

# TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie

Lehrstuhl für Analytische Chemie

## **Charakterisierung der partikulären Emission von Motoren: Reaktivität, Struktur und Leitfähigkeit von Dieselrußen**

**Johannes Schmid**

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. Köhler
Prüfer der Dissertation:	1.	Univ.-Prof. Dr. R. Nießner
	2.	Univ.-Prof. Dr. M. Tromp

Die Dissertation wurde am 27.06.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 13.08.2012 angenommen.

Quidquid agis, prudenter agas et respice finem  
*Ásop*

## Vorwort

*Diese Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2009 bis Mai 2012 am Lehrstuhl für Analytische Chemie und Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität München unter der Leitung von o. Univ.-Prof. Dr. Reinhard Nießner angefertigt.*

Mein erster und herausragender Dank gilt o. Univ.-Prof. Dr. Reinhard Nießner für die Bereitstellung der äußerst interessanten Themenfelder, die zahlreichen intensiven und fruchtbaren Diskussionen und die herzliche Aufnahme in sein Institut.

Es war für mich eine große Ehre, als Stipendiat der Hanns-Seidel-Stiftung vom 1. Januar 2010 bis 31. Mai 2012 tatkräftig unterstützt und in diese wunderbare Gemeinschaft aufgenommen worden zu sein.

Ein spezieller Dank geht an Dr. Natalia Ivleva vom Institut, die durch viele Gespräche und Anregungen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Durch ihre langjährige Erfahrung konnte sie immer wieder entscheidende Impulse geben.

Meinem Diplomanden und jetzigen Kollegen Benedikt Grob danke ich für die tiefgründigen Diskussionen und die gute Zusammenarbeit bei den unzähligen Umbauten, Testfahrten und Messungen innerhalb des Leitfähigkeitsprojekts. Henrike Bladt bin ich für die Hilfe bei Reparaturen und für die Übernahme des Prüfstandes zu Dank verpflichtet. Es ist beruhigend zu wissen, dass die Anlage weiterhin in guten Händen ist. Dr. Markus Knauer erleichterte mir einen guten Einstieg in dieses komplexe Themengebiet; Dr. Xaver Karsunke und Klaus Wutz waren mir ebenfalls in freundschaftlicher Verbundenheit ständige Begleiter meiner Arbeit. Allen Institutskollegen, die mich über diese Jahre begleitet und die insbesondere an der Verfeinerung der Arbeit mitgewirkt haben, danke ich herzlichst. Ebenfalls möchte ich Jan-Christoph Wolf für seine Unterstützung im Labor und für die perfekt gemixten Cocktails wie für die Übernahme der „Kekskasse“ danken. Dr. Gabriele Hörnig gilt mein Dank für die gegenseitige Hilfe an den Prüfständen, für „Schönes Wetter heute!“ und für „*over the rainbow*“.

Allen Studenten, die mich tatkräftig unterstützt haben, danke ich herzlich, insbesondere Sebastian Weiker für die unzähligen Stunden am Prüfstand.

Mein besonderer Dank gilt ferner der gesamten „Stammebelegschaft“, insbesondere Roswitha Glunz, Cornelia Popp, Christine Beese, Christine Sternkopf, Brigitte Apel sowie Prof. Dr. Christoph Haisch und allen Arbeitsgruppenleitern. Speziell möchte ich Sebastian Wiesemann und Roland Hoppe für die Unterstützung, die fruchtbare Zusammenarbeit und die vielen perfekt gefertigten Bauteile herzlich Dank sagen. Ohne ihre Hilfe wäre meine Arbeit kaum möglich gewesen.

Bei Prof. Dr. Georg Wachtmeister und dem Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen der TU München - im Speziellen Peter Völk, Christian Hödel und Johannes Bergmaier - möchte ich mich für das gute Miteinander und die Lehrstuhl-übergreifende Unterstützung bedanken.

Den Diskussionskreisen und Forschungsstellen der FVV-Projekte „Reaktiver Ruß“ und „Rußabbrand“ - im Besonderen Dr. Dieter Rothe, Dr. Eberhard Jacob und Dipl.-Ing. Günter Wenninger - möchte ich ebenfalls herzlich danken. Ein herausragender Dank gebührt der Audi AG mit Dr. Michael Kilger sowie der Abteilung I/EA-821 mit ihrem Leiter Dr. Andreas Bausewein und allen Mitarbeitern. Gleiches gilt für die Robert Bosch GmbH mit Dr. Henrik Schittenhelm. Der Abteilung von Gerhard Emmerling der MAN Truck & Bus AG gilt mein aufrichtiger Dank für die gute Begleitung. Die exzellente und vertrauensvolle Zusammenarbeit mit der Daimler AG war stets überaus fruchtbar. Hier gilt mein Dank insbesondere Prof. Dr. Uwe Gärtner und Dr. Alexander Maßner. Dem Abgaszentrum der Automobilindustrie (ADA) mit Dr. Wolfgang Reiser, Dr. Frank Striebel und Stefan Krause möchte ich herzlich danken.

Speziell möchte ich mich bei den Kollegen für das gemeinsame Laufen und den sportlichen Ausgleich bedanken; dies hat mir sehr viel bedeutet.

Dankbar bin ich o. Univ.-Prof. Dr. Reinhard Nießner für die Möglichkeit der Nutzung der Infrastruktur des Instituts für mein „Wochenendprojekt“ (Entwicklung einer Trennmethode für Plastikpartikel in Gewässersedimenten). In diesem Zusammenhang hat mich Dr. Natalia Ivleva nachhaltig unterstützt. Prof. Dr. Christian Laforsch und Hannes Imhof boten mir dabei eine wunderbare Zusammenarbeit und atemberaubend kreative Besprechungen.

Nicht zuletzt möchte ich mich herzlich bei meiner Familie, meinen Freunden und meiner langjährigen Freundin für die große Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit bedanken.

---

## Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

J. Schmid, B. Grob, R. Niessner, N.P. Ivleva, Multiwavelength Raman Microspectroscopy for Rapid Prediction of Soot Oxidation Reactivity, *Analytical Chemistry* **2011**, *83*, 1173-1179.

B. Grob, J. Schmid, N.P. Ivleva, R. Niessner, Conductivity for Soot Sensing: Possibilities and Limitations, *Analytical Chemistry* **2012**, *84*, 3586-3592.

## Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Eigenschaften der partikulären Fraktion von Dieselabgasen näher zu untersuchen. Dabei sollten die Reaktivität, die Struktur und die Leitfähigkeit von einer Vielzahl von Dieselrußen eingehend untersucht werden, um mögliche Zusammenhänge zwischen diesen und anderen Parametern zu ergründen.

Die Reaktivität von Dieselrußen konnte über die Temperatur-Programmierte-Oxidation eingehend charakterisiert werden. Der über die vollständige Rußoxidation zugängliche Parameter der maximalen Emission der Reaktionsprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  ermöglichte eine Vergleichbarkeit der verschiedenen Rußproben. Die Vielzahl der gemessenen Proben von unterschiedlichen Motoren, Betriebspunkten und Zyklen verdeutlichte die große Spanne der möglichen Reaktivitäten. Auch die Kraftstoffzusammensetzung zeigte einen signifikanten Einfluss. Gerade für eine vollständige Regeneration des Diesel-Partikelfilters ohne hohen thermischen Stress ist detailliertes Wissen über den Rußabbrand essenziell.

Um die Struktur von Dieselrußen zugänglich zu machen, wurde die Mehrwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie entwickelt. Diese basiert auf dem dispersiven Charakter (Wellenlängenabhängigkeit) der Ruß-Defekt-Bande, wodurch sich ein Differenzintegral errechnen lässt, das die strukturelle Information der Rußproben in einen Parameter bündelt.

Ein leitfähigkeitsbasierter Sensor konnte über Testfahrten auf öffentlichen Straßen und Teststrecken auf seine Funktionalität hin geprüft werden. Vor allem bei Berg- und Überland-Szenarien zeigte der Sensor aussagekräftige Korrelationen mit dem photoakustischen Referenzverfahren. Innerhalb der üblichen Zertifizierungszyklen ist deshalb von einer erfolgreichen Diagnose einer Grenzwertüberschreitung auszugehen. Neben der Rußstruktur selbst und den anorganischen Verunreinigungen beeinflussen auch verschiedene Wechselwirkungen der gasförmigen Bestandteile die Leitfähigkeit erheblich. Bei höheren Geschwindigkeiten und damit hohen Abgastemperaturen verändern oxidative Prozesse die Rußschicht und führen trotz steter Rußemission zu einem sinkenden Sensorsignal, das somit keine Rußemissionen anzeigen würde. Dies verdeutlicht die Möglichkeiten und Limitierungen eines resistiven Rußsensors zur On-Board-Diagnose eines Diesel-Partikelfilters.

Abschließend können die untersuchten physikalischen Parameter in einen eindeutigen Zusammenhang gebracht werden. Die Rußleitfähigkeit und -reaktivität zeigen eine deutliche Korrelation und ermöglichen damit weiterführende Betrachtungen. Die direkte Korrelation der Struktur mit der Reaktivität zeigt das Potenzial der Mehrwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie als analytisches Werkzeug zur schnellen Vorhersage der Rußreaktivität.

---

## Abstract

The presented thesis reports on properties of the particulate fraction of diesel exhaust gas. Hereby the reactivity, structure and conductivity of a large variety of diesel soot samples were investigated. Furthermore, the interdependence of these parameters was of interest.

The reactivity of diesel soot could be characterised in detail by temperature-programmed oxidation. Utilizing the temperature of the maximum emission of CO<sub>2</sub> and CO, the comparability of the different samples could be achieved. The large variety of samples generated at different engines, stationary points and transient cycles has clearly shown the large range of possible reactivities. In addition, the fuel composition could influence the reactivity significantly. In order to facilitate a complete diesel particulate filter regeneration, while limiting the thermal stress of the materials, detailed knowledge of the soot oxidation properties is essential.

The structure of diesel soot could be studied in detail with a newly developed Raman-multiwavelength approach. This method is based on the dispersive character of the defect-band of soot. By using multiple excitation wavelengths a difference integral could be calculated, compressing the structural information into one value.

A novel resistive sensor could be characterised by test drives on roads and test tracks. Especially in uphill and overland scenarios a good correlation with the photoacoustic reference could be obtained. During standard emission test cycles a successful detection of a filter malfunction is therefore possible. Furthermore, it could be shown that beside the soot structure and inorganic impurities several gases influence the conductivity signal. However, elevated exhaust temperatures at higher velocities can help to oxidize the deposited soot. This resulted in decreasing sensor signals, which would indicate a non-indicated emission. These results demonstrate the possibilities and limitations of resistive sensors for the on-board diagnostic of diesel particulate filters.

Furthermore, the discussed parameters can be related with each other. Soot conductivity and reactivity are linked by a clear correlation, allowing for further reactivity and conductivity studies. The direct correlation of soot structure and reactivity promotes the potential of the Multiwavelength-Raman-Microspectroscopy as a fast analytical tool for soot reactivity prediction.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Mehrkomponentensystem Dieselabgas</b> .....	<b>4</b>
2.1.1	Dieselmotorische Verbrennung.....	4
2.1.2	Zusammensetzung des Dieselabgases .....	5
2.1.3	Gasförmige Bestandteile .....	6
2.1.4	Partikuläre Phase .....	7
2.1.5	Abgasgesetzgebung in Europa .....	8
2.1.6	Gesetzliche Vorgaben zur On-Board-Diagnose (OBD).....	9
2.1.7	Maßnahmen zur Emissionsminderung bei Dieselmotoren.....	10
<b>2.2</b>	<b>Zusammensetzung und Eigenschaften von Rußpartikeln</b> .....	<b>13</b>
2.2.1	Hypothesen zur Rußbildung.....	13
2.2.2	Struktur der Rußpartikel.....	16
2.2.3	Partikelgrößenverteilung .....	18
<b>2.3</b>	<b>Oxidation von Kohlenstoffverbindungen</b> .....	<b>20</b>
2.3.1	Thermische Verfahren zur Charakterisierung von Kohlenstoff.....	20
2.3.2	Gasifizierungsprozesse und Mechanismen .....	22
2.3.3	Oxidation von Ruß .....	23
2.3.4	Kinetikbetrachtungen .....	24
<b>2.4</b>	<b>Raman-Spektroskopie</b> .....	<b>26</b>
2.4.1	Der Raman-Effekt .....	26
2.4.2	Raman-Mikroskopie.....	28
2.4.3	Raman-Spektroskopie an Kohlenstoffverbindungen .....	29
2.4.4	Spektrale Parameter.....	34
2.4.5	Dispersivität von Kohlenstoffspektren.....	35
<b>2.5</b>	<b>Struktur-Reaktivitäts-Korrelation</b> .....	<b>39</b>
<b>2.6</b>	<b>Elektrische Leitfähigkeit</b> .....	<b>43</b>
2.6.1	Definition .....	43
2.6.2	Messung der Rußleitfähigkeit .....	45

---

<b>2.7</b>	<b>Photoakustische Rußmessung .....</b>	<b>47</b>
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1</b>	<b>Untersuchte Rußproben .....</b>	<b>49</b>
3.1.1	Proben der Reaktivitäts- und Strukturbestimmung .....	49
3.1.2	Referenzruße .....	50
3.1.3	Sonderkraftstoff-Rußproben.....	52
3.1.4	Proben der Leitfähigkeitsuntersuchungen .....	52
3.1.5	Probenvorbehandlung.....	53
<b>3.2</b>	<b>Modellgasprüfstand .....</b>	<b>54</b>
3.2.1	Aufbau .....	54
3.2.2	Temperatur-Programmierter-Filterhalter.....	55
3.2.3	Mehrkomponentengasanalytik mittels FTIR.....	56
3.2.4	Optimierungsarbeiten .....	59
<b>3.3</b>	<b>Raman-Mikrospektroskopie .....</b>	<b>61</b>
3.3.1	Aufbau Renishaw 2000 .....	61
3.3.2	Aufbau Horiba LabRAM HR.....	63
<b>3.4</b>	<b>Validierung leitfähigkeitsbasierter Partikelsensoren .....</b>	<b>64</b>
3.4.1	Aufbau der Partikelsensoren .....	64
3.4.2	Motorenprüfstand am Abgaszentrum der Automobilindustrie .....	66
3.4.3	Modellgasprüfstand für Sensorentests .....	68
3.4.4	Mobile Versuchsplattform.....	71
3.4.5	Testfahrten auf öffentlichen Straßen und Teststrecken.....	74
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>76</b>
<b>4.1</b>	<b>Charakterisierung der oxidativen Reaktivität .....</b>	<b>76</b>
4.1.1	Reaktivitätsindex .....	76
4.1.2	Abbrandverhalten .....	77
4.1.3	Auswirkung unterschiedlicher Kraftstoffe auf die Reaktivität und Kinetik.....	86
4.1.4	Relevanz von Reaktivitätsunterschieden für die DPF-Regeneration .....	93
<b>4.2</b>	<b>Bestimmung der Rußstruktur.....</b>	<b>96</b>
<b>4.3</b>	<b>Validierung eines leitfähigkeitsbasierten Sensors .....</b>	<b>99</b>
4.3.1	Prinzipstudien am Motorenprüfstand .....	99
4.3.2	Testfahrten auf öffentlichen Strecken .....	102
4.3.3	Testfahrten bei konstanten Geschwindigkeiten.....	111
4.3.4	Versuche zur Signalstabilität am Sensor-Modellgasprüfstand.....	119
4.3.5	Zusammenfassende Bewertung: Möglichkeiten und Limitierungen .....	127

---

<b>4.4</b>	<b>Zusammenhang der untersuchten Parameter untereinander .....</b>	<b>129</b>
4.4.1	Korrelation der Rußstruktur mit der Rußreaktivität .....	129
4.4.2	Korrelation der Rußreaktivität mit der Rußleitfähigkeit .....	134
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>136</b>
<b>6</b>	<b>AUSBLICK .....</b>	<b>138</b>
<b>7</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>140</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>144</b>
<b>9</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>169</b>

# 1 Einleitung und Problemstellung

*Täglich sind wir als Menschen Aerosolen ausgesetzt. Der Rauch, der die Augen reizt und die Lungen schwärzt, die belastete Atemluft, die die Allergiker zurück in ihre Wohnungen treibt, und die verringerte Sicht bei Nebel, die ganze Städte und Flughäfen lahm legt, sind nur einzelne Beispiele. Andererseits sind Aerosole auch ein unerlässlicher Bestandteil unserer Umwelt. Ohne Aerosole wären keine Wolkenbildung, keine Fortpflanzung von Pflanzen über Pollen, keine Verfrachtung von Erosionsprodukten, keine industrielle Herstellung von Pigmenten und keine Inhalatoren für Asthmatiker möglich. Ferner wird Aerosolen eine wichtige Rolle bei den diffizilen Gleichgewichten unseres Klimas zuteil. Und dennoch kennt sie kaum ein Mensch - wirklich.*

Per Definition werden als Aerosole in einem Gas suspendierte feste und flüssige Partikel mit einer Größe von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern bezeichnet [1]. Neben natürlichen Ursprüngen wie z.B. Erosion, Vulkanausbrüchen und Pollenflug entstehen Aerosole auch bei anthropogenen Verbrennungsprozessen [1]. Als Ruß versteht man einen schwarzen, pulverförmigen Feststoff, der durch unvollständige Verbrennung bzw. Pyrolyse von kohlenstoffhaltigen Verbindungen oder durch den Entzug von Konstitutionswasser von Kohlenhydraten entsteht.

Ein erhöhter Anteil von Aerosolen in der Atmosphäre kann einen erheblichen Einfluss auf das Klima haben. Die verschiedenen Partikel können das Licht der Sonne absorbieren, streuen und als Kondensationskeime für Wolken dienen. An der großen Oberfläche der Aerosolpartikel können auch zahlreiche Reaktionen stattfinden, die auf das Photooxidationsbudget der Atmosphäre Einfluss nehmen [2]. Diese und weitere Effekte beeinflussen das Klima auf sehr unterschiedliche Weise und bedürfen noch intensiver Forschungsarbeit [3, 4].

Gerade die steigende Nutzung fossiler Brennstoffe zur Energiegewinnung lässt die Emission von Verbrennungsaerosolen in den Fokus der Öffentlichkeit und Forschung rücken. Hierbei stellt die dieselmotorische Verbrennung eine Ursache für die hohen Konzentrationen von Feinstaub in dicht besiedelten Gebieten dar. Die steigende Anzahl an Neuzulassungen von Personenkraftwagen mit Dieselmotor und die Vielzahl der fast ausschließlich dieselmotorisch betriebenen Lastkraftwagen verschärft die zunehmende Problematik des Dieselrußes [5].

Die aus Dieselmotoren emittierten Partikel sind vorwiegend kleiner als 1  $\mu\text{m}$ , wobei der überwiegende Anteil einen Mobilitätsdurchmesser um 0,1  $\mu\text{m}$  besitzt [6]. Diese ultrafeinen Partikel können aufgrund ihres hohen Penetrationsvermögens bis ins Alveolarsystem der

Lunge vordringen und abgelagert werden [7]. Zusätzlich können an den Partikeln adsorbierte Schadstoffe bis tief in die Lunge transportiert werden. Dies stellt eine Gefährdung für die menschliche Gesundheit dar. Des Weiteren besteht der Verdacht, dass in der Lunge eingelagerte, ultrafeine Partikel in den Blutkreislauf gelangen und an Organen wie Leber oder Herz abgelagert werden. Herz- und Lungenerkrankungen können so durch das Einatmen ultrafeiner Partikel ausgelöst oder verstärkt werden [8, 9].

All diese Aspekte und die daraus resultierenden Bestrebungen der Politik erfordern eine effektive Reduzierung der Partikelmasse und Partikelanzahl aus dem Dieselaabgas. Gerade die Partikelzahl gewinnt immer mehr an Bedeutung, da moderne Dieselmotoren vor allem deutlich kleinere Partikel emittieren. Insbesondere diese kleinen Partikel mit Durchmessern um 15 nm besitzen ein erhöhtes Gesundheitsgefährdungspotenzial. Die Erzeugung von reaktiven Rußen resultiert auch in strukturellen Störungen und einer erhöhten Funktionalisierung, was wiederum gesundheitsschädigende Reaktionen fördern kann [10]. Die Verwendung von Biodiesel bzw. Zusätzen davon kann die Rußreaktivität [11-14], aber auch die Toxizität [15-18] signifikant beeinflussen.

Für diese Problemstellung werden verschiedene Modelle zur Filterung von Partikeln und Abgasnachbehandlung untersucht. Verwendet werden kontinuierlich regenerierte Partikelfallen (continuous regenerating traps, CRT) oder Diesel-Partikelfilter (diesel particulate filters, DPF), die jedoch mittels Rußgasifizierung regeneriert werden müssen [19-23]. Die Parameter für diesen Regenerationsschritt werden stark von der Struktur und Reaktivität der abgeschiedenen Rußpartikel bestimmt [22-26]. Eine Erhöhung der Reaktivität des produzierten Rußes ermöglicht es, die Regenerationsphase bei deutlich niedrigeren Temperaturen durchzuführen [26].

Die Bestimmung der Reaktivität erfolgt üblicherweise mittels Temperatur-Programmierter-Oxidation (TPO), wobei die Oxidationsprodukte mittels IR-Spektroskopie [20] oder Massenspektrometrie [24] quantifiziert werden. Daraus kann die Reaktivität über die Menge an oxidiertem Ruß berechnet werden. Standardverfahren zur Gewinnung der strukturellen Informationen ist die Untersuchung von Ruß mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM). Die Kombination dieser beiden Methoden ermöglicht es, einen Bezug zwischen den strukturellen Eigenschaften und dem Oxidationsverhalten herzustellen. Jedoch sind diese analytischen Techniken sehr zeit- und kostenintensiv. Gerade für eine schnelle und aussagekräftige Routineanalytik in der Verbrennungsmotorenentwicklung wird eine zuverlässige Methode zur Rußreaktivitätsbestimmung benötigt.

Die Raman-Spektroskopie erlaubt es, mittels Fingerabdruck-Spektren detaillierte Aussagen über die Reaktivität zu treffen, indem die strukturellen Eigenschaften charakterisiert werden. Die Relation zwischen Rußstruktur und spektroskopischen Parametern der Raman-Spektren wurde bereits eingehend untersucht und veröffentlicht [27-39]. Die Raman-Mikroskopie, durch die zusätzlich untersuchte Rußschichten lichtmikroskopisch selektiert werden können, ermöglicht Aussagen über die Mikrostruktur und Homogenität.

Ferner genügt es nicht, allein partikelmindernde Maßnahmen wie den DPF einzuführen, sondern die Funktionalität dieses Bauteils muss stetig überwacht werden. Im Rahmen der Emissionsgesetzgebung wird die Diagnose solcher Systeme im Fahrzeug vorgeschrieben. Mögliche thermische oder mechanische Beschädigungen können dabei die Filtereffizienz negativ beeinflussen und dazu führen, dass eine erhöhte Rußkonzentration den Filter passieren kann. Zur Detektion der Rußkonzentration sind verschiedene Sensorprinzipien anwendbar. Die Sensoren müssen unter den verschiedensten Abgasbedingungen zuverlässig funktionieren, müssen kostengünstig und in die bestehende Abgasnachbehandlung leicht integrierbar sein. Der vielversprechendste Ansatz ist die Rußdetektion über resistive Sensoren, bei denen der Ruß zwischen zwei Interdigitalelektroden abgelagert wird [40-42]. Über eine elektrische Widerstandsmessung können die abgeschiedenen Partikel detektiert und die Filtereffizienz des DPF überprüft werden.

Im Rahmen dieser Arbeit galt es, die Rußreaktivität, die Rußstruktur und die Rußleitfähigkeit eingehend zu untersuchen und mögliche Zusammenhänge mit diesen und anderen Parametern zu ergründen. Basierend auf vorhergehenden Arbeiten [43, 44] sollte das TPO-Verfahren modifiziert werden, um eine komplette Charakterisierung der Rußreaktivität zu ermöglichen. Über dieses Verfahren war eine Übersicht der möglichen Reaktivitätsunterschiede verschiedener Dieseldieselruße zu erstellen. Darauf aufbauend sollten mittels isothermer Abbrandversuche Aktivierungsenergien berechnet werden. Zudem war es Aufgabe, die Struktur von Dieseldieselrußen über eine Mehrwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie zugänglich zu machen und in einen definierten Parameter zu bündeln. In Zusammenarbeit mit der Audi AG sollte ein Vorserienmodell eines leitfähigkeitsbasierten Rußsensors erprobt werden. Trotz des einfachen und robusten Sensorprinzips waren dabei durch die Komplexität der Abgaszusammensetzung eine Vielzahl von Störfaktoren möglich. Die wichtigsten Einflussfaktoren auf das Sensorsignal waren in dieser Arbeit am Modellgasprüfstand, auf Teststrecken und öffentlichen Straßen zu ergründen. Abschließend galt es, die Abhängigkeiten und Zusammenhänge aller untersuchten Parameter aufzuzeigen.

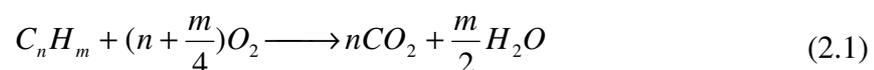
## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Mehrkomponentensystem Diesellabgas

Aufgrund der Komplexität des dieselmotorischen Abgases, das eine Vielzahl von Feststoffen, Gasen und sogar Flüssigkeiten enthalten kann, spricht man von einem Mehrkomponentensystem. Durch die unterschiedlichen Temperaturbedingungen sind Änderungen des Aggregatzustands beobachtbar und sowohl homogene als auch heterogene Reaktionen möglich. Die Abgaszusammensetzung wird dabei stetig durch die verschiedenen Parameter des Verbrennungsprozesses sowie durch die Eigenschaften des Kraftstoffs und des Öls beeinflusst. Durch dieses komplexe Zusammenspiel der unterschiedlichsten Parameter ist es notwendig, vorab sowohl die Verbrennung als auch die Maßnahmen der Abgasnachbehandlung näher zu betrachten [44].

#### 2.1.1 Dieselmotorische Verbrennung

Ein typischer Dieselmotorkraftstoff besteht aus langkettigen Kohlenwasserstoffen ( $C_nH_m$ ,  $n > 10$ ), die während des Verbrennungsvorgangs in kleinere Bruchstücke zerfallen [45]. Dabei handelt es sich durchschnittlich um 86,4 Massenprozent Kohlenstoff und 13,1 Massenprozent Wasserstoff [46]. Die vollständige Verbrennung dieser Kohlenwasserstoffe (HC) verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



Nach dieser theoretischen Gleichung befinden sich nur Wasser und Kohlenstoffdioxid im Abgas. Der Sauerstoff wird in der realen motorischen Verbrennung von der verdichteten Luft bereitgestellt, die sich aus ca. 21% Sauerstoff, 78% Stickstoff und unreaktiven Bestandteilen wie z.B. Argon zusammensetzt [47]. Somit steht auch molekularer Stickstoff als Reaktionspartner zur Verfügung, was in Kombination mit einer unvollständigen Verbrennung zu einer komplexeren Abgaszusammensetzung führt.

Für eine optimale Verbrennung von 1 kg Kraftstoff werden nach Gleichung 2.1 14,6 kg Luft benötigt; in der Praxis werden jedoch Motoren mit einem Überschuss an Luft betrieben. Zur

Charakterisierung des Kraftstoff/Luft-Verhältnisses im Brennraum dient das Luftverhältnis ( $\lambda$ , zugeführte Luftmenge/stöchiometrischer Luftbedarf), wobei man zwischen einem fetten Gemisch bei  $\lambda < 1$  (da mehr Kraftstoff vorliegt, als verbrannt werden kann) und einem mageren Gemisch bei  $\lambda > 1$  unterscheidet [46].

Der Kraftstoff wird bei der dieselmotorischen Verbrennung in flüssigem Zustand in die mit komprimierter Luft gefüllte Brennkammer eingespritzt [45]. Dabei bildet sich ein Kraftstoff-aerosol, dessen Tröpfchen bei den dort herrschenden hohen Temperaturen zu verdampfen beginnen. Somit befindet sich in direkter Nachbarschaft zu einem Tropfen auch gasförmiger Kraftstoff, der sich langsam durch Diffusion mit der Luft mischen kann. Bei idealer Betrachtung eines Tröpfchens in kraftstofffreier Luft fällt die Dieselkonzentration exponentiell ab, wenn man sich vom Tröpfchenrand aus (100% Kraftstoff) in den reinen Gasraum (0% Kraftstoff) bewegt. Somit herrscht direkt um das Tröpfchen immer eine Zone, in der der Verbrennung nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung steht. In dieser heterogenen Umgebung finden unter den extremen Bedingungen im Brennraum von 40 bis 160 bar und 700 bis 1050 °C die Selbstzündung und die Verbrennung statt [48]. Bedingt durch den exponentiellen Abfall der Kraftstoffkonzentration befindet sich die Reaktionszone relativ nahe am Tröpfchenrand, wodurch der Mantel aus gasförmigem Kraftstoff und das Tröpfchen selbst stark erwärmt werden. Diese hohen Temperaturen beschleunigen den Verdampfungsvorgang des Tröpfchens und verursachen Pyrolysereaktionen sowohl im sauerstoffarmen Gas-mantel als auch im fast sauerstofffreien Tröpfchen selbst, die ultimativ für die Rußbildung verantwortlich sind [49]. Um starke Rauchbildung infolge von Ruß und unverbranntem Kraftstoff zu vermeiden, werden deshalb Dieselmotoren bei Luftüberschuss betrieben [46].

Abhängig von der benötigten Motorleistung wird der Kraftstoffanteil variiert, so dass im Leerlauf mit bis zu 10-fachem Luftüberschuss gearbeitet wird. Im Teillastbetrieb wird im Bereich von  $\lambda = 2$  bis 4 und im Vollastbereich von  $\lambda = 1,3$  bis 1,8 gearbeitet [43, 49-51].

### 2.1.2 Zusammensetzung des Dieselabgases

Bei einer realen Verbrennung sind eine Vielzahl von verschiedenen Gasen und Feststoffen im Abgas zu finden, weshalb man auch vom Mehrphasen-Mehrkomponenten-System Dieselabgas spricht. Dieses System lässt sich in die gasförmigen Komponenten und die partikuläre Phase auftrennen. Den Hauptanteil bilden dabei  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  und  $O_2$  [52], wobei auch Schadstoffe wie Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte bzw. teiloxidierte HC, Stickoxide ( $NO_x$ )

und partikelförmige Emissionen (PM, *particulate matter*) entstehen [53]. Eine Übersicht über die einzelnen Bestandteile eines typischen Dieselaabgases gibt Abbildung 2.1.

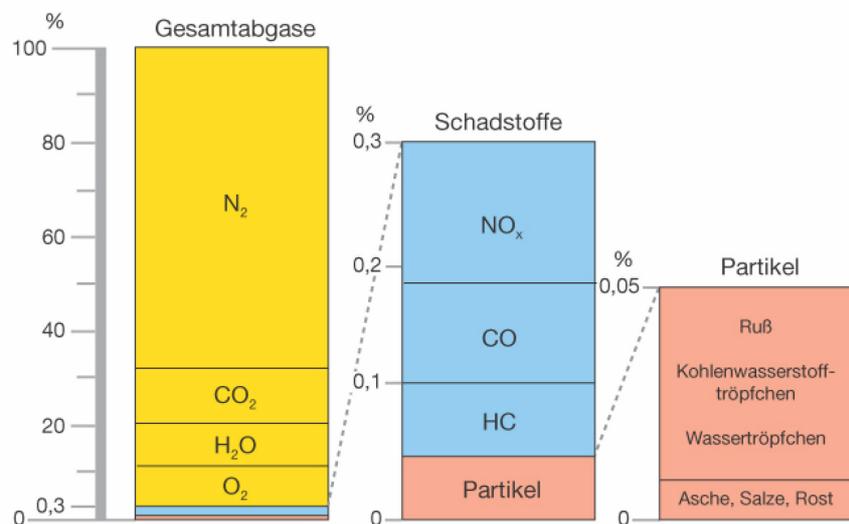


Abbildung 2.1 Mittlere Abgaszusammensetzung eines Nfz(Dieselmotors (Euro III) [48].

### 2.1.3 Gasförmige Bestandteile

Da sich im Brennraum aufgrund der Einspritzung des Kraftstoffaerosols und der langsamen Diffusion des gasförmigen Kraftstoffs keine homogene Mischung aus Luft und Diesel ausbilden kann, gibt es Zonen ohne vollständige Verbrennung. Dies resultiert in der Bildung von Kohlenmonoxid und unverbrannten sowie teiloxidierten HC [53].

Zusätzlich kann je nach Schwefelgehalt des Kraftstoffs SO<sub>2</sub> entstehen, das teilweise auch zu SO<sub>3</sub> oxidiert werden kann, welches wiederum mit dem im Abgas enthaltenen Wasser Schwefelsäure bildet. Eine Veränderung des Schwefelanteils im Diesel beeinflusst somit direkt den Schwefeloxidgehalt im Abgas [54].

Die Brenntemperatur und der Sauerstoffgehalt nehmen starken Einfluss auf die Bildung von Stickoxiden. Während der Reaktionsvorgänge im Brennraum entstehen durch eine Vielzahl von Elementarreaktionen neben NO auch in geringem Maße NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O [46]. Zusammenfassend werden die Stickoxide auch mit NO<sub>x</sub> bezeichnet, um dem Gemisch der verschiedenen Oxide Rechnung zu tragen [55]. Gerade das Zusammenspiel zwischen NO<sub>x</sub>- und Rußemissionen in Abhängigkeit von der Brennraumtemperatur stellen eine spezielle Problematik bei der dieselmotorischen Verbrennung dar [43, 48].

Tabelle 2.1 ist zu entnehmen, welche Anteile die einzelnen gasförmigen Bestandteile in einem typischen Dieselabgas bei Leerlauf und bei höchster Leistung des Motors einnehmen. Die beim Dieselmotor in viel geringerem Maß als beim Ottomotor auftretenden CO- und HC-Anteile reagieren in einem platinbeschichteten Oxidationskatalysator zu CO<sub>2</sub> und Wasser [45].

**Tabelle 2.1 Zusammensetzung von Dieselabgas (typische Werte) [52].**

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

#### 2.1.4 Partikuläre Phase

Unter Partikeln versteht man Abgasbestandteile, die bei weniger als 52 °C Sammlungstemperatur auf einem Filter abgeschieden werden, wenn das Dieselabgas mit reiner gefilterter Luft verdünnt wurde [56].

Die partikuläre Phase eines typischen Dieselabgases besteht zum größten Teil aus Rußkohlenstoff und höhersiedenden Kohlenwasserstoffen. Neben einer geringen Menge von Sulfaten sind in PM auch einige Korrosions- und Abriebprodukte des Motors enthalten. Des Weiteren sind Verbrennungsprodukte von Motoröladditiven in PM zu finden. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2.2 eine typische Zusammensetzung von emittierten Partikeln eines Schwerlast-Dieselmotors dargestellt. Die Zusammensetzung der Partikel unterliegt jedoch starken Schwankungen, die von Ort und Art der Probenahme abhängen [54].

Die Nachoxidation beeinflusst die Menge des gebildeten Rußes und ist eine Möglichkeit zur innermotorischen Rußminderung. In der Brennkammer erzeugt die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff auch ·OH-, ·HO<sub>2</sub>- und ·O-Radikale, die deutlich reaktiver sind als Sauerstoffmoleküle.

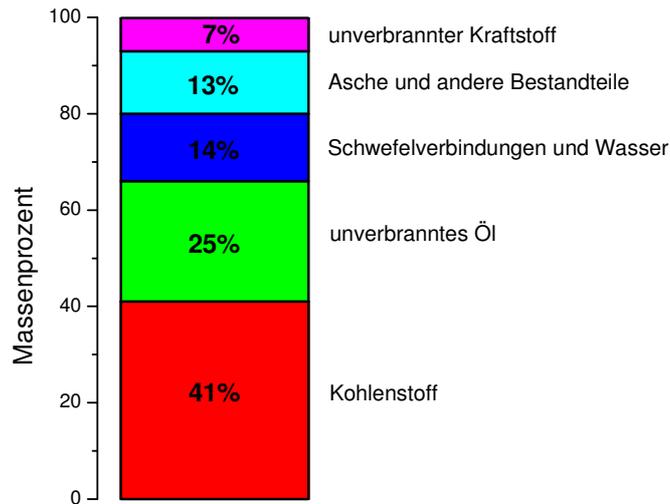


Abbildung 2.2 Typische Rußpartikelbestandteile eines Schwerlast-Dieselmotors [54].

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  $H_2$  und  $O_2$  außerhalb der Verbrennungszone stattfindet. Durch die steigende Temperatur zur Flammenfront werden die durch Diffusionsprozesse entstandenen Rußteilchen teilweise wieder von diesen reaktiven Radikalen oxidiert. 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 [57]. Die festen Anteile der Partikel sind selbst nicht unmittelbar giftig. Es gehen hauptsächlich von den auf der Partikeloberfläche adsorbierten HC Gefahren aus. Diesen wird ein hohes kanzerogenes Wirkungspotenzial zugeschrieben [45]. Besonders kritisch sind vor allem die kleinsten Partikel mit hoher Oberfläche, da diese lungengängig sind und in der Regel nur schwer wieder aus der Lunge ausgeschieden werden können [10].

