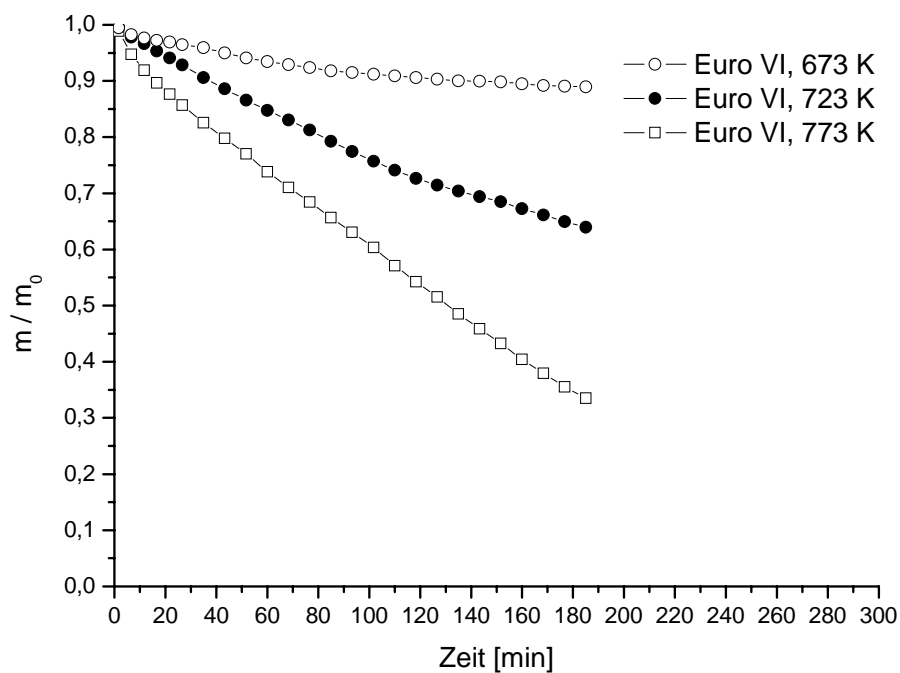


Abbildung 4.30: Massenkonversion bei konstanten Temperaturen für EURO VI-Ruß

In Abbildung 4.31 ist die residuale Massenkonversion für EURO IV-Ruß zu sehen. Das Abbrandverhalten von EURO IV-Ruß bei konstanten Temperaturen (673 K, 723 K und 773 K) ähnelt stark dem Verhalten von EURO VI-Ruß. Die Massenkonversion bei 773 K fällt zunächst leicht exponentiell ab und verläuft nach ca. 60 min annähernd linear abfallend. Auch hier scheinen sich bei diesem Realruß mehrere Abbrandprozesse zu überlagern, was diese Kurvenform zur Folge hat. Nach 3 Stunden Oxidationsdauer endet die Reaktion bei einer Gesamtrußmassenkonversion von 55 %. Bei der Oxidation mit 723 K ist der exponentielle Abfall sehr schwach ausgeprägt. Der Massenumsatz ist hier aufgrund der geringeren Reaktivität des EURO IV-Rußes deutlich niedriger und liefert eine Gesamtmassenkonversion von ca. 23 % am Ende der Oxidationsdauer. Während der Oxidation von EURO IV-Ruß bei 673 K scheint annähernd kein Rußumsatz stattzufinden. Die Gesamtrußmassenkonversion beträgt nach 3 Stunden lediglich 6 %. Auch hierbei wird deutlich, dass die Abbrandkinetik von EURO IV-Ruß sich von der des GfG-Ruß unterscheidet. Bei EURO VI-Ruß scheint, ebenso wie bei EURO VI, eine deutlich geringere Reaktivität vorzuherrschen, was auch bereits durch RM und HRTEM gezeigt wurde. Jedoch ist auch hier ein geringer Unterschied zwischen den Realrußen erkennbar. EURO VI-Ruß scheint somit über eine leicht reaktivere Struktur als EURO IV-Ruß zu verfügen, was anhand der höheren Massenkonversionen deutlich wird.

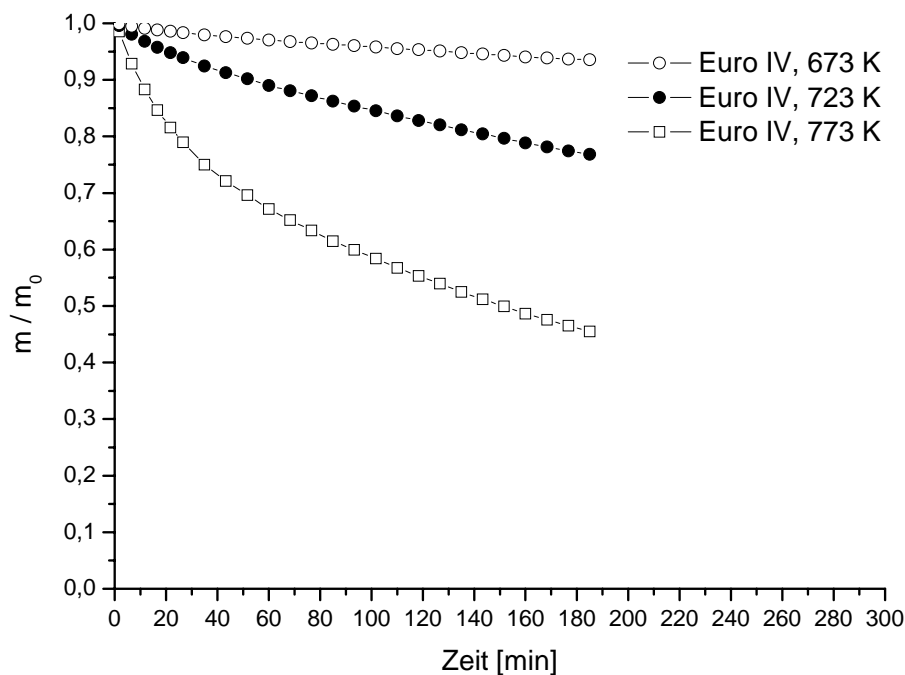


Abbildung 4.31: Massenkonversion bei konstanten Temperaturen für EURO IV-Ruß

4.2.3 Arrhenius Plot und Parameter

Mit Hilfe der Messungen bei konstanten Temperaturen wurden die jeweiligen Arrhenius-Parameter zur Analyse und Beschreibung der Kinetik der Oxidation und Gasifizierung von Ruß ermittelt. Hierzu wurde die bereits erwähnte kohlenstoffmassenspezifische Raten-gleichung pseudo-erster Ordnung herangezogen (vgl. Gleichung 2.5).

Abbildung 4.32 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Ratenkoeffizienten in den Ruß-oxidationsexperimenten unter 5 % O₂ in N₂, welche mittels der Arrheniusbeziehung (vgl. Gleichung 2.4) beschrieben werden kann. Hierbei wurden die Ratenkoeffizienten für GfG-, EURO VI- und EURO IV-Ruß während der Oxidation bei jeweils drei verschiedenen konstanten Temperaturen (673 K, 723 K und 773 K) bestimmt. Die Datenpunkte repräsentieren Mittelwerte der Messdaten über die gesamte Dauer der Oxidation. Die Ausgleichsgeraden sind Exponentialfits basierend auf den Arrhenius-Gleichungen.

Die höchsten Werte für k_m wurden für GfG-Ruß erzielt, was in guter Übereinstimmung mit den Reaktivitätsdaten der TPO ist. EURO VI- und EURO IV-Ruß lieferten für alle drei Temperaturen geringere Werte für k_m . Die Geraden der drei verschiedenen Ruße verlaufen annähernd parallel, was auf lediglich geringe Unterschiede in deren Aktivierungsenergien schließen lässt.

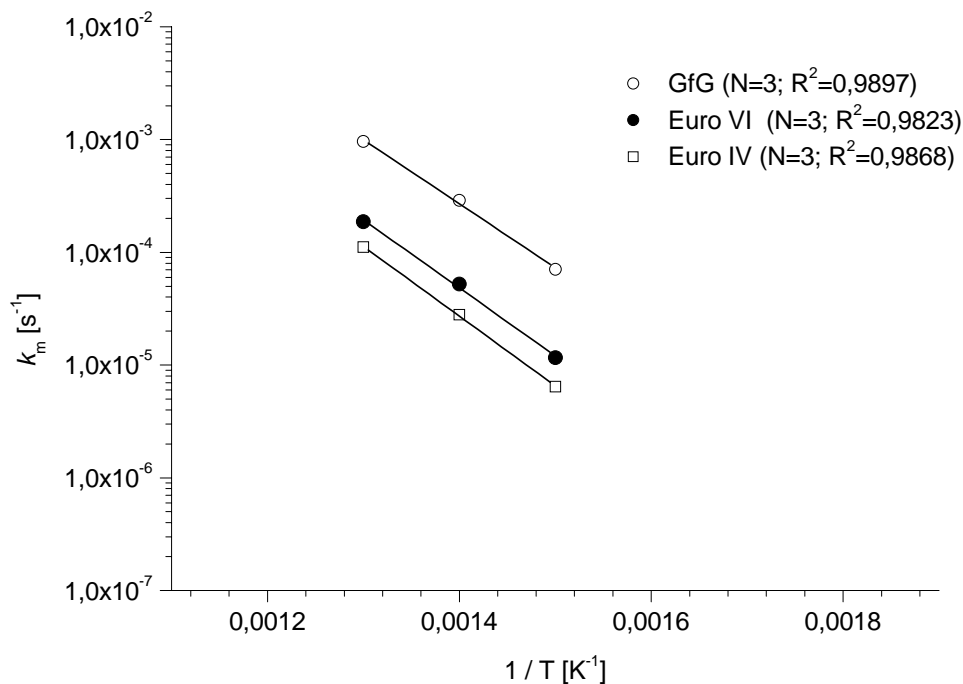


Abbildung 4.32: Temperaturabhängigkeit des Ratenkoeffizienten

Tabelle 4.3: Arrhenius-Parameter, D1-FWHM und Differenzintegrale

	E_a [kJ mol ⁻¹]	A [s ⁻¹]	D1 FWHM [cm ⁻¹]	Differenzintegrale
GfG-Ruß	108,1 ± 4,8	2,49 ± 2,25 × 10 ⁴	225 ± 7	82,7
EURO VI-Ruß	115,6 ± 5,3	1,37 ± 2,44 × 10 ⁴	158 ± 5	54,6
EURO IV-Ruß	118,1 ± 2,4	1,17 ± 1,50 × 10 ⁴	145 ± 3	50,4

Das Bestimmtheitsmaß (R^2) ist ebenfalls im Diagramm mit angegeben und liegt generell über 0,98. Insgesamt stiegen die beobachteten Oxidationsratenkoeffizienten für die Rußsubstanzen in der Reihenfolge EURO IV < EURO VI < GfG-Ruß an. Folglich repräsentiert auch hier der GfG-Modellruß das obere Reaktivitätslimit und es zeichnet sich anhand dieser Daten ein ähnlicher Reaktivitätstrend wie bei den Versuchen mit steigender Temperatur ab.

Die präexponentiellen Faktoren (A) und Aktivierungsenergien (E_a), welche aus den dargestellten Exponentialfits anhand der Geradensteigung und des y-Achsenabschnitts errechnet wurden, sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Die Aktivierungsenergien sind, wie bereits angedeutet, relativ ähnlich für die unterschiedlichen Rußarten und bewegen sich zwischen 108,1 ± 4,8 kJ mol⁻¹ für GfG-Ruß und 118,1 ± 2,4 kJ mol⁻¹ für EURO IV-Ruß. Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich bei den präexponentiellen Faktoren. Hier bewegen sich die Werte im Bereich von 2,49 ± 2,25 × 10⁴ s⁻¹ für GfG-Ruß und 1,17 ± 1,50 × 10⁴ s⁻¹ für EURO IV-Ruß. Die Daten für EURO VI- liegen in beiden Fällen zwischen denen von GfG- und EURO IV-Ruß, was auch bereits anhand der Reaktivität während der TPO festzustellen war.

Die Werte für die Aktivierungsenergien sind konsistent mit denen anderer Studien für die Oxidation und Gasifizierung von Ruß mittels O₂. Ahlström und Odenbrand [118] ermittelten beispielsweise für die Oxidation von Dieselruß mit Sauerstoff 106 kJ mol⁻¹, *Yezeretes et al.* [121] Werte im Bereich von 100 bis 125 kJ mol⁻¹ und *Neeft et al.* [119] 168 kJ mol⁻¹. Diese Daten stellen somit eine Art Überlagerung mehrerer Abbrandprozesse dar und unterstreichen die Ergebnisse der TPO- und RM-Untersuchungen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass GfG-Ruß aufgrund seiner ungeordneten Struktur am reaktivsten ist und somit auch die geringste Aktivierungsenergie aufweist. Die beiden Realruße EURO IV und VI zeigen eine moderate Reaktivität und besitzen somit auch höhere Aktivierungsenergien als GfG-Ruß. Dennoch bleibt festzustellen, dass EURO VI-Ruß auch hier geringfügig niedrigere Werte als EURO IV-Ruß für E_a liefert. Dies ist wiederum in guter Übereinstimmung mit den TPO- und RM-Daten.

4.2.4 Struktur-Reaktivitäts-Korrelation von Ruß

Um den Zusammenhang zwischen ramanspektroskopischen Parametern und Rußreaktivität für Experimente mit steigenden Temperaturen genauer zu untersuchen, wurden die D1-Halbwertsbreiten von GfG, EURO VI, EURO IV-Ruß und Graphitpulver gegen die Massenkonversion ($1-(m/m_0)$) aufgetragen (vgl. Abbildung 4.33).

Bei GfG-Ruß zeigte sich, dass die Veränderungen der Mittelwerte der D1-FWHM bis etwa 20 % Massenkonversion im Bereich der Standardabweichung blieben ($225 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ für unbehandelten GfG-Ruß). Danach nahm die D1-Bandbreite langsam bis auf einen Wert von $203 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ bei 65 % Massenkonversion (dementsprechend 773 K) ab, was eine Zunahme an chemischer Homogenität und struktureller Ordnung in GfG-Ruß während der TPO anzeigt. Bei EURO VI- und EURO IV-Ruß liegen die Werte der D1-FWHM verglichen mit GfG-Ruß generell viel niedriger. Während der Oxidation für die EURO VI- und EURO IV-Rußproben wurden nur geringe oder keine signifikanten Änderungen gefunden. Für EURO VI-Ruß änderte sich die D1-Halbwertsbreite von $158 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ bei der unbehandelten Probe auf $145 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ bei 20 % Massenkonversion, was einer Temperatur von 773 K entspricht.

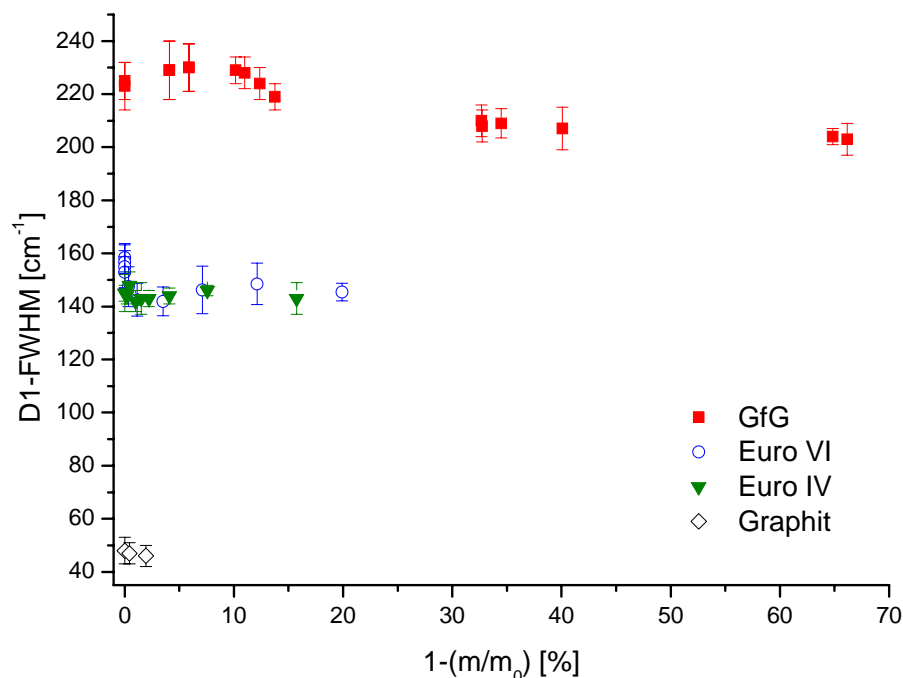


Abbildung 4.33: Änderungen der D1-FWHM über der Massenkonversion

Im Fall von EURO IV-Ruß bleibt der Wert der D1-FWHM nahezu unverändert ($145 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ bei unbehandeltem Ruß und $143 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ bei 15 % Massenkonversion), was einen etwas niedrigeren Grad an chemischer Heterogenität und stuktureller Unordnung im Vergleich zu EURO VI-Ruß anzeigt. Graphit liefert lediglich 2 % Massenkonversion und keine Änderungen der D1-FWHM während der TPO.

Abbildung 4.34 zeigt einen steilen Abfall des *R3*-Parameters (relative Intensität der D3-Bande) von GfG-Ruß von $0,57 \pm 0,07$ am Anfang des Oxidationsprozesses auf $0,32 \pm 0,03$ bei 13 % Massenkonversion. Ab etwa 20 % Massenkonversion verbleibt der *R3*-Parameter konstant bis zum Ende der TPO. Dieser steile Abfall deutet auf eine bevorzugte Oxidation des hochreaktiven molekularen Kohlenstoffs hin. Der Anteil an molekularem Kohlenstoff in GfG-Ruß kann somit auf etwa 20 % geschätzt werden. Für EURO VI- und EURO IV-Ruß zeigen die Werte des *R3*-Parameters keine signifikanten Veränderungen im Laufe der Oxidation. Die Anfangswerte des *R3*-Parameters ($0,36 \pm 0,03$ für EURO VI und $0,32 \pm 0,07$ für EURO IV) sind viel geringer als der Anfangswert für GfG-Ruß ($0,57 \pm 0,07$) und bleiben konstant im Bereich der Standardabweichung bis 20 % Massenkonversion für EURO VI-Ruß und 15 % Massenkonversion für EURO IV-Ruß, was beides einer Temperatur von 773 K entspricht.

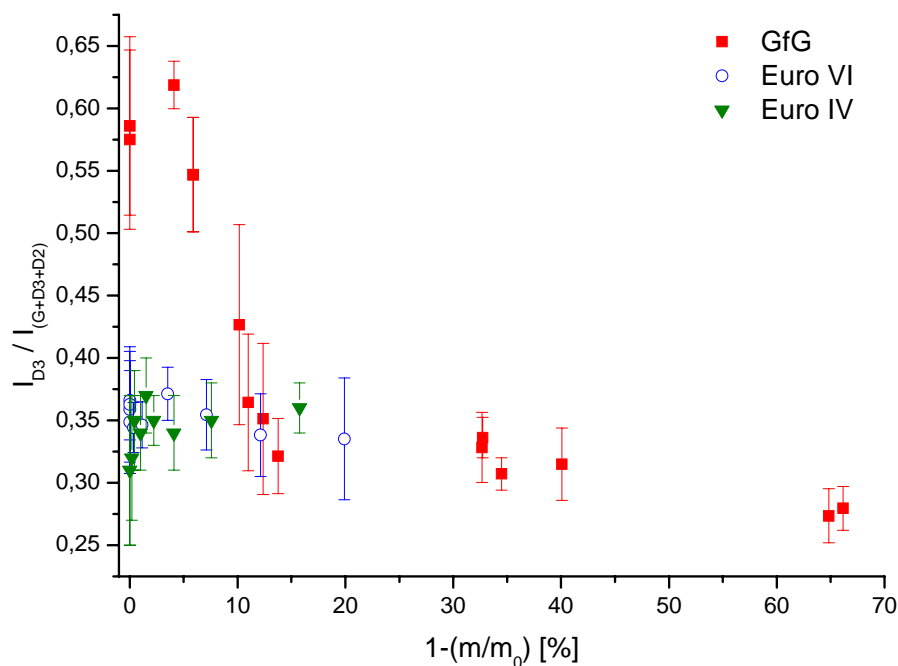


Abbildung 4.34: Änderungen der relativen D3-Intensität über der Massenkonversion

Der Anteil an molekularem Kohlenstoff in EURO VI- und EURO IV-Ruß scheint somit auch geringer zu sein als in GfG-Ruß. Insgesamt zeigen die relative Intensität der D3-Bande und die Halbwertsbreite der D1-Bande gute Übereinstimmung mit dem Anteil an molekularem Kohlenstoff und der strukturellen Ordnung in GfG-Ruß. Tatsächlich zeigen diese beiden Parameter bei GfG-Ruß signifikante Veränderungen in zwei verschiedenen Temperaturregionen. EURO VI- und EURO IV-Ruß scheinen nur teilweise durch gut unterscheidbare Strukturen, wie molekularen Kohlenstoff und graphitische Gitter, charakterisiert und somit besser geordnet zu sein.

Des weiteren war es von Interesse, einen Zusammenhang zwischen spektroskopischen Parametern, dispersivem Charakter der D-Mode und Rußreaktivität bei den Experimenten mit konstanten Temperaturen zu ermitteln. Hierzu wurden die D1-Halbwertsbreiten von GfG-, EURO VI- und EURO IV-Ruß (vgl. Abbildung 4.35) sowie die ermittelten Differenzintegrale (vgl. Abbildung 4.36) gegen die Aktivierungsenergie aufgetragen. Im Falle der D1-FWHM konnten jeweils die Fehlerintervalle mit angegeben werden, da diese Daten Mittelwerte aus mehreren Spektren darstellen. Zur besseren Veranschaulichung wurden zudem anhand der Daten Regressionsgeraden ermittelt und aufgetragen.

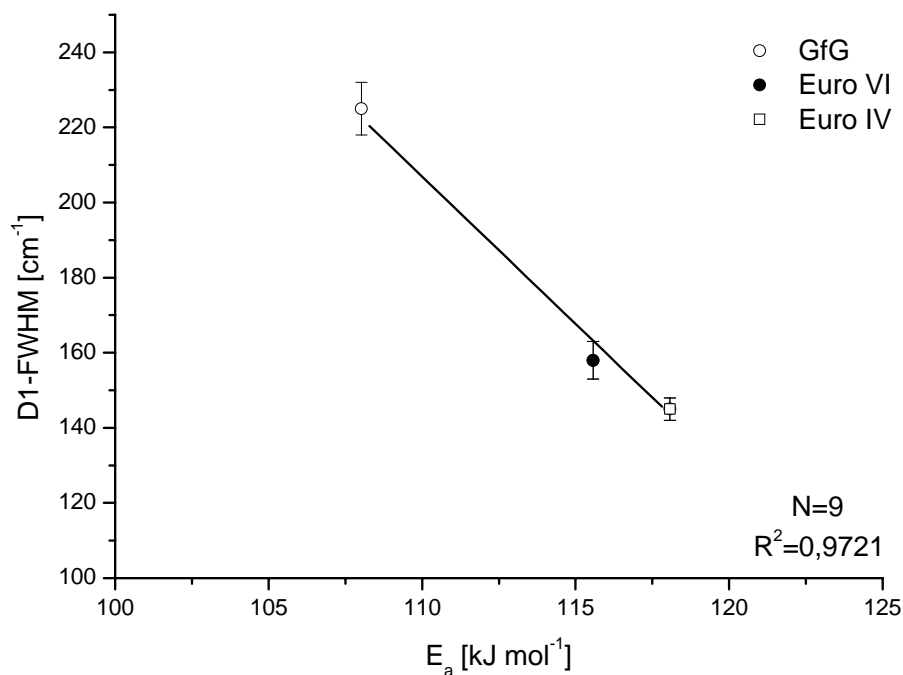


Abbildung 4.35: D1-FWHM über der Aktivierungsenergie

Aus Abbildung 4.35 wird deutlich, dass bei den untersuchten Rußen zwischen der D1-Halbwertsbreite und der Aktivierungsenergie ein nahezu linearer Zusammenhang besteht. Demzufolge lassen sich anhand der ramanspektroskopischen Parameter direkt Aussagen über die Reaktivität treffen. Für GfG-Ruß wurde mittels Raman-Spektroskopie der höchste Wert für die D1-FWHM festgestellt ($225 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$), was auf einen hohen Grad an struktureller Unordnung hinweist. Gleichzeitig besitzt GfG-Ruß die geringste Aktivierungsenergie ($108,1 \pm 4,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) von allen hier untersuchten Rußproben. Die geringe Aktivierungsenergie und der hohe Grad an struktureller Unordnung stehen in guter Übereinstimmung mit der hohen Reaktivität, die auch in den Kinetikexperimenten ermittelt wurde. EURO VI- und EURO IV-Ruß weisen beide einen höheren Grad an struktureller Ordnung als GfG-Ruß auf und besitzen zudem eine höhere Aktivierungsenergie. EURO VI-Ruß liefert einen Wert für die D1-FWHM von $158 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ und liegt somit geringfügig über dem Wert von EURO IV mit $145 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Die Aktivierungsenergie von EURO VI-Ruß ($115,6 \pm 5,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) liegt ebenfalls geringfügig niedriger als die von EURO IV-Ruß ($118,1 \pm 2,4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Somit zeigt sich wiederum eine gute Übereinstimmung zwischen dem Grad der Unordnung, der Aktivierungsenergie und der Reaktivität aus den Kinetikuntersuchungen. Auch hier ist eine geringfügig höhere Reaktivität für EURO VI-Ruß im Vergleich zu EURO IV-Ruß zu verzeichnen.

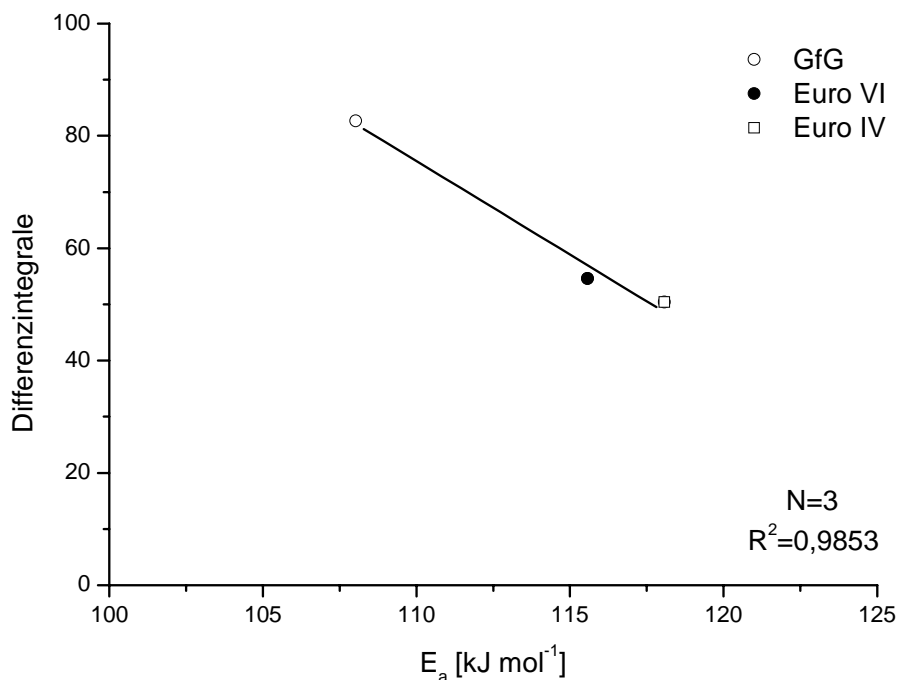


Abbildung 4.36: Differenzintegralwerte über der Aktivierungsenergie

Abbildung 4.36 zeigt ebenfalls einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen den Werten der Differenzintegrale (vgl. Tabelle 4.1) und den jeweiligen Aktivierungsenergien. Die Werte der Differenzintegrale wurden aus den Differenzspektren (vgl. Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15) der verschiedenen Anregungswellenlängen (514 nm und 633 nm) ermittelt. Hierzu wurden zunächst die Flächen der einzelnen Kurven der Differenzspektren im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} integriert und anschließend die Integralwerte der jeweiligen unbehandelten und oxidierten Rußproben voneinander abgezogen. Die dadurch erhaltenen Differenzintegrale stellen somit einen absoluten Wert zur Bestimmung des Unterschieds zwischen den einzelnen Spektren dar.

Wie zuvor erläutert, nehmen die Aktivierungsenergien in der Reihenfolge EURO IV > EURO VI > GfG ab. Die Differenzintegrale verhalten sich genau umgekehrt. Das Differenzintegral von GfG-Ruß liefert einen Wert von 82,7, was gleichzeitig den höchsten Wert von allen hier untersuchten Rußproben darstellt. Die Differenzintegrale für EURO VI- und EURO IV-Ruß liegen wieder relativ nahe beieinander. EURO VI- zeigt mit 54,6 auch hier einen leicht höheren Wert als EURO IV-Ruß mit 50,4. Insgesamt folgen die Differenzintegrale in Abhängigkeit von der jeweiligen Aktivierungsenergie einem nahezu linearen Trend, der auch die Ergebnisse der Kinetikuntersuchungen widerspiegelt.

Folglich kann aufgrund der linearen Zusammenhänge zwischen D1-FWHM und Aktivierungsenergie auf der einen Seite und Differenzintegralen und Aktivierungsenergie auf der anderen Seite, eine Korrelation zwischen Struktur und Reaktivität der Rußproben aufgezeigt werden. Die ramanspektroskopischen Parameter und die Daten der Analyse des dispersiven Charakters der D-Mode, welche Informationen über die strukturelle Ordnung liefern, stehen folglich in direktem Zusammenhang mit der Reaktivität und können zur Bestimmung der Reaktivität mittels Messung der Struktur herangezogen werden.

4.3 PAH- und Carbonylbestimmung

4.3.1 Proben EURO V-NFZ

Um Veränderungen der Konzentrationen an PAH und Carbonylen im Abgas beim Betrieb mit Biokraftstoffen und Kraftstoffmischungen zu bestimmen, wurden Untersuchungen an einem EURO V-NFZ am LKW-Rollenprüfstand der TU Graz durchgeführt.

Hierbei wurden zwei verschiedene Zulassungszyklen beprobt. Der FIGE-Zyklus stellt einen dynamischen Fahrzyklus dar, wie er im normalen Straßenverkehr stattfindet. Dahingegen liefert der ESC-Zyklus ein Abbild eines stationären Fahrzyklus. Der FIGE-Zyklus hat eine Dauer von etwa 30 Minuten und wurde jeweils doppelt gefahren, um eine höhere Waschflaschen- und Filterbeladung für die anschließende Analytik zu erzielen. Die Beprobung dauerte beim FIGE-Zyklus folglich insgesamt 60 Minuten. Beim ESC-Zyklus wurde jeder der 13 stationären Lastpunkte für je 5 Minuten beprobt, was zu einer Gesamtprobenahmedauer von 65 Minuten pro Filter und Waschflaschenpaar geführt hat.

Durch jeden der drei parallel geschalteten Filter zur PAH-Sammlung wurde ein Abgasvolumenstrom von 30 L/min geleitet. Die Waschflaschenpaare mit der DNPH-Absorptionslösung wurden mit jeweils 0,5 L/min Abgasvolumenstrom beprobt. Da die Proben aus dem Verdünnungstunnel entnommen wurden, mussten die erhaltenen Werte anschließend noch mittels der Verdünnungsfaktoren korrigiert werden.

Beim EURO V-NFZ kamen als Treibstoffe fossiler Diesel, die Treibstoffgemische B7, B10 und B7+3, sowie die Biotreibstoffe B100 (FAME) und Pflanzenöl zum Einsatz. Pflanzenöl wurde sowohl als Serienprodukt, wie auch als kaltgepresste Variante in einem Stichversuch getestet. Des weiteren wurde beim FIGE-Zyklus ein 2-Tanksystem von Yelltec verwendet, wobei in diesem System die Start- und Endphase des Zyklus mit fossilem Diesel und die restliche Zeit des Zyklus mit Pflanzenöl gefahren wurde.

Betrachtet man Abbildung 4.37 und Abbildung 4.38, so wird deutlich, dass bereits zwischen den verschiedenen Fahrzyklen geringe Unterschiede in den Konzentrationen an emittierten PAH auftreten. Der dynamische FIGE-Zyklus scheint beispielsweise für fossilen Dieselmotorkraftstoff insgesamt mehr PAH pro m^3 Abgasvolumen zu erzeugen (ca. 1350 ng/m^3), als der ESC-Fahrzyklus (ca. 1100 ng/m^3). Dies scheint seine Ursache in der dynamischen Auslegung des FIGE-Fahrzyklus zu haben, da hier mehrere Lastwechsel stattfinden, bei denen die Verbrennung nur unvollständig abläuft.

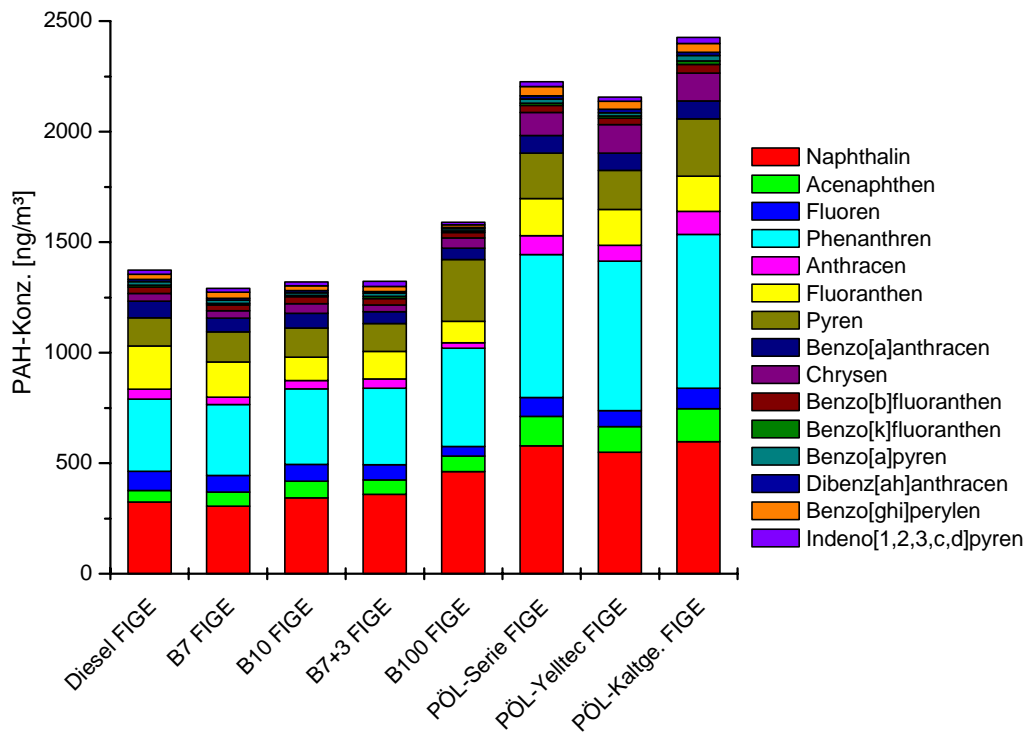


Abbildung 4.37: PAH-Konzentrationen im Abgas des EURO V-NFZ (FIGE-Zyklus)

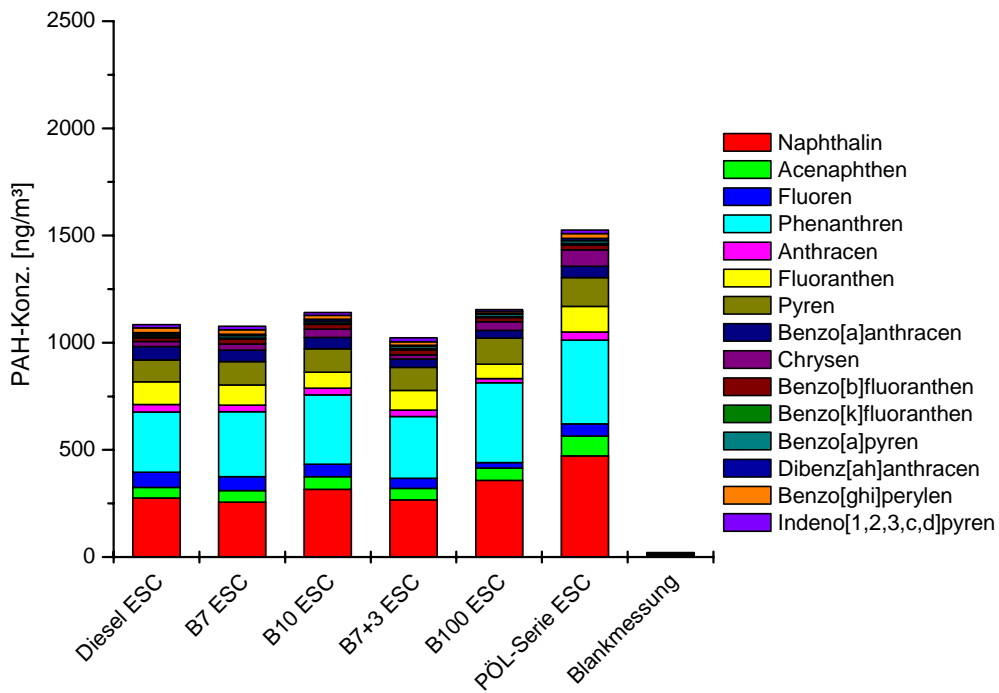


Abbildung 4.38 PAH-Konzentrationen im Abgas des EURO V-NFZ (ESC-Zyklus)

Aus Abbildung 4.37 ist zu erkennen, dass während des FIGE-Zyklus zwischen fossilem Diesel (ca. 1350 ng/m^3) und den Kraftstoffmischungen B7, B10 und B7+3 kaum Konzentrationsunterschiede bei den PAH im Abgas auftreten. Biodiesel (B100) liefert in diesem Fall leicht höhere Werte (ca. 1550 ng/m^3) als fossiler Diesel, jedoch ist der Unterschied nur minimal. Pflanzenöl zeigt jedoch eine deutliche Erhöhung der PAH-Konzentrationen im Abgas. Sowohl das Pflanzenöl im Serienzustand (ca. 2250 ng/m^3), als auch die Yelltec-Zweitankapplikation (ca. 2200 ng/m^3) liefern Werte, die um ca. 60 % höher liegen als bei fossilem Diesel. Somit führt das Yelltec-System zu keiner signifikanten Veränderung bei den PAH-Emissionen gegenüber PÖL im Serienzustand. Die PAH-Emissionen von kaltgepresstem Pflanzenöl (ca. 2400 ng/m^3) liegen geringfügig über denen von Pflanzenöl im Serienzustand.

Eine mögliche Erklärung für das verstärkte Auftreten von PAH-Emissionen während des Betriebs mit Pflanzenöl wäre, dass moderne Motoren vor allem auf die Verwendung von wohl-definierten fossilen Dieselkraftstoffen eingestellt und somit für die Verbrennung von Pflanzenöl nicht direkt geeignet sind [178, 193]. Betrachtet man neben der Summe der PAH auch die einzelnen emittierten Komponenten so wird deutlich, dass im Falle des EURO V-NFZ im FIGE-Zyklus vor allem die PAH Naphthalin, Phenanthren, Fluoranthen und Pyren einen Großteil der PAH-Komponenten im Abgas ausmachen. Dieses Verhalten scheint für alle hier verwendeten Treibstoffe konsistent zu sein. Somit scheint es keine signifikanten prozentualen Unterschiede in der PAH-Zusammensetzung zwischen den verwendeten Kraftstoffen zu geben.

Abbildung 4.38 zeigt die PAH-Konzentrationen in Abhängigkeit des verwendeten Kraftstoffs während des ESC-Zyklus. Im Gegensatz zu FIGE-Zyklus wurden im ESC-Zyklus keine Untersuchungen mit dem Yelltec-Zweitanksystem und mit kaltgepresstem Pflanzenöl durchgeführt. Auch hier kann man kaum Konzentrationsunterschiede zwischen fossilem Diesel (ca. 1100 ng/m^3) und den Kraftstoffmischungen B7, B10 und B7+3 feststellen. Auch der getestete Biodieseltreibstoff (B100) liefert Werte, die mit denen von fossilem Diesel vergleichbar sind (ca. 1150 ng/m^3). Lediglich das Pflanzenöl zeigt wiederum eine Erhöhung in der PAH-Gesamtkonzentration (ca. 1500 ng/m^3). Hier liegen die gefundenen Konzentrationswerte um ca. 25 % über denen von fossilem Diesel. Zudem ist in dieser Abbildung eine Blankmessung am Verdünnungstunnel bei ausgeschaltetem Motor mit aufgezeigt. Aus dieser wird ersichtlich, dass die Blankwerte vernachlässigbar gering sind.