### 2.1.5 Abgasgesetzgebung in Europa

Die Europäische Union sieht laut Verordnung EG Nr. 715/2007 Grenzwerte zum Schutze der Umwelt für die verschiedenen Schadstoffe vor [58]. Die relevanten Grenzwerte für  $CO$ ,  $NO_x$  und  $PM$  im Abgas von dieselbetriebenen Personenkraftwagen (Pkw) und Nutzfahrzeugen sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Ab Euro 5 ist ebenfalls die Partikelanzahl mit  $6,0 \times 10^{11}$  Partikeln pro km beschränkt, wobei dieser Grenzwert erst eintritt, wenn ein Messverfahren

etabliert wurde [59]. Die Fahrzeughersteller sind verpflichtet, diese Richtlinien bei der Entwicklung neuer Motoren umzusetzen.

Ferner ist seit 2005 der Schwefelgehalt der Kraftstoffe auf maximal 50 ppm (DIN EN 590) festgesetzt. Mit Inkrafttreten der Richtlinie 2003/17/EG ist seit Anfang 2009 als schwefelfrei deklarierter Kraftstoff mit weniger als 10 ppm Schwefel vorgeschrieben [43, 60-62]. Zusätzlich wurde ein Gesetz verabschiedet, das in Deutschland die Kfz-Steuer ab Juli 2009 für Neuwagen auch vom CO<sub>2</sub>-Ausstoß abhängig macht [63, 64].

**Tabelle 2.2 Schadstoffgrenzwerte für Dieselfahrzeuge [58, 59].**

	Euro IV (seit 01/2005)			Euro V (seit 09/2009)			Euro VI (ab 09/2014)		
	CO $\left[\frac{mg}{km}\right]$	NO <sub>x</sub> $\left[\frac{mg}{km}\right]$	PM $\left[\frac{mg}{km}\right]$	CO $\left[\frac{mg}{km}\right]$	NO <sub>x</sub> $\left[\frac{mg}{km}\right]$	PM $\left[\frac{mg}{km}\right]$	CO $\left[\frac{mg}{km}\right]$	NO <sub>x</sub> $\left[\frac{mg}{km}\right]$	PM $\left[\frac{mg}{km}\right]$
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

## 2.1.6 Gesetzliche Vorgaben zur On-Board-Diagnose (OBD)

Um eine direkte Überwachung der Schadstoffemissionen im Fahrbetrieb zu gewährleisten, hat 1998 die Europäische Union eine Richtlinie verabschiedet [65]. Diese Richtlinie schreibt die Einführung der Euro-On-Board-Diagnose (EOBD) und die entsprechende Einbindung in das nationale Recht vor [66].

Die EOBD-Funktionen sind dabei in das Motorsteuergerät implementiert, um alle abgasrelevanten Systeme zu überprüfen. Teilweise werden zur Detektion eines abweichenden Zustands designierte OBD-Sensoren verwendet. Die EOBD wird dabei auf den Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) ausgelegt und damit überprüft [67]. Bei der Überwachung der Abgasnachbehandlungssysteme liegt der Fokus auf der Einhaltung der NO<sub>x</sub>- und Rußemissionsgrenzwerte [68]. Dabei sind innerhalb der Europäischen Union durch die Richtlinie 2005/55/EC absolute Grenzwerte als Fehlerschwelle vorgegeben [66]. Als zukünftiger PM-OBD-Grenzwert bei Euro 6 werden 9 mg/km diskutiert, was dem Zweifachen des Emissionsgrenzwerts entspricht [69].

Die Gesetzgebung in den Vereinigten Staaten von Amerika orientiert sich für die Festlegung der OBD-Grenzwerte an der jeweiligen Abgasnorm. Bei einer Überschreitung um 50% bzw. 75% des Zertifizierungswertes der geltenden Norm ist ein Fehler zu detektieren. Als Test-

zyklus wird dabei der FTP 75 (Federal Test Procedure) verwendet. Das für Kalifornien zuständige California Air Resources Board (CARB) hat als OBD-Fehlerschwelle das 1,75-fache des Emissionsgrenzwertes mit 17,5 mg/Meile festgelegt, was ca. 10,9 mg/km entspricht [40, 70].

### 2.1.7 Maßnahmen zur Emissionsminderung bei Dieselmotoren

Zur Einhaltung der strengen gesetzlichen Emissionsrichtlinien (wie z.B. Euro 6) ist eine Kombination aus innermotorischen Maßnahmen und Abgasnachbehandlungssystemen erforderlich. Für die Reduzierung der vielfältigen, schädlichen Abgasbestandteile haben sich folgende Maßnahmen als wirksam erwiesen: Wie in Punkt 2.1.1 beschrieben, ist die dieselmotorische Verbrennung nicht vollständig, was hohe CO- und HC-Emissionen zur Folge hat. Eine innermotorische Optimierung des Verbrennungsprozesses kann in Kombination mit Diesel-Oxidationskatalysatoren (DOC) diese Bestandteile vollständig zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oxidieren [71]. Zusätzlich ermöglichen komplexe Motorsteuerungen eine weitere Emissionsminderung [43, 51].

Durch die hohen Temperaturen im Verbrennungsraum entstehen hohe NO<sub>x</sub>-Emissionen, die unter anderem über eine Abgasrückführung (AGR) reduziert werden können [6, 61, 72]. Dabei wird zur angesaugten Frischluft ein gekühlter Abgasstrom zugemischt. Bei der Hochdruck-AGR wird über ein AGR-Ventil vor der Turbine des Turboladers eine definierte Abgasmenge entnommen, die der Ansaugluft hinter dem Verdichter des Turboladers zugeführt wird. Der niedrigere Sauerstoffgehalt und die höhere Wärmekapazität von dem in der Verbrennung entstandenem H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> senken die Verbrennungsspitzen Temperaturen und hemmen die NO<sub>x</sub>-Bildung [73]. Die Kühlung des Abgases wird mit AGR-Wärmetauschern bewerkstelligt, die jedoch über Kondensation und Ruß-Ablagerungsmechanismen eine abgasseitige Ablagerung aufbauen und signifikant an Wirkungsgrad verlieren [6, 61, 72]. Zur Verhinderung dieser Ablagerungen werden die Niederdruck-AGR, bei der das Abgas erst nach dem DPF entnommen wird, und Katalysatoren vor dem AGR-Wärmetauscher diskutiert.

Über eine Erhöhung des Einspritzdrucks ist eine Verminderung der Rußemission möglich, da dadurch auf Grund der verringerten Kraftstoff-Tröpfchengröße eine vollständigere Verbrennung gefördert wird. In neueren Motoren kommt hierfür das Common-Rail-System (CRS) zum Einsatz [43, 53]. Durch den Zusammenhang zwischen der PM- und NO<sub>x</sub>-Emission (siehe Abbildung 2.3), welcher von der Verbrennungstemperatur abhängig ist, sind die Möglich-

keiten zur innermotorischen Schadstoffminimierung begrenzt [53]. Deshalb sind zusätzliche Abgasnachbehandlungssysteme erforderlich. Beim Prozess der Verbrennungsoptimierung liegt der Fokus auf der Vermeidung von PM oder  $\text{NO}_x$ . Zur effizienten Reduzierung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen wird ein Katalysatorsystem mit einer selektiven katalytischen Reduktion (*selective catalytic reduction*, SCR) eingesetzt. Hierbei werden die Stickoxide mit Hilfe von Ammoniak, das über eine mitgeführte wässrige Harnstofflösung generiert wird, katalytisch zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  reduziert [74-77].

Über ein DPF-System können die Partikel des Abgases mit Filtereffizienzen von bis zu 99% zurückgehalten werden. Über wechselseitig verschlossene Kanäle aus Keramikmaterialien werden die Partikel an den Wänden der Kanäle abgeschieden, wo sie bis zum nächsten Regenerationsprozess verbleiben [78-81]. Mit dem Restsauerstoff des Abgases kann über eine Temperaturerhöhung der abgelagerte Ruß gasifiziert werden. Ohne katalytische Unterstützung werden Abgastemperaturen von über  $525\text{ °C}$  benötigt, die üblicherweise über Dieselnacheinspritzung [82] oder HC-Injektion (HCI) [83] erreicht werden. Die eingebrachten HC werden am DOC, der sich direkt vor dem DPF befindet, exotherm oxidiert. Einige Hersteller setzen hingegen auf Kraftstoffadditive, die beim Verbrennungsprozess zu katalytisch aktiven Metalloxiden umgesetzt werden und sich intern mit dem Ruß während des Verbrennungsprozesses mischen. Somit kann die Rußbildung gehemmt und die Abbrandtemperatur signifikant gesenkt werden [37, 84-87]. Ferner werden auch katalytisch beschichtete DPF-Systeme zum erleichterten Abbrand verwendet, wobei der Grad des Kontaktes von Katalysator und Ruß entscheidend ist [88, 89]. Neben der Regeneration mit Sauerstoff kann auch das im Abgas befindliche und hochoxidative  $\text{NO}_2$  den Ruß gasifizieren. Die  $\text{NO}_2$ -Rußoxidation ist bereits bei  $265\text{ °C}$  möglich [90]. In diesem kontinuierlich regenerierenden System (CRT) wird an einem Oxidationskatalysator zusätzlich  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  konvertiert [43, 91-93].

Da der DPF Partikel hocheffizient filtert, werden auch anorganische Partikel bestehend aus z.B.  $\text{CaSO}_4$  und Eisenoxiden zurückgehalten [44]. Diese Aschepartikel verbleiben auf der Oberfläche bzw. in den Poren des DPF und wirken sich negativ auf den Strömungswiderstand aus. Zusätzlich können Aschebestandteile katalytisch aktiv sein bzw. sich bei hohen Temperaturen verändern (Versinterung, Zersetzung).

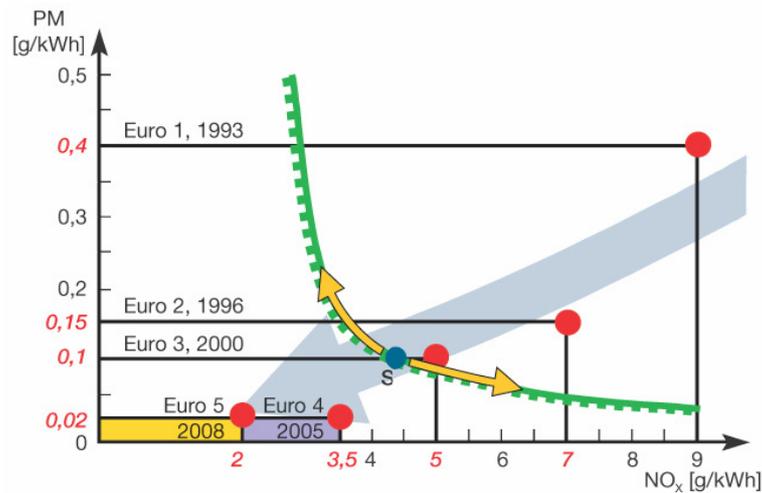


Abbildung 2.3 Zusammenhang zwischen NO<sub>x</sub>- und PM-Emissionen [43, 53].

Aktuelle Forschungsbemühungen setzen trotz der erhöhten Reaktivität des NO<sub>2</sub> vermehrt auf eine Sauerstoffoxidation [94-97]. NO<sub>2</sub> besitzt das Potenzial, die im Abgas vorhandenen PAH-Verbindungen zu nitrieren. Die so entstehenden Nitro-PAH-Verbindungen sind für einen Großteil des kanzerogenen Potenzials der Dieselemissionen verantwortlich [98-100], weshalb ihre Bildung vermieden werden muss. Für eine effektive Sauerstoffoxidation ist es jedoch von entscheidender Bedeutung, höchst reaktiven Ruß zu produzieren. Dies ermöglicht die Regeneration bei niedrigeren Temperaturen [26, 44].

## 2.2 Zusammensetzung und Eigenschaften von Rußpartikeln

Wie bereits erwähnt, führt das heterogene Gemisch aus komprimierter Luft und Kraftstoff-aerosol der dieselmotorischen Verbrennung zur Ausbildung einer Zone, in der Sauerstoffmangel herrscht. Diese Zone, die auch das Kraftstoff-Tröpfchen selbst mit einschließt, wird durch die laufenden Verbrennungsreaktionen stark erhitzt. Die hohen Temperaturen und der große Druck im Brennraum ermöglichen das Cracken der bereits verdampften bzw. noch flüssigen Kohlenwasserstoffe, wodurch die Brenngeschwindigkeit negativ beeinflusst wird und somit die Verbrennung nicht mehr vollständig stattfindet [49]. Eine Folge dieser unvollständigen Verbrennung ist die Rußbildung [44].

### 2.2.1 Hypothesen zur Rußbildung

Zur Bildung der Rußpartikel bei der Verbrennung bestehen mehrere Modellvorstellungen, wobei hier nur die Acetylenhypothese und die Elementarkohlenstoffhypothese näher ausgeführt werden [44].

#### *(1) Acetylenhypothese*

Nach der Acetylenhypothese entsteht Ruß durch Aufspaltung aliphatischer Kohlenwasserstoffe und Rekombination der Bruchstücke unter teilweiser Dehydrierung zu chemisch stabileren Einheiten [101]. 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 angeführt werden, weshalb bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen eine teilweise vollständige Zersetzung zu Acetylen stattfinden kann [102].

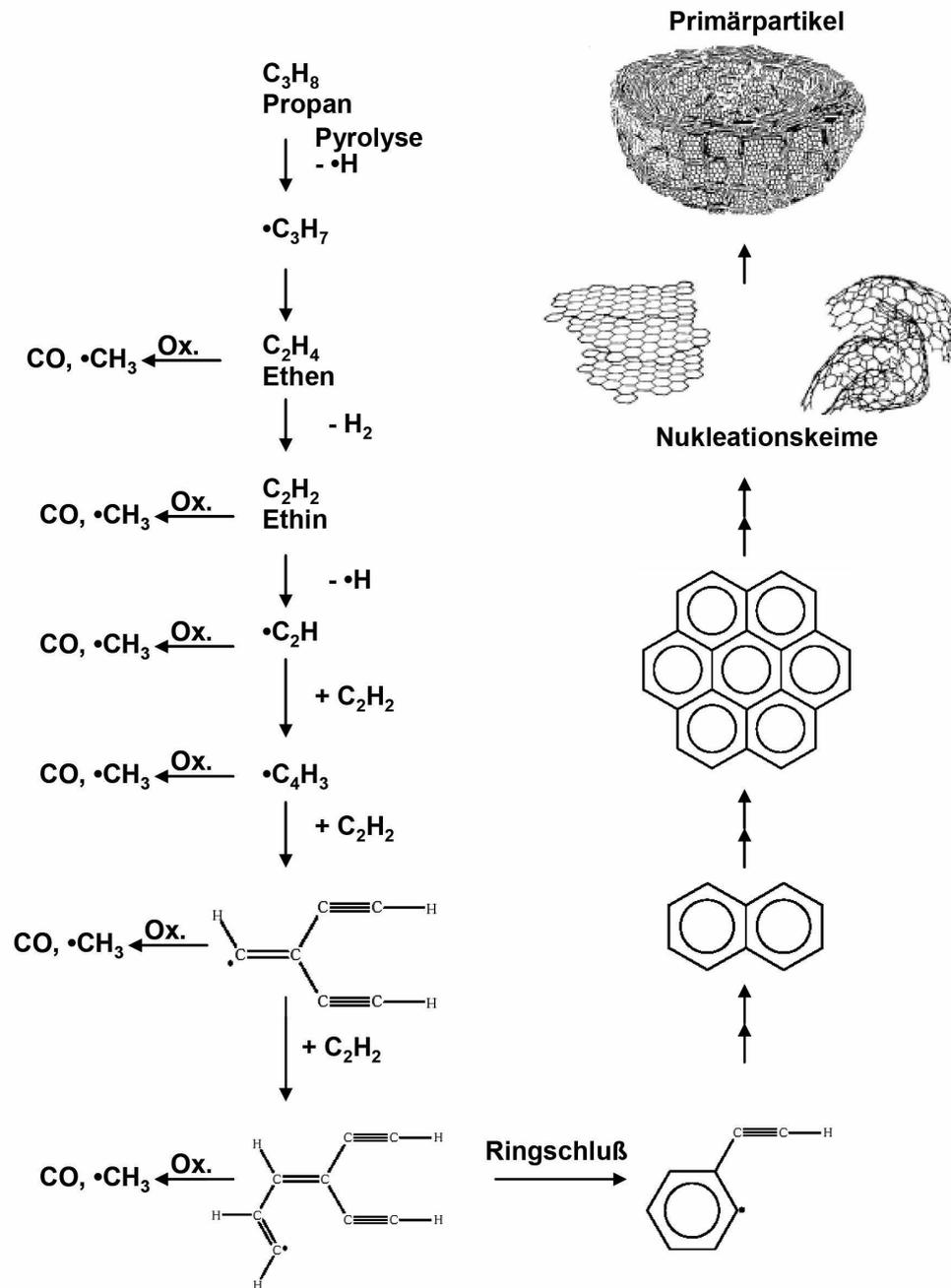


Abbildung 2.4 Rußbildung nach der Acetylenhypothese am Beispiel des Propan [101].

Durch die Dimerisierung des Acetylens (Ethin) zum Butadiin und durch Polymerisation und Ringschluss wird die Bildung von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) eingeleitet. Acetylen stellt somit die Ausgangsbasis für die Rußbildung dar. Durch sukzessive Anlagerung von Acetylen entstehen immer größere und stabilere Moleküle (siehe Abbildung 2.4).

Über Dehydrierung können längere Kohlenwasserstoffe direkt über einen Ringschluss zu monocyclischen Verbindungen reagieren, die im weiteren Verlauf zur Bildung der PAH beitragen können. Mit zunehmender Entfernung vom Flammkern steigt die Anzahl der anellierten Ringe stetig bis zum Erreichen des Flammenrands an [46, 68].

### (2) Elementarkohlenstoffhypothese

Die Elementarkohlenstoffhypothese basiert auf der diffusionskontrollierten Rußbildung, wobei nicht nur die detaillierte Abklärung der einzelnen molekularen Bildungsschritte von Bedeutung ist, sondern auch der zeitliche Verlauf der Partikelbildung betrachtet wird [48, 103]. Einen schematischen Überblick über die Vorgänge zur Rußbildung, Koagulation der Primärpartikel sowie zur Nachoxidation des Rußes gibt Abbildung 2.5. Das starke Konzentrationsgefälle bei der dieselmotorischen Verbrennung und die Diffusionsvorgänge der einzelnen Komponenten des Gemisches resultieren in einer sowohl zeitlich als auch örtlich variierenden Zusammensetzung [46].

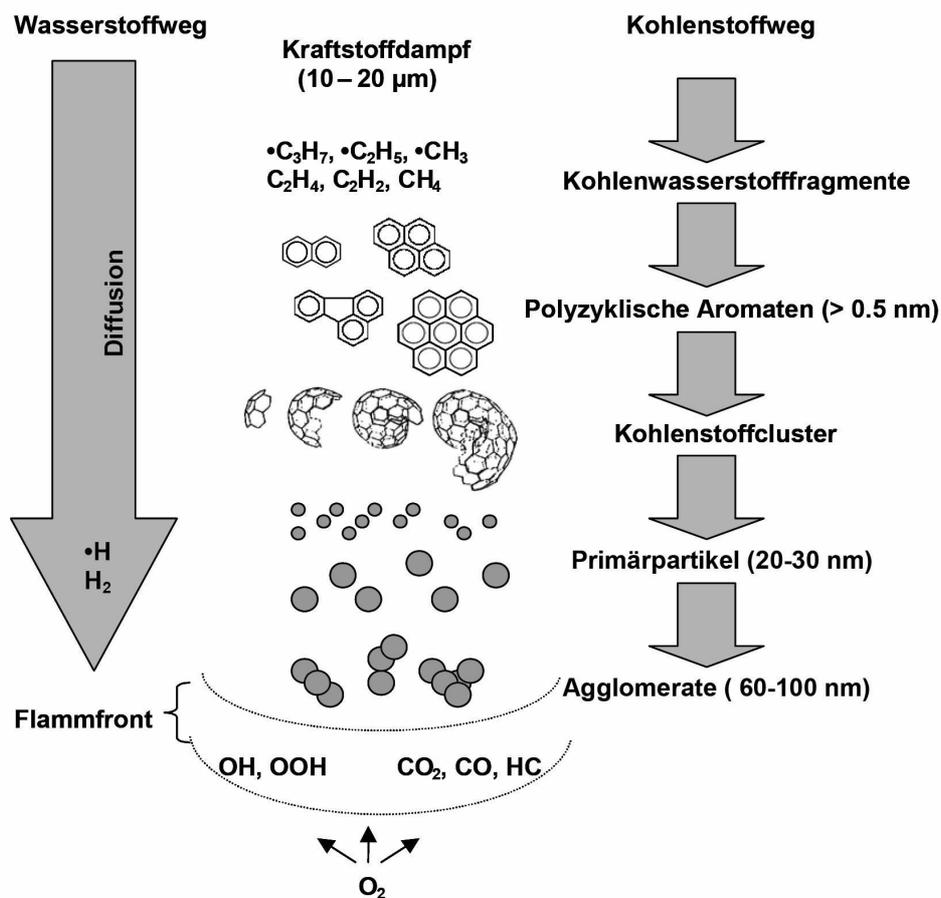


Abbildung 2.5 Rußbildung nach der Elementarkohlenstoffhypothese [103].

Basierend auf der Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Masse und dem Radius der Teilchen kann davon ausgegangen werden, dass Wasserstoffmoleküle bzw. -radikale deutlich schneller diffundieren als HC-Radikale und Rußteilchen. Somit wird der Wasserstoff schneller zum Flammenrand transportiert als Acetylen, Polyacetylen und bereits gebildete PAH, die für die Partikelbildung verantwortlich sind. Der im Brennstoffgemisch enthaltene Sauerstoff reagiert somit vor allem mit dem Wasserstoff. Diese exotherme Reaktion setzt große Mengen an Energie frei, welche die Temperatur des Gemisches schnell ansteigen lässt und der Flammfront fast jeglichen Sauerstoff entzieht. Die Pyrolysereaktionen und die Dehydrierung werden bei diesen hohen Temperaturen stark begünstigt. Folglich finden vor allem Reaktionen der Kohlenwasserstoffspezies untereinander statt, wobei ungesättigte HC entstehen. Diese reagieren weiter zu PAH, die durch mehrmalige Interaktionen untereinander zu Rußteilchen anwachsen.

### 2.2.2 Struktur der Rußpartikel

Durch die Koagulation der PAH entstehen unter Dehydrierung C-Fragmente, die als Wachstumszentren der Primärpartikel dienen. Über Diffusionsprozesse entfernen sich diese Partikel mit anderen Kohlenwasserstoffspezies von der Oberfläche der Brennstofftröpfchen. Das Wachstum der einzelnen C-Fragmente 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 Dieselmotorkraftstoff ab [46, 48].

Die innere Struktur eines Rußpartikels gleicht einem graphitischen Aufbau mit planaren übereinander gelagerten Kohlenstoffschichten, wobei der Schichtabstand (0,35 nm) größer als bei idealem Graphit (0,335 nm) ist. Dieser unvollkommene Graphit besteht in erster Linie aus graphitischem Kohlenstoff, der kleine Kristallpakete bildet, die einen Durchmesser von ca. 2 nm und eine Stärke von 1 bis 1,5 nm aufweisen (siehe Abbildung 2.6) [103].

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. Während der PAH-Bildung kann aus einigen spontan gebildeten aromatischen Ringen ein Wabennetz entstehen, wobei die Sechsringe auch vereinzelt über Fünfecke verbunden sind. Dies kann durch die kurze Zeitspanne des Rußbildungsprozesses bei der Verbrennung begründet werden. Auf diese Weise erhält die sonst planare Struktur aus Sechsringen eine

Krümmung, die für die annähernd kugelförmige Gestalt der Primärpartikel verantwortlich ist [46, 48, 103, 104].

Diese Primärpartikel haben einen Durchmesser von etwa 10 nm bis 40 nm, wobei ein Primärpartikel mit einem Durchmesser von 20 nm ca. 400 000 Kohlenstoffatome enthält. Es bilden sich Agglomerate, die aus mehreren Tausend Primärpartikeln bestehen können. Die Morphologie der Partikelagglomerate kann im Gegensatz zu der der Primärpartikel je nach Entstehungsprozess und Zusammensetzung stark variieren [48].

Untersuchungen an modernen Motoren mit hohen Einspritzdrücken und Abgasrückführung deuten darauf hin, dass die Rußmorphologie durch die geänderten Verbrennungsbedingungen nicht konstant bleibt [25, 26]. Neben dem bekannten graphenoiden Anteil konnte ein Anteil an fullerenoiden Strukturen (5 Ringen) nachgewiesen werden. Dieser könnte sich aufgrund der veränderten Bedingungen im Brennraum bei minimal emittierenden Motoren bilden [48]. Die sphärischen Primärpartikel lassen vermuten, dass sich weitere Kohlenstoffschichten nur derartig anordnen können, dass hauptsächlich kugelförmige Rußpartikel gebildet werden, die eine zwiebelartige Struktur aufweisen (siehe Abbildung 2.7) [25, 105].

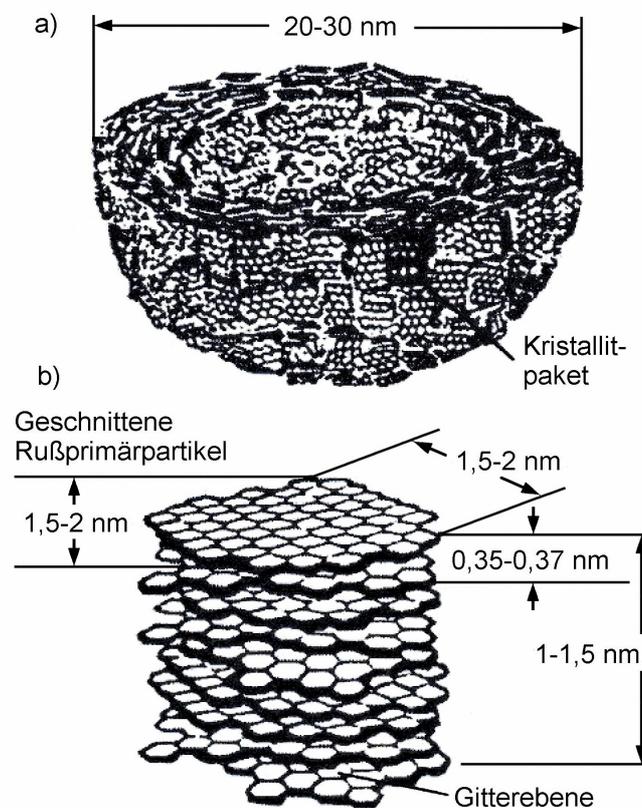
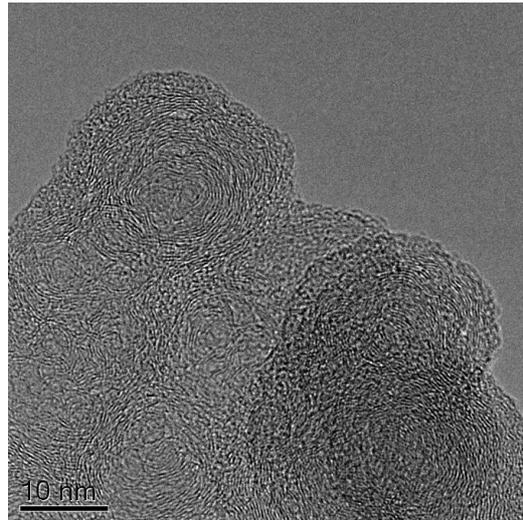


Abbildung 2.6 Aufbau eines Primärpartikels (a: Schnitt durch einen Primärpartikel, b: Aufbau eines Kristallitpaketes) [103] (leicht verändert).



**Abbildung 2.7** HRTEM-Aufnahme von EURO IV-Ruß [106].

Wenn alle Verbrennungsprozesse abgeschlossen sind und das Abgas mit den Rußpartikeln den Brennraum verlässt, beträgt die Gastemperatur 200 bis 900 °C. Die anschließende Abkühlung und die Vermischung mit Luft führt zu Adsorptions- und Kondensationsprozessen an den Partikeln.

Die Untersuchung der Rußstruktur erfolgt (siehe Abbildung 2.7) in der Regel mittels hochauflösender Transmissions-Elektronen-Mikroskopie [14, 22, 24, 26, 37, 39, 107, 108]. Diese Messungen geben detailliert Aufschluss über den Aufbau der Rußpartikel, wobei neben den durchschnittlichen Radien die Krümmung und Länge der Schichten wichtige Informationen enthalten [43, 109]. Dabei zeigen moderne Motoren mit hohen Einspritzdrücken und AGR-Raten eine veränderte Rußmorphologie. Zusätzlich zu dem erwarteten graphenoiden Anteil konnten von *Su et al.* fullerenoide Strukturen nachgewiesen werden [25, 26, 110]. Jedoch ist die HRTEM aufgrund des hohen Kosten- und Zeitaufwands nicht für die Routineanalyse geeignet. Des Weiteren lassen sich über Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) strukturelle Informationen - wie die Stapelungs-Ordnung - gewinnen [14, 37].

### 2.2.3 Partikelgrößenverteilung

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 sein können. Dass die Charakterisierung mittels

Verteilungen so gut geeignet ist, gründet auf der auftretenden Koagulation und Fragmentierung der Partikel. Koagulation, z.B. in den Rohrleitungen, führt zu einer Reduktion der Anzahlkonzentration und einer Zunahme der Partikelgrößen, während Fragmentierung diesem Prozess entgegen wirkt [111-114].

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 [114]:

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

Hierbei ist  $d_p$  der Partikeldurchmesser (in nm) und  $d_{median}$  der Median der Verteilung. Die geometrische Standardabweichung  $\sigma_g$  ist eine dimensionslose Größe mit einem Wert  $\geq 1$ . Der Logarithmus von  $\sigma_g$  ist definiert als

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

mit dem mittleren Partikeldurchmesser  $d_i$  und der Partikelanzahl  $n_i$  pro Volumenelement. Die Größenverteilung von Rußpartikeln aus realem Dieselabgas weist mittlere Durchmesser zwischen 60 nm und 120 nm auf; der tatsächliche Wert ist vom verwendeten Kraftstoff sowie vom Einspritzverfahren abhängig [112]. Der überwiegende Anteil der im Abgas enthaltenen Partikel hat dabei einen Durchmesser zwischen 10 nm und 300 nm [115].

Die Gesamtanzahlkonzentrationen der Rußpartikel in unbehandeltem Abgas liegen nach *Shi et al.* [116] und *Kaiser und Konieczny* [117] je nach Motordrehzahl und Lastpunkt zwischen  $10^7$  und  $10^9$  Partikeln pro  $\text{cm}^3$ . *Maricq et al.* [115, 118] konnten sogar über  $10^{12}$  Partikel pro  $\text{cm}^3$  nachweisen [44].

## 2.3 Oxidation von Kohlenstoffverbindungen

Thermische Analysen von Ruß aus einer dieselmotorischen Verbrennung können zur Bestimmung der Rußreaktivität wesentlich beitragen. Es ist entscheidend, die dabei auftretenden Gasifizierungsprozesse und Mechanismen näher zu verstehen, um in Zusammenhang mit weiteren Messungen Aussagen über die Struktur und deren Veränderungen zu treffen.

### 2.3.1 Thermische Verfahren zur Charakterisierung von Kohlenstoff

Die in dieser Arbeit verwendete Temperatur-Programmierte-Oxidation ermöglicht die thermische Behandlung von Filterproben, wobei pulverförmige Substanzen nach Überführung auf ein Filtermaterial ebenfalls gemessen werden können. Bei der Messung wird die Filterebene von einem definierten Gasmisch durchströmt, das elektrisch beheizt wird [44]. Die Oxidationsprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  werden mittels FTIR-Spektroskopie [21] bestimmt, wobei auch andere Verfahren wie z.B. MS [24] zur Detektion eingesetzt werden können. *Li und Brown* [119] konnten über die Evolution von  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  die Reaktionsmechanismen der Oxidation von Graphit und Aktivkohle näher beleuchten, wobei die verwendete TPO-Anlage die Oxidationsprodukte nach Konversion zu Methan mittels zwei Flammen-Ionisations-Detektoren (FID) detektierte. Studien zur Evaluierung von Oxidationskatalysatoren verwendeten Modellrußsubstanzen im Gemisch mit Katalysatormaterialien, deren Auswirkungen auf das Rußabbrandverhalten mittels TPO untersucht wurden [120]. Die TPO ermöglicht, das Abbrandverhalten verschiedener Diesel- und Modellruße detailliert zu charakterisieren [33, 44, 106, 109, 121, 122]. Dabei kann die Rußoxidation mit unterschiedlichen Oxidationsmitteln wie z.B.  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_2$  untersucht werden. Über den Verlauf der Emission und der daraus errechneten Massenkonversion kann der Abbrand detailliert untersucht werden, wobei einzelne Emissionsschultern reaktiven Spezies wie z.B. amorphem Kohlenstoff zugeordnet werden können [44]. Dabei hat sich die Temperatur der maximalen Emission der Oxidationsprodukte als robuster Parameter herauskristallisiert [123, 124]. Bei Betrieb in einer sauerstofffreien Atmosphäre können Temperatur-Programmierte-Desorptionen (TPD) durchgeführt werden, die Aufschluss über die Abspaltung von sauerstoffhaltigen Gruppen im Ruß oder über sauerstoffspendende Aschebestandteile geben [125].

Analog zur TPO wird in der TGA der Ruß mittels einer Temperaturrampe in einer kontrollierten Atmosphäre oxidiert. Die TGA misst den Gewichtsverlust mittels einer Mikrowaage. Zusätzlich sind üblicherweise Gasanalysatoren analog zur TPO an die TGA gekoppelt, um zusätzlich die einzelnen Oxidationsprodukte unterscheiden zu können. Im Regelfall wird dabei mit geringeren Probenmengen und Volumenströmen gearbeitet, wobei die Filter- bzw. Pulverproben nur überströmt werden.

Die TGA wird für die Charakterisierung von thermisch instabilen Substanzen wie z.B. Ruß routinemäßig eingesetzt. *Boehman et al.* und andere Arbeitsgruppen untersuchten mit TGA-Experimenten die Auswirkungen von Biodieselbeimengungen auf die Rußreaktivität [12-14, 37, 126, 127]. *Stratakis und Stamatelos* [128] konnten mittels TGA den Einfluss von katalytisch aktiven Additiven im Kraftstoff auf die Rußreaktivität und den damit verbundenen Abbrand im DPF zeigen. *Gilot et al.* betrachteten die Transportmechanismen des Sauerstoffs innerhalb und außerhalb des Rußbetts während TGA-Experimenten [129]. Prinzipiell können alle Methoden mit Temperaturrampen auch isotherm zur Bestimmung der Abbrandkinetik betrieben werden (siehe Punkt 2.3.4).

Auch gravimetrische Untersuchungen an mit Ruß beladenen DPF sind üblich. Dabei werden die Keramikfilter bei realitätsnahen Bedingungen im Abgasstrang verbaut und beladen. Die Gewichts Differenz ergibt die Rußmasse mit den eingeschlossenen Aschebestandteilen. Anschließend wird der DPF im Abgasstrang regeneriert, wobei der abgelagerte Ruß gasifiziert wird. Diese Methode kann über Differenzdruck- und Thermosensoren Aufschluss über die Abbrandgeschwindigkeit und thermische Belastung des DPF geben.

Im Bereich der atmosphärischen Aerosolanalyse ist eine Differenzierung zwischen organischen Kohlenstoffverbindungen und elementarem Kohlenstoff üblich. Verbreitete Methoden zur Bestimmung des Gehalts von organischem Kohlenstoff (OC) und elementarem Kohlenstoff (EC) sind die coulometrische Methode nach VDI 2465 [130] und thermo-optische Verfahren [131, 132]. Zur Unterscheidung zwischen OC und EC wird der OC-Anteil mittels organischer Lösungsmittel extrahiert und/oder Anteile in einer Inertgasatmosphäre desorbiert bzw. oxidiert. Die Detektion erfolgt dabei entweder direkt über das emittierte CO<sub>2</sub> oder über eine Umsetzung zu Methan. Viele thermo-optische Messverfahren greifen auf das NIOSH- [133] oder das IMPROVE-Protokoll [134] zurück. Dabei wird bei NIOSH über die Transmission und bei IMPROVE über den Reflektionsgrad eines He-Ne Lasers für eventuell auftretende Verkohlung korrigiert. Unter Verkohlung (*charring*) versteht man die Überführung von OC in EC während des Inertgasprozesses. Trotz des gleichen Messprinzips sind die Temperaturen und die optische Korrektur unterschiedlich [135]. Diese thermo-optischen

Methoden sind jedoch durch anorganische Verunreinigungen in der Probe beeinflussbar. Wang *et al.* [136] untersuchten den Einfluss von Salzen und Oxiden der Alkali, Erdalkali- und Übergangsmetalle auf die Quantifizierung von EC und OC mittels TOEGA (*thermo-optical evolved gas analysis*). Dabei konnte gezeigt werden, dass diese Verunreinigungen die Oxidation von EC katalysieren und die Verkohlung fördern. Dies kann das EC/OC-Verhältnis bei gleicher Rußzusammensetzung um bis zu 80% beeinflussen. Aber auch Umweltproben wie Schnee und Eis enthalten Staub, der das EC/OC-Verhältnis beeinträchtigen kann [137].