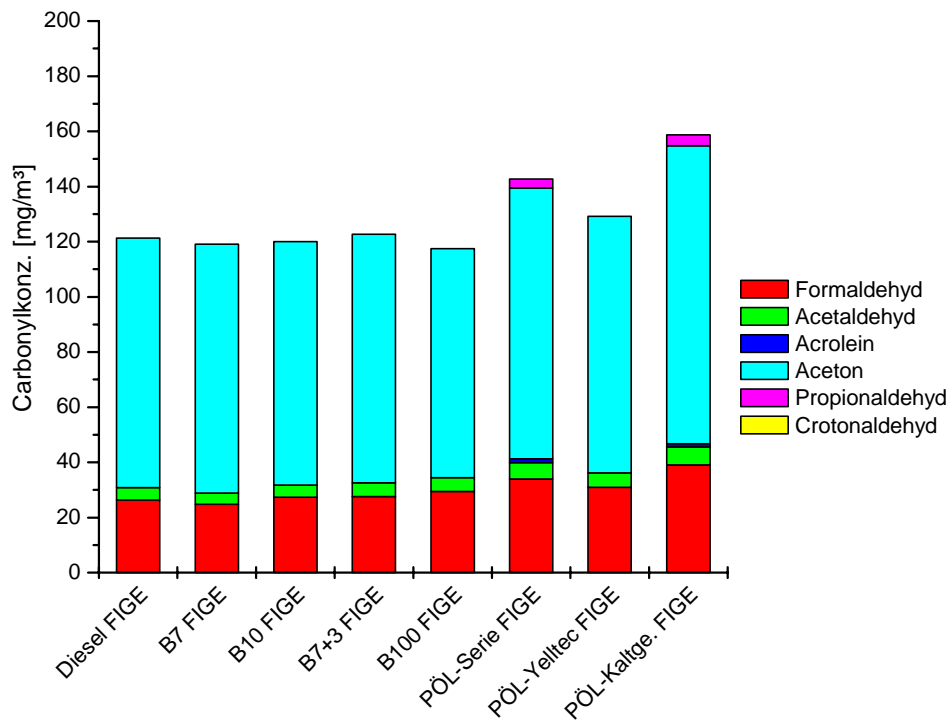


Abbildung 4.39: Carbonylkonzentrationen im Abgas des EURO V-NFZ (FIGE-Zyklus)

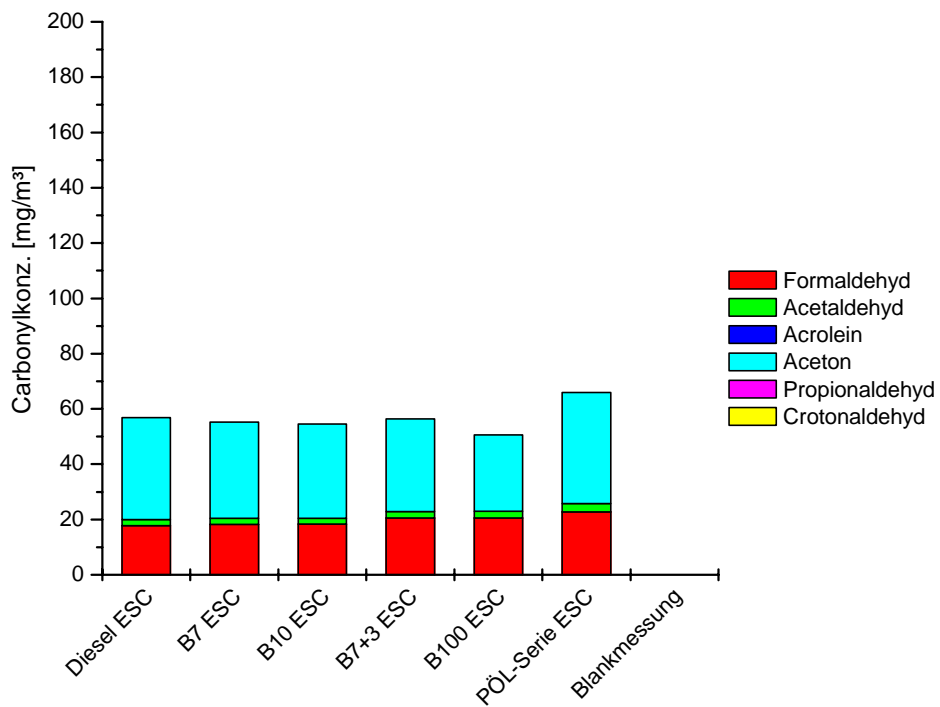


Abbildung 4.40: Carbonylkonzentrationen im Abgas des EURO V-NFZ (ESC-Zyklus)

Betrachtet man wiederum die einzelnen emittierten Komponenten, so zeigt sich ein hauptsächlichlicher Anteil von Naphthalin, Phenanthren und Pyren im Abgas des EURO V-NFZ im ESC-Zyklus. Auch hier scheint dieses Verhalten für alle untersuchten Treibstoffe konsistent zu sein. Die ermittelten Werte liegen im Bereich der Literaturwerte [312].

In Abbildung 4.39 und Abbildung 4.40 sind die Carbonylkonzentrationen im Abgas in Abhängigkeit des verwendeten Kraftstoffs aufgetragen. Man erkennt ebenfalls, dass bereits zwischen den verschiedenen Fahrzyklen Unterschiede in den Konzentrationen an emittierten Carbonylen auftreten. Während des dynamischen FIGE-Zyklus werden für fossilen Dieselmotoren insgesamt mehr Carbonylverbindungen pro m^3 Abgasvolumen erzeugt (ca. 120 mg/m^3) als im stationären ESC-Fahrzyklus (ca. 55 mg/m^3).

Abbildung 4.39 zeigt die Carbonylkonzentrationen im Abgas der verschiedenen Kraftstoffe beim FIGE-Fahrzyklus. Zwischen fossilem Diesel (ca. 120 mg/m^3) sowie den Kraftstoffmischungen B7, B10 und B7+3 und auch reinem Biodiesel (B100), sind kaum Konzentrationsunterschiede erkennbar. Bei diesen Kraftstoffen werden vor allem Aceton und Formaldehyd gebildet. Zudem ist Acetaldehyd in geringem Maße im Abgas vorhanden. Bei den untersuchten Pflanzenölkraftstoffen liegen die Werte für Carbonyle im Abgas etwas höher als für fossilen Diesel. Pflanzenöl im Serienzustand (ca. 145 mg/m^3) und kaltgepresstes Pflanzenöl (ca. 160 mg/m^3) bilden zudem noch geringe Mengen an Acrolein und Propionaldehyd im Abgas. Das verstärkte Auftreten von Acrolein beim Betrieb mit Pflanzenöl wurde bereits in der Literatur beschrieben [180, 187, 192, 271]. Lediglich das hier untersuchte Pflanzenöl-Zweitanksystem von Yelltec lieferte keine signifikant erhöhten Werte für Carbonyle im Vergleich zu fossilem Diesel und auch das Auftreten von Acrolein konnte hier nicht beobachtet werden.

Abbildung 4.40 ist zu entnehmen, dass während des ESC-Fahrzyklus die Carbonylkonzentrationen im Abgas zwischen den verschiedenen Kraftstoffen nicht sehr stark divergieren. Die Werte für fossilen Diesel, den Mischungen B7, B10 und B7+3 und Biodiesel (B100) liegen in etwa im selben Bereich (ca. 55 mg/m^3). Pflanzenöl im Serienzustand liefert Werte die etwa 20 % höher liegen (ca. 65 mg/m^3). Zudem erkennt man, dass die Blankwerte für Carbonyle vernachlässigbar gering sind. Betrachtet man nicht nur die Summe der Carbonylverbindungen, sondern die einzelnen emittierten Komponenten, so zeigt sich, dass vor allem Aceton und Formaldehyd neben einem geringen Anteil an Acetaldehyd gebildet werden. Das Auftreten von Acrolein bei Pflanzenöl wird während des ESC-Zyklus nicht beobachtet. Dieses Verhalten scheint für alle hier verwendeten Treibstoffe konsistent zu sein.

4.3.2 Proben EURO IV-PKW

Die Proben des EURO IV-PKW mit Ottomotor wurden am PKW-Rollenprüfstand der TU Wien gesammelt. Bei den Treibstoffen wurde, ausgehend vom Referenz-Benzin, der Anteil an Bioethanol zum E85 hin gesteigert (E03, E05, E10, E75). Die jeweilige Zahl gibt dabei den Anteil an Bioethanol in fossilem Ottokraftstoff an.

Auch hier wurden zwei verschiedene Zulassungszyklen beprobt und beide Zyklen, sowohl der NEDC als auch der CADC, stellen dynamische Fahrzyklen dar, wie man sie im normalen Straßenverkehr antrifft. Der NEDC ist der Zulassungszyklus der Euro-Norm und besteht aus einer Kaltstartphase bei -7 °C (Typ 6) und einer Warmstartphase bei 20 °C (Typ 1). Der CADC gliedert sich in drei Teilbereiche, bei denen eine Stadt- (urban), eine Überland- (road) und ein Autobahnfahrt (motorway) simuliert werden. Leider konnte aufgrund des geringeren Hubraums beim PKW im Vergleich zum NFZ und eines daraus resultierenden geringeren Abgasvolumens keine Trennung der Probenahme für die beiden Zyklen vorgenommen werden. Somit wurden hier sowohl der NEDC-Zyklus, als auch der CADC-Zyklus für den jeweiligen Kraftstoff als eine Probe gesammelt und anschließend analysiert. Die Beprobung des NEDC-Zyklus dauerte ca. 40 Minuten, wobei jeweils der gesamte Kaltstart- und Warmstartbetrieb beprobt wurden ($2 \times$ ca. 20 min). Beim CADC-Zyklus wurden die drei Teilbereiche (urban, road, motorway) für insgesamt ca. 40 Minuten beprobt. Dies führte zu einer Gesamtprobenahmedauer von 80 Minuten pro Filter und Waschflaschenpaar für NEDC- und CADC-Zyklus zusammen.

In Abbildung 4.41 und Abbildung 4.42 sind die PAH- und Carbonylkonzentrationen im Abgas des EURO IV-PKW in Abhängigkeit des jeweiligen verwendeten Kraftstoffs aufgetragen. Die Werte der PAH-Konzentrationen unterscheiden sich nicht signifikant zwischen den einzelnen untersuchten Kraftstoffen (vgl. Abbildung 4.41). Die Gesamtkonzentrationswerte an PAH im Abgas für fossilen Ottokraftstoff sind nahezu identisch mit denen von E03, E05, E10, E75 und E85 (jeweils ca. 280 ng/m^3). Somit treten zwischen den untersuchten Kraftstoffen lediglich geringe Unterschiede in den PAH-Konzentrationen im Abgas auf. Insgesamt liegen die Konzentrationswerte hier jedoch deutlich niedriger, als das beim EURO V-NFZ der Fall war (ca. 1350 ng/m^3 für fossilen Diesel beim EURO V-NFZ). Dies kann auf den geringeren Hubraum und somit geringeren Kraftstoffverbrauch zurückgeführt werden. Zudem ist in dieser Abbildung eine Blankmessung am Verdünnungstunnel bei ausgeschaltetem Motor aufgezeigt. Hieraus erkennt man, dass die Blankwerte für die PAH-Konzentrationen auch in diesem Fall vernachlässigbar gering sind.

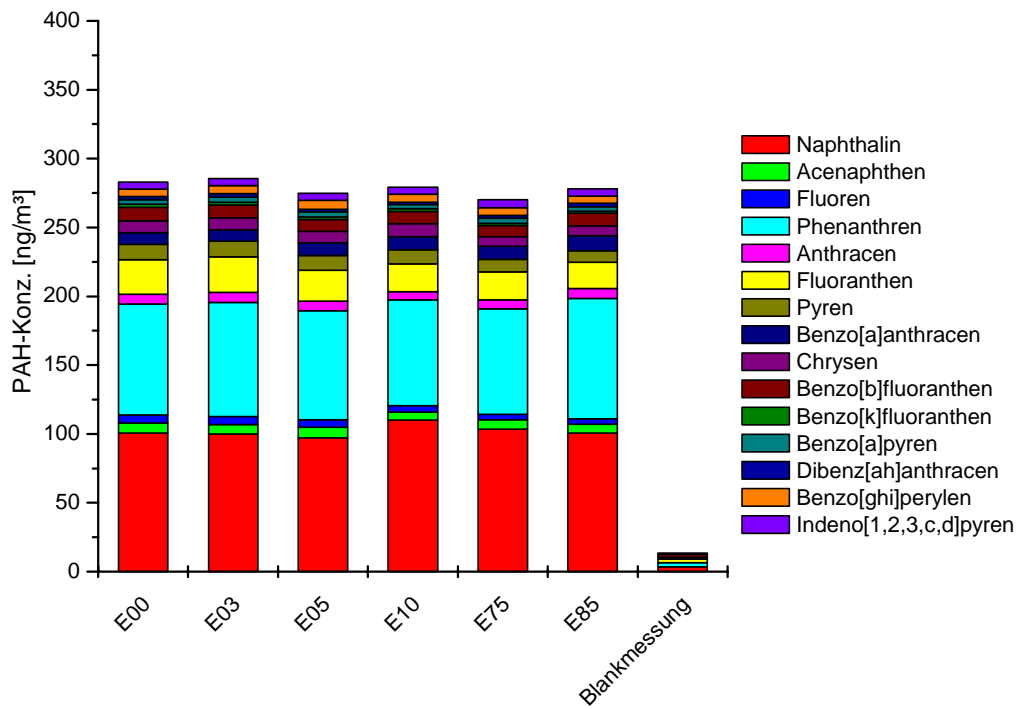


Abbildung 4.41: PAH-Konzentrationen im Abgas des EURO IV-PKW

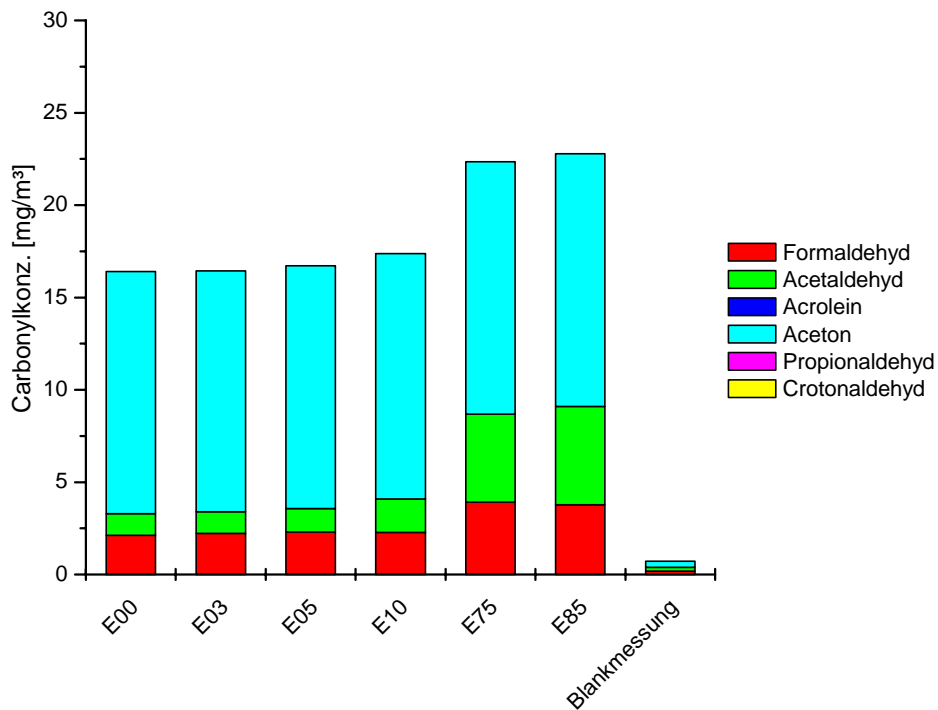


Abbildung 4.42: Carbonylkonzentrationen im Abgas des EURO IV-PKW

Auch die Zusammensetzung aus den einzelnen Komponenten sieht für die verschiedenen Kraftstoffe und Mischungen untereinander ähnlich aus. Die Hauptkomponenten sind hier Naphthalin, Phenanthren und Fluoranthen. Benzo[*a*]pyren wird lediglich in sehr geringen Konzentrationen gebildet. Somit scheint es beim EURO IV-PKW keine signifikanten Unterschiede in der PAH-Zusammensetzung bei den untersuchten Kraftstoffen zu geben.

Abbildung 4.42 zeigt die Carbonylkonzentrationen im Abgas der einzelnen Kraftstoffe. Insgesamt liegen die Konzentrationswerte auch hier deutlich niedriger (ca. 16 mg/m³ für fossilen Ottokraftstoff beim EURO IV-PKW), als das beim EURO V-NFZ der Fall war (ca. 120 mg/m³ für fossilen Diesel beim EURO V-NFZ). Dies kann auch hier auf den geringeren Hubraum und somit geringeren Kraftstoffverbrauch zurückgeführt werden.

Zwischen fossilem Ottokraftstoff (ca. 16 mg/m³) und den Kraftstoffmischungen E03, E05, und E10 (ca. 17 mg/m³) treten kaum Konzentrationsunterschiede bei den Carbonylen im Abgas auf. E75 (ca. 22 mg/m³) und E85 (ca. 23 mg/m³) zeigen jedoch eine deutliche Erhöhung der Carbonylkonzentrationen im Abgas um ca. 40 %. Besonders der Anteil an Acetaldehyd steigt bei der Erhöhung des Bioethanolanteils im E75 und E85 stark an. Ein derartiges Verhalten beim Betrieb mit Bioethanol wurde bereits in der Literatur beschrieben [313-315].

Im Einzelnen werden als Hauptprodukt vor allem Aceton und in geringeren Mengen auch Formaldehyd und besagtes Acetaldehyd gebildet. Weitere untersuchte Carbonylverbindungen, wie beispielsweise Acrolein traten beim EURO IV-PKW nicht auf. Eine Blankmessung am Verdünnungstunnel bei ausgeschaltetem Motor lieferte auch hier einen sehr geringen Untergrundwert für Carbonylverbindungen.

4.3.3 Proben EURO V-PKW

Beim EURO V-PKW mit Dieselmotor kamen als Testtreibstoffe fossiler Diesel, die Treibstoffgemische B7, B10 und B7+3 sowie auch B100 als reiner Biotreibstoff zum Einsatz. Reines Pflanzenöl wird im PKW-Bereich nicht verwendet und wurde somit auch nicht weiter untersucht. Alle Proben des EURO V-PKW mit Dieselmotor wurden ebenfalls am PKW-Rollenprüfstand der TU Wien gesammelt.

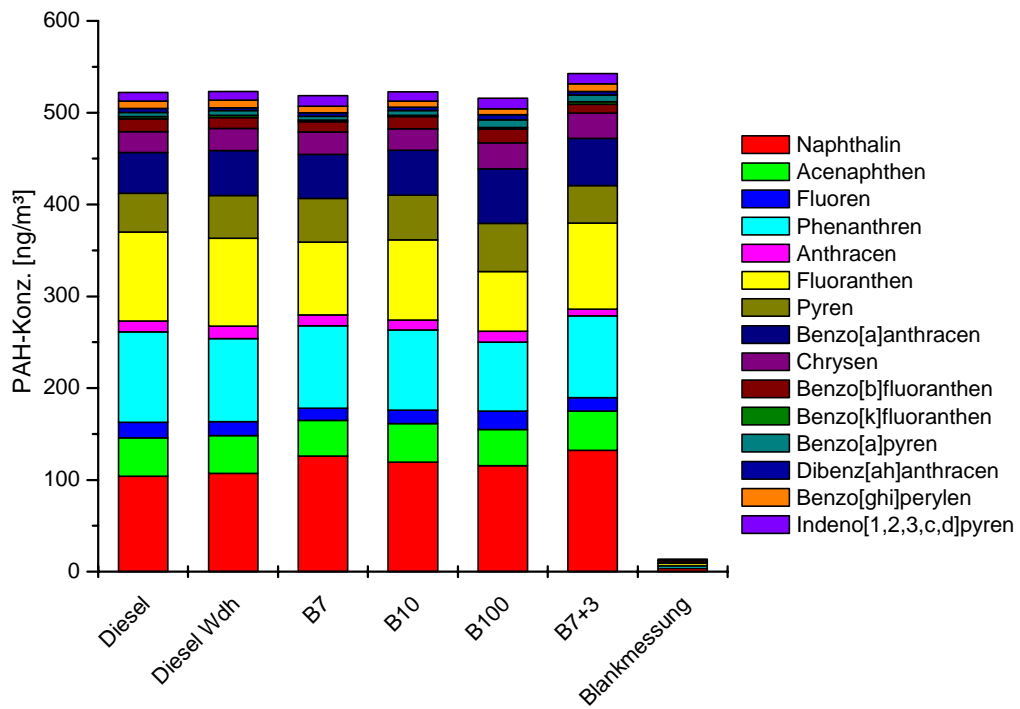


Abbildung 4.43: PAH-Konzentrationen im Abgas des EURO V-PKW

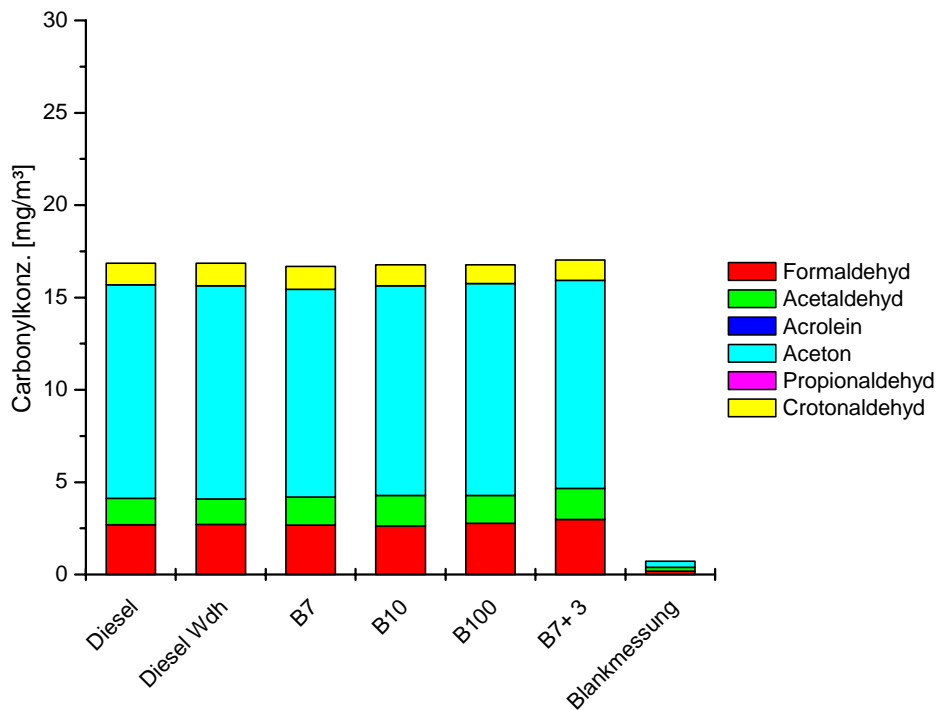


Abbildung 4.44: Carbonylkonzentrationen im Abgas des EURO V-PKW

Aufgrund des geringeren Hubraums beim PKW im Vergleich zum NFZ und eines daraus resultierenden geringeren Abgasvolumens wurde hier ebenfalls keine Trennung der Probenahme für die einzelnen Zyklen vorgenommen. Somit wurden analog zum EURO IV-PKW sowohl der NEDC-Zyklus, als auch der CADC-Zyklus für den jeweiligen Kraftstoff als eine Probe gesammelt und anschließend analysiert.

In Abbildung 4.43 und Abbildung 4.44 sind die ermittelten PAH- und Carbonylkonzentrationen im Abgas des EURO V-PKW mit Dieselmotor in Abhängigkeit des jeweiligen verwendeten Kraftstoffs aufgetragen. Auch die Ergebnisse der Blankmessungen am Verdünnungstunnel sind in diesen Abbildungen mit angegeben.

Wie aus Abbildung 4.43 deutlich wird, unterscheiden sich die Werte der PAH-Konzentrationen nicht signifikant zwischen den einzelnen untersuchten Kraftstoffen. Analog zum EURO IV-PKW mit Ottomotor kann man hier kaum Konzentrationsunterschiede zwischen fossilem Diesel (ca. 520 ng/m^3), den Kraftstoffmischungen B7, B10 und reinem Biodieseltreibstoff (B100) feststellen. Auch das getestete Treibstoffgemisch B7+3 liefert Werte, die mit denen von fossilem Diesel vergleichbar sind (ca. 550 ng/m^3). Zudem sind auch in diesem Fall die Blankwerte der PAH-Konzentrationen vernachlässigbar gering.

Die Werte für PAH im Abgas liegen somit alle etwas höher als beim EURO IV-PKW mit Ottomotor (ca. 280 ng/m^3 für fossilen Ottokraftstoff beim EURO IV-PKW), was auf den Unterschied zwischen Otto- und Dieselmotor zurückgeführt werden kann. Sie sind jedoch deutlich niedriger als beim EURO V-NFZ (ca. 1350 ng/m^3 für fossilen Diesel beim EURO V-NFZ). Somit scheint die Wahl des Treibstoffs hier keine signifikanten Auswirkungen auf die PAH-Emissionen zu haben. Es bleibt jedoch nochmals zu erwähnen, dass beim EURO V-PKW mit Dieselmotor keine Versuche mit Pflanzenölkraftstoff durchgeführt wurden.

Betrachtet man nicht nur die Summe der PAH, sondern die einzelnen emittierten Komponenten, so wird deutlich, dass im Falle des EURO V-PKW vor allem die PAH Naphthalin, Acenaphthen, Phenanthren, Fluoranthen, Pyren und Benzo[a]anthracen einen Großteil der PAH-Komponenten im Abgas ausmachen. Dieses Verhalten scheint für alle hier verwendeten Treibstoffe zuzutreffen. Lediglich B100 weist einen geringeren Anteil an Fluoranthen im Abgas auf. Somit scheint es keine nennenswerten prozentualen Unterschiede in der PAH-Zusammensetzung zwischen den verwendeten Kraftstoffen zu geben.

In Abbildung 4.44 sind die ermittelten Carbonylkonzentrationen im Abgas in Abhängigkeit des verwendeten Kraftstoffs aufgetragen. Die Gesamtkonzentrationswerte liegen hier in etwa

im selben Bereich (ca. 17 mg/m³ für fossilen Dieselmotor beim EURO V-PKW), wie die gefundenen Werte des EURO IV-PKW mit Ottomotor (ca. 16 mg/m³ für fossilen Ottomotor beim EURO IV-PKW) und somit deutlich niedriger als für das EURO V-NFZ (ca. 120 mg/m³ für fossilen Diesel beim EURO V-NFZ).

Zwischen fossilem Diesel (ca. 17 mg/m³) sowie den Kraftstoffmischungen B7, B10 und B7+3 und auch reinem Biodiesel (B100) sind kaum Konzentrationsunterschiede erkennbar. Im Einzelnen wird als Hauptprodukt bei diesen Kraftstoffen vor allem Aceton gebildet. Zudem sind Formaldehyd, Acetaldehyd und auch Crotonaldehyd in geringem Maße im Abgas vorhanden. Weitere untersuchte Carbonylverbindungen, wie beispielsweise Acrolein traten beim EURO V-PKW mit Dieselmotor nicht auf. Eine Blankmessung am Verdünnungstunnel lieferte auch hier einen sehr geringen Untergrundwert für Carbonylverbindungen.

4.3.4 Proben EU III A-Motor

Des Weiteren wurden Untersuchungen an einem EU III A-Schleppermotor am Transientenprüfstand der TU Graz durchgeführt. Hierbei wurden ebenso wie beim EURO V-NFZ zwei verschiedene Zulassungszyklen getrennt beprobt. Der NRTC-Zyklus stellte einen transienten Fahrzyklus dar, wie er im normalen Verkehr stattfindet. Dahingegen lieferte der NRSC-Zyklus ein Abbild eines stationären Fahrzyklus, bei dem 8 verschiedene Lastpunkte für unterschiedlich lange Zeit angefahren und gehalten wurden.

Die Beprobung des NRTC-Zyklus dauerte insgesamt 40 Minuten, wobei jeder NRTC-Zyklus doppelt gefahren wurde (2 × 20 min), um auch hier eine höhere Filter- und Waschflaschenbeladung für die anschließende Analytik zu erzielen. Beim NRSC-Zyklus wurden alle 8 stationären Punkte für die gesamte Zyklusdauer von 100 Minuten beprobt, wobei die Anfahrphase der einzelnen Punkte nicht mit gesammelt wurde. Eine durchgehende Beprobung des NRSC-Zyklus fand lediglich als Stichversuch bei Pflanzenöl statt.

Beim EU III A-Schleppermotor kamen als Treibstoffe fossiler Diesel, die Treibstoffgemische B7, B10 und B7+3, sowie die Biotreibstoffe B100 und PÖL zum Einsatz. Pflanzenöl wurde hier sowohl als Serienprodukt, wie auch als kaltgepresste Variante getestet. Beim NRTC-Zyklus wurde im Pflanzenölbetrieb zudem eine geänderte Applikation mit einem 1-Tanksystem (VWP-Applikation) verwendet, wobei mit Hilfe dieses Systems die Verbrennung und der Einspritzvorgang optimiert wurden. Auch beim EU III A-Schleppermotor wurde lediglich ein Stichversuch mit kaltgepresstem Pflanzenöl im NRTC-Zyklus durchgeführt.

Betrachtet man Abbildung 4.45 und Abbildung 4.46 so wird deutlich, dass im Fall des EU III A-Schleppermotor keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Fahrzyklen in den Konzentrationen an emittierten PAH auftreten. Der transiente NRTC-Zyklus scheint ebenso wie der stationäre NRSC-Zyklus in etwa die gleiche Menge an PAH im Abgas zu emittieren. Beispielsweise werden für fossilen Dieselkraftstoff im NRTC-Zyklus ca. 2000 ng/m^3 PAH pro m^3 Abgasvolumen erzeugt, was in etwa dem NRSC-Fahrzyklus mit ca. 1900 ng/m^3 entspricht. Somit scheint hier die transiente Auslegung des NRTC-Fahrzyklus keine höheren PAH-Konzentrationen hervorzurufen, wie das beim EURO V-NFZ der Fall war. Dies kann hier möglicherweise auch an der fehlenden Abgasnachbehandlung liegen.

In Abbildung 4.45 ist zu erkennen, dass während des NRTC-Zyklus zwischen fossilem Diesel (ca. 2000 ng/m^3) mit und ohne 1-Tanksystem und den Kraftstoffmischungen B7, B10 und B7+3 sowie reinem Biodieselmotorkraftstoff (B100) kaum Konzentrationsunterschiede bei den PAH im Abgas auftreten (jeweils ca. 1900 ng/m^3). Pflanzenöl zeigt jedoch wie schon beim EURO V-NFZ auch hier eine deutliche Erhöhung der PAH-Konzentrationen im Abgas. Sowohl das Pflanzenöl im Serienzustand (ca. 2500 ng/m^3), als auch die VWR-Applikation mit PÖL (ca. 2550 ng/m^3) liefern Werte, die um ca. 25 % höher liegen als bei fossilem Diesel. Somit führt die Verwendung der VWP-Applikation zu keiner signifikanten Veränderung bei den PAH-Emissionen bei fossilem Dieselkraftstoff bzw. PÖL im Serienzustand. Die PAH-Emissionen von kaltgepresstem Pflanzenöl (ca. 2600 ng/m^3) liegen auch hier geringfügig über denen von Pflanzenöl im Serienzustand.

Eine plausible Erklärung für das verstärkte Auftreten von PAH-Emissionen während des Betriebs mit Pflanzenöl wäre auch hier, dass moderne Motoren vor allem auf die Verwendung von wohl definierten fossilen Dieselkraftstoffen eingestellt und somit für die Verwendung von Pflanzenöl nicht direkt geeignet sind [178, 193]. Selbst die Verwendung der VWP-Applikation lieferte hier keine entscheidende Verbesserung gegenüber dem Serienzustand.

Die Werte für PAH liegen somit alle deutlich höher als beim EURO V-NFZ (ca. 1350 ng/m^3 für fossilen Diesel beim EURO V-NFZ im FIGE-Zyklus) und den beiden PKW. Die Ursache hierfür ist vermutlich die fehlende Abgasnachbehandlung beim EU III A-Schleppermotor. Somit scheint die Wahl des Treibstoffs in diesem Fall durchaus signifikante Auswirkungen auf die PAH-Emissionen zu haben.

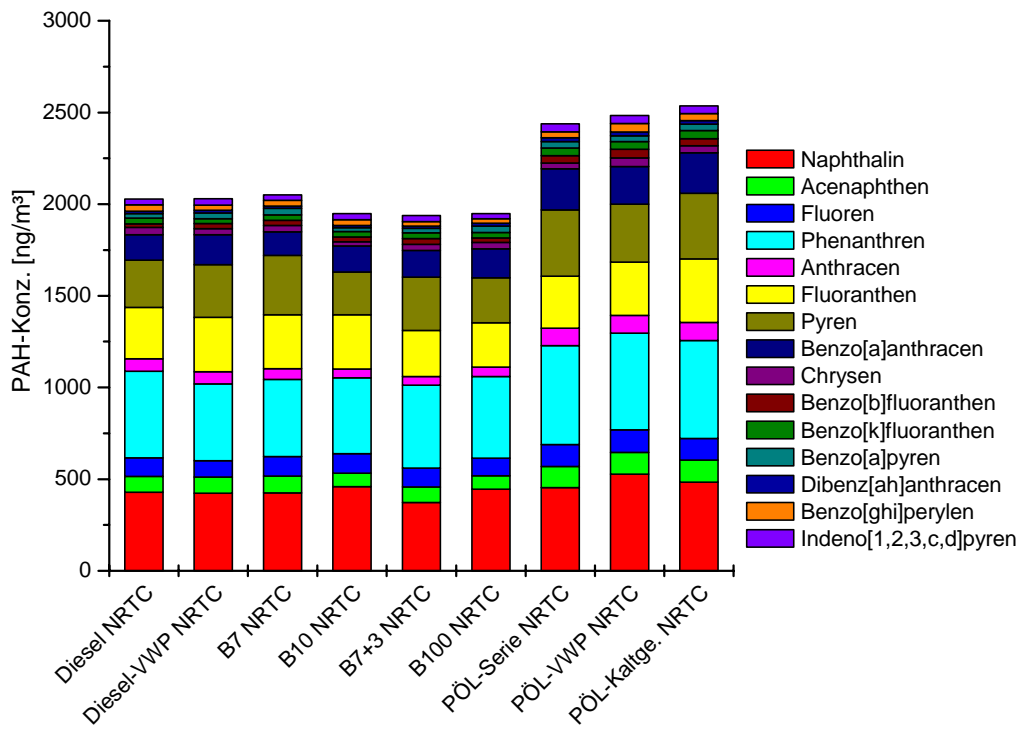


Abbildung 4.45: PAH-Konzentrationen im Abgas des EU III A-Motors (NRTC-Zyklus)

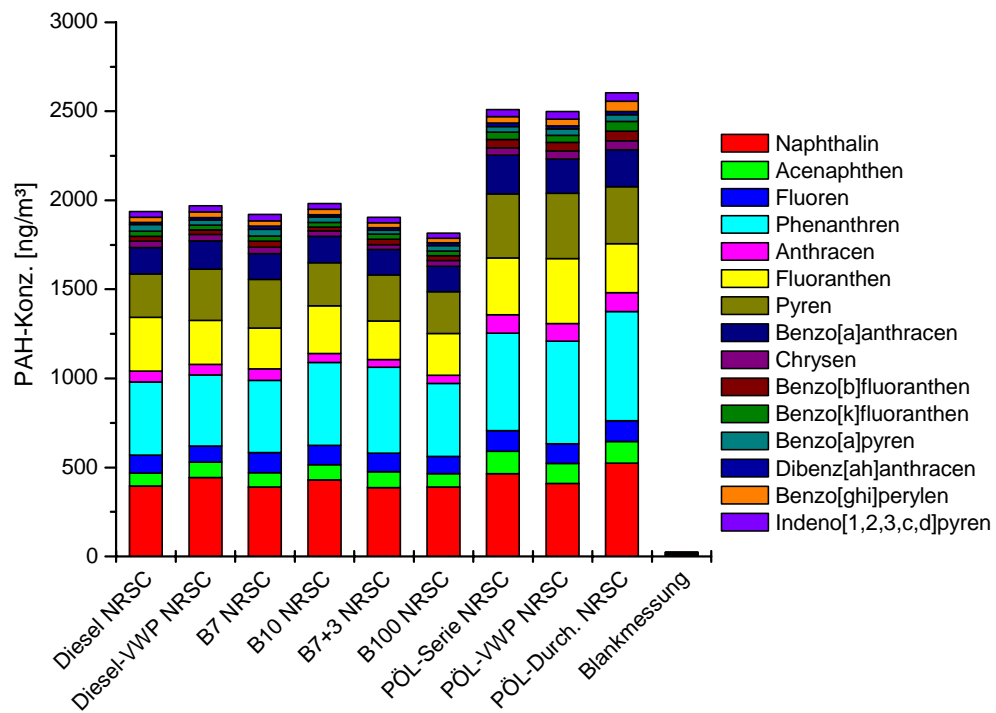


Abbildung 4.46: PAH-Konzentrationen im Abgas des EU III A-Motors (NRSC-Zyklus)

Betrachtet man nicht nur die Summe der PAH, sondern die einzelnen emittierten Komponenten, so wird deutlich, dass im Falle des EU III A-Schleppermotors im NRSC-Zyklus vor allem die PAH Naphthalin, Phenanthren, Fluoranthren, Pyren und Benzo[*a*]anthracen einen Großteil der PAH-Komponenten im Abgas ausmachen. Zudem scheint es keine signifikanten prozentualen Unterschiede in der PAH-Zusammensetzung zwischen den verwendeten Kraftstoffen zu geben.

Abbildung 4.46 zeigt die PAH-Konzentrationen in Abhängigkeit des verwendeten Kraftstoffs während des NRSC-Zyklus. Hier kann man kaum Konzentrationsunterschiede zwischen fossilem Diesel (ca. 1900 ng/m³) mit und ohne VWP-Applikation und den Kraftstoffmischungen B7, B10 und B7+3 feststellen. Der getestete Biodieseltreibstoff (B100) liefert Werte, die etwas niedriger als die von fossilem Diesel liegen (ca. 1750 ng/m³). Lediglich das Pflanzenöl mit und ohne VWP-Applikation zeigt auch hier wieder eine Erhöhung in der PAH-Gesamtkonzentration (ca. 2500 ng/m³). Die hierfür gefundenen Konzentrationswerte liegen um ca. 30 % über denen von fossilem Diesel.

Die Werte sind somit alle deutlich höher als beim EURO V-NFZ (ca. 1100 ng/m³ für fossilen Diesel beim EURO V-NFZ im ESC-Zyklus). Die Ursache hierfür ist vermutlich ebenfalls die fehlende Abgasnachbehandlungseinheit beim EU III A-Schleppermotor.

Betrachtet man wiederum die einzelnen emittierten Komponenten, so zeigt sich eine ähnliche Zusammensetzung im Abgas wie beim NRSC-Zyklus. Vor allem die PAH Naphthalin, Phenanthren, Fluoranthren, Pyren und Benzo[*a*]anthracen bilden einen Großteil der PAH-Komponenten. Dieses Verhalten scheint abermals für alle untersuchten Treibstoffe konsistent zu sein. Zudem ist in dieser Abbildung eine Blankmessung am Verdünnungstunnel mit aufgezeigt, aus der hervorgeht, dass die Blankwerte vernachlässigbar gering sind.

In Abbildung 4.47 und Abbildung 4.48 sind die Carbonylkonzentrationen im Abgas in Abhängigkeit des verwendeten Kraftstoffs aufgetragen. Zwischen den verschiedenen Fahrzyklen treten kaum Unterschiede in den Konzentrationen an emittierten Carbonylen auf. Während des transienten NRSC-Zyklus werden für fossilen Dieseltreibstoff in etwa so viel Carbonylverbindungen pro m³ Abgasvolumen emittiert (ca. 155 mg/m³) wie im stationären NRSC-Fahrzyklus (ca. 150 mg/m³). Jedoch liegen die Werte alle höher als beim EURO V-NFZ (ca. 120 mg/m³ für fossilen Diesel beim EURO V-NFZ im FIGE-Zyklus und ca. 55 mg/m³ für fossilen Diesel beim EURO V-NFZ im ESC-Zyklus).