In Hinblick auf den Aschegehalt in Dieselrußproben sind deutliche Beeinflussungen aller thermischen Verfahren nicht auszuschließen [125]. Analog zum Regenerationsprozess im DPF (siehe Punkt 2.1.7) können Metalloxide signifikant die Rußoxidation bereits in der Flamme beeinflussen [138-140]. Intern gemischte Rußaerosole mit Eisenoxid weisen eine deutlich niedrigere Oxidationstemperatur auf. Dabei zeigt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Oxidationstemperatur vom Eisengehalt [125].

### 2.3.2 Gasifizierungsprozesse und Mechanismen

Rußkohlenstoffe, die aus einer hochporösen Struktur bestehen, reagieren mit einem gasförmigen Oxidationsmittel über eine komplexe Abfolge von Teilschritten. Dabei ist der Kontakt der gasförmigen reaktiven Spezies mit dem Rußkohlenstoff Voraussetzung für eine Verbrennung. Einen umfassenden Überblick zur Rußgasifizierung geben Stanmore *et al.* [121].

Für den kontinuierlichen Ablauf der Rußoxidation werden mehrere Transportprozesse benötigt. Erst nachdem das reaktive Gas in die Makroporen und darauf folgend in die Mikroporen des Rußes diffundiert ist, kann eine Adsorption an reaktiven Zentren der Rußoberfläche stattfinden. Die anschließende Reaktion erzeugt gasförmige Reaktionsprodukte. Diese desorbieren und werden über Diffusion aus den Mikro- und Makroporen der porösen Rußschicht heraustransportiert.

Bei der Rußgasifizierung sind sowohl Teiloxidationsprozesse in der Flamme als auch Oxidationsprozesse im Abgasstrang - d.h. vor allem im DPF - mit zu berücksichtigen. Dabei stehen als Oxidationsmittel neben O<sub>2</sub> (im % -Bereich) und NO<sub>2</sub> (im ppm -Bereich) gerade in der Flamme kurzlebige Radikale wie ·O und ·OH zur Verfügung. Insbesondere ist das ·OH mit einer geringen Aktivierungsenergie für die Verbrennung von ca. 11 kJ/mol besonders reaktiv [121, 141, 142]. Bei niedrigen Temperaturen (150 - 450 °C) kann eine Gewichtszunahme von Rußen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre festgestellt werden. Lear *et al.*

postulieren als Erklärung die Bildung eines metastabilen Oxids an der Oberfläche [143]. *Moulijn und Kapteijin* [144] identifizierten die Carbonyl-, Semichinon- und Pyron-Gruppe als Sauerstoffkomplexe in aufsteigender Stabilität, wobei nur ein Teil der sauerstoffhaltenden Komplexe an Gasifikationsreaktionen teilnimmt [145]. Über TPD-Experimente konnte gezeigt werden, dass diese Komplexe bei höherer Temperatur CO und CO<sub>2</sub> abspalten [146]. Die Verteilung der Desorptionsenergien zeigt Maxima bei 285 kJ/mol für CO und 335 kJ/mol für CO<sub>2</sub> [147, 148].

### 2.3.3 Oxidation von Ruß

Im Bereich des DPF stehen vor allem NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> zur Rußoxidation zur Verfügung. Es wurden beide Gase von *Messerer et al.* hinreichend bezüglich ihres Oxidationspotenzials untersucht [20, 46]. Die Gegenwart von NO<sub>2</sub> spielt eine entscheidende Rolle im Oxidationsprozess [149-151].

Im Gegensatz zur Oxidation mit NO<sub>2</sub> wird bei der Oxidation mit O<sub>2</sub> eine deutlich höhere Temperatur zum Rußabbrand benötigt. Diese Hochtemperatur-Rußoxidation ( $T > 500\text{ °C}$ ) wird bei der thermischen Regeneration von Filtersystemen durch kurzzeitige Erhöhung der Abgastemperatur ausgenutzt. Zu diesem Zweck wird oftmals eine Kraftstoffnacheinspritzung verwendet, die nach Erreichen eines definierten maximalen Abgasgedrucks des Filters eingeleitet wird [152]. Abhängig von der Sauerstoffkonzentration wird das Verhältnis der Oxidationsprodukte (CO und CO<sub>2</sub>) im Abgas beeinflusst, wobei bei einem hohen Sauerstoffanteil vorrangig CO<sub>2</sub> gebildet wird.

Die Oxidationsraten von Realrußproben werden von den Verbrennungs- sowie Probenahmebedingungen beeinflusst. So wurde zum Beispiel eine deutliche Verminderung der reaktiven Rußoberfläche (reactive surface area, RSA) durch Kondensate der löslichen organischen Fraktion (soluble organic fraction, SOF) beobachtet [97, 153, 154]. *Ahlström und Odenbrand* [155] fanden beispielsweise einen Anstieg der spezifischen Oberfläche von 35 auf 270 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> durch Desorption der SOF-Kondensate nach Aufheizen der Dieselrußprobe von 100 auf 600 °C. Diese konnte durch die Öffnung anfänglich verschlossener Mikroporen und der damit verbundenen Vergrößerung der RSA erklärt werden.

### 2.3.4 Kinetikbetrachtungen

Kinetische Betrachtungen ermöglichen die Ermittlung der Reaktivitätsgeschwindigkeit durch einen Potenzialansatz der Arrhenius-Beziehung. Hierbei beschreibt  $k_{m,a,O_2}$  den Frequenzfaktor,  $E_{a,km,O_2}$  die Aktivierungsenergie,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $X_{O_2}$  den Volumenanteil des Sauerstoffs am Gesamtstrom und  $n_{O_2}$  die Reaktionsordnung bezüglich der Sauerstoffoxidation.

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

Über die Gesamt-Kohlenstoffmasse ( $m_C$ ) und die Kohlenstoffmassenänderung während der Gasifikation kann der Ratenkoeffizient pseudo-erster Ordnung berechnet werden.

$$k_{m,O_2} \cdot m_C = \left(\frac{d_{m_C}}{dt}\right) \quad (2.5)$$

Anhand von Modellreaktionen an porösen Kohlenstoffmaterialien konnte ein weiter Bereich von  $E_{a,km,O_2} = 106 - 335$  kJ/mol ermittelt werden, wobei die Reaktionsordnung häufig bei 1 lag [43, 142, 156]. *Du et al.* [148] und *Silva et al.* [157] fanden deutlich niedrigere Werte für die Reaktionsordnung von 0,83 für Flammruß und 0,66 für Aktivkohle. *Neef et al.* konnten einen grundlegenden Vergleich zwischen Dieselrußen und dem Flammruß Printex zeigen [158]. Die beobachteten Oxidationsraten  $k_{m,a,O_2}$  weisen ca.  $10^4$  s<sup>-1</sup> bei 477 °C auf [43].

*Messerer et al.* [20, 46, 159, 160] beschreiben eingehend die Oxidationskinetik von Modell- und Realrußen unter O<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub>. Bei abgasrelevanten Bedingungen wurden isotherme Abbrandversuche zwischen 275 und 500 °C durchgeführt, die einen Zusammenhang zwischen der  $m_C$ -Konversion und der Konzentration der Oxidanten sowie der Temperatur zeigten.

*Knauer* [43] errechnete mittels isothermer TPO-Experimente Arrheniusparameter für die Sauerstoffoxidation von Rußen. Die Aktivierungsenergie für GfG-Ruß erwies sich mit 108,1 kJmol<sup>-1</sup> deutlich niedriger als diejenige der Euro IV und Euro VI (115,6 bzw. 118,1 kJmol<sup>-1</sup>) Dieselrußproben. Diese Werte stehen ferner in guter Übereinstimmung mit den Reaktivitäts- und Strukturdaten.

Da isotherme Kinetikexperimente sehr zeitaufwendig sind, wurden einige Studien angefertigt, um kinetische Betrachtungen an TPO- bzw. TGA-Daten durchzuführen [161]. Sowohl TPO- als auch TGA-Experimente weisen stetige Temperaturrampen auf, was zu einer gleichzeitigen Veränderung von  $T$  und der Massenkonversion führt. Mit Hilfe von Reaktionsmodellen wie dem „Contracting-Sphere-Modell“ können Arrhenius-Parameter für nicht isotherme Experi-

---

mente errechnet werden [162], wobei eine Vergleichbarkeit mit isothermen Arrhenius-Parametern nur bedingt gegeben ist [161].

## 2.4 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie bzw. die Raman-Mikrospektroskopie sind wichtige analytische Werkzeuge zur Strukturbestimmung von Rußkohlenstoff. Im Gegensatz zu anderen Methoden wie z.B. die HRTEM ist die Raman-Mikrospektroskopie eine schnelle und kostengünstige Methode zur detaillierten Strukturuntersuchung. In dieser Arbeit wurde eine neue Methode zur Messung der Rußstruktur basierend auf dem dispersiven Charakter der D-Mode in Rußspektren entwickelt. Im Folgenden wird deshalb näher auf die Raman-Mikrospektroskopie und deren Grundlagen eingegangen.

### 2.4.1 Der Raman-Effekt

Der Raman-Effekt basiert auf inelastischer Lichtstreuung und wurde im Jahre 1928 von dem indischen Physiker Raman entdeckt. Einfallendes Licht trifft auf streuende Materie und verlässt diese als gestreutes Licht wieder. Das gestreute Licht enthält neben elastischer Streuung (Rayleigh-Streuung) auch inelastische Streuung, deren Frequenz bzw. Energie vom eingestrahlenen Licht abweicht. Abbildung 2.8 stellt die Prozesse bei der Rayleigh- und der Raman-Streuung in Form von Energie-Schemata und als typisches Spektrum dar.

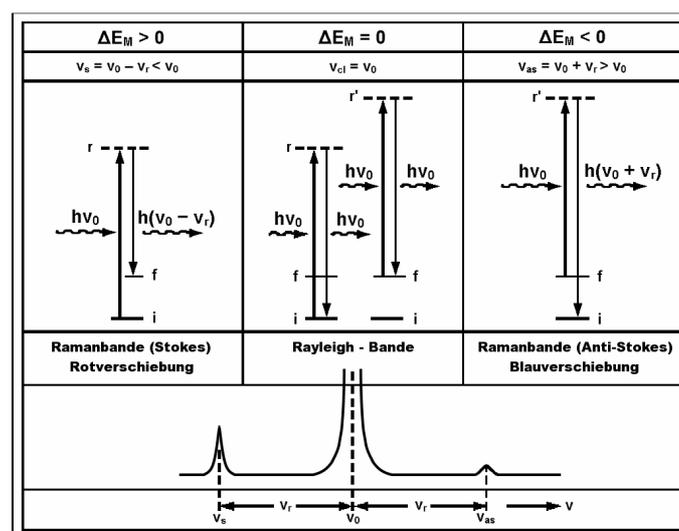


Abbildung 2.8 Schematische Darstellung der Prozesse Raman-Streuung und Rayleigh-Streuung [163]. (i: elektronischer bzw. Schwingungsgrundzustand; f, r': erster virtueller- bzw. schwingungangeregter Zustand).

Die Wechselwirkung zwischen Materie und Licht kann als ein Stoßvorgang angesehen werden. Dabei ergeben sich drei Möglichkeiten:

- Beim elastischen Stoß eines Photons mit der Energie  $h\nu_0$  mit einem Molekül verändert sich der Energiezustand des Moleküls nicht. Die Frequenz der Streustrahlung verändert sich nicht im Vergleich zur Frequenz der Lichtquelle. Diese Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet.
- Das Molekül besitzt nach dem Stoß eine höhere Schwingungsenergie. Das Streulicht ist dabei energieärmer geworden und weist damit eine geringere Frequenz auf. Die beobachtbaren Spektrallinien werden als Stokes-Linien bezeichnet.
- Das Molekül besitzt nach dem Stoß eine niedrigere Schwingungsenergie. Die Energie des gestreuten Lichts ist dabei größer geworden und weist eine höhere Frequenz auf. Die beobachtbaren Spektrallinien werden als Anti-Stokes-Linien bezeichnet. Dieser Fall ist nur möglich, wenn sich das Molekül vor dem Stoß in einem angeregten Schwingungs-Energiezustand befindet.

Die zweite und dritte Möglichkeit stellen den Raman-Effekt dar, der als inelastischer Stoß zwischen einem Photon und einem Molekül aufgefasst werden kann. Die Energie, die dabei abgegeben oder aufgenommen wird, entspricht der Differenz zwischen zwei Energieniveaus einer Molekülschwingung.

Die Theorie der Schwingungs-Raman-Spektroskopie bei Festkörpern beschreibt das Experiment folgendermaßen: Ein Photon der Energie  $E_i = h\nu$  trifft auf die lichtstreuende Materie und erzeugt (oder vernichtet) dort eine Anregung der Energie  $E_{exc}$ . Die übrigbleibende Energie  $E_i - E_{exc}$  verlässt als Photon der Energie  $E_s$  wieder das an der Streuung beteiligte Teilchen. Wenn es sich bei dem Teilchen z.B. um ein Gasmolekül handelt, sind die möglichen Anregungen durch Molekülschwingungen, Molekülrotationen oder Anregungen einzelner Atome gegeben. Handelt es sich bei dem lichtstreuenden Teilchen um einen kristallinen Festkörper, sind typische Anregungen Gitterschwingungen (Phononen) oder Elektron-Loch-Anregungen [163].

## 2.4.2 Raman-Mikroskopie

Durch instrumentelle Innovationen hat die Raman-Spektroskopie und -Mikroskopie in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung für die schnelle Prozess- und Strukturanalyse gewonnen.

Mit der Raman-Spektroskopie werden die Wellenlängen und die Intensitäten von inelastisch gestreutem Licht gemessen. Das Raman-Streulicht wird bei einer Wellenlänge beobachtet, die durch Molekül- oder Kristallgitterschwingungen gegenüber dem einfallenden Licht verschoben ist. Typischerweise findet die Raman-Spektroskopie Anwendung in der Strukturbestimmung, der qualitativen Analyse von Mehrkomponentensystemen und der quantitativen Analyse [32, 43, 164-166].

Aufgrund der geringen Intensität der Raman-Banden findet die Raman-Spektroskopie erst seit der Erfindung von Laser-Lichtquellen, die monochromatisches Licht hoher Intensität abgeben, routinemäßige Anwendung in der Analytik. Meistens werden Laserwellenlängen im sichtbaren Bereich, z.B. die Linie bei 633 nm des He-Ne-Lasers oder die beiden Linien des Argon-Ionen-Lasers bei 514 nm und 488 nm, verwendet. Auch NIR-Laser, z. B. Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm bzw. nach Frequenzverdopplung 532 nm oder Dioden-Laser (z.B. AlGaAs-Laserdioden mit 785 nm) finden Anwendung.

Einer der wichtigsten Vorteile der Raman-Spektroskopie ist die Aufnahme von Fingerabdruck-Spektren, die einzigartig für die jeweilige Verbindung sind. Die Probenvorbereitung für Raman-Aufnahmen ist oft nicht nötig oder mit wenig Aufwand verbunden, so dass Änderungen der physikochemischen Eigenschaften von Verbindungen vermieden werden können. Zusätzlich können Spektren nichtinvasiv und zerstörungsfrei aufgenommen werden.

Im Jahr 1975 wurde zum ersten Mal eine Kombination eines Mikroskops mit einem Raman-Spektrometer vorgestellt [167]. Das damals vorgestellte Raman-Mikroskop erweiterte die experimentellen Methoden für Mikroproben in der Raman-Spektroskopie. Obwohl die technische Umsetzung und die damit verbundenen Möglichkeiten schon lange bekannt sind, wurde die Entwicklung erst durch die gegenwärtigen Fortschritte bei der Anregung, den Sammeloptiken, den Spektrometern, besonders den Detektoren, sowie durch leistungsstarke Computer und geeignete Software deutlich vorangebracht.

Mit dieser Kombination aus Mikroskopie und Raman-Spektroskopie lassen sich Spektren von Objekten mit einer örtlichen Auflösung bis zu 1  $\mu\text{m}$  ermitteln. Diese Größenordnung ist besonders für zahlreiche biologische Aufgaben, aber auch für die Material- und Ingenieurwissenschaften interessant [32, 33, 163, 164].

Mit Hilfe der Raman-Mikrospektroskopie können bei geringem Aufwand von kleinen Bereichen einer Probe Raman-Spektren aufgenommen werden. Das Mikroskopobjektiv fokussiert dabei den Laser auf die Probenoberfläche und nimmt gleichzeitig das Streulicht wieder auf. Es wird demnach die 180°-Rückstreugeometrie angewendet. Ein wesentlicher Vorteil des Raman-Mikroskopes liegt darin, dass die zu untersuchende Stelle zuerst lichtmikroskopisch ausgewählt werden kann. 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, was zu einer möglichen Zerstörung der Proben führen kann [163, 164]. Zusätzlich kann die Leistungsdichte über Filtermaterialien reduziert werden.

### 2.4.3 Raman-Spektroskopie an Kohlenstoffverbindungen

Die Raman-Spektroskopie ist für die Strukturuntersuchung von verschiedenen Kohlenstoffverbindungen hervorragend geeignet. Um jedoch komplexe Raman-Fingerabdruck-Spektren von Rußen interpretieren zu können, bedarf es detaillierter Kenntnisse über die Spektren einzelner Kohlenstoffverbindungen mit bekannter Struktur. Nur so kann eine ausreichend sichere Aussage über komplexe Relationen zwischen Struktur und Raman-Spektren von Realproben getroffen werden. Ferner kann eine Validierung mit anderen gängigen Methoden zur Strukturbestimmung wie HRTEM unterstützend eingesetzt werden [43, 109].

Die Empfindlichkeit der Raman-Spektroskopie bezüglich Störungen in der Translations-symmetrie graphitischer Strukturen ermöglicht Korrelationen zwischen Veränderungen der Banden in den Raman-Spektren und dem Auftreten von Störungen im Kohlenstoffgerüst. Diese Zusammenhänge bilden die Grundlage, um Raman-Spektren als Maß für den Grad der in der Probensubstanz vorhandenen strukturellen Ordnung zu etablieren.

Im Folgenden muss deshalb auf die Struktur von verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen näher eingegangen werden.

#### *(1) Diamant*

Ein Kohlenstoffatom im Diamant ist tetraedrisch gebunden und besitzt somit vier Nachbarn, die über vier symmetrisch ausgerichtete Bindungen gebunden sind. Die große Härte resultiert aus der sehr hohen Bindungsenergie der vollständig in  $sp^3$ -Hybridisierung vorliegenden chemischen Bindungen.

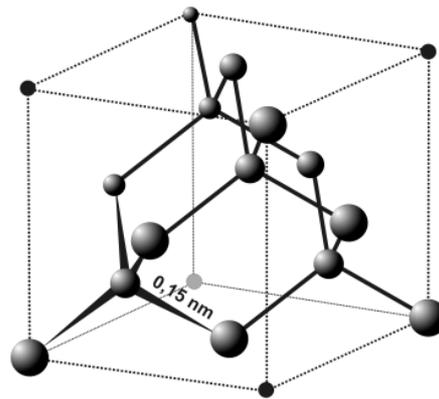


Abbildung 2.9 Kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur des Diamants [163].

Im kubisch-flächenzentrierten Diamantgitter (siehe Abbildung 2.9) 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  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Dieses Signal kann der Gitterschwingung der beiden sich durchdringenden flächenzentrierten Teilgitter des Diamanten zugeordnet werden. Neben einer durch Veränderung der Bindungsabstände resultierenden Bandenverbreiterung bei sehr hohen Temperaturen und Drücken wurde das Spektrum des Diamanten ausgiebig in der Literatur diskutiert [168, 169].

## (2) Graphit

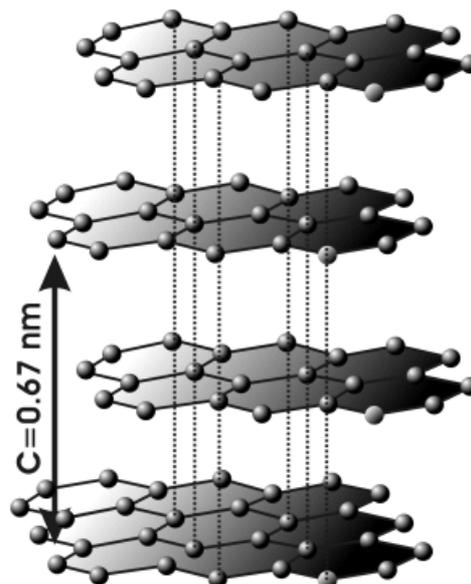


Abbildung 2.10 Ausschnitt aus dem Graphitgitter [163].

Das natürlich vorkommende Mineral Graphit besteht aus in  $sp^2$ -Hybridisierung vorliegenden Kohlenstoffatomen. Diese bilden regelmäßige Sechsecke, was zur Ausbildung einer planaren Schicht dieser Hexagone führt. Mehrere dieser Schichten ordnen sich parallel an und werden durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten, wobei ihr Abstand zueinander  $3,35 \text{ \AA}$  beträgt (siehe Abbildung 2.10).

Auf Grund der  $sp^2$ -Hybridisierung verbleibt an jedem Kohlenstoff ein Elektron, das zwischen den Ebenen frei beweglich ist. Diese Elektronen werden delokalisiert und ermöglichen somit eine elektrische Leitfähigkeit parallel zu den Schichtebenen. Die Elementarzelle des Graphitgitters gehört zur Symmetriepunktgruppe  $D_{6h}^4$ . Von den daraus abzuleitenden Gitterschwingungen ( $2B_{2g}+2E_{2g}+A_{2u}+E_{1u}$ , siehe Abbildung 2.11) sind nur die Schwingungsmodi  $E_{2g}$  Raman-aktiv. Die verbleibenden Schwingungsmodi sind entweder nur IR-aktiv ( $A_{2u}$ ,  $E_{1u}$ ) oder optisch inaktiv ( $B_{2g}$ ).

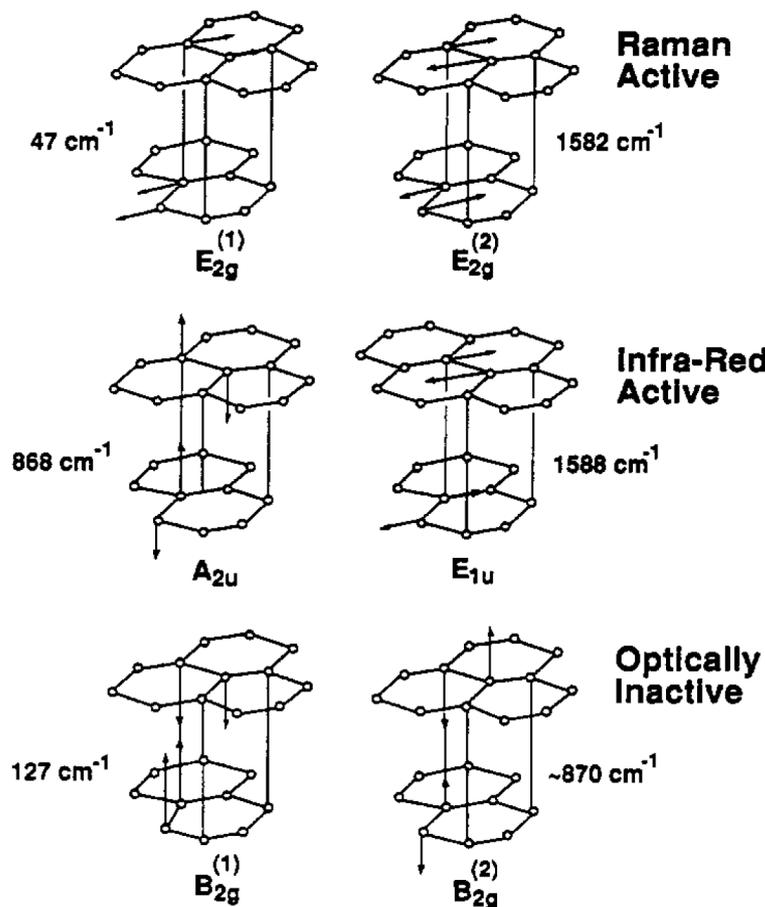
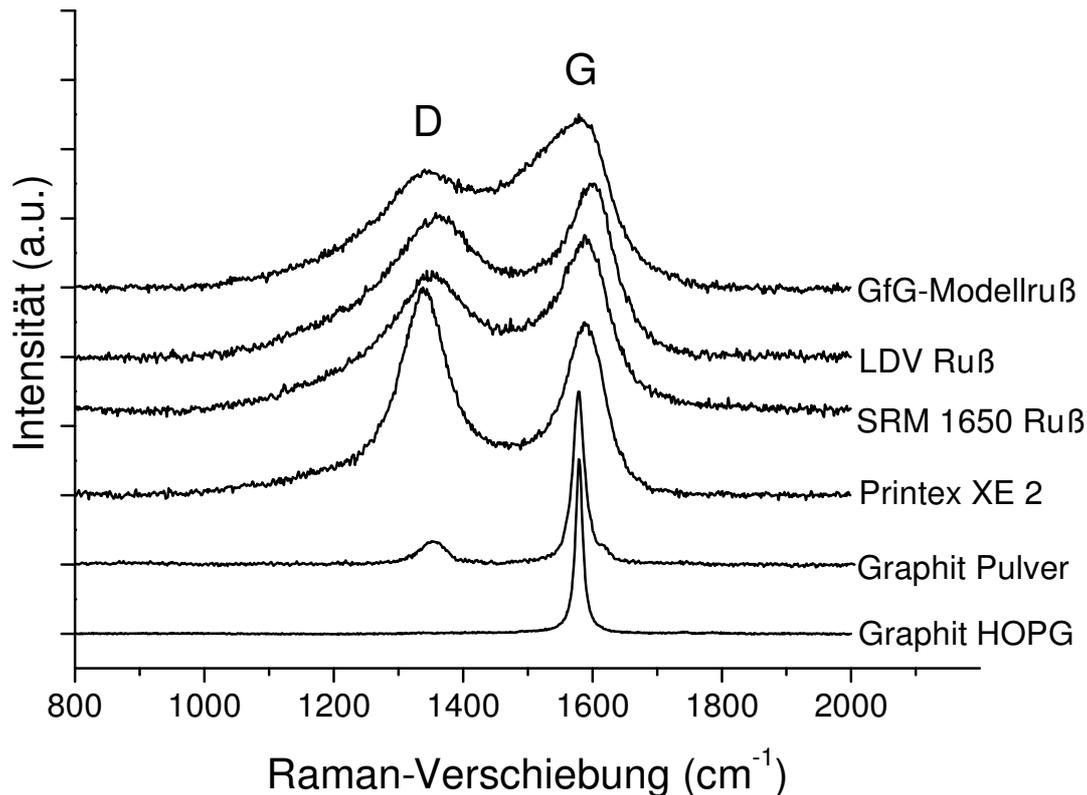


Abbildung 2.11 Schwingungsmodi für einen Graphit-Einkristall [170].



**Abbildung 2.12** Ramanspektren von verschiedenen Kohlenstoffverbindungen. Hochgeordneter pyrolytischer Graphit (HOPG), Standard-Dieselmrußprobe (standard reference material, SRM, National Institute of Standards and Technology, USA), Nfz-Ruß (light duty vehicle, LDV) [171].

Das Raman-Spektrum des idealen Graphitkristalls zeigt im Bereich erster Ordnung zwischen 1100 und 1700 cm<sup>-1</sup> eine einzige, intensive Bande bei 1582 cm<sup>-1</sup> (siehe Abbildung 2.12). Sie wird nach *Tuinstra und Koenig* als G-Bande („graphite“) bezeichnet und entspricht der Gitterschwingung mit E<sub>2g</sub>-Symmetrie [172].

Schon kleinste Störungen in der Graphitstruktur ermöglichen das Erscheinen weiterer Banden zusätzlich zu der G-Bande im Raman-Spektrum. In Abbildung 2.12 sind die Raman-Banden der idealen und der gestörten Graphitstruktur im Bereich erster Ordnung einander gegenübergestellt. Die Bande bei 1360 cm<sup>-1</sup> ( $\lambda_0 = 514$  nm) ist die intensivste der Banden, die in den Spektren gestörter Graphitstrukturen auftreten, und sie entspricht einer Gitterschwingung mit A<sub>1g</sub>-Symmetrie. Diese wurde, da sie von Störungen der Graphitstruktur hervorgerufen wird, von *Tuinstra und Koenig* als D-Bande („defects“) bezeichnet [172]. Die Bande bei 1620 cm<sup>-1</sup> wird der Oberfläche der ungeordneten graphitischen Schichten mit E<sub>2g</sub>-Symmetrie zugeordnet.

Die Intensität der D-Bande nimmt relativ zur Intensität der G-Bande mit steigendem Grad der strukturellen Ordnung ab. *Tuinstra und Koenig* [172] stellten bei ihrer ersten Untersuchung an

Graphitkristallen zwischen dem Intensitätsverhältnis  $I_D/I_G$  und der durchschnittlichen Größe der Kristallite parallel zu den graphitischen Schichtebenen ( $L_a$ ) folgende empirische Beziehung auf:

$$L_a = (43,5 \text{ \AA}) / (I_D/I_G) \quad (2.8)$$

Anhand des aus dem Raman-Spektrum ermittelten Verhältnisses der Bandenintensitäten  $I_D/I_G$  kann die durchschnittliche Ausdehnung der graphitischen Ebenen  $L_a$  in den Mikrokristalliten einer Probe bestimmt werden [172].

Weitere Details über die spektralen Parameter wurden von *Knauer et al.* [122] näher beschrieben. Dabei kristallisierten sich die Halbwertsbreite der Bande bei  $1360 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_0 = 514 \text{ nm}$ ) und die Überlappregion (siehe relative Intensität der D3-Bande, Punkt 2.4.4) als wichtigste Parameter heraus.

### (3) Ruße

Wie in Punkt 2.2 beschrieben, ist die Rußzusammensetzung stark von den Bildungsbedingungen abhängig. Außerdem sind nicht nur verschiedene Kohlenstoffmodifikationen, sondern auch Verunreinigungen unterschiedlicher elementarer Zusammensetzung am Aufbau einer Verbrennungsrußschicht beteiligt.

Ein Rußpartikel besteht aus einer Ansammlung kleiner, graphitischer Kristalle und turbostratischer Strukturen mit zufälliger Orientierung der C-Schichten. Zwischen diesen Schichten befinden sich Bruchstücke einzelner graphitischer Schichten, amorpher und organischer Kohlenstoff sowie anorganische Verbindungen [163]. Durchschnittlich bestehen die Domänen mit graphitischer Struktur aus drei bis vier turbostratisch angeordneten Schichten und sie enthalten ein hohes Maß an Störungen. Die parallelen Schichten können sich hierbei um bis zu 3 nm ausdehnen. Der Abstand zwischen zwei graphitischen Schichten ist mit ca.  $3,5 \text{ \AA}$  deutlich größer als in ideal kristallisiertem Graphit ( $3,35 \text{ \AA}$ ) [29]. Folglich kann die Struktur von Rußpartikeln als stark gestörte Graphitstruktur betrachtet werden. Der Anteil an idealen graphitischen Schichten kann somit als Indikator für die strukturelle Ordnung verwendet werden.

Das Fingerabdruck-Spektrum einer Raman-mikroskopischen Aufnahme ist gerade für diese graphitischen Strukturen und deren Störungen hochsensitiv. Dies ermöglicht, über die Auswertung der verschiedenen spektralen Parameter eine Relation zwischen dem Grad der Graphitisierung und der strukturellen Ordnung aufzubauen.

### 2.4.4 Spektrale Parameter

Die Analyse der stark überlappenden Signale in Rußspektren ist nicht trivial. Eine mathematische Regression kann aus einem Raman-Spektrum die nötigen spektralen Parameter berechnen. Hierfür wird ein Satz vorgegebener Banden benötigt, wobei sowohl die Position als auch die Form fest bestimmt werden muss. Von früher verwendeten 3-Banden-Regressionen (G, D1, D2 [38]; G, D1, D3 [34]; G, D1, D4 [29]) ausgehend, entwickelte sich die spektrale Analyse über eine 4-Banden-Regression (G, D1, D2, D3 [28]) zur heutigen gebräuchlichen 5-Banden-Regression (G, D1, D2, D3, D4) nach *Sadezky et al.* [36], die in Abbildung 2.13 gezeigt ist. Die Positionen und Zuordnungen der Banden können Tabelle 2.3 entnommen werden. Als Bandenform wird den G-, D1-, D2- und D4-Banden eine Lorentz-artige und für das D3-Band eine Gauss-artige zugewiesen.

Sobald die Regression den Zugang zu den spektralen Parametern ermöglicht hat, kann begonnen werden, einzelne Banden verschiedener Spektren zu betrachten. Dabei kann sowohl die Halbwertsbreite (*full width at half maximum*, FWHM), als auch die relative Intensität einer Bande zu einem Vergleich herangezogen werden.

**Tabelle 2.3 Raman-Banden von gestörten und hochgeordneten Graphit-Strukturen sowie Ruß im Bereich erster Ordnung (1100 - 1700  $\text{cm}^{-1}$ ); vs: sehr stark; s: stark; m: mittel; w: schwach) [36].**

Bande	Raman Verschiebung $\text{cm}^{-1}$			Vibrationsmodi
	Hochgeordneter Graphit	Ungeordneter Graphit	Ruß	
G	~ 1580, s	~ 1580, s	~ 1580, s	Ideales graphitisches Gitter ( $E_{2g}$ Symmetrie) [34, 170, 172]
D1		~ 1350, m	~ 1350, vs	Ungeordnete graphitische Schicht (Kanten der graphitischen Schicht, $A_{1g}$ Symmetrie) [170, 172]
D2		~ 1620, w	~ 1620, s	Ungeordnete graphitische Schicht (Oberfläche der graphitischen Schicht, $E_{2g}$ Symmetrie) [170]
D3			~ 1500, m	Amorpher Kohlenstoff [34, 168, 173-175]
D4			~ 1200, w	Ungeordnete graphitische Schicht ( $A_{1g}$ Symmetrie), $sp^2$ und $sp^3$ Kohlenstoff, C–C und C=C Polyene, ionische Verunreinigungen [29]

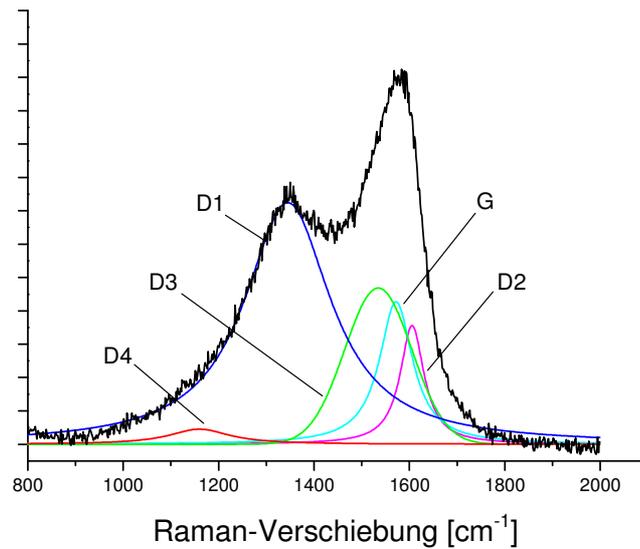


Abbildung 2.13 Raman-Spektrum eines GfG-Modellrußes mit 5-Banden-Regression.

Eine relative Intensität wird über das Verhältnis von Bandenflächen zueinander berechnet, wobei die zu betrachtende Fläche auf die Summe einiger benachbarter (z.B.  $I_{D3}/I_{G+I_{D2}+I_{D3}}$ ) oder aller (z.B.  $I_{D4}/I_{G+I_{D1}+I_{D2}+I_{D3}+I_{D4}}$ ) Bandenflächen bezogen wird.

#### 2.4.5 Dispersivität von Kohlenstoffspektren

Die in Abbildung 2.12 deutlich erkennbare D-Bande wurde von *Tuinstra und Koenig* bei ca.  $1355\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, wobei die Anregungswellenlänge  $488\text{ nm}$  betrug [172]. *Vidano et al.* konnten im Jahr 1981 zeigen, dass die Position der D-Bande von der Anregungswellenlänge  $\lambda_0$  abhängig ist [176]. Diese Wellenlängenabhängigkeit wird als dispersiver Charakter der D-Bande bezeichnet und ist bei einer Vielzahl von kohlenstoffhaltigen Materialien wie z.B. Graphit, Glaskohlenstoff, amorpher Kohlenstoff, Multikomponenten-Kohlenstofffilme und Kohlenstoffnanoröhrchen bekannt [170, 176-185]. Dabei bleibt die Position und Intensität der G-Bande wellenlängenunabhängig. *Matthews et al.* berechneten eine Positionsverschiebung von  $40\text{ bis }50\text{ cm}^{-1}$  pro eV Differenz in der Anregungswellenlängenenergie [178].