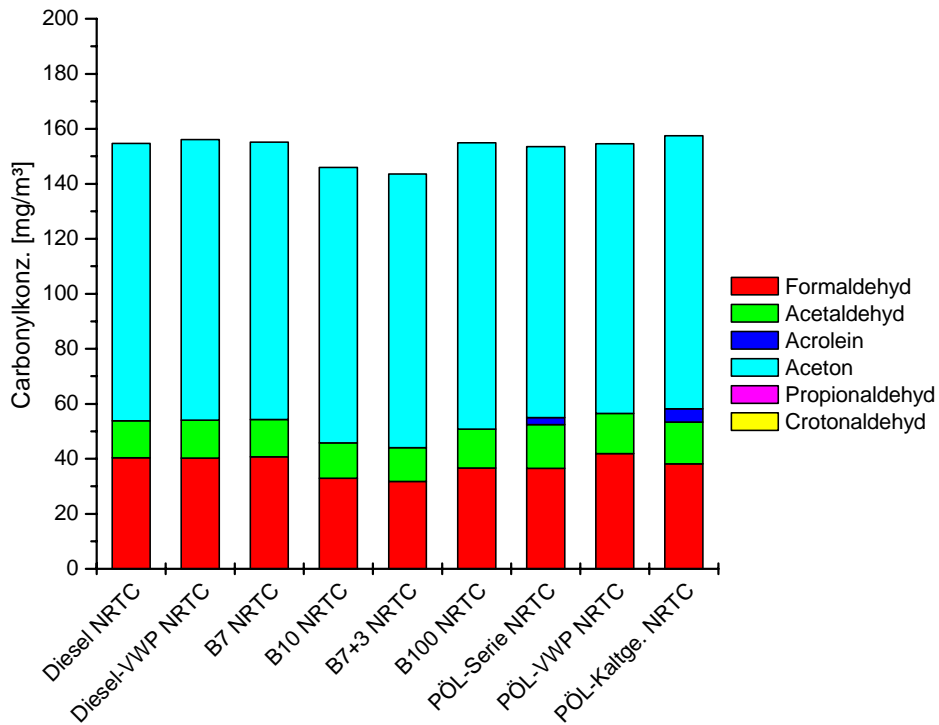


Abbildung 4.47: Carbonylkonzentrationen im Abgas des EU III A-Motors (NRTC-Zyklus)

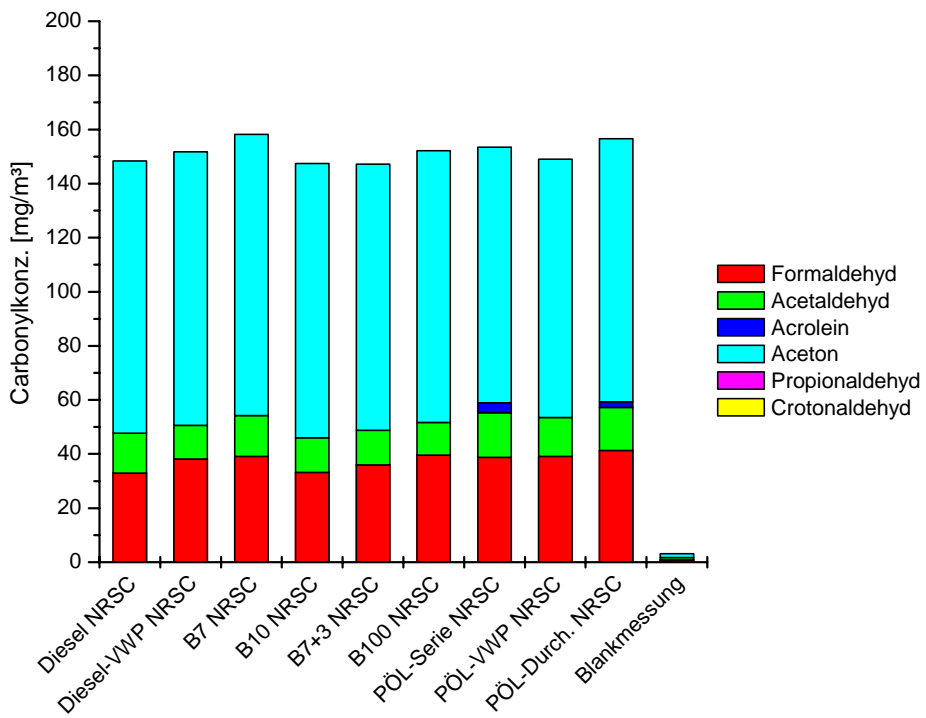


Abbildung 4.48: Carbonylkonzentrationen im Abgas des EU III A-Motors (NRSC-Zyklus)

In Abbildung 4.47 sind die Carbonylkonzentrationen im Abgas der verschiedenen Kraftstoffe während des NRTC-Zyklus aufgetragen. Die Gesamtkonzentrationswerte für fossilen Diesel mit und ohne VWP-Applikation, sowie den Kraftstoffmischungen B7, B10 und B7+3 und den reinen Biokraftstoffen Biodiesel (B100) und Pflanzenöl (Serie, VWP-Applikation und kaltgepresst) liegen hier alle etwa im selben Bereich (ca. 145 - 155 mg/m³). Bei diesen Kraftstoffen werden vor allem Aceton und Formaldehyd gebildet. Zudem ist Acetaldehyd in geringem Maße im Abgas vorhanden.

Pflanzenöl im Serienzustand und kaltgepresstes Pflanzenöl bilden wie auch bereits beim EURO V-NFZ zudem noch geringe Mengen an Acrolein im Abgas. Das verstärkte Auftreten von Acrolein beim Betrieb mit Pflanzenöl wurde bereits in der Literatur beschrieben [180, 187, 192, 271]. Lediglich bei Verwendung der hier untersuchten VWP-Applikation konnte das Auftreten von Acrolein nicht beobachtet werden.

Aus Abbildung 4.48 ist zu erkennen, dass während des NRSC-Zyklus die Carbonylkonzentrationen im Abgas zwischen den verschiedenen Kraftstoffen nicht sehr stark divergieren. Die Werte für fossilen Diesel, den Mischungen B7, B10 und B7+3 und Biodiesel (B100), liegen in etwa im selben Bereich (ca. 145 - 155 mg/m³).

Betrachtet man nicht nur die Summe der Carbonylverbindungen, sondern die einzelnen emittierten Komponenten, so zeigt sich, dass vor allem Aceton und Formaldehyd neben einem geringen Anteil an Acetaldehyd gebildet werden. Dieses Verhalten scheint für alle hier verwendeten Treibstoffe gleich zu sein. Lediglich bei Pflanzenöl im Serienzustand und kaltgepresstem Pflanzenöl ist hier, wie auch schon beim NRTC-Zyklus, das zusätzliche Auftreten von geringen Mengen an Acrolein erkennbar. Bei Verwendung der VWP-Applikation konnte das Auftreten von Acrolein nicht beobachtet werden. Zudem zeigt sich anhand der Blankmessung, dass die Blankwerte für Carbonyle vernachlässigbar gering sind.

Zusammenfassend betrachtet, vermitteln die Ergebnisse der Untersuchungen zu PAH und Carbonylverbindungen den Eindruck, dass die Biotreibstoffmischungen B7, B10 und B7+3 keine signifikanten Unterschiede zum Betrieb mit fossilem Dieselkraftstoff hervorrufen. Da der Anteil an Biokraftstoffen bei diesen Mischungen nur gering ist und der größte Anteil hierbei jeweils fossiler Diesel ist, zeigen sich bei deren Verwendung keine großen Veränderungen. Die Motoren scheinen auch beim Betrieb mit B100 ein ähnliches Emissionsniveau an PAH und Carbonylen wie beim Betrieb mit fossilem Diesel zu erzeugen. Der Einsatz von Biodiesel scheint also ebenfalls zu keinen signifikanten Änderungen zu

führen. Lediglich das Pflanzenöl hat bei den hier durchgeführten Untersuchungen zu erhöhten Werten für PAH und Carbonylverbindungen geführt. Somit ist die Verwendung von Pflanzenöl in herkömmlichen Motoren, die nicht speziell auf Pflanzenölbetrieb umgerüstet worden sind, mit höheren PAH und Carbonylemissionen verbunden. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass moderne Motoren vor allem auf die Verwendung von wohl definierten fossilen Dieselkraftstoffen eingestellt und somit für die Verwendung von Pflanzenöl nicht direkt geeignet sind. Eine Aussage über das Langzeitverhalten der untersuchten Versuchsträger im Biotreibstoffbetrieb kann aus diesen Untersuchungen jedoch nicht getätigt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich sowohl mit der Etablierung der Raman-Mikroskopie als schnelles analytisches Werkzeug zur Bestimmung der Rußreaktivität mittels Messung der Struktur, als auch mit Veränderungen des Emissionsniveaus von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen und Carbonylverbindungen bei der Verbrennung von Biokraftstoffen und Kraftstoffmischungen.

Informationen über den Zusammenhang zwischen Rußstruktur und Rußreaktivität gewinnen mehr und mehr an Bedeutung, da die Entwicklung moderner Dieselmotoren die Erzeugung reaktiverer Rußpartikel ermöglicht. Das Wissen über die Rußstruktur kann daher für die Untersuchung und Optimierung von Dieselaugsnachbehandlungssystemen verwendet werden. Des Weiteren können diese Informationen dazu beitragen, den Einfluss von Rußpartikeln auf Umwelt, Klima und Gesundheit besser zu verstehen.

Um Änderungen in Struktur und Reaktivität von Ruß während der Oxidation mit Sauerstoff bei steigenden und konstanten Temperaturen zu ermitteln, kamen RM, TPO, HRTEM und EELS zum Einsatz. Mit Hilfe dieser verschiedenen analytischen Methoden wurde der Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität bei GfG-, EURO VI-, EURO IV-Ruß und Graphitpulver eingehend untersucht, um einen Überblick über das Verhältnis zwischen Struktur und Reaktivität von Rußpartikeln aus Dieselaugsnachbehandlungssystemen zu erhalten. Zudem ermöglichte eine detaillierte strukturelle Analyse der Rußproben vor und nach der Oxidation mittels HRTEM und EELS einen besseren Einblick in deren komplexe heterogene Struktur.

Die erhaltenen Raman-Spektren von unbehandeltem EURO VI- und EURO IV-Dieselaugsnachbehandlungssystemen unterscheiden sich stark von denen des GfG-Ruß. Die G- und D-Banden sind hier stärker voneinander getrennt, was auf eine homogenere Struktur mit einem geringeren Anteil an molekularem Kohlenstoff bei EURO VI- und EURO IV-Ruß, im Vergleich zu GfG-Ruß hindeutet. Auch die Analyse der ramanspektroskopischen Parameter lieferte einen höheren Grad an Unordnung und höheren Anteil an molekularem Kohlenstoff bei unbehandeltem GfG-Ruß als bei unbehandeltem EURO VI- und EURO IV-Ruß. Der höhere Anfangswert der D1-Halbwertsbreite und die leichten Veränderungen während der Oxidation bei EURO VI-Ruß, verglichen mit EURO IV-Ruß, deuten auf eine leicht ungeordnetere und somit leicht reaktivere Struktur bei EURO VI-Ruß hin. Dies stimmt gut mit den Daten der Krümmungsanalyse, basierend auf den HRTEM-Aufnahmen, überein.

Die strukturelle Analyse, basierend auf dem dispersiven Charakter der D-Mode, zeigt Unterschiede in den Spektren von Graphitpulver, EURO IV-, EURO VI- und GfG-Ruß, gemessen bei 514 nm und 633 nm, welche durch einen höheren Grad an Unordnung und steigenden molekularen Anteil von Graphitpulver zu GfG-Ruß hin erklärt werden können. Die Änderungen des dispersiven Verhaltens von GfG-Ruß vor und nach der Oxidation, deuten auf Änderungen in der Struktur dieser Proben hin, wohingegen keine signifikanten Veränderungen in den Differenzspektren von Graphitpulver, sowie EURO IV- und VI-Rußproben vor und nach der Oxidation gefunden wurden.

Zusätzlich dazu wurden HRTEM-Untersuchungen durchgeführt, um die Nanostrukturen der verschiedenen Rußproben zu ermitteln. Die EURO IV- und EURO VI-Proben wiesen eine andere Morphologie wie GfG-Ruß auf. Die Aufnahmen der unbehandelten EURO IV- und EURO VI-Proben offenbarten dabei, verglichen mit GfG-Ruß, einen höheren Grad an struktureller Ordnung. Für Graphitpulver wurde die ausgeprägteste Fernordnung ermittelt.

Eine Abschätzung der Reaktivität der untersuchten Rußproben wurde anhand der Krümmung der Graphenschichten ermittelt. Bei GfG-Ruß waren die Schichten am stärksten gebogen. EURO IV- und VI-Ruß lieferten höhere Werte für die Krümmung, was einen geringeren Bieungsgrad anzeigt. Eine geringfügig stärker gebogene Ausprägung der Graphenschichten bei unbehandeltem und oxidiertem EURO VI-Ruß im Vergleich zu EURO IV-Ruß, kann durch eine leichte stärkere Funktionalisierung und somit höhere Reaktivität erklärt werden. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit den TPO-Daten.

Die Bestimmung der Massenkonzersion der einzelnen Rußproben mittels TPO lieferte signifikante Unterschiede in deren Reaktivität, welche mit Unterschieden in der Struktur assoziiert werden können. GfG-Ruß erwies sich hierbei am reaktivsten, wohingegen die EURO IV- und VI-Rußproben eine gemäßigte Reaktivität aufzeigten. Es wurde jedoch eine geringfügig höhere Reaktivität bei EURO VI-Ruß im Vergleich zu EURO IV-Ruß gefunden, was wiederum mit den Daten aus RM und HRTEM (Krümmungsanalyse) gut übereinstimmt.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Kombination aus RM, TPO und HRTEM nützlich ist, um ein breiteres Wissen zur Struktur-Reaktivitäts-Korrelation zu erarbeiten und zudem helfen kann, Raman-Mikroskopie als schnelles analytisches Werkzeug zur Vorhersage der Reaktivität mittels Messung der Struktur zu etablieren. Vor allem der disperse Charakter der D-Mode kann zur schnellen strukturellen Analyse von Ruß und kohlenstoffhaltigen Materialien verwendet werden.

Des Weiteren wurden, wie zuvor erwähnt, Veränderungen des Emissionsniveaus von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen und Carbonylverbindungen bei der Verbrennung von Biokraftstoffen und Kraftstoffmischungen untersucht. Dabei zeigte sich, dass der Anteil an PAH und Carbonylen im dieselmotorischen Abgas durch die Verwendung von Biokraftstoffen beeinträchtigt wird. Hierbei war jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen der Verwendung von Biodiesel, Bioethanol und Pflanzenöl sowie deren Kraftstoffmischungen erkennbar.

Für PAH wurde festgestellt, dass beim Betrieb mit Pflanzenöl sowohl beim EURO V-NFZ als auch beim EU III A-Schleppermotor eine Zunahme an PAH im Abgas zu verzeichnen war. Die PAH-Emissionen von kaltgepresstem Pflanzenöl lagen dabei geringfügig über denen von Pflanzenöl-Vollraffinat. Beim EURO V-NFZ nahmen die PAH-Emissionen bei Verwendung von Pflanzenöl um ca. 50 % zu und im Falle des EU III A-Schleppermotor lagen die Werte für PAH um ca. 30 % höher als bei Verwendung von fossilem Dieselkraftstoff. Die Verwendung von Biodiesel (B100) und Kraftstoffmischungen führte bei diesen Motoren im Hinblick auf PAH zu keinen signifikanten Veränderungen. Die untersuchten Pflanzenölsysteme führten, bedingt durch teilweisen Dieselmotorbetrieb (2-Tanksystem) bzw. durch eine geänderte Applikation (1-Tanksystem), zu keiner signifikanten Veränderung bei den PAH-Emissionen gegenüber PÖL im Serienzustand. Sowohl beim EURO V-PKW-Dieselfahrzeug als auch beim EURO IV-PKW-Ottomotor zeigten sich keine erhöhten Werte für PAH-Emissionen. Hier führte die Verwendung von Biodiesel bzw. Bioethanol und deren Kraftstoffmischungen zu keiner signifikanten Veränderung der PAH-Emissionen im Vergleich zu fossilem Diesel- und fossilem Ottomotorkraftstoff.

Für Carbonylverbindungen zeigte sich lediglich eine leichte Erhöhung der Emissionen bei Verwendung von Pflanzenöl im Vergleich zu fossilem Diesel im Falle des EURO V-NFZ. Beim EU III A-Schleppermotor konnten beim Betrieb mit Biokraftstoffen keine erhöhten Werte für Carbonyle im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen festgestellt werden. Jedoch zeigte sich in beiden Fällen eine höhere Diversität an gebildeten Carbonylverbindungen im Pflanzenölbetrieb im Vergleich zum Betrieb mit fossilem Diesel. Besonders das zusätzliche Auftreten von Acrolein bei Verwendung von PÖL ist hierbei anzumerken. Die untersuchten Pflanzenölsysteme führten bedingt durch teilweisen Dieselmotorbetrieb (2-Tanksystem) bzw. durch eine geänderte Applikation (1-Tanksystem) zu einer minimalen Verringerung der Carbonylemissionen gegenüber PÖL im Serienzustand. Die Verwendung von Biodiesel (B100) und dessen Kraftstoffmischungen führte im Hinblick auf Carbonylverbindungen

sowohl beim EURO V-PKW mit Dieselmotor als auch beim EURO V-NFZ und EU III A-Schleppermotor zu keinen signifikanten Veränderungen. Lediglich die Verwendung von Bioethanol führte beim EURO IV-PKW Ottofahrzeug zu einer leichten Erhöhung der Carbonylkonzentrationen um ca. 30 % im Abgas von E85, verglichen mit fossilem Ottokraftstoff. Hierbei wurden verstärkt Formaldehyd und Acetaldehyd gebildet.

Insgesamt betrachtet, scheinen Biodiesel und dessen Kraftstoffmischungen B7, B10 und B7+3 keinen signifikanten Einfluss auf die PAH- und Carbonylmissionen zu haben. Die Fahrzeuge zeigten beim Betrieb mit B100 ein ähnliches Emissionsniveau an PAH und Carbonylen wie beim Betrieb mit fossilem Diesel. Die Verwendung von Bioethanol beim EURO IV-PKW mit Ottomotor lieferte leicht höhere Werte für Carbonylverbindungen, jedoch keine Veränderungen für PAH im Vergleich zu fossilem Ottokraftstoff. Lediglich das Pflanzenöl hat bei den hier durchgeführten Untersuchungen zu erhöhten Werten für PAH und Carbonylverbindungen geführt. Somit ist die Verwendung von Pflanzenöl in herkömmlichen Motoren, die nicht speziell auf Pflanzenölbetrieb umgerüstet worden sind, mit höheren PAH und Carbonylmissionen verbunden. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass moderne Motoren vor allem auf wohldefinierte fossile Dieselmotoren eingestellt und somit für die Verwendung von Pflanzenöl nicht direkt geeignet sind. Deshalb bedarf es in diesem Bereich noch weiterer Forschungs- und Entwicklungsarbeit, um die Nachteile beim Gebrauch von Pflanzenöl in herkömmlichen Motoren zu beseitigen.

6 Anhang

6.1 Abkürzungsverzeichnis

AGR	Abgasrückführung
CADC	common artemis driving cycle
CCD	charged coupled device
CPC	condensation particle counter
CRT	continuously regenerating trap
CVS	constant volume sampling
D	disordered
DMA	differential mobility analyser
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
EELS	electron energy loss spectroscopy
EPA	Environmental Protection Agency
ESC	european stationary cycle
FAME	fatty acid methyl ester
FIGE	Forschungsinstitut Geräusche und Erschütterungen
FLD	Fluoreszenz-Detektion
FTIR	Fouriertransformation-Infrarotspektroskopie
FWHM	full width at half maximum
G	graphitic
GC	Gaschromatographie
GfG	Graphitfunkengenerator
HEPA	high efficiency particulate air filter
HOPG	highly ordered pyrolytic graphite
HPLC	high performance liquid chromatography

HRTEM	high-resolution transmission electron microscopy
MC	mass conversion
MCT	mercury cadmium telluride
MFC	massflow controller
NEDC	new european driving cycle
NIST	National Institute of Standards and Technology
NRSC	non road stationary cycle
NRTC	non road transient cycle
NWG	Nachweisgrenze
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbons
PID	partial integral differential
PM	particulate matter
PÖL	Pflanzenöl
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RM	Raman-Mikroskopie
RME	Räpsöl-Methylester
RSA	reactive surface area
SMPS	scanning mobility particle sizer
SOF	soluble organic fraction
SRM	Standard-Referenzmaterial
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPD	Temperatur-Programmierte-Desorption
TPO	Temperatur-Programmierte-Oxidation
UV	Ultraviolettspektroskopie
WHTC	world harmonized transient cycle

6.2 Geräteverzeichnis

Raman-Mikroskop

Auswertesoftware Wire 1.2 (Renishaw, UK)

CCD-Camera YC-05II (Leica, Deutschland)

Lichtmikroskop DMLM (Leica, Deutschland)

Raman-Mikroskop Renishaw 2000 (Renishaw, UK)

Steuersoftware Grams 32 (Termo Galactic, USA)

FTIR-Spektrometer

Auswertesoftware OPUS Quant (Bruker GmbH, Deutschland)

FTIR-Spektrometer Bruker IFS 66/s (Bruker Optik, Deutschland)

MCT-Detektor D 316 (Bruker Optik, Deutschland)

Multireflexionsgaszelle A 136 (Bruker Optik, Deutschland)

Steuersoftware OPUS 1 (Bruker GmbH, Deutschland)

HPLC-FLD

Fluoreszenzdetektor RF-10AXL (Shimadzu, Deutschland)

HPLC-Anlage Shimadzu LC-20 (Shimadzu, Deutschland)

HPLC-Trennsäule Pinnacle-II 150 × 3,2 mm, 4 µm (Restek, Deutschland)

Steuersoftware LabSolutions (Shimadzu, Deutschland)

HPLC-UV

HPLC-Anlage Dionex BioLC (Dionex, Deutschland)

HPLC-Trennsäule Nucleosil-C18 250 × 4 mm, 5 µm (Macherey-Nagel, Deutschland)

Photodiodenarraydetektor PDA-100 (Dionex, Deutschland)

Steuersoftware Chromeleon (Dionex, Deutschland)

Modellgasprüfstand

Differentieller Mobilitätsanalysator DMA 3071 (TSI, USA)

Funkenrußgenerator GfG 1000 (Palas GmbH, Deutschland)

Graphitelektroden (Alfa Aesar, Deutschland)

Hochtemperaturheizbänder HS-010 (Hillesheim GmbH, Deutschland)

Hochtemperaturheizpatronen HL10 × 50 (Heatsystems, Deutschland)

Kondensationskernzähler CPC 3025a (TSI, USA)

Massendurchflussregler Intelliflow II (Mykrolis, USA)

Metallfaservlies Bekipor (Bekaert, Belgien)

PID-Temperaturregler HT52 (Hillesheim, Deutschland)

Scanning Mobility Particle Sizer SMPS (TSI, USA)

Schlauchpumpe Reglo ISM 829 (Ismatec, Schweiz)

Spülluftgenerator CO2-F70L (Texol Products, UK)

Steuersoftware Aerosol Instrument Manager (TSI, USA)

Thermoelemente Typ K HKMTSS-150 (Newport Omega, Deutschland)

Verdünnungsstufe DDS 560 (Topas, Deutschland)

Sonstige Geräte

Gasabsorberflaschen (Sarstedt GmbH, Deutschland)

Quarzfaserfiltermaterial QR-100 (Advantec, Deutschland)

Reinstwasseranlage Milli-Q-Plus 185 (Millipore, USA)

Rotationsverdampfer RE 111 (Büchi, Schweiz)

Schlauchmaterial Tygon R 3603 (Roth, Deutschland)

Ultraschallbad Sonorex RK 510S (Bandelin, Deutschland)

Volumenstromzähler (Elster GmbH, Deutschland)

Waage AT261 (Mettler, Deutschland)

6.3 Chemikalienverzeichnis

Gase

Argon (Reinheit 4.5, Air Liquide, Deutschland)

Kohlendioxid-Prüfgas (Reinheit 4.5, Air Liquide, Deutschland)

Kohlenmonoxid-Prüfgas (Reinheit 4.5, Air Liquide, Deutschland)

Sauerstoff (Reinheit 4.6, Air Liquide, Deutschland)

Stickstoff (Reinheit 5.0, Air Liquide, Deutschland)

Stickstoffdioxid-Prüfgas (Reinheit 4.5, Messer Griesheim, Deutschland)

Stickstoffmonoxid-Prüfgas (Reinheit 2.0, Messer Griesheim, Deutschland)

Chemikalien

2,4-Dinitrophenylhydrazin (Supelco, Deutschland)

Acetonitril (Sigma-Aldrich, Deutschland)

Cyclohexan (Merck, Deutschland)

Dichlormethan (Merck, Deutschland)

DNPH-Standard (Supelco, Deutschland)

Graphitpulver (Fluka, Deutschland)

Kieselgel 60 (Merck, Deutschland)

Methanol (Fluka, Deutschland)

n-Butanol (Merck, Deutschland)

PAH-Standard (Ehrenstorfer, Deutschland)

p-Quaterphenyl (Ehrenstorfer, Deutschland)

Schwefelsäure (Merck, Deutschland)

SRM 1650b (Promochem, Deutschland)

Toluol (Merck, Deutschland)

Triphenylen (Ehrenstorfer, Deutschland)

7 Literaturverzeichnis

- [1] S. Gabriel. Schärfere EU-Abgasgrenzwerte für Lkw und Busse (Euro VI), BMU-Pressedienst Nr. 307/08, **2008**.
- [2] J. Smolinska. EU Economic report, ACEA **2008**.
- [3] S. K. Friedlander. *Smoke, dust, and haze. Fundamentals of aerosol dynamics*, Oxford University Press, New York, **2000**.
- [4] K. Wang, R. E. Dickinson, S. Liang. Clear sky visibility has decreased over land globally from 1973 to 2007, *Science*, **2009**, 323, 1468-1470.
- [5] U. Pöschl. Atmosphärische Aerosole: Zusammensetzung, Transformation, Klima- und Gesundheitseffekte, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 7690-7712.
- [6] J. A. Bernstein, N. Alexis, C. Barnes, I. L. Bernstein, J. A. Bernstein, A. Nel, D. Peden, D. Diaz-Sanchez, M. Tarlo Susan, P. B. Williams. Health effects of air pollution, *J. Allergy Clin. Immunol.*, **2004**, 114, 1116-1123.
- [7] A. R. Ravishankara. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere, *Science*, **1997**, 276, 1058-1065.
- [8] Z. Ning, C. S. Cheung, S. X. Liu. Experimental investigation of the effect of exhaust gas cooling on diesel particulate, *J. Aerosol Sci.*, **2004**, 35, 333-345.
- [9] A. Sydbom, A. Blomberg, S. Parnia, N. Stenfors, T. Sandstrom, S. E. Dahlen. Health effects of diesel exhaust emissions, *Eur. Respir. J.*, **2001**, 17, 733-746.
- [10] K. J. Higgins, H. Jung, D. B. Kittelson, J. T. Roberts, M. R. Zachariah. Size-selected nanoparticle chemistry: Kinetics of soot oxidation, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 96-103.
- [11] 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.

- [12] A. Messerer, D. Rothe, U. Pöschl, R. Niessner. Advances in the development of filterless soot deposition systems for the continuous removal of diesel particulate matter, *Top. Catal.*, **2004**, 30/31, 247-250.
- [13] J. O. Müller, D. S. Su, R. E. Jentoft, U. Wild, R. Schlögl. Diesel engine exhaust emission: Oxidative behavior and microstructure of black smoke soot particulate, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40, 1231-1236.
- [14] G. Saracco, C. Badini, V. Specchia. Catalytic traps for diesel particulate control, *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54, 3035-3041.
- [15] 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.
- [16] D. S. Su, R. E. Jentoft, J. O. Müller, D. Rothe, E. Jacob, C. D. Simpson, Z. Tomovic, 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.
- [17] D. S. Su, J. O. Müller, R. E. Jentoft, D. Rothe, E. Jacob, R. Schlögl. Fullerene-like soot from EuroIV diesel engine: Consequences for catalytic automotive pollution control, *Top. Catal.*, **2004**, 30/31, 241-245.
- [18] N. P. Ivleva, R. Niessner, U. Panne. Characterization and discrimination of pollen by Raman microscopy, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 381, 261-267.
- [19] R. L. McCreery. *Raman spectroscopy for chemical analysis*, John Wiley & Sons, New York, **2000**.
- [20] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl. Raman spectra of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon*, **2005**, 43, 1731-1742.
- [21] 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.

- [22] O. Beyssac, B. Goffe, J.-P. Petitet, E. Froigneux, M. Moreau, J.-N. Rouzaud. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part A*, **2003**, *59A*, 2267-2276.
- [23] B. Dippel, H. Jander, J. Heintzenberg. NIR FT Raman spectroscopic study of flame soot, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, 4707-4712.
- [24] H. L. Fang, M. J. Lance. Influence of soot surface changes on DPF regeneration, *Soc. Automot. Eng., SP*, **2004**, *SP-1898*, 89-97.
- [25] A. C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **2000**, *61*, 14095-14107.
- [26] N. P. Ivleva, M. Knauer, U. Pöschl, R. Niessner, C. Haisch. Raman microspectroscopic analysis of soot structure and reactivity, *Abstracts of Papers, 235th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, April 6-10*, **2008**.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] T. Jawhari, A. Roid, J. Casado. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials, *Carbon*, **1995**, *33*, 1561-1565.
- [30] N. Rosen, T. Novakov. Raman scattering and characterisation of atmospheric aerosol particles, *Nature*, **1977**, *266*, 708-710.
- [31] J. Song, M. Alam, A. L. Boehman, U. Kim. Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot, *Combust. Flame*, **2006**, *146*, 589-604.
- [32] S. K. Sze, N. Siddique, J. J. Sloan, R. Escribano. Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols, *Atmos. Environ.*, **2001**, *35*, 561-568.

- [33] R. L. Vander Wal, A. J. Tomasek, K. Street, D. R. Hull, W. K. Thompson. Carbon nanostructure examined by lattice fringe analysis of high-resolution transmission electron microscopy, *Appl. Spectrosc.*, **2004**, 58, 230-237.
- [34] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe. *Biokraftstoffe Basisdaten Deutschland*, Gülzow, **2008**.
- [35] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe. *Biokraftstoffe - Eine vergleichende Analyse*, Gülzow, **2008**.
- [36] H. Grohe. *Otto- und Dieselmotoren. Arbeitsweise, Aufbau und Berechnung von Zweitakt und Viertakt-Verbrennungsmotoren*, Vogel Verlag, Würzburg, **2000**.
- [37] D. Rothe. *Physikalische und chemische Charakterisierung der Rußpartikelemission von Nutzfahrzeugdieselmotoren und Methoden zur Emissionsminderung*, Dissertation, Technische Universität München, **2006**.
- [38] A. Messerer. *Rußpartikeldeposition und -oxidation in Katalysatoren für Nutzfahrzeuge*, VDI Verlag, Düsseldorf, **2006**.
- [39] E. Riedel. *Anorganische Chemie*, Verlag deGruyter, Berlin, **2002**.
- [40] G. Wachtmeister. *Skriptum zur Vorlesung Verbrennungsmotoren*, Vorlesungsbegleitendes Skript, Technische Universität München, **2006**.
- [41] O. Bechmann. *Untersuchungen zur Ablagerung von Rußpartikeln aus dem Abgas von Dieselmotoren*, Dissertation, Universität Hannover, **2000**.
- [42] J. P. A. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn. Diesel particulate emission control, *Fuel Process. Technol.*, **1996**, 47, 1-69.
- [43] K. H. Dietsche. *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*, Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden, **2007**.
- [44] MAN Nutzfahrzeuge Gruppe. *Grundlagen der Nutzfahrzeugtechnik: Basiswissen Lkw und Bus*, München, **2004**.
- [45] D. B. Kittelson. Engines and nanoparticles: A review, *J. Aerosol Sci.*, **1998**, 29, 575-588.

- [46] A. Zeldovich. The oxidation of nitrogen in combustions and explosions, *Acta Physicochim. USSR*, **1946**, *21*, 577.
- [47] C. P. Fenimore. Studies of fuel-nitrogen species in rich flame gases, *Symposium on Combustion*, Schenectady, **1979**.
- [48] Environmental Protection Agency. Control of air pollution from new motor vehicles and new motor vehicle engines: Certification and test procedures, particulate regulations for light duty vehicles, US-Federal Register, **1980**.
- [49] H. Burtscher. Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review, *J. Aerosol Sci.*, **2005**, *36*, 896-932.
- [50] J. C. Frost, G. Smedler. Control of NO_x emissions in diesel powered light vehicles, *Catal. Today*, **1995**, *26*, 207-214.
- [51] M. M. Maricq, D. H. Podsiadlik, R. E. Chase. Size distributions of motor vehicle exhaust PM: a comparison between ELPI and SMPS measurements, *Aerosol Sci. Technol.*, **2000**, *33*, 239-260.
- [52] J. Schneider, N. Hock, S. Weimer, S. Borrmann, U. Kirchner, R. Vogt, V. Scheer. Nucleation particles in diesel exhaust: Composition inferred from in situ mass spectrometric analysis, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, *39*, 6153-6161.
- [53] D. S. Su, A. Serafino, J.-O. Müller, R. E. Jentoft, R. Schlögl, S. Fiorito. Cytotoxicity and inflammatory potential of soot particles of low-emission diesel engines, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, 1761-1765.
- [54] Verordnung 2007/715/EG. Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen, Europäisches Parlament, **2007**.
- [55] G. Hörnig. *Fouling in Abgaswärmetauschern*, Diplomarbeit, Technische Universität München, **2008**.
- [56] P. Rabl. Information über Abgase des Kraftfahrzeugverkehrs, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, **2003**.

- [57] Richtlinie 2003/17/EG. Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG über die Qualität von Otto- und Dieselmotoren, Europäisches Parlament, **2003**.
- [58] Kraftfahrzeugsteuergesetz: § 8 Abs. 1 Nr. 1b i.V.m. § 9 Abs. 1 Nr. 2b, **2008**.
- [59] J. Schmid. *Charakterisierung der Reaktivität und Struktur von Ruß mittels Temperatur-Programmierter-Oxidation und Raman-Mikroskopie*, Diplomarbeit, Technische Universität München, **2009**.
- [60] Vorschlag für eine Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates zur Festsetzung von Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzepts der Gemeinschaft zur Verringerung der CO₂-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen, Europäisches Parlament, **2007**.
- [61] J. E. Johnson, D. B. Kittelson. Deposition, diffusion and adsorption in the diesel oxidation catalyst, *Appl. Catal., B*, **1996**, *10*, 117-137.
- [62] P. Zelenka, H. Aufinger, W. Reczek, W. Cartellieri. Cooled EGR - A key technology for future efficient HD diesels, *SAE Techn. Pap.*, **1998**, *1313*, 45-57.
- [63] M. Mohr, L. W. Jaeger, K. Boulouchos. Einfluss von Motorenparametern auf die Partikelemission, *MTZ Motortechn. Zeitschr.*, **2001**, *62*, 686-692.
- [64] Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen. Harnstoff-SCR, FVV-Forschungsbericht, Heft 650, Frankfurt, **1997**.
- [65] E. Jacob. MAN Nutzfahrzeuge AG, Vorrichtung zur katalytischen NO_x-Reduktion, Europäisches Patent EP 0 555 746, **1997**.
- [66] E. Jacob, G. Emmerling, A. Döring, U. Graf, M. Harris, B. Hupfeld. NO_x-Verminderung für Nutzfahrzeugmotoren mit Harnstoff-SCR-Kompaktsystemen (Gesteuerter Diesel-Katalysator, GD-KAT), *19. Wiener Motorensymposium*, Wien, **1998**.
- [67] T. Sattelmayer, J. Grünwald, S. Steinbach. Wirbelmischer für SCR-Verfahren im Pkw, *MTZ Motortechn. Zeitschr.*, **2005**, *66*, 44-48.

- [68] L. E. Bradley, K. Balakrishnan, M. Rumminger. Experiments and analysis of diesel particulate filter loading and regeneration, *SAE Techn. Pap.*, **2000**, 2000-2001-3087.
- [69] E. A. Kladopoulou, S. L. Yang, J. H. Johnson, G. G. Parker, A. G. Konstandopoulos. A study describing the performance of diesel particulate filters during loading and regeneration - A lumped parameter model for control applications, *Soc. Automot. Eng., SP*, **2003**, *SP-1755*, 193-214.
- [70] C. N. Opris, J. H. Johnson. A 2-D computational model describing the flow and filtration characteristics of a ceramic diesel particulate trap, *Soc. Automot. Eng., SP*, **1998**, *SP-1313*, 149-175.
- [71] T. Seguelong, W. Naschke. Series application of a Diesel Particulate Filter with ceria - based fuel-borne catalyst, *MTZ Motortechn. Zeitschr.*, **2002**, *63*, 186.
- [72] F. Novel-Cattin, F. Dionnet. Evaluation method for several diesel particulate trap regeneration additives: Application to five additives, *SAE Techn. Pap.*, **2000**, 2000-2001-1914.
- [73] B. J. Cooper, J. E. Thoss. Role of NO in diesel particulate emission control, *SAE Techn. Pap.*, **1989**, 890404.
- [74] B. J. Cooper, H. J. Jung, J. E. Thoss. Treatment of diesel exhaust gases, US Patent 4,902,487, **1990**.
- [75] R. Brück, P. Hirth, M. Reizig, P. Treiber, J. Breuer. Metal supported flow-through particulate trap: A non-blocking solution, *SAE Techn. Pap.*, **2001**, 2001-2001-1950.
- [76] E. Jacob, N. D'Alfonso, A. Döring, S. Reisch, D. Rothe, R. Brück, P. Treiber. *PM-Kat: Nichtblockierende Lösung zur Minderung von Dieseldieselruß für EuroIV-Nutzfahrzeugmotoren*, VDI Verlag, Düsseldorf, **2002**.
- [77] J. F. Brillhac, F. Bensouda, P. Gilot, A. Brillard, B. Stanmore. Experimental and theoretical study of oxygen diffusion within packed beds of carbon black, *Carbon*, **2000**, *38*, 1011-1019.

- [78] 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.
- [79] F. Marcuccilli, P. Gilot, B. Stanmore, G. Prado. Experimental and theoretical study of diesel soot reactivity, *Symp. (Int.) Combust.*, **1994**, *25th*, 619-626.
- [80] K. Otto, M. H. Sieg, M. Zinbo, B. L. The oxidation of soot deposits from diesel engines, *SAE Techn. Pap.*, **1981**, .
- [81] M. Carrara, R. Niessner. Laboratory investigations on post-combustion 1-nitropyrene formation under conditions of diesel exhaust aftertreatment, **2009**, unveröffentlichte Studien.
- [82] C. Schauer, R. Niessner, U. Poeschl. Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography with fluorescence and mass spectrometry detection: air particulate matter, soot, and reaction product studies, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2004**, *378*, 725-736.
- [83] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble. *Verbrennung*, Springer Verlag, Berlin, **2001**.
- [84] 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.
- [85] H. A. Beck. *Anwendungen der Photoakustischen Spektroskopie in der Prozess- und Umweltanalytik*, Dissertation, Technische Universität München, **2003**.
- [86] S. P. Wenzel. *Modellierung der Ruß- und NO_x-Emissionen des Dieselmotors*, Dissertation, Universität Magdeburg, **2006**.
- [87] H. Bockhorn. *Soot Formation during Combustion*, Springer Verlag, Berlin, **1994**.
- [88] Z. A. Mansurov. Soot formation in combustion processes (review), *Combust. Explos.*, **2005**, *41*, 727-744.
- [89] J. Xi, B. J. Zhong. Soot in diesel combustion systems, *Chem. Eng. Technol.*, **2006**, *29*, 665-673.