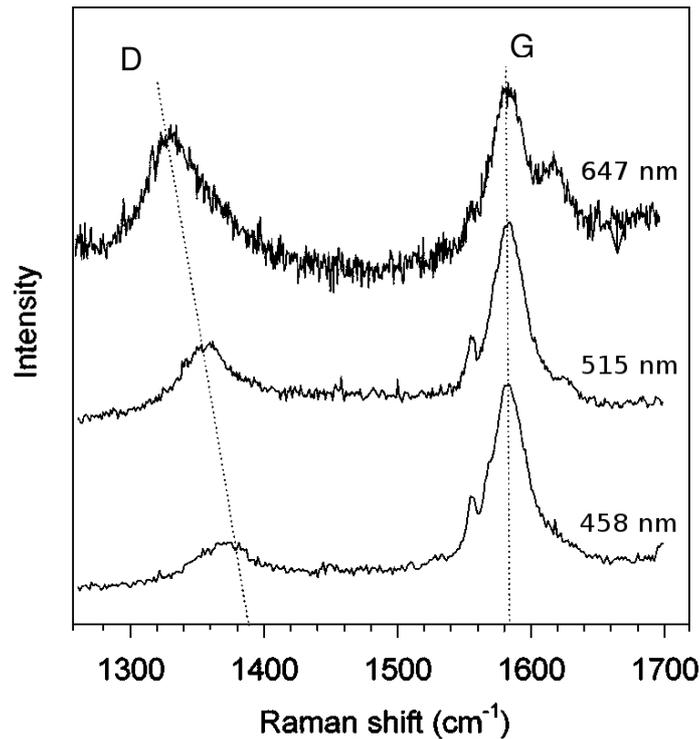


Abbildung 2.14 Vergleich der Raman-Spektren von Graphitpulver bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen [178](leicht verändert).

Des Weiteren ist die relative Intensität im Vergleich zur G-Bande mit zunehmender Wellenlänge höher. Abbildung 2.14 zeigt diese Dispersivität am Beispiel von Graphitpulver bei drei unterschiedlichen Wellenlängen. Diese Wellenlängenabhängigkeit der D-Bande kann über die doppelresonante Raman-Streuung erklärt werden [184].

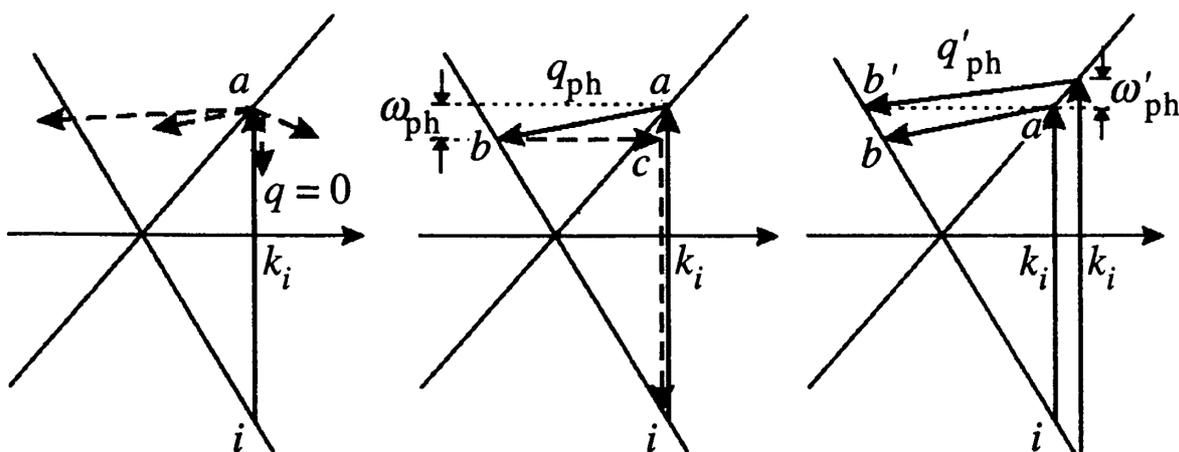


Abbildung 2.15 Doppelresonante Raman-Streuung an einer linearen Elektronen-Bandstruktur. Resonante Anregung eines Elektronen-Loch-Paares gefolgt von einer nicht resonanten Streuung des Elektrons, links. Doppelresonante Raman-Streuung für eine bestimmte Anregungswellenlänge, mittig und für eine höhere Energie, rechts. Resonante Übergänge sind in durchgezogenen und nicht resonante in gestrichelten Pfeilen dargestellt [182].

Bei der Betrachtung zweier linearer Elektronen-Bänder, die sich an der Fermi-Energie kreuzen, kann ein Photon mit der Energie  $E_I$  eine resonante Anregung eines Elektrons im Zustand  $i$  in das Valenzband (Zustand  $a$ ) im Leitungsband mit  $E_I = E_a - E_i$  bewirken, wobei ein Elektronen-Loch-Paar erzeugt wird. Das angeregte Elektron kann dabei an Phononen unterschiedlichster Vektoren  $q$  gestreut werden (siehe Abbildung 2.15, gestrichelte Pfeile, links). Wenn allerdings vom Zustand  $a$  aus in einen realen Zustand  $b$  gestreut wird, ist die Auftretswahrscheinlichkeit deutlich größer. Bei diesem Prozess muss jedoch die Energie- und Impulserhaltung gelten:  $E_b = E_a - \hbar\omega_{ph}$ . Durch vorhandene Defekte in der Graphen-Struktur ist es möglich, dass das Elektron im Zustand  $b$  zurück in den Zustand  $c$  gestreut wird, wo es wieder mit dem Loch kombinieren kann. Bei dieser Rekombination wird ein Photon der Energie  $E_2 = E_I - \hbar\omega_{ph}$  frei, womit für den gesamten Raman-Prozess die Impuls- und Energieerhaltung erfüllt sind (siehe Abbildung 2.15, mittig). Für die doppelresonante Raman-Streuung sind somit zwei resonante Übergänge nötig [182, 186, 187].

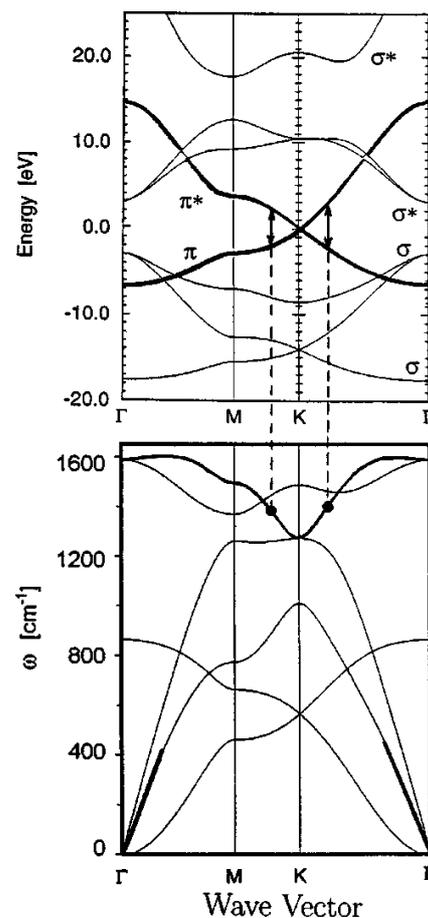


Abbildung 2.16 Die Elektronen-Bandstruktur, oben und die Phononendispersionsrelation des Graphens, unten [178].

Bei Erhöhung der Anregungsenergie ( $E'$ ) ist für den resonanten Übergang von  $a'$  nach  $b'$  ein Phonon mit Impuls  $\hbar q'_{ph}$  und der Energie  $\hbar \omega'_{ph}$  nötig, wobei aufgrund der Phononendispersionsrelation im Graphit  $\omega'_{ph}$  größer sein muss als  $\omega_{ph}$  (siehe Abbildung 2.15, rechts) [182, 186, 187].

Bei Betrachtung der Elektronen-Bandstruktur von Graphit zeigt sich, dass nur  $\pi$ -Elektronen Eigenzustände mit Energien in der Nähe des Fermi-Niveaus besitzen. In Abbildung 2.16, oben, ist die Elektronen-Bandstruktur einer Graphitebene entlang der  $\Gamma M K$ -Richtung im reziproken Raum dargestellt. Die Anregung eines  $\pi$ -Elektrons nach  $\pi^*$  ist für Photonen im sichtbaren Bereich nur in der Nähe des  $K$ -Punkts möglich. Mit Hilfe der Phononendispersionsrelation (Abbildung 2.16, unten) wird deutlich, dass die Zustände der optischen Phononen am  $K$ -Punkt eine Frequenz von ca.  $1350 \text{ cm}^{-1}$  aufweisen, die in  $K$ - und  $\Gamma$ -Richtung linear ansteigt. Dies kann den dispersiven Charakter der D-Bande erklären [178, 187].

## 2.5 Struktur-Reaktivitäts-Korrelation

Der Zusammenhang zwischen strukturellen Parametern der Raman-Mikrospektroskopie und der Rußreaktivität ist in der Literatur zahlreich diskutiert [27-37, 43, 108, 109, 122, 171, 180, 188].

*Van Doorn et al.* [188] gelang es, eine TPO von Kohlenstoffverbindungen und Kohle mit Raman-Spektroskopie zu verbinden. Trotz der Nutzung einer 2-Banden-Regression ( $I_G$ ,  $I_D$ ) konnte eine G-Bandenverschiebung zu geringeren Wellenzahlen (von 1610 bis 1580  $\text{cm}^{-1}$ ) mit erhöhter Temperatur festgestellt werden. Die Verringerung der relativen Intensität ( $I_D/I_G$ ) mit steigender Temperatur konnte mit einem Abreagieren von amorphen Anteilen und einer fortschreitenden Graphitisierung korreliert werden. Somit konnte eine Relation zwischen der relativen Bandenintensität und einer steigenden strukturellen Ordnung bewiesen werden. Auch beim Tempern (600 °C) von amorphem, hydriertem Kohlenstoff können langsam graphitische Schichten entstehen, die die strukturelle Ordnung der Probe erhöhen [180].

*Fang et al.* [30] konnten über Raman-Spektroskopie und thermische Analyse an Dieselußen den Einfluss der Rußtemperatur auf den Regenerationsprozess im DPF untersuchen. Die dabei beobachtete Verringerung der Bandbreiten und die Zunahme der relativen Intensität ( $I_D/I_G$ ), lässt eine Umwandlung von amorphen zu höher geordneten Strukturen vermuten.

*Van der Wal et al.* [39, 189, 190] konnten über eine Kombination von Raman-Spektroskopie und HRTEM die strukturellen Änderungen von amorphem Kohlenstoff (*black carbon*) zeigen, die bei einer thermischen Behandlung in einer He-Atmosphäre ablaufen können. Durch eine Verringerung der G- und D-Bandbreiten wurde eine zunehmende Homogenisierung der Probe über Umlagerungen von Strukturen niedriger Ordnung zu höherer Ordnung angezeigt. Der fortschreitende Graphitisierungsgrad bei hohen Temperaturen konnte über das relative Verhältnis der Banden zueinander beschrieben werden.

Die Arbeitsgruppe von *Boehman* [13, 14, 27, 37] brachte das Oxidationsverhalten und die Nanostruktur von (Bio)Dieseluß aus AGR-Wärmetauschern miteinander in Verbindung. Über eine 5-Lorentz-Banden-Regression konnte sie das Intensitätsverhältnis  $I_D/I_G$  mit einer Änderung der Dieselußreaktivität bei unterschiedlichen Abgasrückführraten verbinden [27]. Ferner wurde die Auswirkung von Beimengungen von Biodiesel auf die Reaktivität über HRTEM, EELS, XRD, Raman und TGA (unter Luft) untersucht. Der Oxidationsprozess dieser Ruße zeigte eine Gasifizierung der inneren Rußbestandteile, wobei eine graphitisierte

Hülle zurückbleiben kann [37]. Dabei zeigte die Arbeitsgruppe, dass neben der Struktur auch der Anteil an sauerstofffunktionellen Gruppen die Reaktivität signifikant beeinflusst [14].

Am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität München (IWC) konnte unter Leitung von Prof. Nießner die Struktur-Reaktivitäts-Korrelation weitergeführt werden. Detaillierte Informationen über die Reaktivität von Real- und Modellrußen konnten mittels Oxidation bei konstanten Temperaturen gewonnen werden. Alle Raman-Spektren der untersuchten Rußproben zeigten zwei breite, stark überlappte G- und D-Signale, wobei die Breite und die relative Intensität beider Signale stark variierten. *Ivleva et al.* [33] konnten zeigen, dass die Halbwertsbreite der D1-Bande während einer Oxidation abnimmt. Von besonderem Interesse ist, dass nach Oxidation des amorphen Kohlenstoffs eine Erhöhung der strukturellen Ordnung zu beobachten ist. Dieser Ordnungsprozess kann auf eine fortschreitende Graphitisierung des Rußes zurückgeführt werden. Die Reaktivität wurde eingehend durch kinetische Untersuchungen zum Abbrandverhalten charakterisiert.

Abbildung 2.17 zeigt die Veränderung des Ratenkoeffizienten  $k_m$  pseudo-erster-Ordnung während der Oxidation bei einer konstanten Temperatur für zwei Realruße und GfG-Ruß. Mit der Temperaturabhängigkeit von  $k_m$  und den Aktivierungsenergien, die aus Arrhenius-Auftragungen gewonnen wurden, konnten Vergleiche mit den spektralen Parametern angestrebt werden. Dabei konnte der Verlauf von  $k_m$  mit dem der FWHM der D1-Bande in Verbindung gebracht werden (siehe Abbildung 2.18).

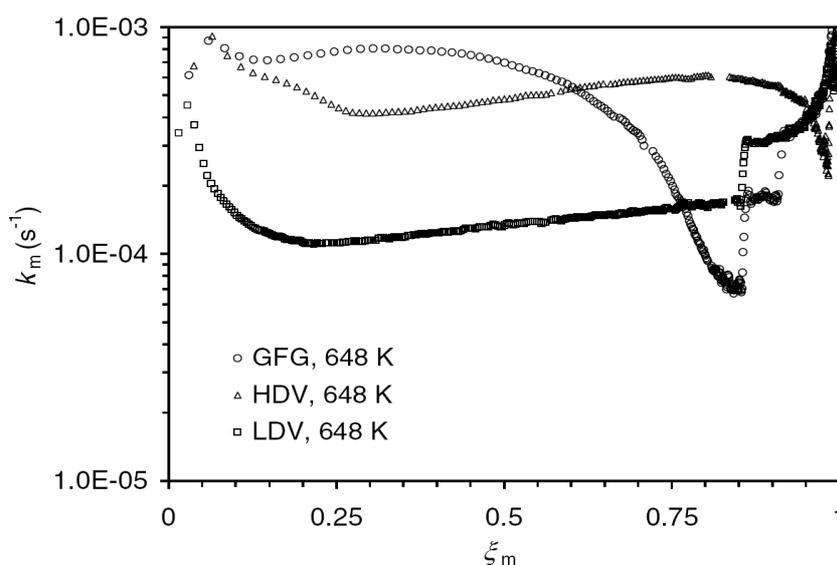


Abbildung 2.17 Abhängigkeit des Ratenkoeffizienten  $k_m$  pseudo-erster-Ordnung von der Massenkonversion  $\xi_m$  [20].

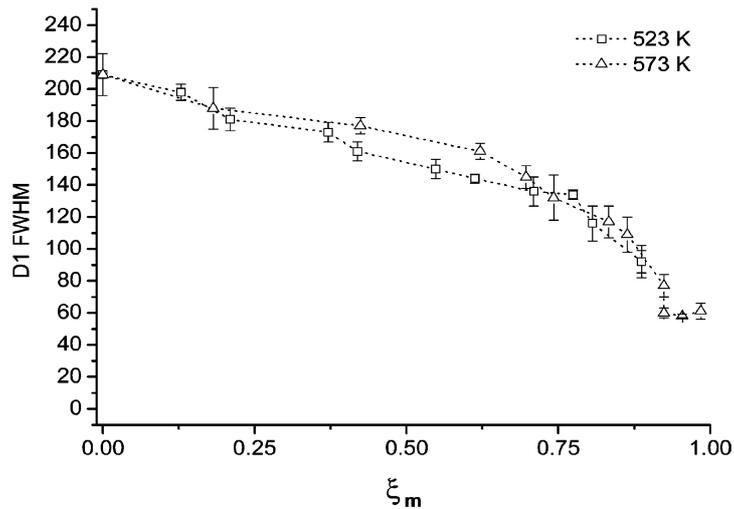


Abbildung 2.18 D1-Halbwertsbreite (FWHM) von GfG gegen die Massenkonversion bei unterschiedlichen Temperaturen [33].

Weiterführende Aussagen über strukturelle Änderungen in Verbindung mit Reaktivitätsmessungen und Raman-Mikroskopie machten *Knauer et al.* [43, 122]. Dabei wurde ebenfalls die D1-Halbwertsbreite und die relative Intensität der D3-Bande mit der Reaktivität korreliert. Abbildung 2.19 zeigt die Abnahme der relativen D3-Intensität bei fortschreitender Oxidation, wobei die hohen amorphen Anteile des GfG signifikant reduziert werden.

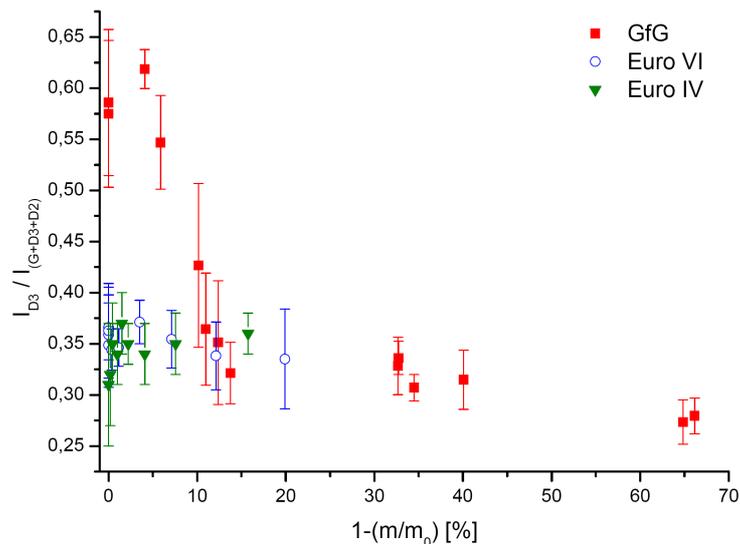


Abbildung 2.19 Änderung der relativen D3-Intensität über die Massenkonversion von Euro 4, Euro 6 und GfG-Ruß [43].

---

Des Weiteren konnte über einen Vergleich von HRTEM-, EELS-, TPO- und Raman-Daten der Zusammenhang von Struktur und Reaktivität weiter untersucht werden [109]. Über ein tieferes Verständnis der Komplexität des Rußstrukturaufbaus mittels EELS und HRTEM konnte die Raman-Mikroskopie zur Strukturbestimmung validiert werden. Ferner konnten auch erste Untersuchungen zur Verwendung des dispersiven Charakters der D-Bande durchgeführt werden [43, 109].

## 2.6 Elektrische Leitfähigkeit

### 2.6.1 Definition

Die Fähigkeit des Transports von elektrischen Ladungen ist eine der grundlegenden Eigenschaften von Feststoffen. Hierbei beschreibt die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  den auf die Geometrie des Materials normierten Ladungstransport [191]. Invers zur Leitfähigkeit ist der spezifische Widerstand definiert als  $\rho = 1/\sigma$ . Über die Proportionalität zur Länge eines Leiters  $l$  und die indirekte Proportionalität zur Fläche  $A$  ist der elektrische Widerstand definiert als  $R = l\rho/A$ . Durch die Einheit des elektrischen Widerstands Ohm ( $\Omega$ ) ergibt sich die Einheit der elektrischen Leitfähigkeit als  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  [187]. Der elektrische Leitwert ist invers zum Widerstand  $G = 1/R$  mit der Einheit ( $\Omega^{-1}$ ) definiert. Wenn an ein Material eine Spannung  $U$  in Volt (V) angelegt wird, ergibt sich ein elektrischer Strom  $I$  in Ampere (A). Über das Ohm'sche Gesetz kann somit der elektrische Widerstand gemessen werden.

$$U = R \cdot I \quad (2.7)$$

Die elektrische Leitfähigkeit von Materialien erstreckt sich über einen weiten Bereich, wobei zwischen Isolatoren, Halbleitern und Metallen unterschieden wird (siehe Abbildung 2.20). Dabei zeigen Ruße sowie kristalliner und polykristalliner Graphit die elektrischen Charakteristika von Halbleitern. Die elektrische Leitfähigkeit ist innerhalb der einzelnen Sechsringebenen um bis zu 4 Größenordnungen höher als zwischen den Ebenen (siehe Abbildung 2.10).

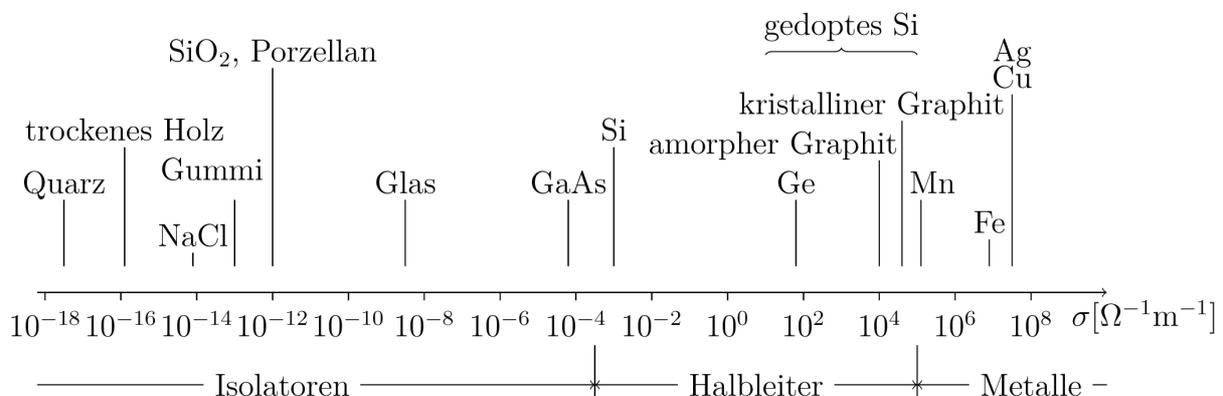
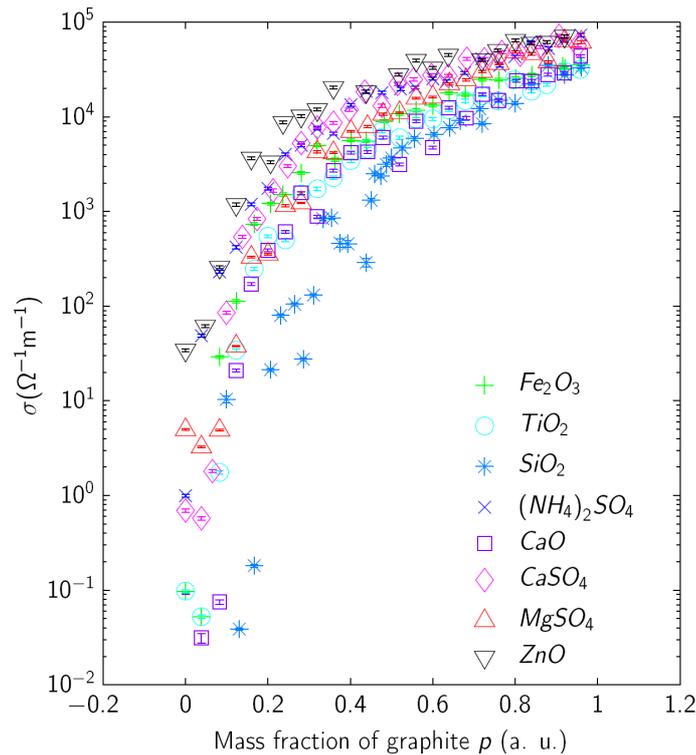


Abbildung 2.20 Die elektrische Leitfähigkeit von Isolatoren, Halbleitern und Metallen [187, 191].



**Abbildung 2.21** Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Massenanteil anorganischer Verbindungen [192].

Innerhalb dieser  $sp^2$ -hybridisierten hexagonalen Ebenen sind die Valenzelektronen nur schwach gebunden und somit beweglich.

Jedoch bewirkt der hohe räumliche Abstand der Ebenen eine schlechte Leitfähigkeit zwischen den Ebenen. Die komplexe Struktur von Rußpartikeln - bestehend aus einzelnen Kristallpaketen mit teilweise gekrümmten Schichten, Gitterfehlstellen und amorphen Bestandteilen (siehe Abbildung 2.6) - verringert die Leitfähigkeit. Des Weiteren können Aschebestandteile (wie z.B.  $\text{CaSO}_4$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und kondensierte bzw. eingelagerte Kohlenwasserstoffe die Leitfähigkeit beeinflussen. Abbildung 2.21 zeigt die Auswirkungen von anorganischen Verunreinigungen auf die Leitfähigkeit des Rußes.

Ferner können ab dem Zeitpunkt der Rußentstehung Oxidationsprozesse die Oberfläche der Rußpartikel durch die Entstehung von sauerstofffunktionellen Gruppen verändern. Gerade bei hohen Temperaturen und/oder  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen im Abgas ist eine partielle Oxidation einzelner Bestandteile möglich. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Kraftstoff- und Ölzusammensetzung bezüglich Verunreinigungen, Schwefel- und Sauerstoffgehalt.

## 2.6.2 Messung der Rußleitfähigkeit

Die Messung des Widerstands eines Körpers ist prinzipiell von physikalischen Parametern wie Geometrie, Dichte, Größe, Kontaktierung, aber auch Temperatur und Druck abhängig. Die Vier-Punkt-Messung nach Van-der-Pauw [193] ist die am weitesten verbreitete Methode zur Bestimmung des spezifischen Widerstands von Metallen und Halbleitern [187, 191, 194, 195]. Für die Leitfähigkeitsmessung von Flammrußen ist diese Methode gut geeignet [192], da ausreichende Mengen für eine Messung zur Verfügung stehen.

Für die Messung von Rußaerosolen eignen sich Interdigitalelektroden, die auf einer Oberfläche angebracht sind [40, 192]. Abbildung 2.22 zeigt schematisch den Aufbau für eine Leitwertmessung mittels Interdigitalelektroden. Die an der Oberfläche abgeschiedenen Partikel können den Isolator zwischen den Elektroden überbrücken und schließen dabei den Stromkreis. Somit kann bis zu einer gewissen Schwelle trotz Rußablagerung kein Signal gemessen werden. Das in Abbildung 2.23 links abgebildete Sensorelement nach *Ochs et al.* basiert auf diesem Prinzip [40]. Über das angelegte elektrische Feld bilden die abgeschiedenen Partikel Leitfähigkeitspfade - sogenannte Dendriten - aus (siehe Abbildung 2.23, rechts). Der Widerstand und damit die Leitfähigkeit ist somit abhängig von der Anzahl der geschlossenen Leitfähigkeitspfade und deren Beschaffenheit. Dabei spielen die in Punkt 2.6.1 genannten Eigenschaften bzw. Bestandteile des Rußes und die Kontaktierung zwischen den Partikeln eine entscheidende Rolle.

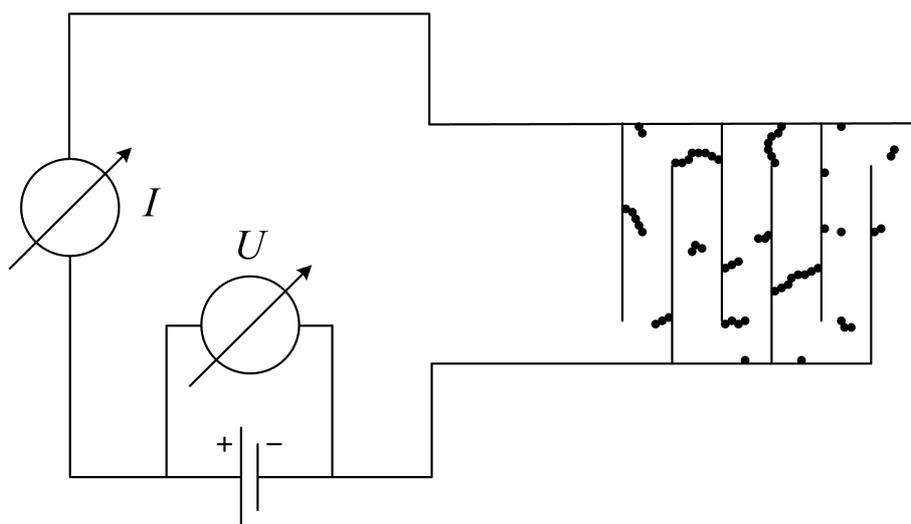


Abbildung 2.22 Messung des elektrischen Leitwerts von abgeschiedenen Rußpartikeln über Interdigitalelektroden.



**Abbildung 2.23** Die auf dem Sensorelement angeordneten Interdigitalelektroden, links. Zwei Vergrößerungsbilder mit unterschiedlichen Rußbeladungen. Die Rußpartikel bilden Dendrite aus, die den Isolator (helle Fläche) zwischen den beiden Elektroden überbrücken, rechts [40, 196].

## 2.7 Photoakustische Rußmessung

Die Rußdetektion mittels photoakustischem Rußsensor (PASS) basiert auf dem Prinzip der monochromatischen Lichtabsorption durch Rußpartikel [197]. Durch die Absorption eines modulierten Laserstrahls werden die Rußpartikel erwärmt, was zu einer modulierten Ausdehnung der Partikel führt. Die durch die Ausdehnung verdrängten Umgebungsgasmoleküle erzeugen eine Schallwelle (siehe Abbildung 2.24, links). In der Resonanzzelle (siehe Abbildung 2.24, rechts) kann im Folgenden die stehende akustische Welle über ein Mikrophon detektiert werden [48, 197-201]. Dabei ist die induzierte Spannung direkt proportional zur Massenkonzentration des Rußes und kann über gravimetrische Messungen kalibriert werden (siehe Abbildung 2.25, links). Über diese Kalibration sind Korrelationen mit transienten Fahrzyklen zu erreichen (siehe Abbildung 2.25, rechts). Durch die Auswahl der Anregungswellenlänge (808 nm), bei der nur schwarzer Kohlenstoff angeregt werden kann, wird die Selektivität sichergestellt.

Diese Eigenschaften ermöglichen eine Messung der Rußkonzentration mit hervorragender zeitlicher Auflösung ( $\leq 1$  Hz). Durch die Stoßunempfindlichkeit und Robustheit ist auch eine mobile Messung in einem Fahrzeug unproblematisch.

Der als AVL Micro Soot Sensor (MSS, AVL List GmbH, Österreich) kommerzialisierte PASS wird in dieser Arbeit als Referenz für die Bestimmung der Rußkonzentration verwendet. Ferner wird das weiterentwickelte Modell - der TwinPASS - für die photoakustische  $\text{NO}_2$ -Messung eingesetzt.

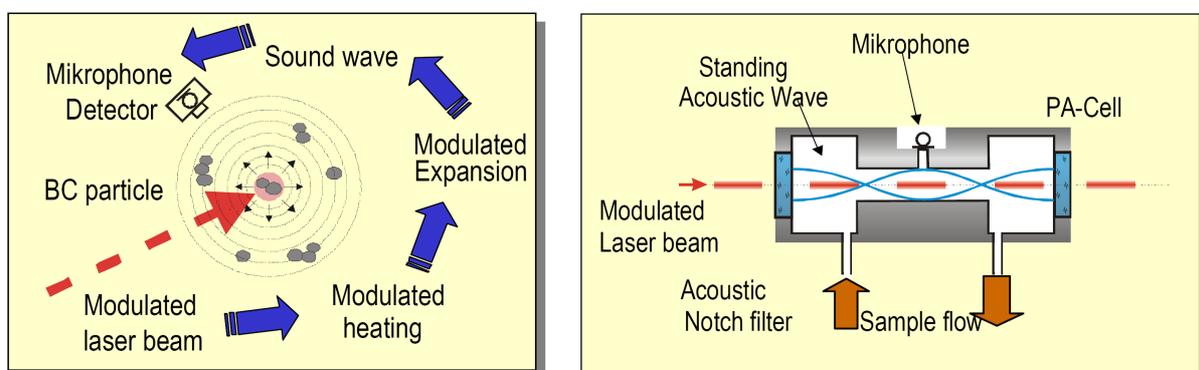


Abbildung 2.24 Funktionsprinzip der photoakustischen Rußmessung, links [202]. Schematische Zeichnung der photoakustischen Resonanzzelle, rechts [202].

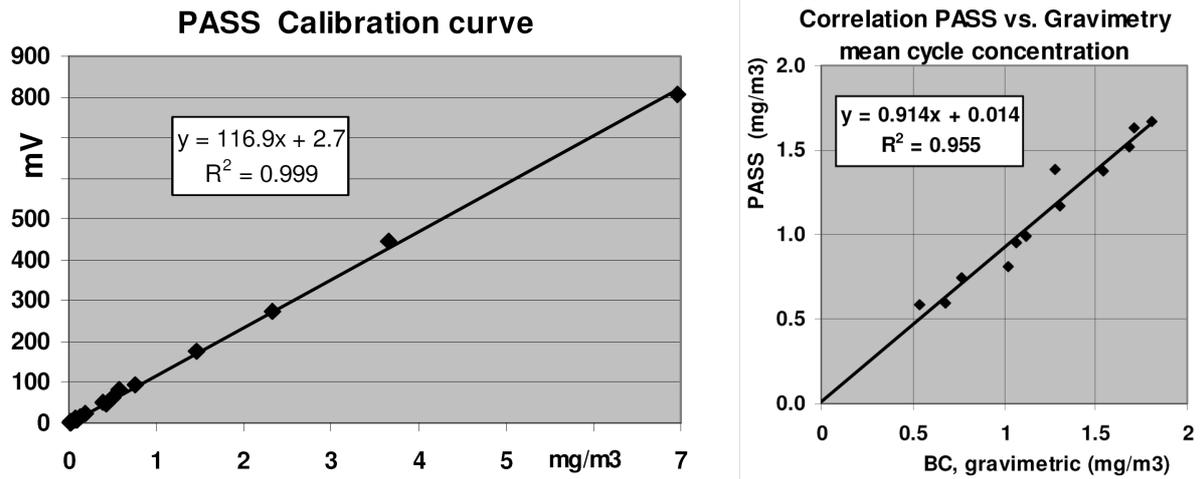


Abbildung 2.25 Kalibrationskurve des Signals einer photoakustischen Messzelle gegen die gravimetrisch bestimmte Rußkonzentration, links. Korrelation der photoakustischen Rußkonzentration gegen gravimetrisch bestimmte Werte eines Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ), rechts [202].

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Untersuchte Rußproben

#### 3.1.1 Proben der Reaktivitäts- und Strukturbestimmung

Für die Sammlung von allen verwendeten Rußproben wurde als Probenträger ein aus einer Fe-Cr-Al-Legierung bestehendes Metallfaservlies (Bekipor, Bekaert, Belgien) verwendet. Aus den Vliesbahnen wurden Rundfilter mit 46,1 mm Durchmesser gefertigt, wobei der mittlere Faserdurchmesser des Materials ca. 10  $\mu\text{m}$  beträgt (siehe Abbildung 3.1). Dabei war bei der Wahl des Materials die Temperaturbeständigkeit, die homogene Struktur und vor allem die geringe Raman-Untergrundaktivität entscheidend. Auch der sehr geringe Kohlenstoffanteil mit ca. 0,03% war bei der TPO von Vorteil [203]. Um jegliche Verunreinigungen des Filtermaterials zu entfernen, wurden alle Filter für mindestens 20 h bei 500 °C im Muffelofen vorbehandelt.

Durch die sehr hohe mechanische Stabilität ist – im Gegensatz zu Quarzfaserfiltern – ein hoher Massenstrom an Luft durch die Filterebene realisierbar. Jedoch ist die Partikel-Abscheiderate gering und beträgt bei den relevanten Beladungsbedingungen 40 bis 60%. Dies führt zu längeren Beladungszeiten und damit zu höheren Prüfstandskosten. Bei den gängigen transienten Prüfzyklen ist im Regelfall mit ca. drei Wiederholungen zu rechnen. Durch die hohe Belastbarkeit ist das Filtermaterial ideal für den Einsatz im Vollstrom des Abgases, wobei je nach Bedingungen 6 bis 30 Filter gleichzeitig berußt werden sollten.

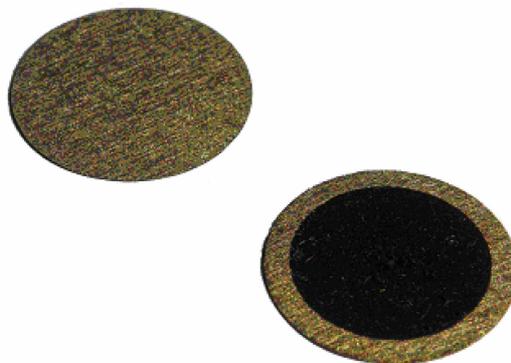


Abbildung 3.1 Bei 500 °C vorbehandelter Metallfaservlies-Filter, unbeladen links und beladen rechts [43].

Ferner ist der Einbau in 47-mm-Vorrichtungen für die Teilstrom-Probenahme ohne Einschränkungen möglich, wobei eine beladungsfreie Zone mit ca. 5 mm am Rand des Filters sichergestellt werden muss. Diese ist notwendig, um den beladenen Filter zu transferieren, ohne die Rußschicht zu beschädigen.

Im Anschluss an die Vorbehandlung werden die Filter gewogen, um das Leergewicht zu bestimmen. Alle gravimetrischen Bestimmungen werden jeweils dreimalig durchgeführt, wobei der Mittelwert für die weiteren Betrachtungen herangezogen wird. Zur Berußung werden die Filter in Petrislides für die Kontaminationsanalyse (Millipore, USA) gelegt, luftdicht verpackt und stoßgeschützt über den Postweg an die verschiedenen Prüfstände geschickt. Die Berußung kann vom Prüfstandspersonal nach einer knappen Einweisung eigenständig durchgeführt werden. Die Zielbeladung von 3,0 bis 5,5 mg wird vor Ort mit gravimetrischen Bestimmungen vor und nach der Berußung überprüft. Diese dienen auch zur Feststellung eines Transportschadens am Filtermaterial bzw. der Rußschicht. Der Rückversand erfolgt analog über den Postweg oder einen Kurierdienst. Darauf folgend wird das Beladungsgewicht bestimmt und mit den Wägungen der Prüfstände verglichen.

Beprobte wurden diverse Motoren in unterschiedlichsten Leistungsklassen bei mehreren Industriepartnern, wobei entweder Vollstrom- oder Teilstrom-Probenahmen durchgeführt wurden.

### 3.1.2 Referenzruße

Um die unterschiedlichsten Eigenschaften der verschiedenen Rußarten zu charakterisieren, bedarf es Referenzen, die den zu betrachtenden Bereich eingrenzen. Als hoch geordnetes, unreaktives und hoch leitfähiges Material wurde Graphitpulver (Fluka/Sigma-Adrich, USA) verwendet.

Ein Graphitfunkenruß wurde als Referenz für hohe Amorphizität verwendet. Der Aufbau des Graphitfunken-Generators (GfG 1000, Palas GmbH, Deutschland) wird in Abbildung 3.2 dargestellt [204, 205].

Infolge eines Funkenüberschlages zwischen zwei hochreinen Graphitelektroden (Alfa Aesar, Reinheit > 99,9994% Kohlenstoff) entsteht im Argonstrom (Reinheit 4.6) ein Kohlenstoffplasma, aus dessen Dampf heraus sich Kohlenstoffprimärpartikel bilden, die im weiteren Verlauf einem Agglomerationsprozess unterliegen [204, 206, 207].

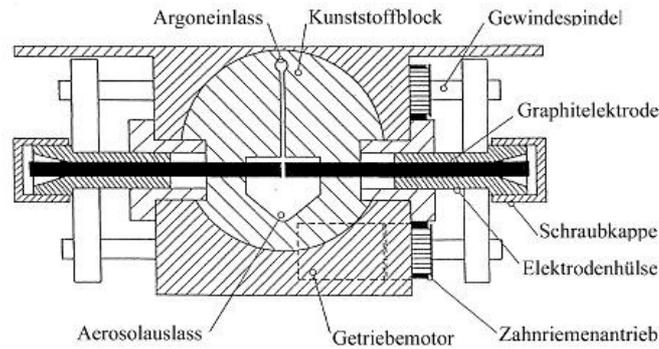


Abbildung 3.2 Schematischer Aufbau eines Graphitfunkengenerators [46].

Dabei resultiert aus dem sehr hohen Temperaturgradienten und der damit verbundenen Unfähigkeit zur strukturellen Anordnung eine sehr reaktive Rußstruktur. Direkt nach dem Generator wurde das Aerosol erstmalig mit Druckluft verdünnt, um die Agglomerationsneigung zu reduzieren. Mittels HRTEM-Aufnahmen konnten die Strukturen des GfG-Rußes als stark gekrümmte Graphene und Fullerene identifiziert werden [25]. Der in der Literatur ausführlich charakterisierte GfG-Ruß findet häufig Anwendung als Modellruß, da er das Rußaerosol moderner Dieselmotoren gut abbildet [25, 46, 204]. Der in dieser Arbeit verwendete GfG-Modellruß besitzt die in Abbildung 3.3 gezeigte Partikelanzahlgrößenverteilung.

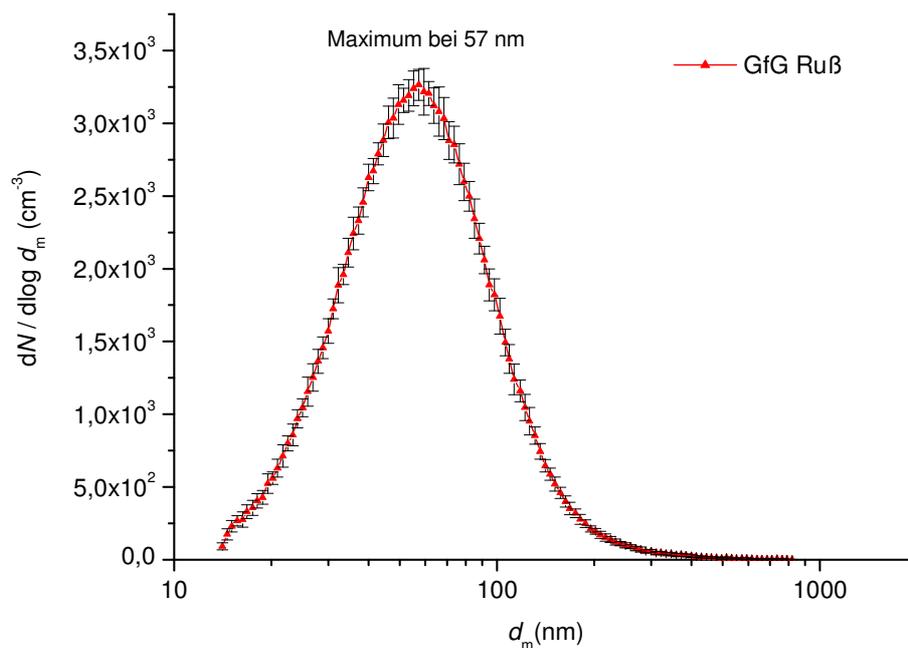


Abbildung 3.3 Partikelanzahlgrößenverteilung über den elektrischen Mobilitätswert  $d_m$ ; Anzahl der gemittelten Messungen  $n = 7$ , Fehlerbalken  $s =$  einfache Standardabweichung (1s).

### 3.1.3 Sonderkraftstoff-Rußproben

Die Proben für die TPO- und Kinetikuntersuchungen wurden von MAN Truck & Bus in Nürnberg gewonnen. Dabei wurde ein Motor mit 4 verschiedenen Kraftstoffen bei gleichen Bedingungen betrieben, wobei ausschließlich im Vollstrom gesammelt wurde. Die Filter wurden zur Berußung zwischen zwei Lochscheiben eingespannt und dem gesamten Abgasmassenstrom ausgesetzt. Die detaillierte Beschreibung des Prüfstandsbaus wird von *Wieluch* näher beschrieben [208].

Je Kraftstoffart standen zehn parallel berußte Filter zur Verfügung (siehe Tabelle 3.1).

**Tabelle 3.1 Proben der Kinetikuntersuchungen.**

Kraftstoff	Probenname
Mineralischer Diesel	JS383 - JS392
Ultimate Diesel	JS393 - JS402
Coal to Liquid (CTL)	JS403 - JS412
Rapsmethylester (RME)	JS413 - JS422

### 3.1.4 Proben der Leitfähigkeitsuntersuchungen

Die für die Leitfähigkeitsbetrachtungen notwendigen Reaktivitätsuntersuchungen wurden mittels TPO an sieben kommerziell erhältlichen Kohlenstoffmaterialien durchgeführt, die von Evonik Industries (Deutschland) bezogen wurden: Spezial Schwarz 4, Spezial Schwarz 6, FW 200, Flammruß 101, Printex 30 Printex XE2 und Printex U. Als Referenzmaterialien wurden die in Punkt 3.1.2 beschriebenen Substanzen verwendet. Die Leitfähigkeitsmessungen dieser Proben wurden von Benedikt Grob durchgeführt. Die Versuchsbeschreibung zur verwendeten 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessung nach *van der Pauw* [193] ist bei *Grob et al.* [192] zu entnehmen.

### 3.1.5 Probenvorbehandlung

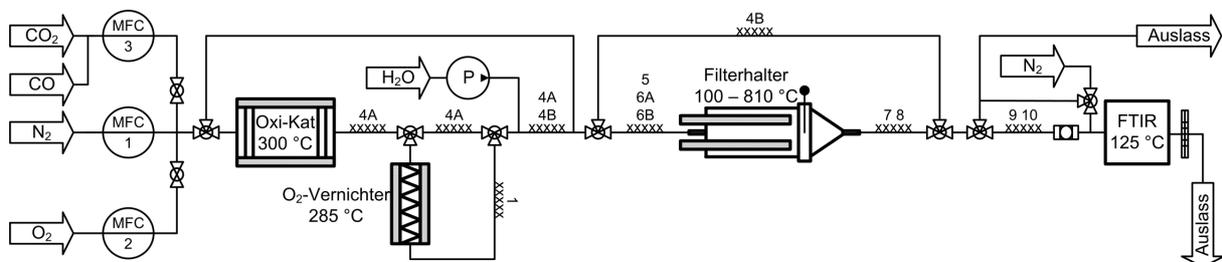
Alle Proben für die Struktur-, Reaktivitäts- und Kinetikbestimmungen wurden einer Vorbehandlung unterzogen. Diese erfolgte nach der gravimetrischen Bestimmung der Rußbelastung. Dabei wurden die Proben für 30 min in einem Laborofen bei 150 °C ausgeheizt. Das absorbierte Wasser und andere leicht flüchtige Bestandteile (z.B. Kohlenwasserstoffe) wurden dabei desorbiert. Anschließend wird gravimetrisch die desorbierte Masse bestimmt. Diese Vorbehandlung ermöglichte, den Eintrag dieser Substanzen in das Leitungssystem des Modellgasprüfstandes zu verhindern. Des Weiteren lieferte sie wichtige Informationen über den Anteil an Kohlenwasserstoffen im Ruß. Bei der Strukturbestimmung mittels Laser-Raman-Spektroskopie konnte die unter anderem von Kohlenwasserstoffen verursachte Fluoreszenz verringert werden.

## 3.2 Modellgasprüfstand

### 3.2.1 Aufbau

Für alle Oxidationsexperimente wurde der in Abbildung 3.4 gezeigte Modellgasprüfstand verwendet. Alle Leitungen des Systems bestanden aus Edelstahl (DIN 1.4571) und wiesen einen inneren Durchmesser von 4 mm (Gasdosierung) bzw. 8 mm (restliches Leitungssystem) auf. Dieses wurde mittels Heizbändern (HSS/010, 100 W,  $T_{max} = 450 \text{ °C}$ ; HSQ/010, 170 W,  $T_{max} = 900 \text{ °C}$ ; Hillesheim GmbH, Deutschland) auf unterschiedliche Temperaturen geheizt (siehe Tabelle 3.2), um Kondensationseffekte zu vermeiden. Die Regelung dieser Heizbänder wurde mittels PID-Reglern (TR-45, Pohl Technik GmbH, Ahlen, Deutschland) bewerkstelligt. Zur mehrschichtigen Isolierung wurde ein Keramikgeflecht verwendet (IsoKeram-Band mit Chromstahldraht, 50 mm Breite, Sahlberg, Deutschland). Die Temperaturen wurden an sämtlichen Positionen mittels NiCrNi-Thermoelementen des Typs K (Genauigkeit  $\pm 0,7 \text{ °C}$ , HKMTSS-M100U-150, Newport Omega, Deutschland) gemessen.

Die TPO-Experimente wurden in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre (5%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ ) durchgeführt, wobei der Gesamtvolumenstrom jeweils 3 L/min betrug. Dieser Sauerstoffgehalt entspricht der im realen Abgas herrschenden Gaszusammensetzung. Für Experimente unter Inertgas [125] wird der Gasstrom zusätzlich durch den  $\text{O}_2$ -Vernichter geleitet, um eine  $\text{O}_2$ -Konzentration unter 1 ppm sicherzustellen. Dieser besteht aus einem Edelstahl-Mantel, der mit 6 Heizpatronen (200 W, Watlow, USA) auf  $285 \text{ °C}$  gebracht wird. Der Hohlraum innerhalb des Mantels ist mit Cu-Wolle gefüllt und an beiden Enden mit Filtern verschlossen, um einen Partikeleintrag in das System zu verhindern. Da kein NO beigemischt wurde, diente der Oxi-Kat nur zur Vorwärmung des durchgeleiteten Gasstroms.



**Abbildung 3.4** TPO-Modellgasprüfstand zur thermischen Oxidation von Diesel- und Modellrußaerosolen in sauerstoffhaltiger und -freier Atmosphäre: Oxidationskatalysator (Oxi-Kat), Massendurchflussregler (MFC), Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR).

Das Trägergas (N<sub>2</sub>, Reinheit 5.0, Air Liquide, Deutschland) und der Sauerstoff (O<sub>2</sub>, Reinheit 5.0, Air Liquide, Deutschland) wurden Gasflaschen entnommen. Mittels digitaler thermischer Massendurchflussregler (Vögtlin Smart, GSC-C9TS-BB26 und GSC-B9TS-BB23, Vögtlin Instrument AG, Deutschland) wurden die Massenströme der einzelnen Komponenten eingestellt.

**Tabelle 3.2 Temperaturen der Bauteile sowie der Zu- und Ableitungen des TPO-Modellgasprüfstands.**

Heizstrecke / Bauteil	Position des Temperaturfühlers	Temperatur	Maximaltemperatur
Oxi-Kat	Gasstrom, 2 cm nach Ausgang	300 °C	350 °C
1	Rohraußenwand	145 °C	200 °C
O <sub>2</sub> -Vernichter	Innerhalb Cu-Wolle, mittig	285 °C	400 °C
4A	Rohraußenwand	165 °C	250 °C
4B	Rohraußenwand	200 °C	200 °C
5	Rohraußenwand	350 °C	430 °C
6A	Gasstrom	300 °C	400 °C
6B	Gasstrom	200 °C	800 °C
Filterhalter	Gasstrom, 1,5 mm vor Filterebene	100 - 745 °C	810 °C
7	Rohraußenwand	140 °C	800 °C
8	Rohraußenwand	140 °C	800 °C
9	Gasstrom	130 °C	145 °C
10	Gasstrom	130 °C	145 °C
FTIR-Gasmesszelle	Innerhalb der Zelle	125 °C	125 °C

### 3.2.2 Temperatur-Programmierter-Filterhalter

Für alle Oxidationsexperimente wurde der in den Prüfstand integrierte beheizbare Filterhalter verwendet, der in vorhergehenden Arbeiten konstruiert wurde [44]. Der Gasstrom wurde durch den Filterhalter geleitet und dabei von 6 Hochtemperatur-Heizpatronen (HT-Firerod, je 300 W; Watlow Electric Manufacturing Company, USA) erwärmt. Die beheizbare Länge der Patronen betrug 100 mm. Die Patronen waren über Backen mittels einer Spannvorrichtung um den Filterhalter geklemmt, um den Wärmeübergang zu verbessern, wobei weitere Details in vorhergehenden Arbeiten beschrieben werden [44]. Zusätzlich konnte der Wärmeübergang über eine Hochtemperatur-Wärmeleitpaste (Thermigrease, TG20033 DO0500, Dr. D. Müller GmbH, Deutschland) verbessert werden. Im Anschluss an die Heizstrecke wurde der

Gasstrom in einem Kegel von 8 mm auf ca. 43 mm aufgeweitet, um die gesamte beladene Fläche des Filters zu durchströmen.

Direkt vor der Filteroberfläche (ca. 1,0 mm Abstand) wurde über ein Thermoelement die Temperatur gemessen und dadurch ein Regelkreis für die Steuerung der Patronen aufgebaut. Der verwendete Regler (HT52-30N, Hillesheim, Deutschland) ermöglichte sowohl das Erreichen und Halten einer definierten Temperatur als auch eine Erhöhung über eine Temperaturrampe. Nach Passieren des Filters wurde der Gasstrom über den Abgassammelkegel mit 60° Neigung auf 8 mm Durchmesser zusammengeführt und über das beheizte Rohrsystem zum FTIR geleitet.

Für alle TPO-Proben wurde eine Rampe mit einer Heizrate von 5 °C/min verwendet, die entweder bei 700 oder 745 °C manuell abgebrochen wurde. Den Beginn der Rampe stellte die Temperatur des vorgewärmten Gasstroms (100 °C) dar. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde der Filterhalter in wenigen Minuten auf unter 100 °C gekühlt, um den Filter gefahrlos entnehmen zu können. Über das ganze TPO-Experiment hinweg wurde ein Gesamtgasstrom von 3 L/min bei 5% Sauerstoff angelegt.

Bei Kinetikuntersuchungen wurde der Gasstrom (N<sub>2</sub>) für die Proben im beheizbaren Filterhalter schnellstmöglich auf die jeweilige Reaktionstemperatur gebracht (maximale Heizleistung, Regelung ab 50 °C vor der Endtemperatur). Nach Erreichen der Messtemperatur konnte die Sauerstoffeinspeisung gestartet werden, wobei ausschließlich bei 5% O<sub>2</sub> gearbeitet wurde. Nach einer festgelegten Reaktionszeit wurde der Heizvorgang abgebrochen. In der Abkühlphase, in der die Kühlspirale ausschließlich mit Wasser gekühlt wurde, wurde analog zur Aufheizphase unter Stickstoff gearbeitet.

### 3.2.3 Mehrkomponentengasanalytik mittels FTIR

Zur kontinuierlichen Bestimmung der CO- und CO<sub>2</sub>-Emission wurde ein FTIR-Spektrometer verwendet. Das Prinzip der IR-Spektroskopie beruht auf der Anregung von Molekülschwingungen und -rotationen durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Das klassische IR-Spektrometer besitzt eine Lichtquelle, die elektromagnetische Strahlung mit hoher Intensität erzeugt. Dabei wird die polychromatische Strahlung in zwei Lichtbündel gleicher Intensität aufgeteilt. Ein Lichtbündel wird durch die zu messende Probe gesendet, wobei das andere als Vergleichsstrahl dient. Dadurch findet der optische Nullabgleich im Photometer statt. Die frequenzabhängige Zerlegung der trans-

mittierten Strahlung erfolgt durch einen Monochromator (Prisma oder Beugungsgitter). Ein Detektor registriert die optischen Signale, um sie in elektrische Signale umzuwandeln, zu verstärken und als Spektrum aufzeichnen zu können.

Durch die Anwendung der Fourier-Transformation (FT) wird im FTIR das gesamte Spektrum - analog zu einem Michelson-Interferometer - über ein Interferogramm aufgezeichnet und nicht über die direkte Messung der Absorption generiert [209]. Dabei wird die Strahlung der Lichtquelle durch eine halbdurchlässige Interferometerplatte geteilt. Eine Hälfte wird durch einen festen Spiegel gelenkt und die andere trifft auf einen beweglichen Spiegel. Die beiden zurückreflektierten Teilstrahlen werden am Strahlenteiler wieder vereint und interferieren dort. Nach dem Passieren der Probe wird über einen Detektor die Gesamtintensität des interferierten Strahls gemessen. Die anschließende Fouriertransformation wandelt die gewonnene Information (Zeitdomäne) in die Frequenzen der zu messenden Schwingungen um (Frequenzdomäne).

Abbildung 3.5 zeigt den Aufbau und den Strahlengang des verwendeten FTIR-Spektrometers (IFS66s, Bruker Optik GmbH, Deutschland). Der bewegliche Spiegel ist luftgelagert, wobei sein Vorschub über einen Spulenantrieb erfolgt. Die Aperturblende kann mittels eines von einem Schrittmotor angetriebenen Blendenrades eingestellt werden.

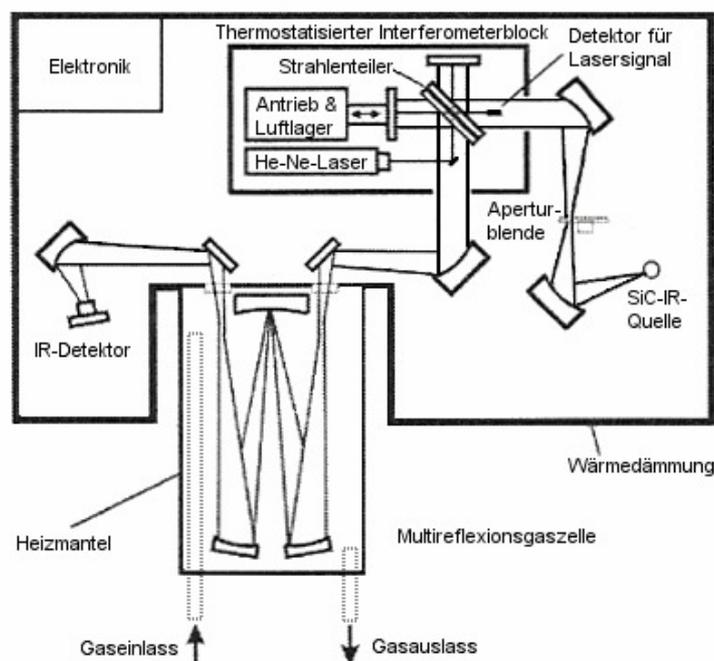


Abbildung 3.5 Aufbau des Bruker IFS66s FTIR-Spektrometers mit eingebauter Multireflexionszelle [46].

Der Strahlteiler besteht aus einer dünnen Germaniumschicht, die auf einer Trägerplatte aus KBr aufgebracht ist. Die Abtastimpulse für die Aufnahme des Interferogramms werden mit Hilfe des Interferenzsignals eines in das Interferometer eingekoppelten He-Ne-Laserstrahls generiert.

Ein Siliziumcarbid (SiC)-Stift, oft auch als Globar bezeichnet, wurde bei den Versuchen als infrarote Strahlungsquelle eingesetzt [210]. Die nachgeschaltete Apertur war auf einen Durchmesser von 1,0 mm eingestellt. Als IR-Detektor kam ein photoleitender Quantendetektor - basierend auf dem ternären Halbleitergemisch Quecksilber-Cadmium-Tellurid (HgCdTe) - zum Einsatz (Bruker D 316, Bruker Optik GmbH, Deutschland). Um eine hohe Nachweisempfindlichkeit erreichen zu können, musste der Detektor mittels flüssigen Stickstoffs auf  $-196\text{ °C}$  gekühlt werden, da ansonsten das thermische Eigenrauschen des Detektors das Messsignal überdecken würde [46]. Das Spektrometer wurde mit Druckluft gespült, welche mittels eines Spülgasgenerators (CO2F70L mit 6 L Pufferbehälter, Texol Products Ltd., UK) - basierend auf zwei Molekularsieben - derart konditioniert wurde, dass die Spülluft weniger als 3 ppm  $\text{CO}_2$  und weniger als 10 ppm  $\text{H}_2\text{O}$  enthielt.

Damit werden Absorptionseffekte auf dem etwa 135 cm langen Strahlenweg außerhalb der Gaszelle im Spektrometer auf ein Minimum reduziert. Somit wird der Blindwert für  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  reduziert und stabilisiert, da eine atmosphärische Interferenz auf die Probenmessung ausgeschlossen werden kann [46].

Der Messbereich wurde zwischen  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$  gewählt, wobei sich eine Messung aus 30 Aufnahmen zusammensetzte. Weitere Details zu Aufbau und Messparameter werden von *Messerer* näher beschrieben [46].

Im Rahmen dieser Arbeit kam eine Multireflexionszelle (Bruker A 136, Bruker Optik GmbH, Deutschland) in Form eines Quarzglaszylinders mit 2,0 L Gasvolumen zum Einsatz. Diese Zelle konnte mittels eines Heizmantels, der über einen PID-Temperaturregler gesteuert wurde, beheizt werden. Somit wurde auch bei Schwankungen im Volumenstrom eine konstante Temperatur von  $125\text{ °C}$  gehalten. Diese Temperatur wurde so gewählt, dass kein Wasserdampf an den Bauteilen der Zelle auskondensieren konnte und die Adsorptionsneigung reaktiver Gase an den Oberflächen vermindert wurde. Die drei Hohlspiegel bestanden aus einem Aluminium-Substrat, welchem auf einer Nickel-Zwischenschicht eine dünne Goldschicht aufgedampft war.

Die Hintergrundmessung wurde vor Beginn jeder Temperaturrampe bei  $100\text{ °C}$  durchgeführt. Beginnend bei  $100\text{ °C}$  wurde alle  $5\text{ °C}$  ein FTIR-Spektrum aufgenommen. Die so erhaltenen FTIR-Spektren konnten mit dem Programm OPUS ausgewertet werden, um aus den

spektralen Daten die CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit der Temperatur und daraus die Massenkonzentration zu errechnen.

Die Kalibrierung des FTIR wurde mit Hilfe von Prüfgasen durchgeführt. Aus den unterschiedlichen Konzentrationen konnte anschließend eine Kalibrationsgerade erstellt werden [44]. Alle Aufnahmen und Auswertungen der FTIR-Spektren erfolgten über die Software OPUS (OPUS 3.1 Build 3,0,19 (20010420), Bruker Optik GmbH, Deutschland).

### 3.2.4 Optimierungsarbeiten

Während der gesamten Arbeit wurden die verschiedenen Prozeduren und die Anlage selbst fortlaufend optimiert. Die Einführung einer separaten Stickstoffzuführung direkt vor dem Eingang in die FTIR-Messzelle (siehe Abbildung 3.4) ermöglichte den Filterwechsel im Inertgasgegenstrom. Somit konnte der Eintrag von CO<sub>2</sub> und Wasser aus der Umgebungsluft und damit die Wartezeit vor jeder Messung signifikant verringert werden.

Alle Isolationen und Heizstrecken wurden so optimiert, dass die Gastemperatur beim Eintritt in den Filterhalter maximal war. Dies ermöglichte eine höhere Temperatur des Gasstroms vor der Filterebene bei gleich bleibender Belastung der Heizpatronen des Filterhalters. Die Isolierung des Filterhalters selbst bestand aus ca. 40 m IsoKeram-Band, das in mehreren Schichten um den Filterhalter angebracht wurde. Der Abgassammelkegel wurde mit einer abnehmbaren Manschette isoliert. Diese wurde aus einem 1 mm dünnen Stahlblech gefertigt und enthielt neben dem Isolationsmaterial zwei Heizbänder (HSQ/021, 370 W,  $T_{max} = 900$  °C, Hillesheim GmbH, Deutschland) und ein NiCrNi-Thermoelement des Typs K (Genauigkeit  $\pm 0,7$  °C, HKMTSS-M100U-150, Newport Omega, Deutschland). Diese Heizung wurde für Sonderanwendungen verwendet, bei denen schnelle Aufheizraten und hohe Temperaturen benötigt wurden. Des Weiteren konnte dadurch der in vorhergehenden Arbeiten beschriebene Temperaturgradient in der Filterebene reduziert werden [44].

Die kombinierte Kühlung des Filterhalters mit Wasser bzw. Druckluft wurde für eine schnellstmögliche Abkühlung nach der Messung ausgelegt. Experimentell wurde bestimmt, dass bis ca. 400 °C eine Druckluft-Kühlung durch die auf der Oberfläche des Filterhalters angebrachte Kühlspirale ideal ist. Bei niedrigeren Temperaturen konnte direkt Wasser durch die Spirale geleitet werden. Parallel war zu jeder Zeit möglich, über die externen Druckluftzuführungen Luft mit ca. 5 bar auf den Abgassammelkegel des Filterhalters zu blasen.

Die Kühlung des FTIR-Detektors mit flüssigem Stickstoff ermöglichte nach einer dreistündigen Einlaufphase eine Messbereitschaft von mindestens vier Stunden. Experimentell wurde bestimmt, dass eine Nachkühlung vor Ablauf der Messbereitschaft die Einlaufphase auf ca. 30 min verringert. Somit konnten bis zu fünf TPO-Messungen hintereinander durchgeführt werden. Eine Aufrechterhaltung des N<sub>2</sub>-Gasstroms durch die Hauptleitungen der TPO-Anlage bis zur nächsten Messung ermöglichte einen nahezu CO<sub>2</sub>- und wasserfreien Hintergrund.

### 3.3 Raman-Mikrospektroskopie

Für die Raman-Messungen der Ruße stehen zwei Geräte zur Verfügung, die nachfolgend näher beschrieben werden.

#### 3.3.1 Aufbau Renishaw 2000

Das in Abbildung 3.6 dargestellte Raman-Mikroskop (Renishaw 2000, Renishaw, UK) besteht aus zwei möglichen Anregungslasern, einem Mikroskop, einem holographischen Notch-Filter und einem Spektrographen in Kombination mit einer thermoelektrisch gekühlten CCD (Charged Coupled Device)-Kamera (578 × 385 pixel). Das Raman-Mikroskop besitzt einen Ar<sup>+</sup>-Laser bei 514 nm (25 mW) und einen He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm (25 mW). Der gefilterte Laserstrahl wird über ein Spiegelsystem in ein konventionelles Mikroskop mit 5 ×, 20 ×, 50 × und 100 × Objektiven geführt.

Das Raman-gestreuete Licht wird über ein Objektiv gesammelt, wobei mittels eines holographischen Notch-Filters der intensive Rayleigh-Hintergrund von der relativ schwachen Raman-Streuung abgetrennt wird. Nachdem das Streulicht einen verstellbaren Spalt passiert hat, gelangt es in das Spektrometer. Dort wird es an einem optischen Gitter dispergiert und anschließend über die CCD-Kamera detektiert.

Alle Spektren wurden mit dem Programm WiRE (Version 1.2, Renishaw, UK, basierend auf GRAMS 32, Thermo Galactic, USA) aufgenommen, gespeichert und bearbeitet. Diese Software ermöglichte auch die Steuerung der Aufnahmen des Raman-Mikroskops.

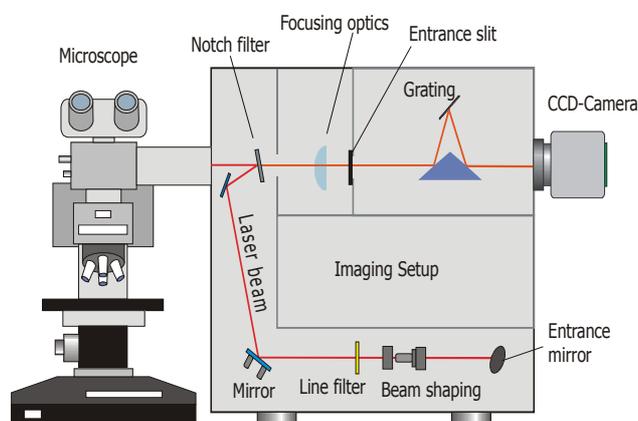


Abbildung 3.6 Schematischer Aufbau und Strahlengang des Raman-Mikroskops RENISHAW 2000.

Täglich wurde eine Kalibration des Spektrometers bezüglich der Raman-Verschiebung durchgeführt. Als Referenz diente die Schwingung reinen Siliziums bei  $520\text{ cm}^{-1}$ . Dafür wurde ein Spektrum an der (111)-Ebene eines definierten Silizium-Wafers mit 100% Laserleistung, fokussiertem Laserstrahl, 1 s Belichtungszeit und  $50\times$  Objektiv-Vergrößerung aufgenommen. Die Position der Si-Bande in diesem Spektrum konnte über eine automatische Signalerkennung bestimmt werden. Bei Bedarf wurde ein Offset-Parameter des Spektrometers so eingestellt, dass die Si-Bande auf  $520,7\text{ cm}^{-1}$  korrigiert wurde.

Mit Hilfe eines feinmotorisch betriebenen Stelltisches war es möglich, die Probe dreidimensional in ihrer Position zu bewegen, wobei die z-Achse nur für die Fokussierung eingesetzt wurde. Dies ermöglichte, die Oberfläche der Probe nach geeigneten Messpunkten für die sieben durchzuführenden Messungen abzusuchen. Hierbei war eine vollkommen planare Rußoberfläche mit mehr als  $50\text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser, die nicht von Fasern des Trägermaterials gestört wird, als ideal zu betrachten.

Das Raman-Mikroskop ermöglicht, die Leistung und den Defokussierungsgrad des Laserstrahls auf die Anforderungen der Messung anzupassen. Dabei ist bei verschiedenen Defokussierungen mit folgenden Spotdurchmessern auf der Oberfläche zu rechnen:

**Tabelle 3.3 Abhängigkeit des Spotdurchmessers vom Defokussierungsgrad ( $50\times$  Objektiv) [44].**

Defokussierung	Durchmesser
0%	$1\text{ }\mu\text{m}$
25%	$15\text{ }\mu\text{m}$
50%	$28\text{ }\mu\text{m}$
100%	$40\text{ }\mu\text{m}$

Die Erwärmung der Probe limitierte die Laserleistung, die für die Rußanalyse eingesetzt werden konnte. Vorhergehende Arbeiten haben bestätigt [44], dass alle Proben mit voll defokussiertem Laserstrahl und 25% Leistung gemessen werden konnten. Eine Veränderung der Probeneigenschaften durch Temperaturerhöhung während einer Messung konnte somit vermieden werden.

Als weitere Parameter für die Raman-Messung wurden 10 s Belichtungszeit,  $50\times$  Objektiv und im Regelfall fünf Aufnahmen gewählt. Die Anzahl der Aufnahmen und die Belichtungszeit wurden nur im Falle eines Signal-Rausch-Verhältnisses von weniger als 3:1 in Fünferschritten erhöht. Der aufgenommene Spektralbereich betrug  $800\text{ bis }2000\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3.2 Aufbau Horiba LabRAM HR

Weitere Messungen sind am Raman-Mikroskop Horiba LabRAM HR durchgeführt worden. Am Mikroskop standen verschiedene Objektive zur Verfügung, wobei ausschließlich mit dem  $50\times$  Objektiv (NA = 0,75, Olympus, Tokyo, Germany) gemessen wurde. Das  $4\times$  und das  $10\times$  Objektiv wurden zur Fokussierung, Charakterisierung der Schichthomogenität und Identifikation von Fremdrußpartikeln eingesetzt. Drei verschiedene Laser können wahlweise in das Raman-Mikroskop eingekoppelt werden: Ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Festkörperlaser mit der Wellenlänge 532 nm (100 mW, max. 25 mW an der Probe), ein Helium-Neon-Laser mit der Wellenlänge 633 nm (35 mW, max. 15 mW an der Probe) und ein Diodenlaser mit der Wellenlänge 785 nm (300 mW, max. 60 mW an der Probe). Der prinzipielle Aufbau des Raman-Mikroskops entspricht dem des Renishaw 2000. Das LabRAM HR besitzt jedoch eine deutlich höhere Auflösung [211]. Die CCD-Kamera ( $1024 \times 256$  pixel) ist ständig über eine Peltierkühlung auf  $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, um das thermische Rauschen zu unterdrücken.

Um thermische Veränderungen der Rußschicht auszuschließen, wurde die Laserleistung auf 1 bis 0,1% reduziert und mittels DuoScanning<sup>®</sup> auf eine Fläche von  $15\text{ }\mu\text{m} \times 15\text{ }\mu\text{m}$  verteilt. Als weitere Parameter für die Raman-Messung wurden 120 s Belichtungszeit und im Regelfall 15 Aufnahmen gewählt.

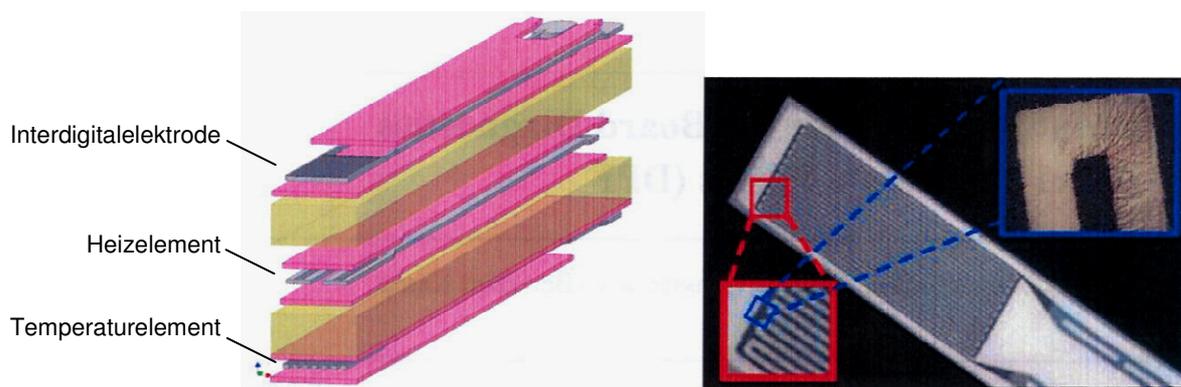
Täglich wurde eine Kalibration des Spektrometers bezüglich der Raman-Verschiebung durchgeführt. Als Referenz diente die Zero-Order des Gitters bei 0 nm. Anschließend wurde die Kalibration analog zum Renishaw 2000 Raman-Mikroskop über einen Si-Wafer überprüft und erforderlichenfalls auf  $520,7\text{ cm}^{-1}$  angepasst.