- [90] S. J. Harris, M. M. Maricq. The role of fragmentation in defining the signature size distribution of diesel soot, *J. Aerosol Sci.*, **2002**, *33*, 935-942.
- [91] S. J. Harris, M. M. Maricq. Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter, *J. Aerosol Sci.*, **2001**, *32*, 749-764.
- [92] J. C. Wilson. Aerosol technology - properties, behavior, and measurement of airborne particles, *Am. Sci.*, **1983**, *71*, 430-431.
- [93] M. M. Maricq, D. H. Podsiadlik, R. E. Chase. Examination of the size-resolved and transient nature of motor vehicle particle emissions, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, 1618-1626.
- [94] P. H. McMurry. A review of atmospheric aerosol measurements, *Atmos. Environ.*, **2000**, *34*, 1959-1999.
- [95] J. P. Shi, R. M. Harrison, F. Brear. Particle size distribution from a modern heavy duty diesel engine, *Sci. Total Environ.*, **1999**, *235*, 305-317.
- [96] F. W. Kaiser, R. Konieczny. Filtersysteme zur Rußpartikel-Reduktion im Abgas von Diesel-Kraftfahrzeugen - Technologien und Randbedingungen, *Emitec HdT-Tagung*, **2006**.
- [97] J. Lahaye, G. Prado. *Morphology and internal structure of soot and carbon black*, in *Particulate carbon formation during combustion* (D. C. Siegla, G. W. Smith), Plenum Press, New York, **1981**, 33-55.
- [98] A. Pungs, H. Bäcker, G. Lepperhoff. Untersuchungen zur innermotorischen Rußoxidation unter dieselmotorischen Bedingungen, *Motort. Zeitschr.*, **1996**, *57*, 620-625.
- [99] E. Jacob, D. Rothe, R. Schlögl, D. S. Su, J. O. Müller, R. Niessner, A. Messerer, C. Adelhelm, U. Pöschl, K. Müllen, C. Simpson, Z. Tomovic. Dieselruß: Mikrostruktur und Oxidationskinetik, *24. Internationales Wiener Motorensymposium*, Wien, **2003**.
- [100] K. H. Homann. Fullerenes and soot formation - New pathways to large particles in flames, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2435-2451.

- [101] B. R. Stanmore, J. F. Brillhac, P. Gilot. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, *Carbon*, **2001**, *39*, 2247-2268.
- [102] R. Schlögl. Zum Mechanismus der Oxidation von elementarem Kohlenstoff mit Sauerstoff, *Chemie in unserer Zeit*, **1994**, *28*, 166-179.
- [103] R. L. Vander Wal, A. J. Tomasek. Soot oxidation dependence upon initial nanostructure, *Combust. Flame*, **2003**, *134*, 1-9.
- [104] J. R. Arthur, H. F. Ferguson, K. Lauber. Comparative rates in the slow combustion of coke in oxygen and nitrogen dioxide, *Nature*, **1956**, *178*, 206-207.
- [105] P. Ehrburger, J.-F. Brillhas, Y. Drouillot, V. Logie, P. Gilot. Reactivity of soot with nitrogen oxides in exhaust stream, *SAE Techn. Pap.*, **2002**, 2002-2001-1683.
- [106] F. Jacquot, V. Logie, J. F. Brillhac, P. Gilot. Kinetics of the oxidation of carbon black by NO₂. Influence of the presence of water and oxygen, *Carbon*, **2002**, *40*, 335-343.
- [107] B. A. Lur'e, A. V. Mikhno. Interaction of NO₂ with soot, *Kinet. Catal.*, **1997**, *38*, 490-497.
- [108] J. Zawadzki, M. Wisniewski, K. Skowronska. Heterogeneous reactions of NO₂ and NO-O₂ on the surface of carbons, *Carbon*, **2003**, *41*, 235-246.
- [109] A. E. Lear, B. S. Haynes, T. C. Brown. Formation of metastable oxide complexes during the oxidation of carbons at low temperatures, *23rd International Symposium for Combustion*, Pittsburgh, **1990**.
- [110] A. Setiabudi, M. Makkee, J. A. Moulijn. The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases, *Appl. Catal., B*, **2004**, *50*, 185-194.
- [111] J. A. Moulijn, F. Kapteijn. Towards a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules, *Carbon*, **1995**, *33*, 1155-1165.
- [112] F. Kapteijn, R. Meijer, J. A. Moulijn, D. Cazorla-Amoros. On why do different carbons show different gasification rates: a transient isotopic CO₂ gasification study, *Carbon*, **1994**, *32*, 1223-1231.

- [113] K. B. Lee. Rate of combustion of soot in a laminar root flame, *Combust. Flame*, **1962**, *6*, 137-145.
- [114] C. Park, J. P. Appleton. Shock-tube measurements of soot oxidation rates, *Combust. Flame*, **1973**, *20*, 369-379.
- [115] Z. Du, A. F. Sarofim, J. P. Longwell, C. A. Mims. Kinetic measurement and modeling of carbon oxidation, *Energy Fuels*, **1991**, *5*, 214-221.
- [116] I. F. Silva, L. S. Lobo. Uncatalyzed and molybdena-catalyzed carbon-oxygen reaction: a kinetic study, *J. Catal.*, **1990**, *126*, 489-495.
- [117] T. Ishiguro, N. Suzuki, Y. Fujitani, H. Morimoto. Microstructural changes of diesel soot during oxidation, *Combust. Flame*, **1991**, *85*, 1-6.
- [118] A. F. Ahlström, C. U. I. Odenbrand. Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines, *Carbon*, **1989**, *27*, 475-483.
- [119] J. P. A. Neeft, T. X. Nijhuis, E. Smakman, M. Makkee, J. A. Moulijn. Kinetics of the oxidation of diesel soot, *Fuel*, **1997**, *76*, 1129-1136.
- [120] B. Stanmore, J.-F. Brilhac, P. Gilot. The ignition and combustion of cerium doped diesel soot, *Soc. Automot. Eng.*, **1999**, *SP-1414*, 89-95.
- [121] A. Yezerets, N. W. Currier, H. A. Eadler, A. Suresh, P. F. Madden, M. A. Branigin. Investigation of the oxidation behavior of diesel particulate matter, *Catal. Today*, **2003**, *88*, 17-25.
- [122] A. Yezerets, N. W. Currier, H. A. Eadler, P. Sriram, A. Suresh. Quantitative flow-reactor study of diesel soot oxidation process, *SAE Techn. Pap.*, **2002**, 1684.
- [123] B. Schrader. *Infrared and Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, **1995**.
- [124] X. Yang. *Raman-Mikroskopische Untersuchungen zur Veränderung der Struktur von Ruß durch Oxidation bei erhöhten Temperaturen*, Diplomarbeit, Technische Universität München, **2005**.
- [125] N. P. Ivleva, M. Wagner, H. Horn, R. Niessner, C. Haisch. In situ surface-enhanced Raman scattering analysis of biofilm, *Anal. Chem.*, **2008**, *80*, 8538.

- [126] M. Delhaye, P. Dhamelincourt. Raman microprobe and microscope with laser excitation, *J. Raman Spectrosc.*, **1975**, *3*, 33-43.
- [127] H. Saathoff, O. Moehler, U. Schurath, S. Kamm, B. Dippel, D. Mihelcic. The AIDA soot aerosol characterisation campaign 1999, *J. Aerosol Sci.*, **2003**, *34*, 1277-1296.
- [128] L. S. Singer, I. C. Lewis. Applications of ESR to carbonaceous materials, *Appl. Spectrosc.*, **1982**, *36*, 52-57.
- [129] L. S. Singer, I. C. Lewis. An electron spin resonance study of the carbonization of the aromatic hydrocarbon acenaphthylene, *Carbon*, **1964**, *2*, 115-120.
- [130] P. J. F. Harris, R. D. Vis. High-resolution transmission electron microscopy of carbon and nanocrystals in the Allende meteorite, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **2003**, *459*, 2069-2076.
- [131] 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.
- [132] J. Birrell, J. E. Gerbi, O. Auciello, J. M. Gibson, J. Johnson, J. A. Carlisle. Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond, *Diamond Relat. Mater.*, **2005**, *14*, 86-92.
- [133] D. S. Knight, W. B. White. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy, *J. Mater. Res.*, **1989**, *4*, 385-393.
- [134] J. Wagner, M. Ramsteiner, C. Wild, P. Koidl. Resonant Raman-scattering of amorphous-carbon and polycrystalline diamond films, *Phys. Rev. B*, **1989**, *40*, 1817-1824.
- [135] K. Angoni. Remarks on the structure of carbon materials on the basis of Raman spectra, *Carbon*, **1993**, *31*, 537-547.
- [136] E. B. Barros, N. S. Demir, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy of graphitic foams, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2005**, *71*, 165422/165421-165422/165425.

- [137] C. Castiglioni, F. Negri, M. Rigolio, G. Zerbi. Raman activation in disordered graphites of the $A1'$ symmetry forbidden $k \neq 0$ phonon: The origin of the D line, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 3769-3778.
- [138] R. Escribano, J. J. Sloan, N. Siddique, N. Sze, T. Dudev. Raman spectroscopy of carbon-containing particles, *Vib. Spectrosc.*, **2001**, *26*, 179-186.
- [139] S. Keller, J. Heintzenberg. Quantification of graphitic carbon on polycarbonate filters by Raman spectroscopy, *J. Aerosol Sci.*, **1997**, *28*, S609-S610.
- [140] T. P. Mernagh, R. P. Cooney, R. A. Johnson. Raman spectra of graphon carbon black, *Carbon*, **1984**, *22*, 39-42.
- [141] S. Mertes, B. Dippel, A. Schwarzenbock. Quantification of graphitic carbon in atmospheric aerosol particles by Raman spectroscopy and first application for the determination of mass absorption efficiencies, *J. Aerosol Sci.*, **2004**, *35*, 347-361.
- [142] A. K. Sood, R. Gupta, S. A. Asher. Origin of the unusual dependence of Raman D band on excitation wavelength in graphite-like materials, *Los Alamos Nat. Lab. Prepr. Arch. Condens. Matter*, **2001**, 1-15.
- [143] F. Tuinstra, J. L. König. Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.*, **1970**, *53*, 1126-1130.
- [144] Y. Wang, D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery. Raman spectroscopy of carbon materials - structural basis of observed spectra, *Chem. Mater.*, **1990**, *2*, 557-563.
- [145] W. S. Bacsa, W. A. de Heer, D. Ugarte, A. Chatelain. Raman spectroscopy of closed-shell carbon particles, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *211*, 346-352.
- [146] P. Chen, F. Huang, S. Yun. Characterization of the condensed carbon in detonation soot, *Carbon*, **2003**, *41*, 2093-2099.
- [147] O. B. Popovicheva, N. M. Persiantseva, M. E. Trukhin, G. B. Rulev, N. K. Shonija, Y. Y. Buriko, A. M. Starik, B. Demirdjian, D. Ferry, J. Suzanne. Experimental characterization of aircraft combustor soot: Microstructure, surface area, porosity and water adsorption, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 4421-4426.

- [148] T. Schittkowski, D. Broggemann. Raman spectroscopy and its use for topochemical determination of gas concentrations in sooty flames, *Chem. Ing. Tech.*, **2002**, *74*, 1012-1016.
- [149] J. Van Doorn, M. A. Vuurman, P. J. J. Tromp, D. J. Stufkens, J. A. Moulijn. Correlation between Raman spectroscopic data and the temperature-programmed oxidation reactivity of coals and carbons, *Fuel Process. Technol.*, **1990**, *24*, 407-413.
- [150] T. W. Zerda, X. Yuan, S. M. Moore, C. A. L. Y Leon. Surface area, pore size distribution and microstructure of combustion engine deposits, *Carbon*, **1999**, *37*, 1999-2009.
- [151] S. Praver, K. W. Nugent, D. N. Jamieson, J. O. Orwa, L. A. Bursill, J. L. Peng. The Raman spectrum of nanocrystalline diamond, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *332*, 93-97.
- [152] S. A. Solin, A. K. Ramdas. Raman spectrum of diamond, *Phys. Rev. B*, **1970**, *1*, 1687-1698.
- [153] H. P. Latscha, H. A. Klein. *Anorganische Chemie, Chemie - Basiswissen I*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1992**.
- [154] B. E. Warren. X-ray diffraction in random-layer lattices, *Phys. Rev.*, **1941**, *59*, 693-698.
- [155] P. V. Huong. Structural studies of diamond films and ultrahard materials by Raman and micro-Raman spectroscopies, *Dia. rel. mat.*, **1991**, *1*, 33.
- [156] L. Nikiel, P. W. Jagodzinski. Raman spectroscopic characterization of graphites: A re-evaluation of spectra/structure correlation, *Carbon*, **1993**, *31*, 1313-1317.
- [157] J. Robertson. Amorphous carbon, *Adv. Phys.*, **1986**, *35*, 317.
- [158] T. Gruber, T. W. Zerda, M. Gerspacher. Raman studies of heat-treated carbon blacks, *Carbon*, **1994**, *32*, 1377-1382.
- [159] J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, S. Curran, W. Blau, D. N. Weldon, M. Delamesiere, S. Draper, H. Zandbergen. Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *221*, 53-58.

- [160] 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: Condens. Matter*, **1999**, *59*, R6585-R6588.
- [161] I. Pocsik, M. Hundhausen, M. Koos, L. Ley. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite, *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, *227-230*, 1083-1086.
- [162] M. Ramsteiner, J. Wagner. Resonant Raman scattering of hydrogenated amorphous carbon: evidence for π -bonded carbon clusters, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*, 1355-1357.
- [163] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes, *Science*, **1997**, *275*, 187-191.
- [164] S. Reich, C. Thomsen. Raman spectroscopy of graphite, *Philos. Transact. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **2004**, *362*, 2271-2288.
- [165] C. Thomsen, S. Reich. Double resonant Raman scattering in graphite, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*, 5214-5217.
- [166] R. P. Vidano, D. B. Fischbach, L. J. Willis, T. M. Loehr. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites, *Solid State Commun.*, **1981**, *39*, 341-344.
- [167] S. Brysch. *Biogene Kraftstoffe in Deutschland: Biodiesel, Bioethanol, Pflanzenöl und Biomass-to-liquid im Vergleich*, Diplomica, **2008**.
- [168] Richtlinie 2003/30/EG. Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor, Europäisches Parlament, **2003**.
- [169] Richtlinie 2003/96/EG. Restrukturierung der gemeinschaftlichen Rahmenvorschriften zur Besteuerung von Energieerzeugnissen und elektrischem Strom, Europäisches Parlament, **2003**.

- [170] DIN EN 14214 Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren - Anforderungen und Prüfverfahren, Deutsches Institut für Normung, **2009**.
- [171] DIN EN 590 Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieselmotoren - Anforderungen und Prüfverfahren, Deutsches Institut für Normung, **2004**.
- [172] DIN V 51605 Kraftstoffe für pflanzenöлтаugliche Motoren - Rapsölkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren, Deutsches Institut für Normung, **2006**.
- [173] DIN EN 228 Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Unverbleite Ottokraftstoffe - Anforderungen und Prüfverfahren, Deutsches Institut für Normung, **2008**.
- [174] J. Fargione, J. Hill, D. Tilman, S. Polasky, P. Hawthorne. Land clearing and the biofuel carbon debt, *Science*, **2008**, *319*, 1235-1238.
- [175] P. J. Crutzen, A. R. Mosier, K. A. Smith, W. Winiwarter. N₂O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels., *Atmos. Chem. Phys.*, **2008**, *8*, 1389-1395.
- [176] J. Bunger, J. Krahl, K. Baum, O. Schroder, M. Muller, G. Westphal, P. Ruhnau, T. G. Schulz, E. Hallier. Cytotoxic and mutagenic effects, particle size and concentration analysis of diesel engine emissions using biodiesel and petrol diesel as fuel, *Arch. Toxicol.*, **2000**, *74*, 490-498.
- [177] J. Bunger, J. Krahl, H. U. Franke, A. Munack, E. Hallier. Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel, *Mutat. Res.*, **1998**, *415*, 13-23.
- [178] J. Bunger, J. Krahl, A. Munack, Y. Ruschel, O. Schroder, B. Emmert, G. Westphal, M. Muller, E. Hallier, T. Bruning. Strong mutagenic effects of diesel engine emissions using vegetable oil as fuel, *Arch. Toxicol.*, **2007**, *81*, 599-603.
- [179] J. Bunger, J. Krahl, K. Prieger, U. Hackbarth, K. Baum, H. U. Franke, H. Tschoke, A. Munack, E. Hallier. Mutagenicity and toxicity of exhaust gas with use of biodiesel, *Landbauforsch. Voelkenrode, Sonderh.*, **1998**, *190*, 151-156.

- [180] S. M. Correa, G. Arbillá. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust, *Atmos. Environ.*, **2006**, *40*, 6821-6826.
- [181] Environmental Protection Agency. A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust, US-Federal Register, **2002**.
- [182] Environmental Protection Agency. Health assessment document for diesel engine exhaust, US-Federal Register, **2002**.
- [183] J. Krahl, G. Knothe, A. Munack, Y. Ruschel, O. Schroeder, E. Hallier, G. Westphal, J. Buenger. Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels, *Fuel*, **2009**, *88*, 1064-1069.
- [184] J. Krahl, A. Munack, N. Grope, Y. Ruschel, O. Schroeder, J. Buenger. Biodiesel, rapeseed oil, gas-to-liquid, and a premium diesel fuel in heavy duty diesel engines: endurance, emissions and health effects, *Clean: Soil, Air, Water*, **2007**, *35*, 417-426.
- [185] J. Krahl, A. Munack, Y. Ruschel, O. Schroeder, J. Buenger. Comparison of emissions and mutagenicity from biodiesel, vegetable oil, GTL and diesel fuel, *Soc. Automot. Eng., SP*, **2007**, *SP-2144*, 31-37.
- [186] J. Krahl, H. Seidel, J. Bunger. Exhaust gas emissions and effects on environment and human health of rape seed oil based fuels, *Biomass Energy Environ., Proc. Eur. Bioenergy Conf., June 24-27, Copenhagen*, **1996**, *3*, 1657-1661.
- [187] J. Krahl, G. Vellguth, M. Graef, A. Munack, K. H. Stalder, M. Bahadir. Utilization of rapeseed oil and rapeseed oil methylester as fuels - Exhaust gas emissions and their effects on environment and human health, *Biomass Energy, Environ., Agric. Ind., Proc. Eur. Biomass Conf., Oct. 3-5, Vienna*, **1995**, *2*, 1186-1191.
- [188] A. Munack, E. Capan, O. Schröder, H. Stein, J. Krahl. Untersuchung von Biodiesel und seinen Gemischen mit fossilem Dieselkraftstoff auf limitierte Emissionen, *Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, Coburg*, **2003**.

- [189] A. Munack, N. Grope, Y. Ruschel, O. Schröder, J. Krahl. Messung ultrafeiner Partikel im Abgas von Dieselmotoren beim Betrieb mit Biodiesel, *FAL Institut für Technologie und Biosystemtechnik*, Braunschweig, **2007**.
- [190] A. Munack, J. Krahl. Generation and utilization of bio-fuels - national and international trends, *Clean: Soil, Air, Water*, **2007**, 35, 413-416.
- [191] A. Munack, O. Schröder, H. Stein, J. Krahl, J. Bünger. Systematische Untersuchungen der Emissionen aus der motorischen Verbrennung von RME, MK1 und DK, *Sonderheft 252 der Landbauforschung Völkenrode - Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft*, Braunschweig, Coburg und Göttingen, **2003**.
- [192] J. R. Pedersen, A. Ingemarsson, J. O. Olsson. Oxidation of rapeseed oil, rapeseed methyl ester (RME) and diesel fuel studied with GC/MS, *Chemosphere*, **1999**, 38, 2467-2474.
- [193] M. Woergetter, E. Luger. Literatur zu Emissionen von Dieselmotoren bei Betrieb mit fossilen und biogenen Kraftstoffe, Forschungsbericht der BLT, Wieselburg, **2009**.
- [194] Richtlinie 1999/30/EG. Richtlinie über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft, Europäisches Parlament, **1999**.
- [195] Y. Di, C. S. Cheung, Z. Huang. Comparison of the effect of biodiesel-diesel and ethanol-diesel on the particulate emissions of a direct injection diesel engine, *Aerosol Sci. Technol.*, **2009**, 43, 455-465.
- [196] R. Koch, B. O. Wagner. *Umweltchemikalien*, Verlag Chemie, Weinheim, **1995**.
- [197] T. Letzel. *Analytik partiell oxidierter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und Abbau von Benzo[a]pyren auf Rußaerosolpartikeln durch Ozon*, Dissertation, Technische Universität München, **2000**.
- [198] C. Schauer. *Analyse und Reaktivität von Polyzyklischen Aromatischen Verbindungen in Aerosolen*, Dissertation, Technische Universität München, **2004**.
- [199] C. Bliefert. *Umweltchemie*, Wiley VCH, Weinheim, **1997**.