### 3.4 Validierung leitfähigkeitsbasierter Partikelsensoren

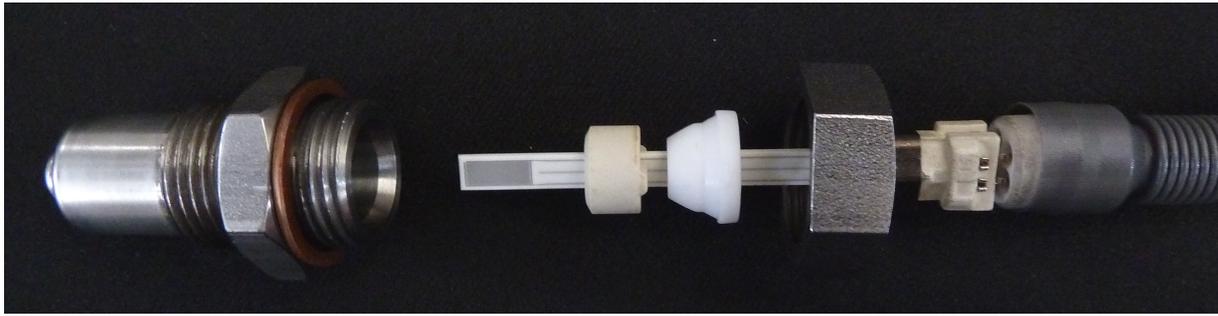
Für die Untersuchung leitfähigkeitsbasierter Partikelsensoren sind Versuche am Motoren- und Modellgasprüfstand sowie an einem Fahrzeug mit Straßenzulassung durchgeführt worden. Dabei sind eine Vielzahl von unterschiedlichen Realbedingungen nachgeahmt bzw. gefahren worden.

#### 3.4.1 Aufbau der Partikelsensoren

Von den verschiedenen verfügbaren Prinzipien für die OBD von DPF-Systemen ist in dieser Arbeit ausschließlich ein leitfähigkeitsbasierter Sensor untersucht worden. Der Sensor besteht aus einer Mehrschicht-Keramikstruktur, die auf dem Bauprinzip von Lambdasonden basiert und die aus Gründen der Funktionalität, Belastbarkeit und Kosten ausgewählt wurde. Abbildung 3.7 zeigt den schematischen Aufbau der Sensorkeramik. Diese besteht aus zwei kammartigen Fingerelektroden (Interdigitalelektroden) aus Platin auf der Oberseite mit einem unendlich großen elektrischen Widerstand (siehe Abbildung 2.23). Auf der Rückseite befindet sich ein Platin-Temperaturelement, das die Temperatur des Sensors während der gesamten Messung misst.



**Abbildung 3.7** Schematischer Aufbau der Schichten des Partikelsensors nach Ochs et al. [40]. Platinbauteile in grau, isolierende Schichten in magenta, Zirkoniumoxid-Träger in gelb, links. Bild des Sensorelements (von oben) mit vergrößerten Ansichten der Interdigitalelektrode, rechts.



**Abbildung 3.8** Einbau des Sensors in das Gehäuse mit den einzelnen Bauteilen (von links nach rechts): Sensorgehäuse, Keramik-Sensorelement, Keramik-Schutzring, Teflondichtung, Spannmutter, Keramikkontaktierung, Sensor-Kabel.

In der mittleren Schicht befindet sich eine elektrische Widerstandsheizung, die den vorderen Bereich des Sensorelements erwärmen kann. Diese dient zur oxidativen Entfernung der abgelagerten Rußschicht. Das Temperaturelement und die Widerstandsheizung sind durch isolierende Schichten geschützt, wobei diese im Kontaktierungsbereich ausgespart sind. Analog dazu ist auch die Zuleitung der Interdigitalelektroden (zwischen Kontaktierung und Elektroden) mit einer zusätzlichen Schicht geschützt, um Kurzschlüssen vorzubeugen. Weitere Details der verwendeten Partikelsensoren sind bei *Ochs et al.* näher beschrieben [40]. Abbildung 3.8 zeigt die einzelnen Teile, die für den Zusammenbau des Sensors nötig sind. Die Sensorkeramik ist zum Schutz vor Wasserschlag und mechanischen Beschädigungen mit einer Schutzhülse umgeben (siehe Abbildung 3.9).



**Abbildung 3.9** Querschnitt durch die Sensorschutzkappe, links. Sensorschutzkappe mit Blick auf die radial verteilten Aerosol-Eintrittsbohrungen und die zentrale Austrittsbohrung, rechts.



**Abbildung 3.10** Strömungssimulation der Gehäuse-Schutzkappe, links. Strömungsverlauf um das Sensorelement, rechts [40].

Dabei ermöglicht die Schutzkappe, dass über den aufgebauten Staudruck Abgas am Sensorelement vorbeigeführt wird. Abbildung 3.10 zeigt eine Simulation der Strömungslinien und verdeutlicht den Weg des Aerosols durch die radial verteilten Bohrungen, am Sensorelement vorbei und am Austritt aus der Zentralbohrung. Da das Abgas durch das kältere Gehäuse geführt wird, ist eine Abkühlung des Aerosolstroms zu erwarten.

### 3.4.2 Motorenprüfstand am Abgaszentrum der Automobilindustrie

Um Korrelationen des Sensorsignals mit dem MSS bzw. dem AVL Smokemeter (AVL List GmbH, Österreich) durchführen zu können, wurden verschiedene Stationärpunkte am Motorenprüfstand angefahren. Abbildung 3.11 zeigt den schematischen Aufbau des Prüfstandes. Der DPF ist einseitig mechanisch geschädigt (siehe Abbildung 3.11), wodurch ein Teilstrom des Abgases nicht gefiltert wird. Durch den hohen Abstand zu den Messstellen können schlecht durchmischte Zonen vermieden werden, wobei zusätzlich ein Mischer vor der Entnahmesonde verbaut ist. Dabei ist der MSS direkt vor den um  $45^\circ$  versetzten Partikelsensoren positioniert. Der Partikelsensor 1 ist direkt an die Partikelsensor-Steuereinheit angeschlossen, die die Spannungsversorgung des Sensors herstellt und die über ein analoges Messsignal ausgelesen wird. An Partikelsensor 2 wurden direkt 40 V angelegt und über ein Multimeter (Keithley 2100 6 1/2 Digit Multimeter, Keithley Instruments Inc., USA) ausgelesen. Über die Entnahmesonde wurde Abgas entnommen, um jeweils einen Filter für die Reaktivitätsuntersuchung zu beruhen.

Vor jeder Messung wurde der entsprechende Betriebspunkt angefahren und gehalten, um konstante Bedingungen zu garantieren. Im laufenden Betrieb wurden anschließend die Partikelsensoren regeneriert, die Messung gestartet und zeitgleich mit der Filterberührung begonnen.

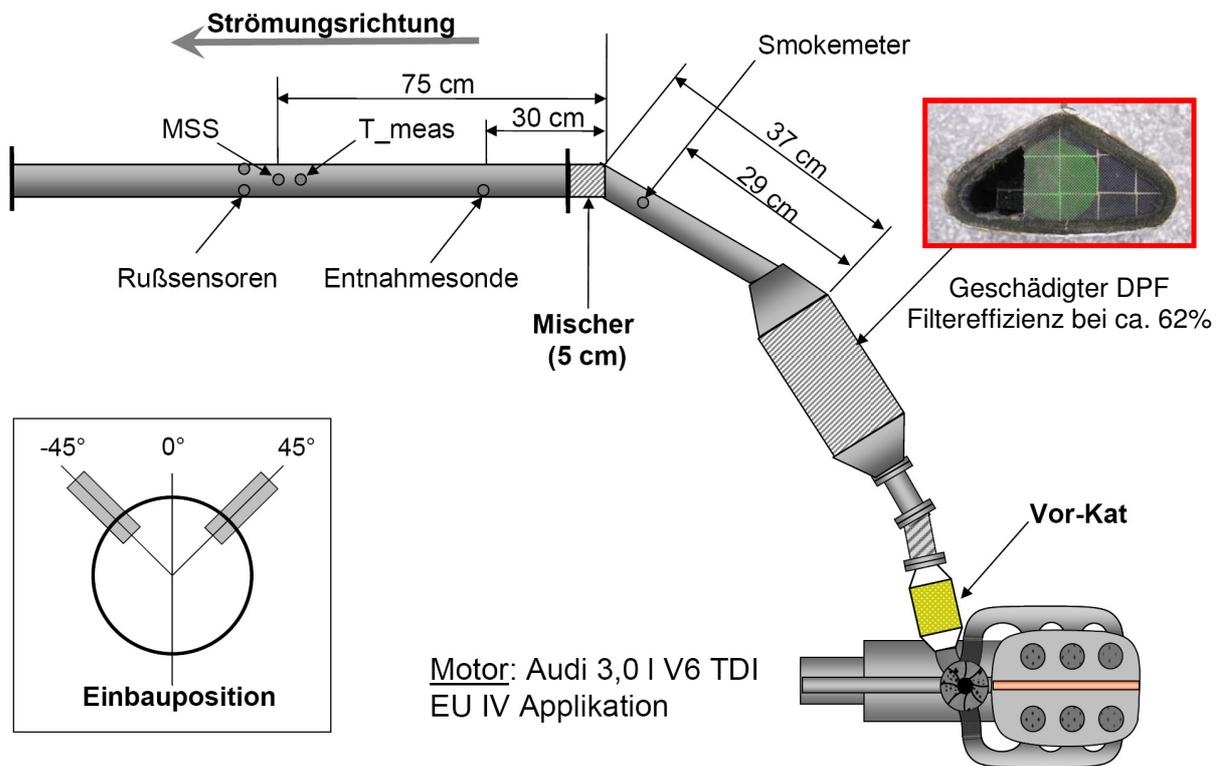
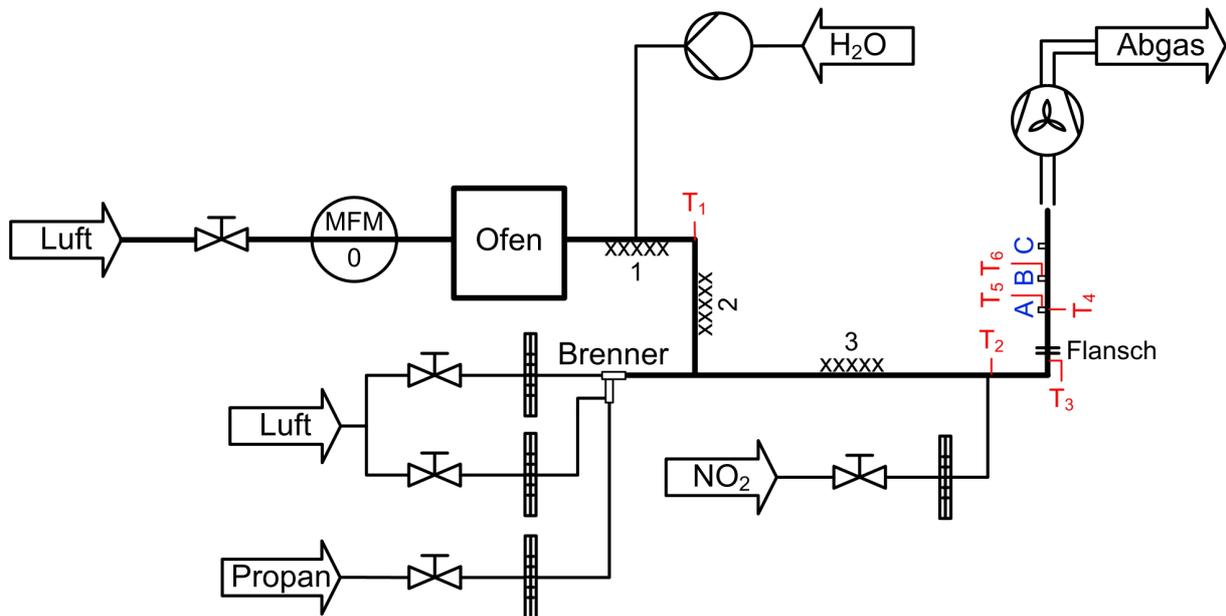


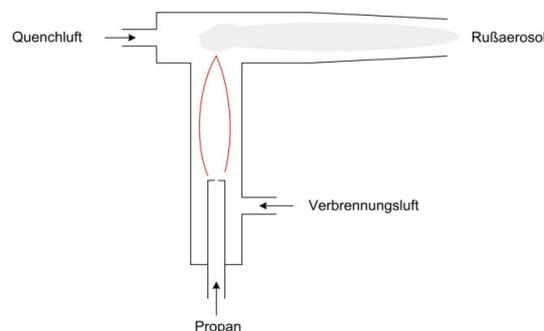
Abbildung 3.11 Schematischer Aufbau des Motorenprüfstands im Abgaszentrum der Automobilindustrie in Weissach [212].

### 3.4.3 Modellgasprüfstand für Sensorentests



**Abbildung 3.12** Schematischer Aufbau des Modellgasprüfstands für hohe Abgasmassenströme: Massendurchflussmesser (MFM), Ofen, Propanbrenner, beheizte Leitungen 1 - 3, NO<sub>2</sub>-Prüfgas-Einspeisung, Sensorpositionen A - C, Temperaturmessstellen T<sub>1</sub> - T<sub>6</sub> (Thermoelement, HKMTSS-M150U-150, Newport Omega, Deutschland).

Der Modellgasprüfstand [6] für hohe Abgasmassenströme wurde modifiziert und mit zwei Partikelsensoren bestückt. Der aus einer Druckluftleitung entnommene Luftstrom wurde über einen Ofen (Carbolite VCF 12/5 1200°C, Barloworld Scientific, Großbritannien) mit einer Leistung von 2,5 kW aufgeheizt [61]. Die Messung des Volumenstroms erfolgte durch einen thermischen Massendurchflussmesser (red-y smart meter GSM, Vögtlin Instruments AG, Deutschland), wobei die Volumenströme (bis maximal 270 NI/min) über ein Handrad stufenlos eingestellt werden konnten [6, 72].



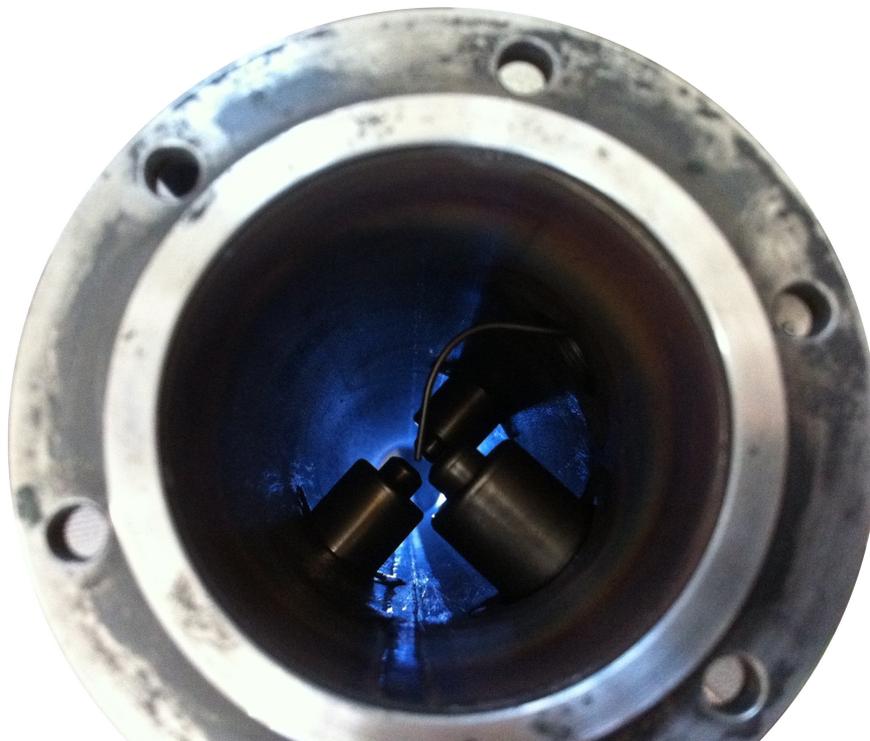
**Abbildung 3.13** Schematischer Aufbau des Propanbrenners [213].



**Abbildung 3.14** Edelstahl-Lochsonde (Außendurchmesser 8 mm) für die Prüfgasdosierung mit 10 Bohrungen (Durchmesser 1 mm) senkrecht zur Strömungsrichtung des Abgases.

Als Partikelquelle diente ein Brenner [213], der über die unvollständige Verbrennung von Propan Flammruß erzeugte (siehe Abbildung 3.13). Über einen Luftstrom wurde die Flamme oberhalb des Brenners gelöscht, um den Verbrennungsprozess zu unterbrechen.

Die Zudosierung aller Volumenströme zum Abgasstrom bzw. zum Brenner erfolgte über Nadelventile in Verbindung mit Rotametern (Rota Apparate- und Maschinenbau Dr. Hennig GmbH & Co. KG, Deutschland). Die Verteilung des NO<sub>2</sub>-Prüfgases (1010 ppm NO<sub>2</sub>; Reinheit 1.8 in N<sub>2</sub> Reinheit 5.0, Westfalen, Deutschland) bzw. (2050 ppm NO<sub>2</sub>; Reinheit 1.8 in N<sub>2</sub> Reinheit 5.0, Westfalen, Deutschland) erfolgte mit einer Lochsonde (siehe Abbildung 3.14).



**Abbildung 3.15** Blick in das Abgasrohr (40 mm Innendurchmesser) in Strömungsrichtung auf die hintereinander versetzten Sensorenhäuser (A - C) und das mittig im Gasstrom befindliche Thermoelement (T<sub>4</sub>).

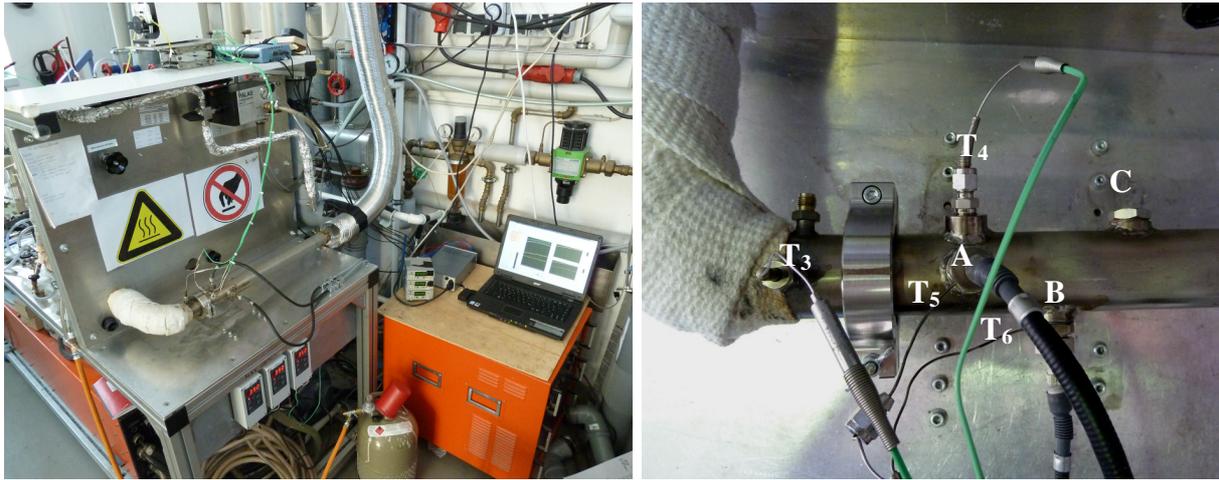


Abbildung 3.16 Modellgasprüfstand für die Sensortests, links. Blick auf das Abgasrohr mit den Thermoelementen  $T_3 - T_6$  und den Sensorpositionen A - C, rechts.

Die Lochsonde wurde so konstruiert, dass eine homogene Vermischung des zugeführten Gases sichergestellt war. Gerade hinsichtlich unerwünschter Konzentrationsverteilungen mit lokalen Maxima, die die Ergebnisse des Versuchs signifikant beeinträchtigen könnten, ist eine ideale Durchmischung erforderlich. Der nötige Prüfgasvolumenstrom für die verwendeten  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen wird mittels photoakustischer Abgasmessung (Twin-PASS, IWC TU-München, Deutschland) kalibriert. Die zusätzliche Wasser-Eindosierungsanlage ist bei diesen Versuchen nicht in Betrieb. Das Abgasrohr kann mit einem Klemmflansch an die Abgaszuleitung angeschlossen werden. Es ist mit einem Temperatursensor und drei Partikelsensorpositionen ausgestattet (siehe Abbildung 3.15). Zusätzlich ist an den Partikelsensor-Gehäusen der Positionen A und B ein Thermoelement ( $T_5$  und  $T_6$ ) über eine ca. 4 mm tiefe Bohrung in der Sechskantfläche (Durchmesser 1,5 mm) angebracht (siehe Abbildung 3.16, rechts). Somit kann die Temperatur des Gehäuseteils bestimmt werden, das aus dem Abgasrohr ragt. Die Sensorposition C wird in diesen Versuchen nicht verwendet, das Gehäuse entfernt und verschlossen. Am Ende des Abgasrohres ist ein flexibles Aluflex-Lüftungs-Rohr (Conrad, Deutschland) mit 5 cm Abstand angebracht. Dies ermöglicht eine sichere Absaugung des heißen und  $\text{NO}_2$ -belasteten Abgases, ohne die Druckverhältnisse im Abgasrohr zu beeinflussen (siehe Abbildung 3.16, links).

Die Temperaturen der Thermoelemente und der Sensoren, der Druckluft-Volumenstrom und die Signale der Sensoren wurden mittels Analog-Digital-Wandler (MC USB 2416-4AO Measurement Computing, USA) eingelesen und über LabVIEW (Version 7.1, National Instruments, USA) umgerechnet und aufgezeichnet. Tabelle 3.4 zeigt die verschiedenen Parameter der  $\text{NO}_2$ -Experimente.

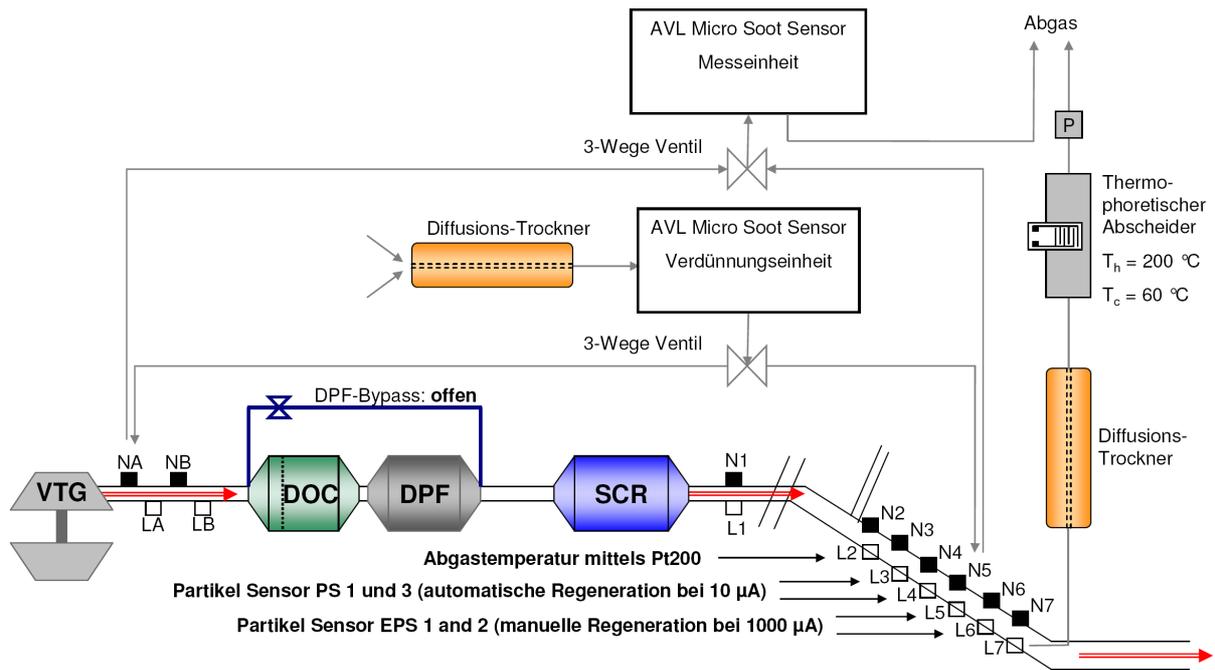
**Tabelle 3.4 Versuchsbedingungen der NO<sub>2</sub>-Experimente.**

Sensor-Temperatur	NO <sub>2</sub> -Konzentration	Zeit
280 °C	0 ppm	1,5 h
280 °C	100 ppm	3,0 h
280 °C	50 ppm	1,5 h
280 °C	20 ppm	1,5 h
240 °C	100 ppm	1,5 h
240 °C	50 ppm	1,5 h
240 °C	20 ppm	1,5 h
200 °C	100 ppm	1,5 h
200 °C	50 ppm	1,5 h
200 °C	20 ppm	1,5 h
160 °C	50 ppm	1,5 h
160 °C	20 ppm	1,5 h

### 3.4.4 Mobile Versuchsplattform

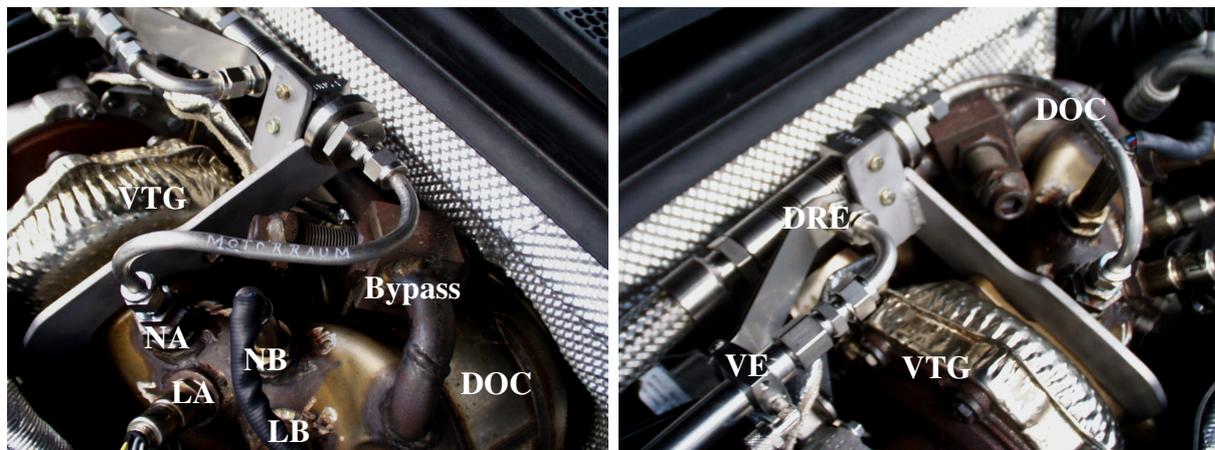
Um realitätsnahe Daten über das Verhalten von leitfähigkeitsbasierten Partikelsensoren zu erhalten, wurde ein Audi A4 3,0 TDI zur mobilen Versuchsplattform umgerüstet. Abbildung 3.17 zeigt den Kofferraum des Versuchsträgers mit der eingebauten Messtechnik. Der schematische Aufbau der Abgasanlage ist in Abbildung 3.18 dargestellt.

**Abbildung 3.17 Messtechnik des mobilen Versuchsträgers IN - K 1297.**

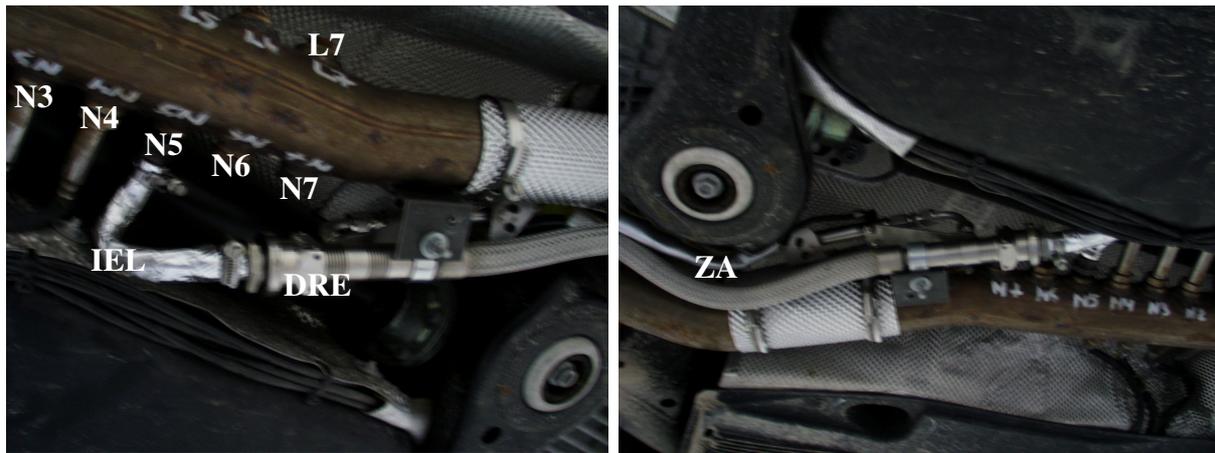


**Abbildung 3.18** Schematischer Aufbau der mobilen Versuchsplattform: Turbolader mit variabler Turbinengeometrie (VTG), Diesel-Oxidationskatalysator (DOC), Diesel-Partikelfilter (DPF), Selektive katalytische Reduktion (SCR), NA - NB und N1 - N7 Gewindestutzen mit NO<sub>x</sub>-Sensor-Gewinde, LA - LB und L1 - L7 Gewindestutzen mit Lambdasonden-Gewinde [214]. Der an der Entnahmestelle L7 verbundene thermophoretische Abscheider wurde bei Grob et al. verwendet [192].

Die Abgasanlage wurde so modifiziert, dass diverse Gewindestutzen für NO<sub>x</sub>- und Lambdasonden im Rohabgas (zwischen VTG und DOC, siehe Abbildung 3.19) und nach SCR (siehe Abbildung 3.20) vorhanden waren.



**Abbildung 3.19** Gewindestutzen zwischen VTG und DOC: NA, LA, NB, LB und der geöffnete Bypass im Motorraum, links. Blick auf die Druckreduzier- (DRE) und Verdünnungseinheit (VE), die mit einer Lochsonde in Position NA verbunden ist, rechts [214].



**Abbildung 3.20** Gewindepositionen am Unterboden zwischen SCR und Schalldämpfer. Isolierte Entnahmeleitung (IEL) zur Druckreduzier- und Verdünnungseinheit, die mit einer Lochsonde an Position N5 verbunden ist, links. Schwingungsoptimierte Befestigung der Druckreduzier- und Verdünnungseinheit am Abgasrohr. Die Zuleitung der Verdünnungsluft und das verdünnte Abgas sind zusammen geführt (ZA) und thermisch isoliert, rechts [214].

Dabei entsprach das Gewinde der Partikelsensoren dem der Lambdasonden. Die Beschädigung des DPF wurde über einen Bypass simuliert, der DOC und DPF überbrückt. Die Abgasentnahme für den MSS wurde über elektropolierte Lochsonden, die in die  $\text{NO}_x$ -Sensoren-Positionen NA (siehe Abbildung 3.19 links) und N5 (siehe Abbildung 3.20 links) eingebaut wurden, bewerkstelligt. Dabei stellte das Ventil in der Druckreduziereinheit trotz unterschiedlicher Fahrbedingungen ein konstantes Druckprofil sicher, indem Teilströme des Abgases über die Ausgleichsleitung abgeleitet wurden. Anschließend wurde das Abgas ohne großen Temperaturverlust in der Verdünnungseinheit verdünnt, um Kondensationseffekte zu vermeiden. Die Verdünnungsluft wurde in der Konditioniereinheit des MSS bereitgestellt und über Fluorkautschuk-Schläuche zur Verdünnungseinheit geführt. Zur zusätzlichen Trocknung der Luftzufuhr wurde ein Diffusionstrockner mit Silica Gel Orange (2 - 5 mm, Carl Roth GmbH & Co. KG, Deutschland) vorgeschaltet. Das verdünnte Abgas wurde in Tygon-Schläuchen (Tygon, Saint-Gobain Ceramics & Plastics Inc., USA) in die Fahrgastzelle zur Messeinheit des MSS geführt. Die Rußkonzentration wurde photoakustisch bestimmt (siehe Kapitel 2.7) und analog ausgegeben.

Alle Messsignale wurden über eine ES 1000 (ETAS GmbH, Deutschland) eingelesen. Die Daten des Motorsteuergeräts sowie verschiedener zusätzlich verbauter Gassensoren wurden ebenfalls eingelesen. Die Umrechnung der analogen Signale und die Aufzeichnung der Messdaten wurden über die Software INCA (ETAS GmbH, Deutschland) realisiert. Über die Software MDA (ETAS GmbH, Deutschland) konnten die Daten analysiert, komprimiert und exportiert werden.

Es wurde berücksichtigt, dass alle Maßnahmen den Arbeitsschutzbestimmungen der Audi AG entsprechen. Alle Messinstrumente und die Veränderungen in der Abgasanlage (Gewindepositionen, DPF-Bypass, Halterungen und Lochsonden) wurden in der werkseigenen Werkstatt eingebaut und gesichert. Alle in der Fahrgastzelle verlaufenden abgasführenden Leitungen wurden entsprechend gekennzeichnet und an den Verbindungsstellen gesichert. Die Ausgleichsleitung der Druckreduziereinheit im Motorraum wurde verlängert und unterhalb des linken vorderen Radkastens geführt, um die Abgase von der Frischluftzufuhr der Fahrgastzelle fernzuhalten. Des Weiteren war die Versuchsplattform mit einem mobilen CO-Detektor ausgestattet, um einen Eintritt des Abgases in die Fahrgastzelle frühzeitig zu detektieren. Über einen Not-Aus-Schalter konnten die gesamte Bordelektronik und der Motor bei Unfällen ausgeschaltet werden.

### **3.4.5 Testfahrten auf öffentlichen Straßen und Teststrecken**

Der in Punkt 3.4.4 beschriebene Versuchsträger wurde für diverse Testfahrten eingesetzt. Dabei sind verschiedene Szenarien und Konstantbedingungen auf öffentlichen Straßen und auf einer Ovalbahn-Teststrecke gefahren worden.

Auf öffentlichen Strecken wurde nach der deutschen Straßenverkehrsordnung und angepasst an die örtlichen und verkehrsbedingten Besonderheiten gefahren. Bei Fahrten auf unbeschränkten Autobahnen wurde die adaptive Geschwindigkeitsregelanlage (Tempomat) eingesetzt.

Für die Fahrten auf dem Prüfgelände wurde aufgrund von Sicherheitsbestimmungen ein externer Mitarbeiter der Audi AG (Dirk Stevens, I/EA-821) als Fahrer zur Verfügung gestellt. Die Ovalbahn besitzt einen Umfang von ca. 4,6 km mit designierten Bahnen für 80, 140 und 200 km/h, die derart ausgelegt sind, dass konstante Geschwindigkeiten möglich und geringe Lenkkorrekturen nötig sind. Dabei wurden alle Konstantgeschwindigkeiten mittels adaptiver Geschwindigkeitsregelanlage des Versuchsträgers nach der Tachometeranzeige eingestellt. Bei 200 km/h musste zusätzlich manuell bei den Kurvonein- und -ausfahrten nachgeregelt werden, um ein konstantes Geschwindigkeitsprofil zu erreichen.

Um die Signalstabilität bei diesen Bedingungen zu testen, musste zuerst der Sensor auf die gewünschte Zielbeladung beruht werden. Dies erfolgte über einen Handlingkurs, bei dem Geschwindigkeiten von 60 bis 80 km/h unter typischen Landstraßenbedingungen auftraten. Zusätzlich erfolgte die Beladung auch bei den Transferfahrten zwischen den einzelnen

---

Bereichen des Prüfgeländes, die durch viele Beschleunigungsszenarien geprägt sind. Kurz bevor die jeweilige Zielbeladung erreicht wurde, konnte unter Beschleunigung von der 80 km/h Bahn auf die entsprechende Spur gewechselt werden. Die Regeneration nach einer Messung konnte jeweils nur manuell im Stand ausgeführt werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Charakterisierung der oxidativen Reaktivität

Die oxidative Reaktivität von Dieselruß ist von entscheidender Bedeutung für die Prozesse im Abgastrakt. Aufgrund des Entstehungsprozesses in der Verbrennung ist Dieselruß ein komplex aufgebautes Gemisch mit den verschiedensten Bestandteilen. Für die Reaktivität sind vor allem die strukturelle Ordnung des Kohlenstoffs, sauerstofffunktionelle Gruppen, kondensierte Substanzen und anorganische Verunreinigungen von Bedeutung. Dabei können unterschiedliche Parameter eines nicht isothermen Oxidationsexperiments genutzt werden, um die Reaktivität zu beschreiben. Die Temperatur, bei der die Gesamtmasse unter einen Wert gefallen ist (z.B. 5%), wird bei TGA-Experimenten verwendet [124], birgt jedoch die Gefahr, durch hohe Ascheanteile und diffusionsgeschützte Ruß-Partikel [30] beeinflusst zu werden. Die Unterbrechung des Oxidationsprozesses bei einer bestimmten Temperatur (z.B. 500 °C) ist technisch einfacher zu realisieren und liefert eine Teilmassenkonversion [43, 44, 124]. Jedoch kann nur die Betrachtung des ganzen Oxidationsprozesses die gesamte Reaktivität charakterisieren. Die bei einer vollständigen Oxidation verfügbare Emission zeigt in ihrem Verlauf ein deutliches und scharfes globales Maximum, das als Maß für die Reaktivität verwendet werden kann [123].

#### 4.1.1 Reaktivitätsindex

Über das Maximum der Emission kann ein Reaktivitätsindex (RI) definiert werden. Dieser setzt die Werte in Relation zu den Reaktivitätsgrenzen. GfG-Ruß mit seiner amorphen, ungeordneten und hoch reaktiven Struktur entspricht 100%. Das Graphitpulver mit den hoch geordneten und unreaktiven Graphenebenen wird auf 0% gesetzt. Dabei ist T die Temperatur der maximalen Emission von CO<sub>2</sub> und CO.

$$RI_{\text{Ruß}} = 100 \cdot \left( \frac{T_{\text{Ruß}} - T_{\text{Graphit}}}{T_{\text{GfG}} - T_{\text{Graphit}}} \right) \quad (5.1)$$

Nach *Schmid et al.* kann die Reaktivität von Dieselrußen in drei Bereiche aufgeteilt werden, die in Tabelle 3.4 aufgezeigt sind [123]. Dieser Index und die Reaktivitätsklassen finden bereits Anwendung in der Motorenentwicklung [215, 216]. Der RI ermöglicht zusätzlich den Vergleich zwischen verschiedenen Geräten bzw. ähnlichen Analyseverfahren wie z. B. der TGA [124].

**Tabelle 4.1 Reaktivitätsklassen für reale Dieselruße (bei 5% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>).**

Reaktivitätsklasse	T	RI <sub>Ruß</sub>
sehr reaktiv	≤ 550 °C	≥ 85%
reaktiv	> 550 °C und ≤ 600°C	< 85% und ≥ 65%
wenig reaktiv	> 600	< 65%

#### 4.1.2 Abbrandverhalten

Im Folgenden wird auf die Reaktivität von zahlreichen Dieselrußproben eingegangen, wobei neben desorbierbaren Bestandteilen auch Ascheanteile eine entscheidende Rolle spielen können. Um Aussagen über die oxidative Reaktivität treffen zu können, wurde eine Vielzahl von Rußproben mittels TPO analysiert. Als Referenzen wurden die in Punkt 4.1.1 eingeführten Reaktivitätsgrenzen GfG und Graphit verwendet. Dabei konnten diverse Emissionsverläufe beobachtet werden, auf die nachfolgend näher eingegangen wird.

Abbildung 4.1 zeigt den Emissionsverlauf der TPO-Experimente, der sich aus der Summe der CO<sub>2</sub>- und CO-Emission zusammensetzt. Das Graphitpulver als Referenz für niedrige Reaktivität zeigt bis 500 °C sehr geringe Emissionen. Bei höheren Temperaturen beginnen gering gestörte Strukturen zu oxidieren und führen zu einem exponentiellen Anstieg der Emission, die bei 760 °C ihr Maximum besitzt. Bei 780 °C musste die Oxidation aufgrund technischer Limitierungen abgebrochen werden, womit keine volle Massenkonversion erreicht werden konnte. Der Oxidationsbeginn von Dieselrußproben liegt um 300°C, wobei unreaktive Dieselruße (z.B. JS330) zwischen Oxidationsbeginn und 500 °C sehr geringe Emissionen aufweisen können.

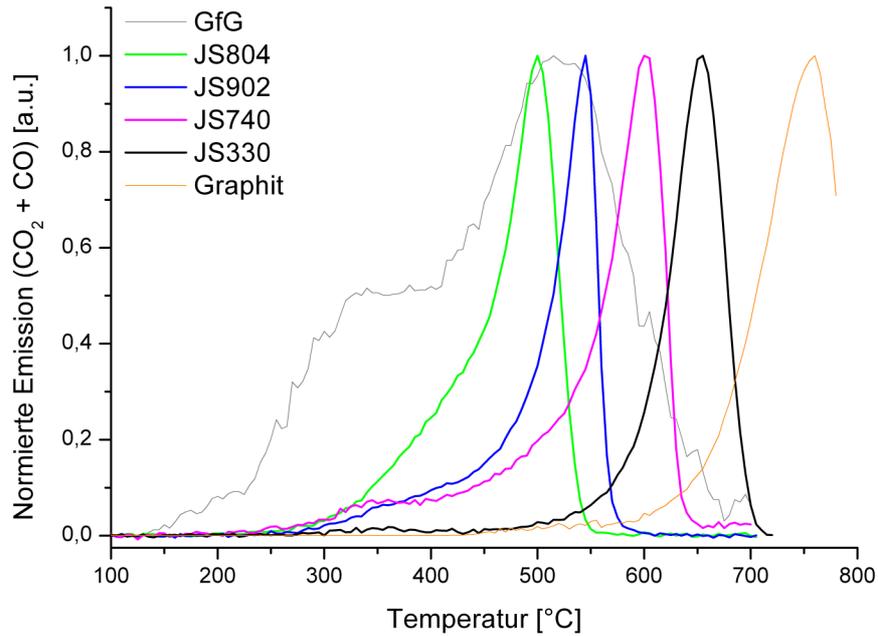


Abbildung 4.1 Emissionsverlauf von Dieselrußproben unterschiedlichster Reaktivität und von den Reaktivitätsgrenzen.

Bei ca.  $350^{\circ}\text{C}$  tritt häufig eine Schulter oder ein lokales Maximum auf, was hoch reaktiven, amorphen Strukturen zugeordnet werden kann [123]. Im Anschluss kann eine Verringerung (bei lokalen Maxima) oder ein stetiger Anstieg der Emission (bei Schultern, vgl. JS804) auftreten.

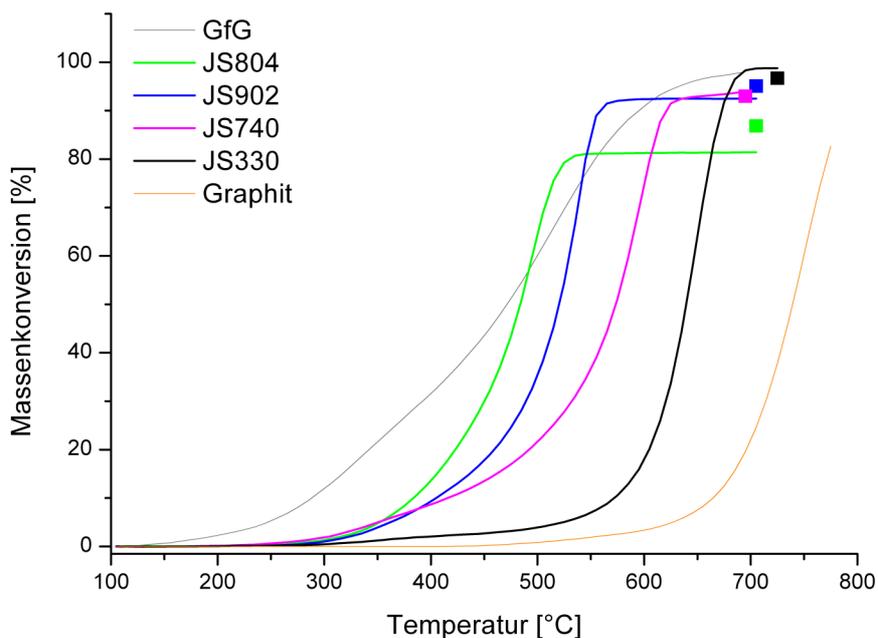


Abbildung 4.2 Verlauf der Massenkonversion der in Abbildung 4.1 dargestellten Proben mit gravimetrischen Messpunkten.

Allerdings ist bei keiner gemessenen Probe ein kompletter Rückgang der Emission auf Null zu beobachten gewesen. Dies könnte entweder durch die Inhomogenität der Struktur oder durch die geringen Oxidationsraten begründet werden.

Bei GfG-Ruß ist das Niedertemperatur-Oxidationsverhalten stark ausgeprägt. Dies steht in engem Zusammenhang mit dem sehr hohen amorphen Anteil und den hoch gestörten graphitischen Strukturen [109]. Der Verlauf des Hauptemissionspeaks bei 515 °C ist im Vergleich zu realen Dieselrußen sehr breit und zeigt einen langsamen Abfall nach dem Maximum. Dabei ist bis 700 °C kein Vollabbrand zu erreichen, was auf hoch graphitisierte Bestandteile zurückzuführen ist, die entweder von den Elektroden stammen oder im Verlauf der Oxidation graphitisiert werden.

Durch Integration kann das Emissionsprofil in eine Massenkonversion umgerechnet werden, die in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Dies ermöglicht zusätzlich eine Massenbilanzierung und Vergleichsmöglichkeiten mit gravimetrischen Messungen. Dabei werden über die CO<sub>2</sub>- und CO-Emission nur oxidierbare Kohlenstoffbestandteile detektiert. Die im Ruß enthaltenen Fremdatome (z.B. N, S) werden ebenfalls gasifiziert, jedoch nicht detektiert. Der im Ruß enthaltene Sauerstoff wird zwar als CO<sub>2</sub> und CO emittiert, verfälscht aber die Massenbilanz. TPD-Experimente können unter Inertgas diese Anteile bestimmen. Ferner desorbieren höher siedende HC, die nach der Vorbehandlung bei 150 °C noch adsorbiert sind.

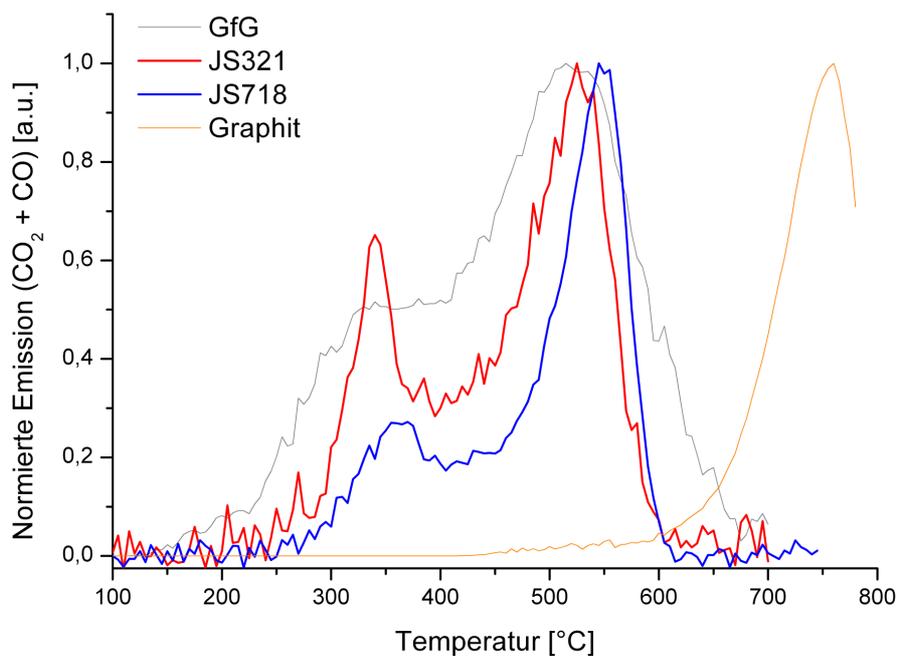
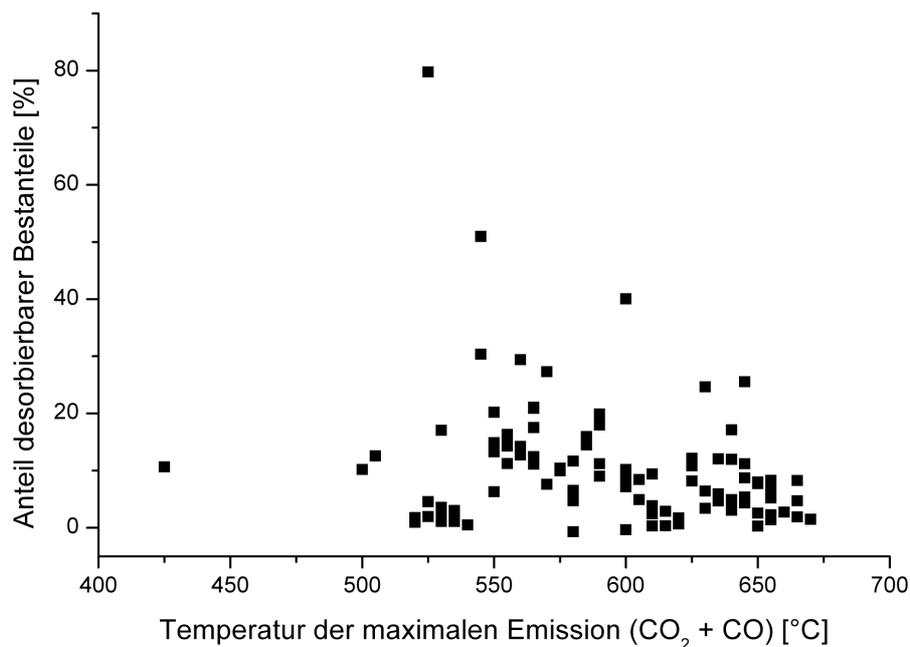


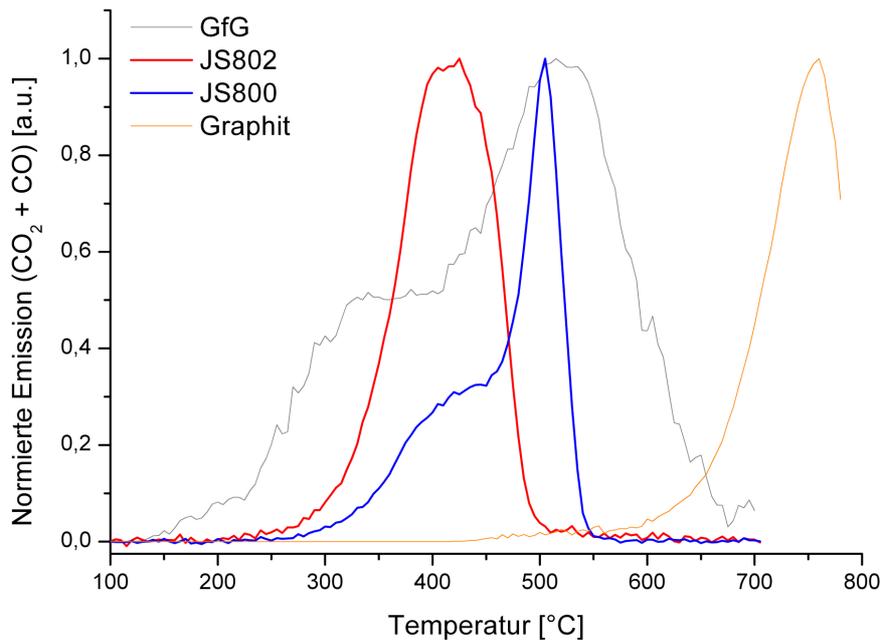
Abbildung 4.3 Emissionsverlauf der Dieselrußproben JS321 und JS718.

Der Vergleich mit der gravimetrischen Messung ist zudem noch durch Wägefehler belastet. Trotz der fehlenden Möglichkeit zur Massenbilanzierung bietet der Emissionsverlauf über das globale Maximum eine leichtere Zugänglichkeit zur oxidativen Reaktivität.

Neben den typischen Emissionsprofilen (vgl. Abbildung 4.1) sind Auffälligkeiten bei einigen Proben erkennbar. Die Rußproben JS321 und JS718 zeigen ein außergewöhnliches Verhalten, das sehr reaktiv ist und dem des GfG-Rußes ähnelt (siehe Abbildung 4.3). Der ausgeprägte Peak bei 350 °C weist auf einen hohen Anteil an amorphen Spezies hin. Das frühe globale Maximum lässt stark gestörte graphitische Schichten vermuten. Während der Vorbehandlung dieser Proben sind wesentliche Bestandteile der Beladung desorbiert. Bei JS321 sind 80% und bei JS718 51% der Masse desorbiert. Zudem sind beide Spektren mit einem hohen Rauschen belastet, da die Rußbeladung aufgrund der hohen desorbierbaren Masseanteile gering ist. Bei diesen extremen Proben könnte ein Zusammenhang zwischen Reaktivität und HC-Anteil vermutet werden. Bei einer gesamtheitlichen Betrachtung kann jedoch keine allgemeingültige Korrelation gefunden werden (siehe Abbildung 4.4). Zudem wird der desorbierbare Anteil durch die unterschiedlichen Bedingungen der Probenahme (vor DOC, nach DOC, Vollstrom oder Teilstrom) signifikant beeinflusst.



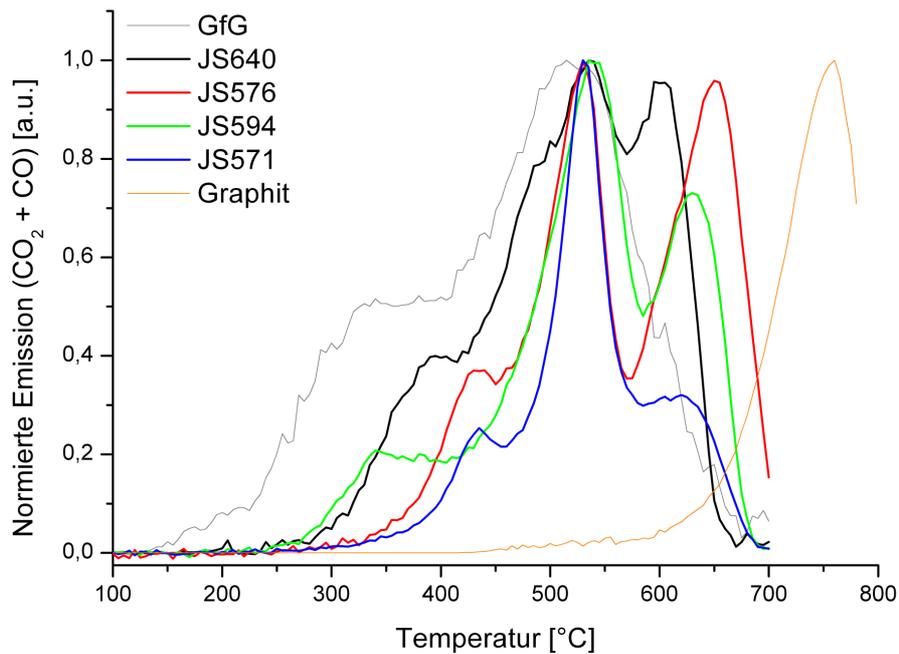
**Abbildung 4.4** Gravimetrischer Anteil desorbierbarer Bestandteile der Filterbeladung gegen die Reaktivität für ausgewählte Dieselmotorenproben.



**Abbildung 4.5 Emissionsverlauf der Dieselrußproben JS802 und JS800 und der Reaktivitätsgrenzen.**

Ebenfalls sehr reaktive Proben sind JS802 und JS800 mit einem Emissionsmaximum von 425 bzw. 500 °C (siehe Abbildung 4.5). Jedoch zeigen diese Ruße ein abnormes Emissionsprofil. JS800 weist eine deutlich ausgeprägte Schulter um 400 °C und ein frühes, scharfes Maximum auf. Mit 425 °C ist JS802 der reaktivste Ruß, wobei das stark verbreiterte Maximum auf den Einfluss von katalytisch aktiven Substanzen hindeutet (vgl. Abbildung 5 in [125]).

Ascheanalysen mittels ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) konnten bei beiden Proben neben Ca und Zn auch Fe finden, wobei die Fe-Konzentration in JS802 ca. doppelt so hoch war. Gerade Eisenoxide können bereits bei geringen Konzentrationen den Rußabbrand und das Emissionsprofil signifikant beeinflussen, wie detaillierte Studien an Flammrußen zeigen [125]. Weil der Generierung dieser Ruße keine zusätzlichen Kraftstoffadditive verwendet worden sind, können die Aschebestandteile aus den Verunreinigungen im Kraftstoff, den Ölbestandteilen und aus Verschleißprodukten der einzelnen Motorteile sowie aus Teilen der Abgasnachbehandlung stammen. Dabei haben Versuche zum Emissionspotenzial von modernen Bauteilen der Abgasnachbehandlung eines Pkw eine Vielzahl von Quellen unterschiedlicher Elemente identifizieren können, auf die in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird. Diese Komplexität der Aschezusammensetzung und die möglichen Beeinflussungen des Rußabbrandverhaltens erfordern eine intensive Betrachtung der anorganischen Bestandteile.



**Abbildung 4.6 Emissionsverlauf aschebelasteter Ruße, die ein zusätzliches lokales Maximum aufweisen.**

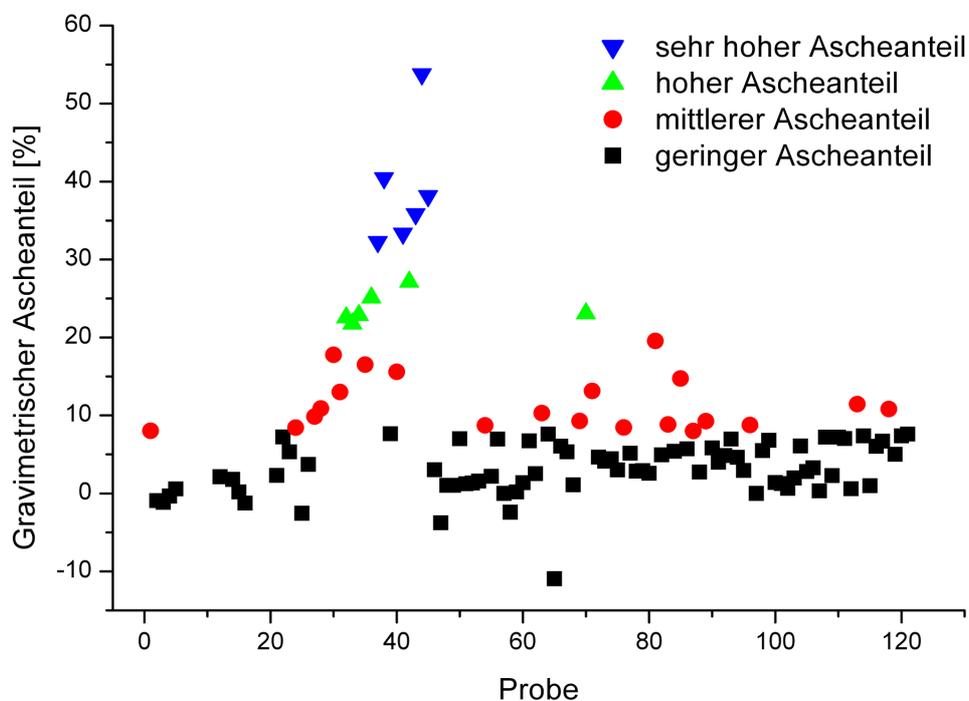
Der häufigste Aschebestandteil ist Ca (als  $\text{CaSO}_4$ , bei sehr heißer DPF-Regeneration auch als CaO vorkommend), das aus der Verbrennung von Ca-Verbindungen im Öl entsteht. Abbildung 4.6 zeigt den Emissionsverlauf aschebelasteter Rußproben eines Motors. Neben dem konstanten globalen Maximum bei 520 bis 535 °C sind jeweils zwei lokale Maxima mit unterschiedlichen Positionen zu erkennen. Das lokale Maximum bei höheren Temperaturen variiert stark in seiner Intensität und erreicht teilweise 95% des globalen Maximalwertes. Die Beschreibung der Rußreaktivität über das globale Maximum ist bei solchen Proben weniger aussagekräftig, da innerhalb der Probenschwankungen das globale und das lokale Maximum vertauscht werden könnten. In diesem Spezialfall sollte das letzte Maximum die Gesamtreaktivität bezüglich eines DPF-Vollabbrands besser beschreiben können.

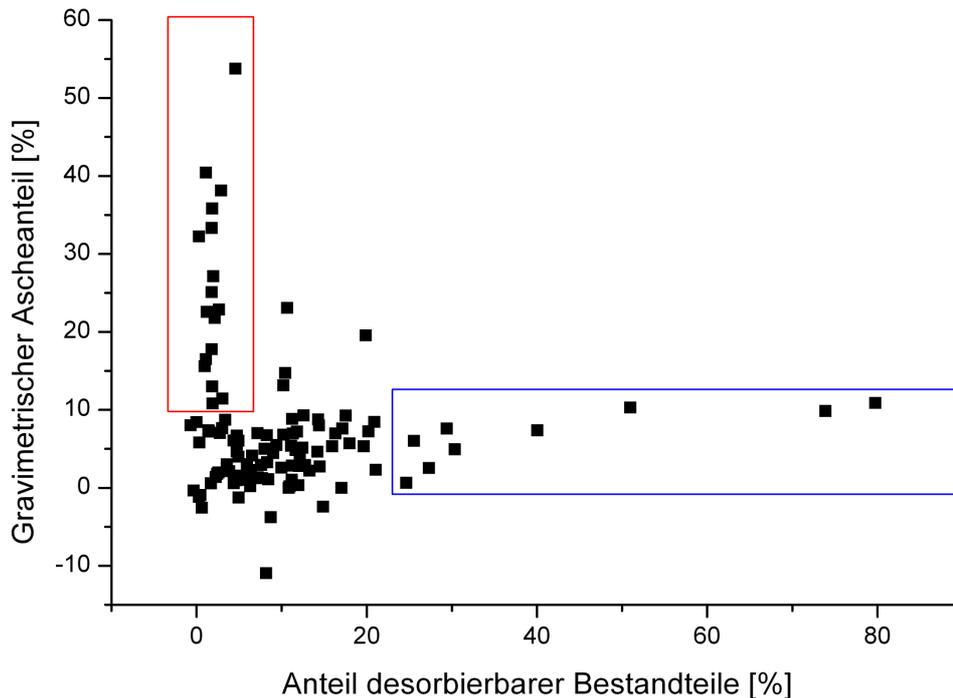
Da dieses Phänomen nur bei einem einzigen Motor aufgetreten ist und die Aschebelastung signifikant war, wurde auf eine Neudefinition der Reaktivität verzichtet. Die Ursache dieses ungewöhnlichen Emissionsprofils könnte durch spezielle Motoreigenschaften oder die Aschezusammensetzung begründet sein. Raman-spektroskopische Untersuchungen der Asche zeigten Banden für  $\text{CaSO}_4$ , wobei optisch auf dem Filter ein weißer kristalliner Rückstand sichtbar war.

**Tabelle 4.2 Klassifizierung des Aschegehalts.**

Ascheanteil	Klassifizierung
> 30%	sehr hoher Ascheanteil
20 - 30%	hoher Ascheanteil
8 - 20%	mittlerer Ascheanteil
< 8%	geringer Ascheanteil

Durch die mögliche Einflussnahme ist eine Betrachtung des Aschegehalts mit entscheidend. Abbildung 4.7 zeigt eine Zusammenfassung des Aschegehalts der hier diskutierten Proben. Der Aschegehalt kann dabei nach Tabelle 4.2 klassifiziert werden. Er ist beim Großteil der Proben als gering bzw. mittel einzustufen. Lediglich sechs Proben sind mit hohem und weitere sechs mit sehr hohem Ascheanteil belastet. Dabei stammen 90% der Proben mit hohem und sehr hohem Aschegehalt von ein und demselben Motor. Das Auftreten von mittlerem Aschegehalt ist über viele Motoren und Betriebspunkte hinweg beobachtbar. Die negativen Werte ergeben sich einerseits aus dem Wägefehler und andererseits aus möglichen Transportbeschädigungen.

**Abbildung 4.7 Gravimetrischer Ascheanteil ausgewählter Dieselfußproben.**



**Abbildung 4.8** Korrelation des gravimetrischen Ascheanteils mit dem Anteil der desorbierbaren Bestandteile für ausgewählte Rußproben. Hohe Ascheanteile ohne desorbierbare Substanzen, rot und hohe desorbierbare Anteile ohne hohen Ascheanteil, blau.

Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Reaktivität und dem Ascheanteil besteht hingegen nicht (siehe Anhang 1), da nicht die Menge der Asche, sondern die Zusammensetzung entscheidend ist.

Abbildung 4.8 vergleicht den Anteil desorbierbarer Bestandteile mit dem Ascheanteil der jeweiligen Probe. Die Proben mit hohem Ascheanteil (die teilweise von einem Motor stammen) zeigen kaum desorbierbare Bestandteile. Proben mit hohem desorbierbarem Anteil weisen hingegen geringe Ascheanteile auf. Jedoch gibt es vereinzelt Proben mit mittlerem Ascheanteil und desorbierbaren Anteilen.

In der Gesamtbetrachtung aller beobachteten Reaktivitäten zeigt sich eine breite Häufigkeitsverteilung (siehe Abbildung 4.9). Sie erstreckt sich von 425 bis 670 °C und deckt einen weiten Bereich der Temperatur der maximalen Emission und somit der Reaktivität ab. Diese Übersicht verdeutlicht die Diversität der Rußreaktivitäten und belegt die Komplexität von realen Dieselrußproben.

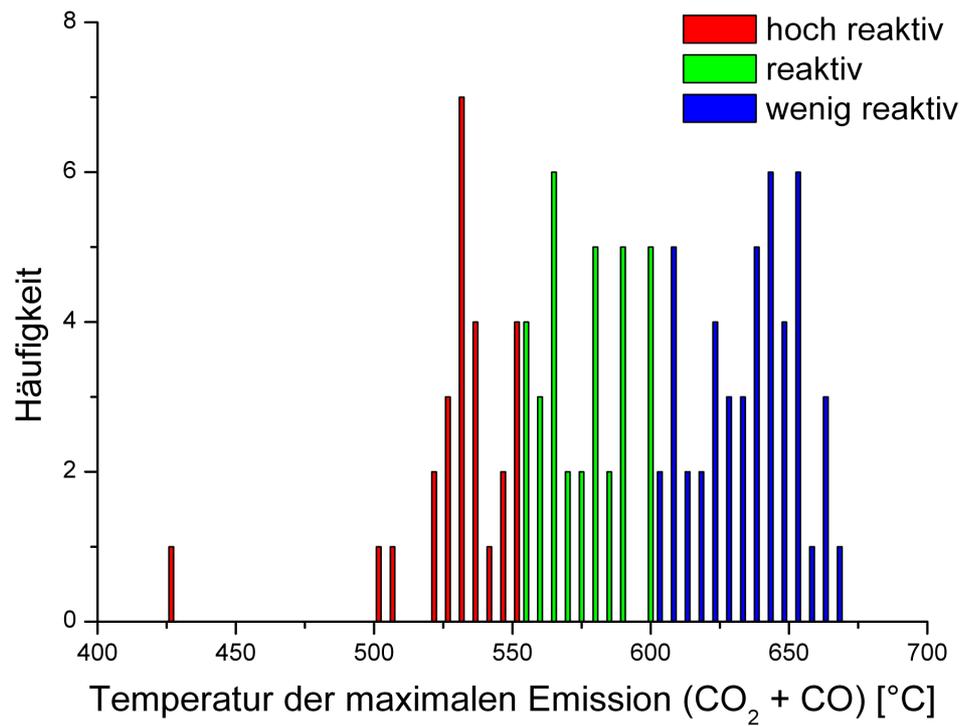


Abbildung 4.9 Häufigkeitsverteilung der Temperatur der maximalen Emission für ausgewählte Dieselrußproben.

### 4.1.3 Auswirkung unterschiedlicher Kraftstoffe auf die Reaktivität und Kinetik

Neben den unterschiedlichen motorischen Einflussfaktoren auf die Rußreaktivität spielt die Kraftstoffzusammensetzung eine entscheidende Rolle. Im Weiteren wurden Ruße von unterschiedlichen Kraftstoffen, die unter gleichen Motorbedingungen hergestellt wurden, auf ihre Reaktivität und auf ihre kinetischen Eigenschaften hin untersucht. Die Versuche wurden in einer von mir betreuten Bachelorarbeit von Sebastian Weiker [217] in enger Zusammenarbeit mit der MAN Truck & Bus AG durchgeführt.

Um die Kinetik der verschiedenen Rußsorten zu charakterisieren, musste vorab das Abbrandverhalten untersucht werden. Dies war notwendig, um effektiv einen Temperaturbereich für die Konstantexperimente zu erhalten. Abbildung 4.10 zeigt das Resultat der TPO-Experimente als Summe der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Emission. Dabei wiesen alle Proben ein unterschiedliches Abbrandprofil auf. Der Aral Ultimate Dieselruß zeigt eine deutlich verbreiterte Emissionsverteilung mit signifikanten Emissionen zwischen 300 und 580 °C. Es ist zu vermuten, dass sich dabei die Abbrände von zwei Kohlenstoffspezies überschneiden. Das absolute Maximum liegt bei 490 °C, wobei die Überlappung die Bestimmung erschwert.

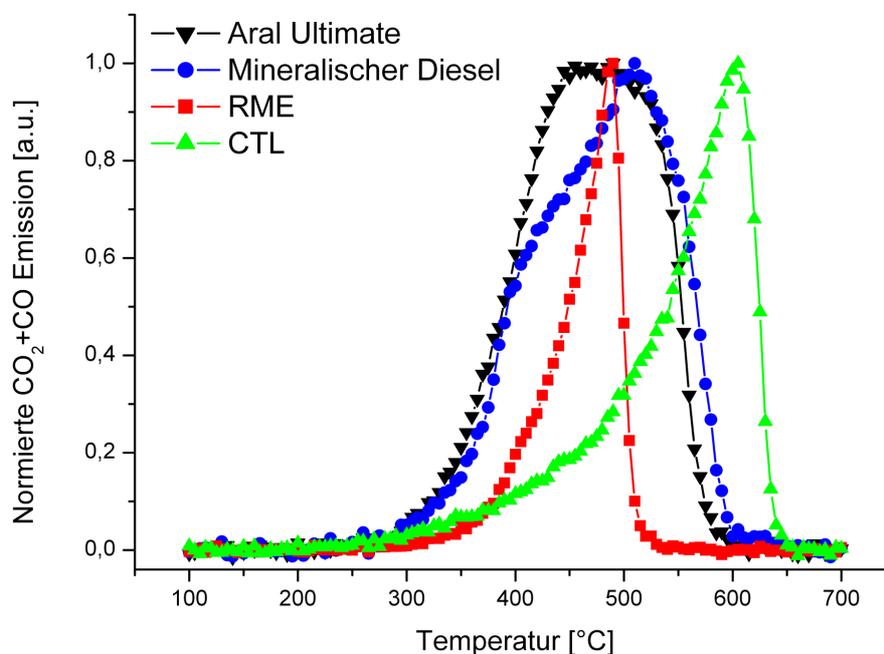


Abbildung 4.10 Verlauf der Emission ( $\text{CO}_2 + \text{CO}$ ) von Aral Ultimate ( $T = 490$  °C, JS393), mineralischer Diesel ( $T = 510$  °C, JS383), RME ( $T = 490$  °C, JS413) und CTL ( $T = 605$  °C, JS403).