- [200] B. Bloch, W. Dreifuß. Über die experimentelle Erzeugung von Carcinomen mit Lymphdrüsen und Lungenmetastasen durch Teerbestandteile, *Schweiz. Med. Wochenschr.*, **1921**, *51*, 1033-1037.
- [201] A. Bjorseth. *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons*, CRC Press, New York, **1983**.
- [202] M. Zander. *Polycyclische Aromaten: Kohlenwasserstoffe und Fullerene*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [203] M. J. Suess. The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Sci. Total Environ.*, **1976**, *6*, 239-250.
- [204] H. J. Götze, J. Schneider, H. G. Herzog. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel soot by high-performance liquid chromatography, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **1991**, *340*, 27-30.
- [205] D. E. Hall. PAH emissions sources (characterisations and trends), *Fresenius Environ. Bull.*, **1999**, *8*, 523-530.
- [206] R. G. Harvey. *Polycyclic aromatic hydrocarbons*, John Wiley & Sons, New York, **1997**.
- [207] C. Schauer, R. Niessner, U. Poeschl. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts, *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, *37*, 2861-2868.
- [208] M.-L. Yu, R. A. Hites. Identification of organic compounds on diesel engine soot, *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 951-954.
- [209] J. Gilbert. The fate of environmental contaminants in the food chain, *Sci. Total Environ.*, **1994**, *143*, 103-111.
- [210] O. Vierle, T. Launhardt, A. Strehler, R. Dumler-Gradl, H. Thoma, M. Schreiner. Investigation of organic pollutants from house heating systems using biogenic fuels and correlations with other exhaust gas components, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, *393*, 131-140.

- [211] VDI Richtlinie 3872 Blatt 1. Messen von Emissionen; Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH); Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto und -Dieselmotoren; Gaschromatographische Bestimmung, VDI Verlag, **2005**.
- [212] M. L. Lee, M. Novotny, K. D. Bartle. Gas chromatography/mass spectrometric and nuclear magnetic resonance spectrometric studies of carcinogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in tobacco and marijuana smoke condensates, *Anal. Chem.*, **1976**, *48*, 405-416.
- [213] B. C. Panther, M. A. Hooper, N. J. Tapper. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments, *Atmos. Environ.*, **1999**, *33*, 4087-4099.
- [214] M. Shimmo, H. Adler, T. Hyotylainen, K. Hartonen, M. Kulmala, M.-L. Riekkola. Analysis of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons by on-line coupled supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, **2002**, *36*, 2985-2995.
- [215] A. M. Caricchia, S. Chiavarini, M. Pezza. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy), *Atmos. Environ.*, **1999**, *33*, 3731-3738.
- [216] S. S. Park, Y. J. Kim, C. H. Kang. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea, *Atmos. Environ.*, **2002**, *36*, 2917-2924.
- [217] J. Dachs, T. R. Glenn, C. L. Gigliotti, P. Brunciak, L. A. Totten, E. D. Nelson, T. P. Franz, S. J. Eisenreich. Processes driving the short-term variability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Baltimore and Northern Chesapeake Bay atmosphere, USA, *Atmos. Environ.*, **2002**, *36*, 2281-2295.
- [218] P. Fernandez, J. O. Grimalt, R. M. Vilanova. Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of Europe, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, *36*, 1162-1168.
- [219] G. Grimmer. *Environmental carcinogens: Polycyclic aromatic hydrocarbons. Chemistry, occurrence, biochemistry, carcinogenicity*, CRC Press, Boca Raton, **1983**.

- [220] A. Dietz, W. D. Heller, H. Maier. Epidemiologic aspects of cancers of the head-neck area, *Offentl. Gesundheitswes.*, **1991**, 53, 674-680.
- [221] F. Pott. Dieselmotorabgas - Tierexperimentelle Ergebnisse zur Risikoabschätzung, *VDI Berichte*, **1991**, 888, 211-244.
- [222] J. W. Cook, C. L. Hewett, I. Hieger. The Isolation of a cancer-producing hydrocarbon from coal tar, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 395-405.
- [223] Environmental Protection Agency. Test method, polynuclear aromatic hydrocarbons - Method 610, US-Federal Register, **1982**.
- [224] D. A. Lane. *The fate of polycyclic aromatic compounds in the atmosphere and during sampling*, in *Chemical analysis of polycyclic aromatic compounds* (T. Vo-Dinh), John Wiley & Sons, New York, **1989**, 12-38.
- [225] G. M. Badger, T. M. Spotswood. Formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures. IX. Pyrolysis of toluene, ethylbenzene, propylbenzene, and butylbenzene, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4420-4427.
- [226] B. D. Crittenden, R. Long. *The mechanisms of formation of polynuclear aromatic compounds in combustion systems*, in *Combustion systems in polynuclear aromatic hydrocarbons: Chemistry, metabolism and carcinogenesis* (R.I. Freudenthal, P.W. Jones), Raven Press, New York, **1976**, 209-223.
- [227] H. Burtscher. Measurement and characteristics of combustion aerosols with special consideration of photoelectric charging and charging by flame ions, *J. Aerosol Sci.*, **1992**, 23, 549-595.
- [228] J. Lahaye. Particulate carbon from the gas phase, *Carbon*, **1992**, 30, 309-314.
- [229] J. Lahaye, F. Ehrburger-Dolle. Mechanisms of carbon black formation. Correlation with the morphology of aggregates, *Carbon*, **1994**, 32, 1319-1324.
- [230] H. Richter, J. B. 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.

- [231] C. N. Cruz, S. N. Pandis. A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei, *Atmos. Environ.*, **1997**, *31*, 2205-2214.
- [232] 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.
- [233] T. Novakov, C. E. Corrigan. Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles, *Geophys. Res. Lett.*, **1996**, *23*, 2141-2144.
- [234] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments, and applications*, Academic Press, San Diego, **1999**.
- [235] F. A. Carey, R. J. Sundberg. *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1995**.
- [236] E. J. Moriconi, B. Rakoczy, W. F. O'Connor. Ozonolysis of polycyclic aromatics. VIII. Benzo[a]pyrene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 4618-4623.
- [237] A. Streitwieser. *Molecular orbital chemistry for organic chemists*, Wiley-VCH, New York, **1991**.
- [238] J. Oda, S. Nomura, A. Yasuhara, T. Shibamoto. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel, *Atmos. Environ.*, **2001**, *35*, 4819-4827.
- [239] N. Y. M. J. Omar, M. R. Bin Abas, K. A. Ketuly, N. M. Tahir. Concentrations of PAH in atmospheric particles (PM-10) and roadside soil particles collected in Kuala Lumpur, Malaysia, *Atmos. Environ.*, **2002**, *36*, 247-254.
- [240] P. A. D. P. Pereira, J. B. De Andrade, A. H. Miguel. Determination of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter by HRGC-MS after extraction by sonication, *Anal. Sci.*, **2001**, *17*, 1229-1231.
- [241] J. Topinka, L. R. Schwarz, F. Kiefer, F. J. Wiebel, O. Gajdos, P. Vidova, L. Dobias, M. Fried, R. J. Sram, T. Wolff. DNA adduct formation in mammalian cell cultures by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and nitro-PAH in coke oven emission extract, *Mutat. Res., Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.*, **1998**, *419*, 91-105.

- [242] R. Westerholm, A. Christensen, M. Toernqvist, L. Ehrenberg, U. Rannug, M. Sjoegren, J. Rafter, C. Soontjens, J. Almen, K. Graegg. Comparison of exhaust emissions from swedish environmental classified diesel fuel (MK1) and european program on emissions, fuels and engine technologies (EPEFE) reference fuel: A chemical and biological characterization, with viewpoints on cancer risk, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35*, 1748-1754.
- [243] T. Letzel, E. Rosenberg, R. Wissiack, M. Grasserbauer, R. Niessner. Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyrene with ozone by atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry after optimized column chromatographic clean-up, *J. Chromatogr. A*, **1999**, *855*, 501-514.
- [244] N. T. K. Oanh, L. B. Reutergårdh, N. T. Dung. Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Particulate Matter from domestic combustion of selected fuels, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*, 2703-2709.
- [245] H. Wingfors, A. Sjodin, P. Haglund, E. Brorstroem-Lunden. Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden, *Atmos. Environ.*, **2001**, *35*, 6361-6369.
- [246] G. Chiavari, G. Torsi, A. M. Asmundsdottir. Different methods for HPLC analysis for aldehydes in aqueous solutions, *Ann. Chim.*, **1992**, *82*, 349-356.
- [247] M. Ehrhardt, R. R. Weber. Formation of low molecular weight carbonyl compounds by sensitized photochemical decomposition of aliphatic hydrocarbons in seawater, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **1991**, *339*, 772-776.
- [248] J. T. Graven, M. F. Giabbai, F. G. Pohland. Method development for the determination of trace levels of formaldehyde in polluted waters, *Adv. Chem. Ser.*, **1985**, *210*, 43-55.
- [249] J. Lehotay, K. Hromulakova. HPLC determination of trace levels of aliphatic aldehydes C1-C4 in river and tap water using online preconcentration, *J. Liq. Chromatogr.*, **1994**, *17*, 579-588.
- [250] X. Lu, M. Lu, F. Yin. Determination of formaldehyde in wastewater by lucigenin chemiluminescence, *Anal. Lett.*, **1992**, *25*, 2073-2081.

- [251] A. Safavi, A. A. Ensafi. Flow-injection determination of traces of formaldehyde by the brilliant green-sulfite reaction with spectrophotometric detection, *Anal. Chim. Acta*, **1991**, 252, 167-171.
- [252] G. Chiavari, M. C. Laghi, G. Torsi. High-performance liquid chromatographic analysis of aldehydes at trace level as their 3-methylbenzothiazolone azine derivatives, *J. Chromatogr.*, **1989**, 475, 343-351.
- [253] W. S. Cleveland, T. E. Graedel, B. Kleiner. Urban formaldehyde: observed correlation with source emissions and photochemistry, *Atmos. Environ.*, **1977**, 11, 357-360.
- [254] P. Carlier, H. Hannachi, G. Mouvier. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere - a review, *Atmos. Environ.*, **1986**, 20, 2079-2099.
- [255] J. B. de Andrade, H. L. C. Pinheiro, M. V. Andrade. Determination of formaldehyde and acetaldehyde associated to atmospheric aerosols by HPLC, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **1993**, 52, 49-56.
- [256] R. L. Tanner, A. H. Miguel, J. B. De Andrade, J. S. Gaffney, G. E. Streit. Atmospheric chemistry of aldehydes: enhanced peroxyacetyl nitrate formation from ethanol-fueled vehicular emissions, *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, 22, 1026-1034.
- [257] T. A. Bellar, J. E. Sigsby, Jr. Direct gas chromatographic analysis of low molecular weight substituted organic compounds in emissions, *Environ. Sci. Technol.*, **1970**, 4, 150-156.
- [258] D. A. Levaggi, M. Feldstein. Collection and analysis of low-molecular-weight carbonyl compounds from source effluents, *J. Air Pollut. Contr. Ass.*, **1969**, 19, 43-45.
- [259] A. Limbeck, H. Puxbaum. A GC-MS method for the determination of polar organic compounds in atmospheric samples, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **1999**, 73, 329-343.
- [260] P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Cecinato, A. Brachetti. Ubiquitous occurrence of semi-volatile carbonyl compounds in tropospheric samples and their possible sources, *Atmos. Environ., Part A*, **1993**, 27A, 1891-1901.

- [261] L. Nondek, D. R. Rodier, J. W. Birks. Measurement of sub-ppbv concentrations of aldehydes in a forest atmosphere using a new HPLC technique, *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, *26*, 1174-1178.
- [262] H. Puxbaum. GC/MS analysis of biogenic volatile organic air pollutants, *Oesterr. Chem. Z.*, **1994**, *95*, 220-226.
- [263] J. Nuccio, P. J. Seaton, R. J. Kieber. Biological production of formaldehyde in the marine environment, *Limnol. Oceanogr.*, **1995**, *40*, 521-527.
- [264] W. G. Sunda, D. J. Kieber. Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low-molecular-weight organic substrates, *Nature*, **1994**, *367*, 62-64.
- [265] VDI Richtlinie 3862 Blatt 2. Messen gasförmiger aliphatischer und aromatischer Aldehyde und Ketone nach dem DNPH-Verfahren Gaswaschflaschen-Methode, VDI Verlag, **2000**.
- [266] D. A. Levaggi, M. Feldstein. Determination of formaldehyde, acrolein, and low-molecular-weight aldehydes in industrial emissions on a single collection sample, *J. Air Pollut. Contr. Ass.*, **1970**, *20*, 312-313.
- [267] C. Veldt. Emissions of sulfur oxides (SO_x), nitrogen oxides (NO_x), VOC and carbon monoxide from east european countries, *Atmos. Environ., Part A*, **1991**, *25A*, 2683-2700.
- [268] M. P. Fraser, D. Grosjean, E. Grosjean, R. A. Rasmussen, G. R. Cass. Air quality model evaluation data for organics. Bulk chemical composition and gas/particle distribution factors, *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, *30*, 1731-1743.
- [269] P. A. Gabele, K. T. Knapp. A characterization of emissions from an early model flexible-fuel vehicle, *Air Waste*, **1993**, *43*, 851-858.
- [270] H. Kachi, F. Tsuruga, A. Maeda. Sampling conditions for measurement of formaldehyde from methanol-fueled vehicle, *Soc. Automot. Eng., SP*, **1993**, *SP-957*, 47-54.

- [271] F. Wurst, R. Boos, T. Prey, K. Scheidl, M. Wörgetter. Emissionen beim Einsatz von Rapsölmethylester an einem Prüfstandsmotor, Forschungsbericht der BLT, Wieselburg, **1990**.
- [272] R. P. Wayne. *Chemistry of atmospheres*, Clarendon Press, Oxford, **1991**.
- [273] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz: Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft, **1986**.
- [274] H. D. Heck, M. Casanova-Schmitz, P. B. Dodd, E. N. Schachter, T. J. Witek, T. Tosun. Formaldehyde concentrations in the blood of humans and Fischer - 344 rats exposed to CH₂O under controlled conditions, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **1985**, 46, 1-3.
- [275] G. Kallinger. *Untersuchungen zur diffusionskontrollierten Emissionsprobenahme von gasförmigen aliphatischen Aldehyden und Aminen*, Dissertation, Technische Universität München, **1998**.
- [276] W. R. Cofer, R. A. Edahl. A new technique for collection, concentration and determination of gaseous tropospheric formaldehyde, *Atmos. Environ.*, **1986**, 20, 979-984.
- [277] R. Otson, P. Fellin. A review of techniques for measurement of airborne aldehydes, *Sci. Total Environ.*, **1988**, 77, 95-131.
- [278] T. Shibamoto. A new analytical method for low-molecular-weight aldehydes, *Dev. Food Sci.*, **1990**, 24, 471-484.
- [279] F. Lipari, S. J. Swarin. Determination of formaldehyde and other aldehydes in automobile exhaust with an improved 2,4-dinitrophenylhydrazine method, *J. Chromatogr.*, **1982**, 247, 297-306.
- [280] K. Fung, D. Grosjean. Determination of nanogram amounts of carbonyls as 2,4-dinitrophenylhydrazones by high-performance liquid chromatography, *Anal. Chem.*, **1981**, 53, 168-171.
- [281] L. J. Salas, H. B. Singh. Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the urban ambient air, *Atmos. Environ.*, **1986**, 20, 1301-1304.

- [282] S. Selim. Separation and quantitative determination of traces of carbonyl compounds as their 2,4-dinitrophenylhydrazones by high-pressure liquid chromatography, *J. Chromatogr.*, **1977**, *136*, 271-277.
- [283] A. C. Geng, Z. L. Chen, G. G. Siu. Determination of low-molecular-weight aldehydes in stack gas and automobile exhaust gas by liquid chromatography, *Anal. Chim. Acta*, **1992**, *257*, 99-104.
- [284] U. Karst, N. Binding, K. Cammann, U. Witting. Interferences of nitrogen dioxide in the determination of aldehydes and ketones by sampling on 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated solid sorbent, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **1993**, *345*, 48-52.
- [285] A. H. J. Groemping, U. Karst, K. Cammann. Development of a method for simultaneous determinations of nitrogen oxides, aldehydes and ketones in air samples, *J. Chromatogr., A*, **1993**, *653*, 341-347.
- [286] Material Testreport, Bekipor, Type ST DPF 701, Bekaert, **2009**.
- [287] 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., Part A*, **1993**, *27A*, 1271-1275.
- [288] R. Niessner. *Beiträge zur Aerosolcharakterisierung*, Habilitationsschrift, Universität Dortmund, **1986**.
- [289] 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.
- [290] M. Knauer, M. E. Schuster, D. S. 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.
- [291] Intelliflow II Installation and Operation Manual, Mykrolis Corporation, Billenica, **2001**.

- [292] M. Carrara. *Experimental study of the oxidation readiness of soot by raman microscopy, thermogravimetric oxidation analysis and FTIR spectroscopy*, Diplomarbeit, Technische Universität München, **2007**.
- [293] SMPS Operation Manual, TSI Incorporated Particle Instruments, St. Paul, USA, **1993**.
- [294] A. Wiedensohler, E. Lutkemeier, M. Feldpausch, C. Helsper. Investigation of the bipolar charge-distribution at various gas conditions, *J. Aerosol Sci.*, **1986**, *17*, 413-416.
- [295] E. O. Knutson, K. T. Whitby. Aerosol classification by electric mobility: Apparatus, theory and applications, *J. Aerosol Sci.*, **1975**, *6*, 443-451.
- [296] J. Kesten, A. Reineking, J. Postendörfer. Calibration of a TSI Model 3025 Ultrafine Condensation Particle Counter, *Aerosol Sci. Technol.*, **1991**, *15*, 107-111.
- [297] Benutzerhandbuch Dynamisches Verdünnungssystem DDS 560, Topas GmbH, Dresden, **2001**.
- [298] J. U. White. Long optical paths of large aperture, *J. Opt. Soc. Am.*, **1942**, *32*, 285-288.
- [299] OPUS Referenzhandbuch Applikations- und Messsoftware, Bruker GmbH, Ettlingen, **2001**.
- [300] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim, **2002**.
- [301] G. Aced, H. J. Möckel. *Liquidchromatographie*, VCH Verlag, Weinheim, **1991**.
- [302] DIN 36645 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Deutsches Institut für Normung, **1994**.
- [303] M. A. R. Delgado, R. Corbella Tena, F. J. Garcia Montelongo. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in limpet samples, *Chromatographia*, **1999**, *50*, 235-238.
- [304] R. M. Harrison, D. J. T. Smith, L. Luhana. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K., *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, *30*, 825-832.

- [305] K. T. N. Oanh, L. B. Reutergårdh, N. T. Dung, M. H. Yu, W. X. Xiao, H. X. Co. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the airborne particulate matter at a location 40 km north of Bangkok, Thailand, *Atmos. Environ.*, **2000**, *34*, 4557-4563.
- [306] C. Venkataraman, G. Negi, S. Brata Sardar, R. Rastogi. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol emissions from biofuel combustion, *J. Aerosol Sci.*, **2002**, *33*, 503-518.
- [307] Standard Reference Material 1650b: Diesel Particulate Matter. Certificate of Analysis, National Institute of Standards and Technology, **2006**.
- [308] P. R. Demko. Rapid separation and quantification of aliphatic carbonyl compounds by HPLC using solvent programming, *J. Chromatogr.*, **1979**, *179*, 361-364.
- [309] 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.
- [310] B. Marcus, L. Fayette, M. Mermoux, L. Abello, G. Lucazeau. Analysis of the structure of multi-component carbon films by resonant Raman scattering, *J. Appl. Phys.*, **1994**, *76*, 3463-3470.
- [311] G. M. Jenkins, K. Kawamura, L. L. Ban. Formation and structure of polymeric carbons, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1972**, *327*, 501-517.
- [312] P. F. Nelson, A. R. Tibbett, S. J. Day. Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles, *Atmos. Environ.*, **2008**, *42*, 5291-5303.
- [313] M. Urbanek, B. Geringer, P. Hofmann. Limitierte und nichtlimitierte Schadstoffemissionen beim motorischen Betrieb mit Biokraftstoffen, *ATZ/MTZ-Konferenz Innovative Kraft- und Schmierstoffe*, Stuttgart, **2008**.
- [314] M. Urbanek, P. Hofmann, B. Geringer. Emission performance of passenger cars operated with ethanol blends, *TAE 7th International Colloquium Fuels*, Stuttgart/Ostfildern, **2009**.

- [315] M. Urbanek, P. Hofmann, B. Geringer. Vehicle use with ethanol blends - Emission performance and potential for CO₂-reduction, *12th EAEC European Automotive Congress*, Bratislava, **2009**.