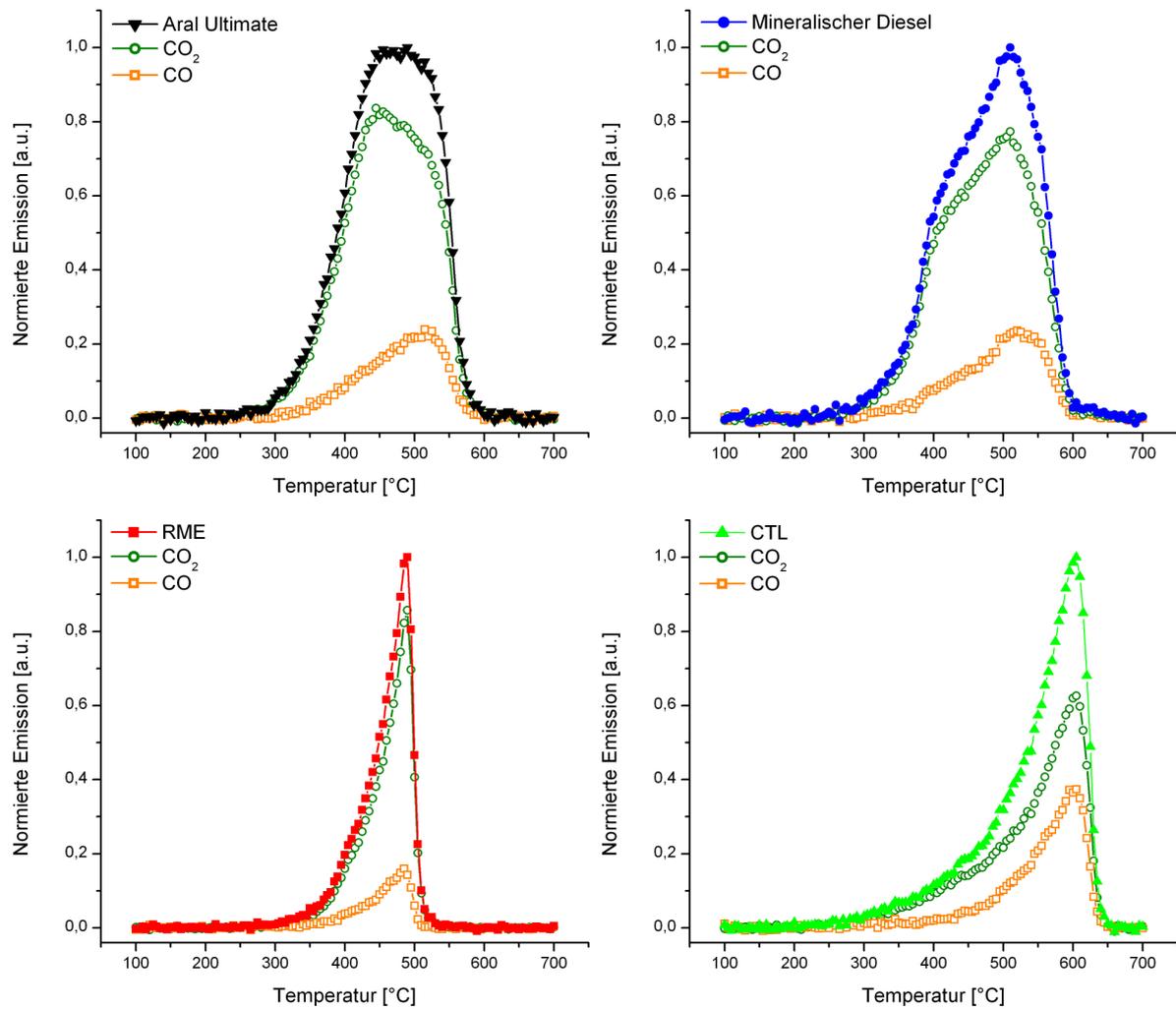


Abbildung 4.11 Übersicht über den Emissionsanteil von CO<sub>2</sub> und CO bei den vier verwendeten Kraftstoffen.

Der mineralische Dieselruß zeigt ein ähnlich breites Emissionsfenster von 300 bis 600 °C mit einem Maximum bei 510 °C. Jedoch ist um 450 °C eine niedrigere Emission zu verzeichnen, die auf einen verschobenen Anteil der Kohlenstoffspezies im Vergleich zum mineralischen Diesel hinweist. Bei gemeinsamer Betrachtung des Aral Ultimate und des mineralischen Dieselrußes weisen beide Ruße ein unerwartet breites Abbrandfenster auf. Vor allem ist die Verbreiterung im Bereich des Maximums im Vergleich zu anderen Motoren (siehe Punkt 4.1.2) auffällig.

Der Emissionsverlauf des RME-Rußes ist hingegen sehr scharf mit einem deutlich ausgeprägten Maximum bei 490 °C, wobei die Emission bei ca. 350 °C beginnt und bei ca. 510 °C abrupt endet. Der CTL-Ruß zeigt einen ebenfalls scharfen Abbrand bei 605 °C, wobei der Emissionsanstieg deutlich langsamer ist und bei 300 °C beginnend exponentiell bis zum Maximum ansteigt.

Bei näherer Betrachtung des Emissionsverlaufs der einzelnen Komponenten zeigt sich in Abbildung 4.11 ein temperaturabhängiges  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  Verhältnis, das auch von *Neeft et al.* beschrieben wird [158].

Sowohl der CTL- als auch der RME-Kraftstoff sind synthetisch hergestellt, was zu einer definierten Kraftstoffzusammensetzung führt. Somit könnte die Emissionsbreite durch die definierten Kraftstoffbestandteile verringert werden. Gerade bei dem Methylester des RME ist zusätzlich der Sauerstoffanteil im Kraftstoff erhöht, was auch die Rußreaktivität beeinflussen kann. *Song et al.* beschreiben detailliert den möglichen Einfluss von Biokraftstoffen auf die Rußreaktivität [12, 14, 37, 183].

Eine klare Zuordnung einer Reaktivitätsreihenfolge ist durch die unterschiedliche Breite der Emissionspeaks erschwert. Mit Bezug auf die DPF-Regeneration ist der RME-Ruß aufgrund des frühesten Vollabbrands der reaktivste Ruß bei den Sonderkraftstoffen. Aral Ultimate ist - gefolgt von mineralischem Diesel - der zweitreaktivste. Der CTL-Ruß benötigt hingegen die höchste Temperatur zur Oxidation.

Zur Errechnung von Arrheniusparametern der einzelnen Ruße wurden isotherme Experimente durchgeführt, wobei alle Sonderkraftstoffruße untersucht wurden. Die benötigte Aufheizphase wurde unter  $\text{N}_2$  durchgeführt, um eine vorzeitige Oxidation zu vermindern. Die dort beobachteten geringen Emissionen können durch den Restsauerstoff des  $\text{N}_2$ -Trägergases (ca. 1 ppm) und vor allem durch die Zersetzung sauerstofffunktioneller Gruppen verursacht werden. Nach Erreichen der Oxidationstemperatur wurde dem Gasstrom Sauerstoff (5%) für die Oxidation beigemischt und die Rußprobe für vier Stunden isotherm oxidiert. Nach dem manuellen Abbruch der Oxidation konnte der Gasstrom auf reinen Stickstoff zurückgestellt werden. Die folgende Abkühlung konnte mittels Wasserkühlung auf wenige Minuten reduziert werden, wobei eine Emission im Regelfall nach drei Minuten nicht mehr messbar war.

Auf Basis der gezeigten TPO-Daten (siehe Abbildung 4.11) wurden jeweils drei Temperaturen ausgewählt, die sich im Anfangsbereich des ersten Emissionsanstiegs befinden. Diese Temperaturpunkte wurden anhand von 30-minütigen isothermen Oxidationen überprüft und ggf. optimiert, wobei sie in Tabelle 4.3 zusammengefasst sind.

**Tabelle 4.3 Temperaturen der isothermen Oxidation.**

	Mineralischer Diesel	Aral Ultimate	CTL	RME
$T_1$	325 °C	325 °C	350 °C	300 °C
$T_2$	350 °C	350 °C	375 °C	325 °C
$T_3$	375 °C	375 °C	400 °C	350 °C

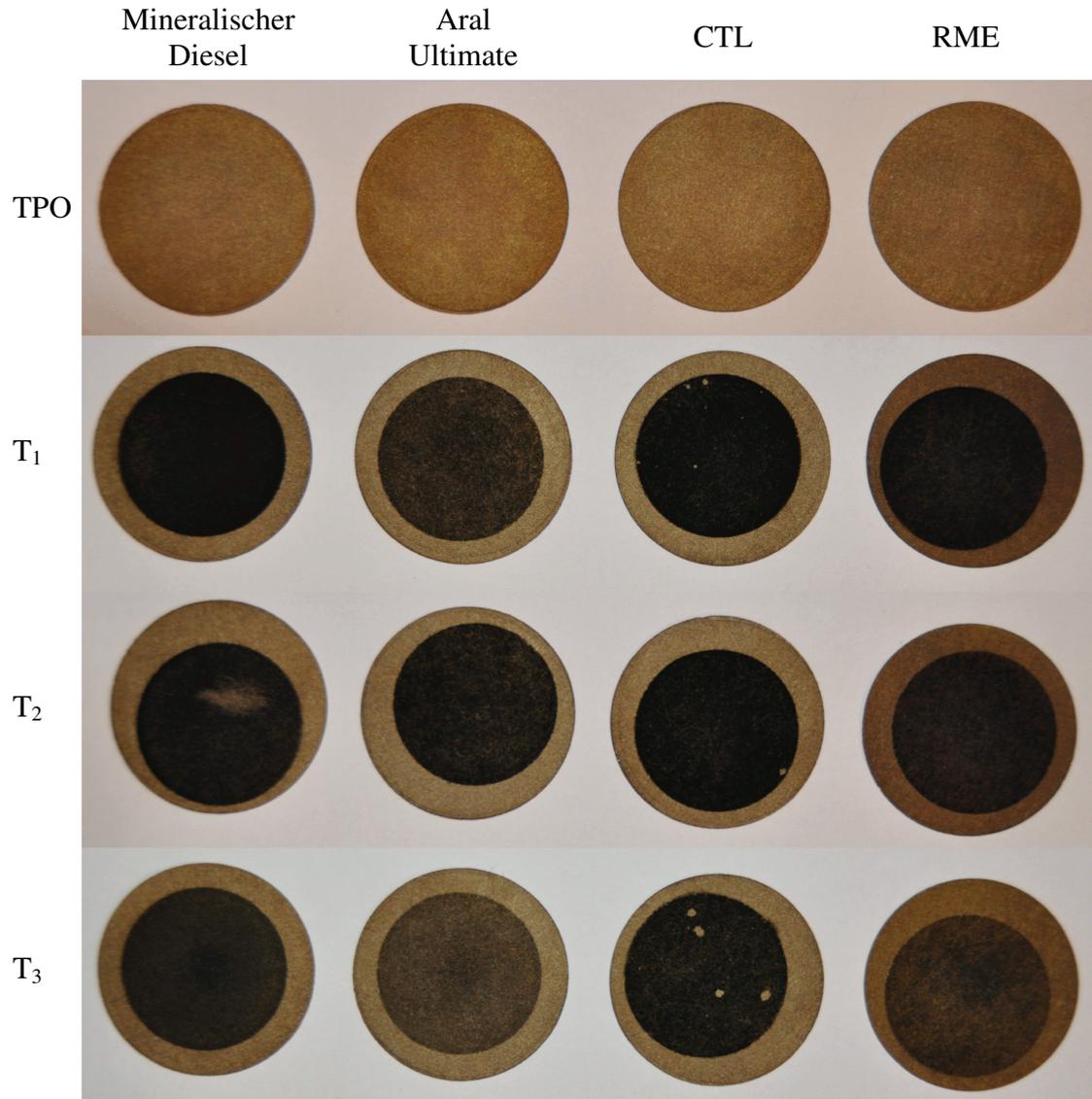
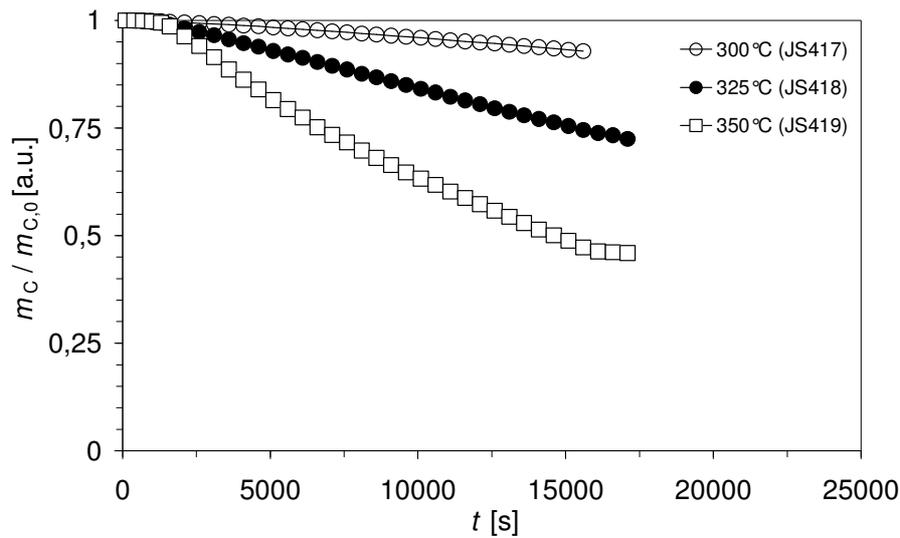


Abbildung 4.12 Filterproben der Sonderkraftstoff-Untersuchung nach der TPO (von 100 bis auf 700 °C bei 5 °C/min) bzw. der isothermen Oxidation bei  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$ .

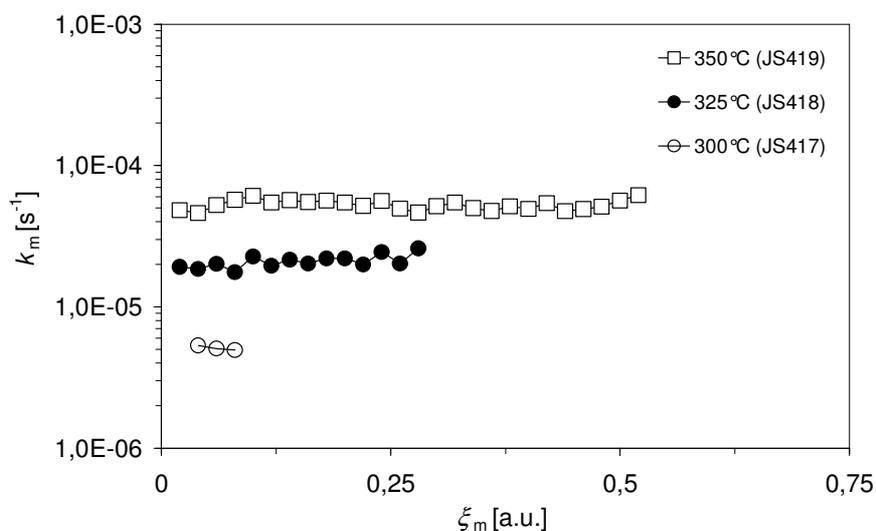
Abbildung 4.12 zeigt die Filter nach der entsprechenden Oxidation für die verwendeten Kraftstoffproben. Eine deutlich optische Aufhellung der Rußkuchen von  $T_1$  nach  $T_3$  ist sichtbar, was auf eine fortschreitende Oxidation schließen lässt. Die Rußschicht der CTL-Proben ist vereinzelt während des Oxidationsprozesses abgeplatzt. Dieses Phänomen ist bei keiner anderen der zahlreichen filterbasierten Oxidationen aufgetreten.

Die Ergebnisse der isothermen Versuche werden folgend näher diskutiert. Abbildung 4.13 zeigt den Verlauf der residualen Massenkonversion für RME-Ruß bei drei verschiedenen Konstant-Temperaturen ( $T_1$  -  $T_3$ ). Nach der Initialphase ist ein annähernd linearer Abfall zu beobachten. In Abhängigkeit von der Temperatur ist die Steigung dieses Verlaufs unterschiedlich.



**Abbildung 4.13** Massenkonversion bei konstanter Temperatur für RME-Ruß ( $T_1 = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 325 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_3 = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Ab 1500 s war die jeweilige Temperatur erreicht und Sauerstoff wurde zugeleitet.

Die Differenz in der Endmassenkonversion zwischen den Temperaturen  $T_1 - T_3$  ist mit jeweils ca. 25% deutlich. Aus den Verläufen der Massenkonversion ergibt sich nach Gleichung 2.5 der Ratenkoeffizient  $k_m$  pseudo-erster-Ordnung in Abhängigkeit von der Massenkonversion, der in Abbildung 4.14 dargestellt ist. Durch die annähernd linearen Verläufe der residualen Massenkonversion ergibt sich ein über die Massenkonversion konstanter Ratenkoeffizient. Die Höhe des Koeffizienten ist von der Temperatur und somit der Steigung der residualen Massenkonversion abhängig.



**Abbildung 4.14** Abhängigkeit des Ratenkoeffizienten  $k_m$  pseudo-erster-Ordnung von der Massenkonversion  $\xi_m$  für RME-Ruß ( $T_1 = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 325 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_3 = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Dies liegt in guter Übereinstimmung mit den Reaktivitätsdaten (siehe Abbildung 4.10). Der schnell ansteigende Emissionspeak mit geringer Halbwertsbreite lässt auf eine sehr homogene Rußzusammensetzung schließen. Beim Abbrand einer derartig homogenen Struktur kann der Ratenkoeffizient über mehrere Stunden konstant sein. Somit kann bei bestimmten Betriebspunkten mit Abgastemperaturen  $> 300\text{ °C}$  eine geringe passive Sauerstoff-Regeneration verzeichnet werden. Mehr Relevanz hat diese passive Sauerstoffregeneration bei einer Vollstrom-Rußprobenahme, da bei langen Berußungszeiten der Ruß bereits signifikant verändert werden kann.

In Anhang 2 ist der Verlauf der residualen Massenkonversion für CTL-Ruß dargestellt. Zu Beginn der Oxidation zeigt sich ein exponentieller Kurvenverlauf, der bei allen drei Temperaturen sehr ähnlich ist. Anschließend ist ein linearer Verlauf bis zum Abbruch des Experiments ersichtlich. Auffällig ist die gleiche Steigung der Verläufe bei  $375\text{ °C}$  und  $400\text{ °C}$ . Der Ratenkoeffizient  $k_m$  pseudo-erster-Ordnung ist in Anhang 3 in Abhängigkeit von der Massenkonversion für CTL-Ruß aufgetragen. Die Oxidationsraten sind dabei zu Beginn der Oxidation signifikant höher und fallen anschließend steil ab. Bei ca. 12,5% Massenkonversion stabilisieren sich die Raten auf einem annähernd konstanten Niveau. Dieses ist analog zur Steigung für  $375\text{ °C}$  und  $400\text{ °C}$  ähnlich hoch.

Der Vergleich mit den Reaktivitätsdaten (siehe Abbildung 4.10) zeigt einen breiteren Abbrandpeak im Vergleich zu RME-Ruß. Gerade der initiale Anstieg ist sehr flach, wodurch sich die Basis des Peaks stark verbreitert. Die reaktiveren Bestandteile, die diesen flachen Anstieg verursachen, bewirken hohe Abbrandraten zu Beginn der isothermen Oxidation. Anschließend kann sich eine konstante Rate einstellen.

Der Verlauf der residualen Massenkonversion für mineralischen Diesel ist in Anhang 4 dargestellt. Der anfänglich ausgeprägte exponentielle Abfall führt zu einer Differenz der Endmassenkonversionen um ca. 10%. Der in Anhang 5 beschriebene Ratenkoeffizient in Abhängigkeit von der Massenkonversion zeigt anfänglich eine hohe Rate, die ab ca. 7% Massenkonversion absinkt. Bei  $350\text{ °C}$  und  $375\text{ °C}$  nähert sich die Rate anschließend einem konstanten Niveau an, das sich bei diesen beiden Temperaturen nur geringfügig unterscheidet.

Die Reaktivitätsdaten (siehe Abbildung 4.10) weisen ein Emissionsprofil auf, das von allen untersuchten Rußproben das breiteste war. Dies deutet auf eine inhomogene Rußzusammensetzung hin. Die inkonstanten Ratenverläufe bis ca. 20% verdeutlichen diese Inhomogenität.

In Anhang 6 ist der Verlauf der residualen Massenkonversion für Aral Ultimate-Ruß dargestellt. Dabei zeigen die Verläufe einen initialen exponentiellen Abfall, der bei  $375\text{ °C}$  besonders ausgeprägt ist. Bei  $350\text{ °C}$  und vor allem bei  $325\text{ °C}$  sind im späteren Verlauf

konstante Steigungen zu beobachten. Die daraus errechneten Ratenkoeffizienten (siehe Anhang 7) zeigen für 375 °C eine abfallende Tendenz. Bei 350 und 325 °C ist nach dem anfänglichen leichten Abfall ein nahezu konstantes Niveau zu beobachten.

Die Emissionsdaten (siehe Abbildung 4.10) zeigen im Vergleich zu mineralischem Diesel ein etwas schmäleres Profil. Dennoch lässt die sehr hohe Halbwertsbreite auf eine komplexe Zusammensetzung schließen. Gerade der Verlauf bei 375°C verdeutlicht dies.

Die isothermen Experimente ermöglichen ferner eine Berechnung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius (Gleichung 2.4). In Abbildung 4.15 ist die Temperaturabhängigkeit des Ratenkoeffizienten der isothermen Oxidationsexperimente unter 5% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> dargestellt. Die Steigungen bei Aral Ultimate, mineralischem Diesel und CTL sind ähnlich und lassen somit auf geringe Unterschiede in der Aktivierungsenergie schließen. Die Höhe der Raten für mineralischen Diesel und Aral Ultimate sind vergleichbar, wobei die leicht höheren Raten von Aral Ultimate in Übereinstimmung mit den TPO-Reaktivitätsdaten stehen. Die Raten für den weniger reaktiven CTL-Ruß sind hingegen deutlich niedriger. RME ist sowohl in der Steigung als in der Höhe der Raten auffällig und gliedert sich nicht in die Reaktivitätsreihenfolge ein. Die Oxidationsrate ist somit in höherem Maße von der Oxidationstemperatur abhängig. Dies steht im Zusammenhang mit dem ungewöhnlich schmalen Emissionspeak der TPO-Experimente, der einen schlagartigen Abbrand bei Erreichen einer Zündtemperatur vermuten lässt.

Die nach Arrhenius errechneten Aktivierungsenergien sind mit den Reaktivitätsdaten in Tabelle 4.4 dargestellt. Alle Aktivierungsenergien mit Ausnahme der von RME weisen im Vergleich zu literaturbekannten Rußaktivierungsenergien sehr niedrige Werte auf (vgl. Punkt 2.3.4). Diese niedrigen Werte sind in Übereinstimmung mit der hohen Reaktivität der untersuchten Proben und gliedern sich in die Reaktivitätsreihenfolge ein.

**Tabelle 4.4 Reaktivitäts- und Kinetikparameter der Sonderkraftstoffproben.**

	T	RI	Aktivierungsenergie	Standardabweichung
Aral Ultimate	490	110	70,16 kJ/mol	8,55 kJ/mol
Mineralischer Diesel	510	102	74,29 kJ/mol	2,65 kJ/mol
RME	490	110	153,42 kJ/mol	4,15 kJ/mol
CTL	605	63	75,84 kJ/mol	13,49 kJ/mol

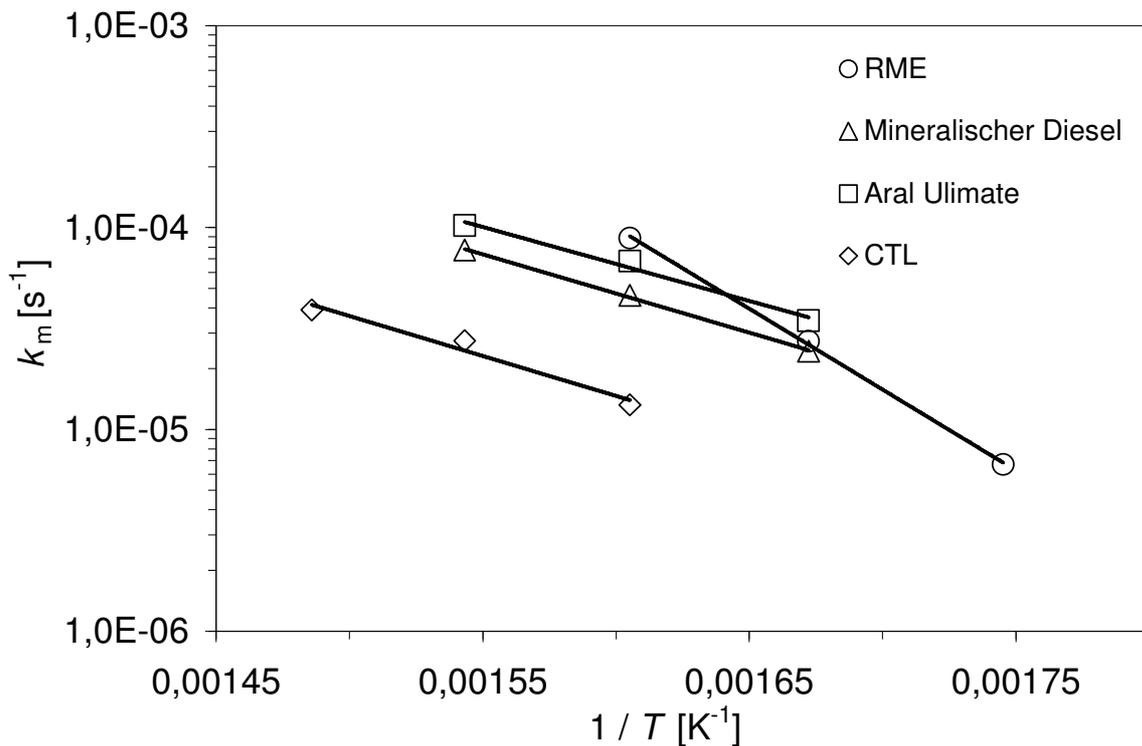


Abbildung 4.15 Temperaturabhängigkeit der Ratenkoeffizienten für RME ( $R^2 = 0,9993$ ), mineralischen Diesel ( $R^2 = 0,9987$ ), Aral Ultimate ( $R^2 = 0,9854$ ) und CTL ( $R^2 = 0,9693$ ) bei ( $n = 3$ ,  $m = 1$ ).

Aufgrund der begrenzten Probenanzahl je Rußart konnten keine weiteren Untersuchungen realisiert werden. Diese Limitierung ließ keine Ascheanalysen bezüglich möglicher katalytisch aktiver Verbindungen zu (siehe Punkt 4.1.2). Das sehr breite Emissionsprofil von Aral Ultimate- und mineralischem Diesel-Ruß ist vergleichbar mit den Proben von Abbildung 4.5. Da bei diesen Proben katalytische Aschebestandteile nachgewiesen werden konnten, ist auch bei den Sonderkraftstoffproben eine Beeinträchtigung nicht auszuschließen. Die ungewöhnlich hohe Reaktivität (vgl. Punkt 4.1.2) stützt die Vermutung einer katalytischen Beeinträchtigung.

#### 4.1.4 Relevanz von Reaktivitätsunterschieden für die DPF-Regeneration

Die Reaktivitätsuntersuchungen zeigen eine Vielfalt von unterschiedlichen Abbrandeigenschaften (siehe Punkt 4.1.2). Dabei können neben dem globalen Maximum einige lokale Maxima auftreten. Ferner können im DPF-abgelagerte Aschebestandteile katalytische Aktivität zeigen und die Reaktivität signifikant verschieben [125].

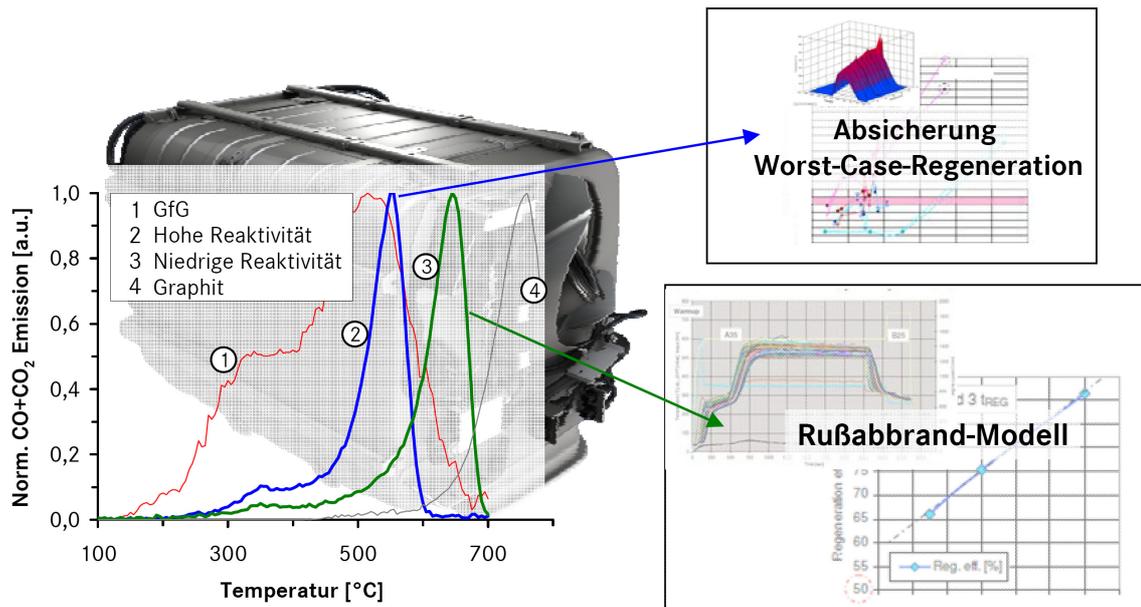


Abbildung 4.16 Auswahl optimaler Rußbeladungszyklen zur DPF-Bedienung [215, 216].

Eine Berücksichtigung dieser Reaktivitätsunterschiede ist für die Applikation des DPF-Systems von großer Bedeutung. *Massner et al.* [215, 216] zeigen deutlich den Einfluss unterschiedlicher Reaktivitäten auf die Serienapplikation. Bereits kleine Veränderungen im Applikationsstand können die Reaktivität und damit die Wahl der optimalen Rußbeladungszyklen signifikant verändern (siehe Abbildung 4.16).

Zusätzlich verdeutlicht Abbildung 4.9 die große Spanne der Reaktivität der gemessenen Proben. Eine höhere Reaktivität kann die thermische Belastungsgrenze der DPF-Keramik überschreiten und zu Schädigungen im Feld führen. Eine unerwartet niedrigere Reaktivität kann hingegen zu unvollständigen Regenerationen führen. Dabei führt eine mögliche Teilregeneration zu einem verschobenen Differenzdruckanstieg. Somit wird die Regeneration deutlich später - also bei einer höheren Beladungsdichte - ausgelöst. Die deutlich höhere Rußbeladung kann bei der exothermen Regeneration wiederum zu thermischen Schäden an der Keramik führen [218].

Ferner nimmt auch die Kraftstoffzusammensetzung einen signifikanten Einfluss auf die Rußreaktivität. Die Experimente zur Kraftstoffabhängigkeit der Reaktivität zeigen innerhalb des verwendeten Motors deutliche Unterschiede (siehe Punkt 4.1.3). Neben den unterschiedlichen Abbrandtemperaturen wird vor allem die Breite des Abbrandprofils verändert. Jedoch sind weitere Versuche an anderen Motoren in unterschiedlichen Leistungsklassen nötig, um diesen Trend verallgemeinern zu können.

---

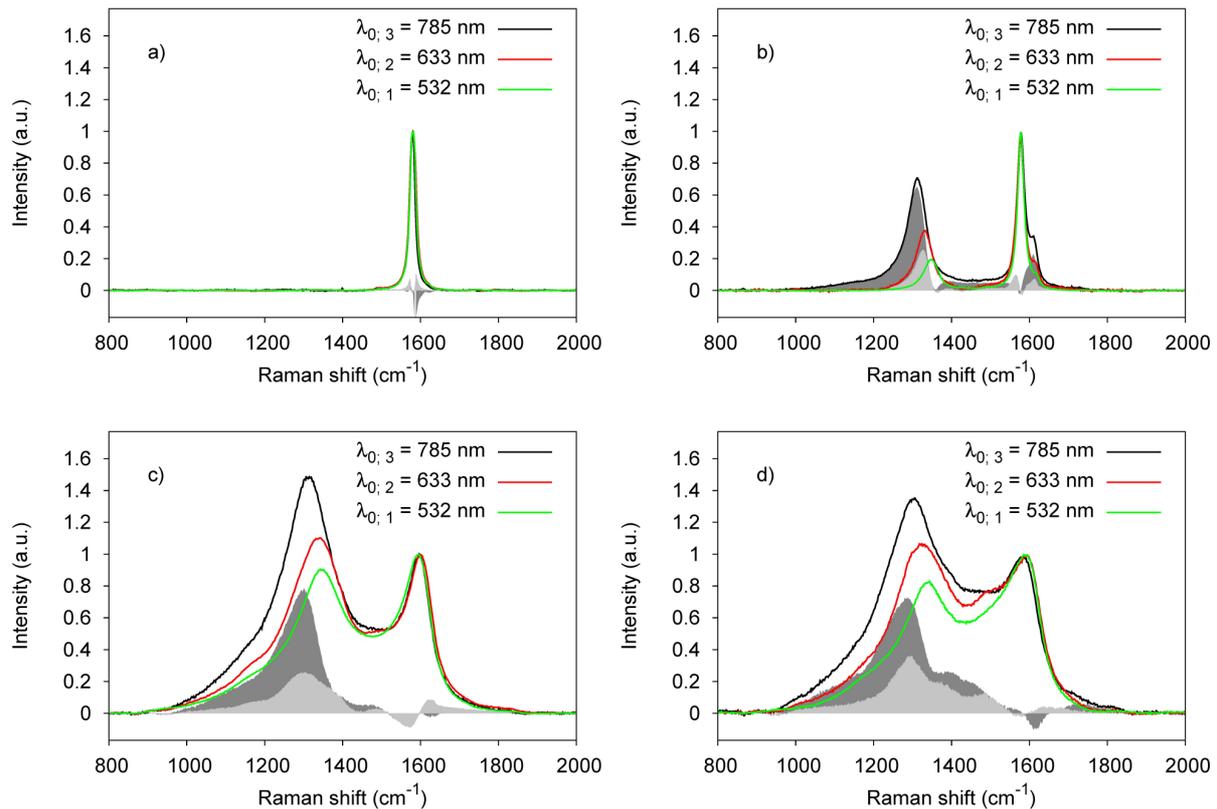
Begründet durch die Vielfalt der verschiedenen Rußreaktivitäten und die Auswirkungen auf die DPF-Regeneration ist eine Charakterisierung der Rußreaktivität bei der Motorenentwicklung entscheidend für einen langlebigen Betrieb eines DPF. Dabei hat sich die TPO in zahlreichen Routineanalysen bewährt [215, 216].

## 4.2 Bestimmung der Rußstruktur

Die Raman-Mikrospektroskopie hat sich in den letzten Jahren zu einer der wichtigsten Methoden zur Strukturbestimmung von Rußproben entwickelt. Jedoch muss die strukturelle Information mathematisch aus den Daten gewonnen werden. Hierfür haben sich eine Reihe von Regressionsmethoden etabliert, wobei die 5-Banden-Regression nach *Sadezky et al.* [36] am häufigsten verwendet wird.

In vorhergehenden Arbeiten [44, 124] haben sich bei der Verwendung der 5-Banden-Regression, die in Punkt 2.4.4 näher beschreiben ist, vor allem im D4-Bereich zusätzliche Banden gezeigt. Diese nicht in der Regressions-Methode berücksichtigten Banden führten zu einer signifikanten Beeinträchtigung der Regressionsgüte. Ähnliche Limitierungen konnten von *Liu et al.* [219] und *Larouche et al.* [220] beobachtet werden.

Über die Nutzung des dispersiven Effekts von Kohlenstoffspektren (siehe Punkt 2.4.5) konnte die Mehrwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie (MWRM) zur strukturellen Charakterisierung von Dieselrußproben entwickelt werden. Erste Untersuchungen wurden durchgeführt, um den von der Literatur (siehe Punkt 2.4.5) vorhergesagten dispersiven Effekt auf eine analytische Nutzbarkeit zu prüfen (siehe Abbildung 4.17). Die theoretisch von der Anregungswellenlänge unabhängige Schwingung des HOPG zeigt die Schwingung für ideal geordnete graphitische Ebenen bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  für alle verwendeten Anregungswellenlängen ( $\lambda_{0;1}$ ,  $\lambda_{0;2}$  und  $\lambda_{0;3}$ ; siehe Abbildung 4.17, a) [109]. Die Invarianz dieser G-Bande ist ferner für verschiedene kohlenstoffhaltige Materialien beschrieben [31, 36, 170, 176, 178, 180, 221]. Jedoch ist die D-Bande von gestörten graphitischen Schichten in Graphitpulver (siehe Abbildung 4.17, b) wellenlängenabhängig. Mit steigender Wellenlänge tritt eine Erhöhung der Intensität und eine Rotverschiebung der Bande von 1348 über 1335 zu  $1314\text{ cm}^{-1}$  auf. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der in der Literatur veröffentlichten Verschiebung für Graphit von 40 bis  $50\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$  [184]. Zusätzlich kann eine kleine wellenlängenabhängige Schulter bei ca.  $1620\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, die Schwingungen von gestörten Graphenschichten zugeordnet werden kann [36].



**Abbildung 4.17** Raman-Spektren von HOPG a), Graphitpulver b), Dieselruß c) und GfG-Ruß d) (geordnet nach steigender struktureller Unordnung) bei drei verschiedenen Anregungswellenlängen am LabRAM HR gemessen:  $\lambda_{0,1} = 532$  nm (2,33 eV),  $\lambda_{0,2} = 633$  nm (1,96 eV),  $\lambda_{0,3} = 785$  nm (1,58 eV). Die dunkelgraue Fläche ist die Spektrendifferenz  $\lambda_{0,3} - \lambda_{0,1}$  und die hellgraue Fläche  $\lambda_{0,2} - \lambda_{0,1}$  [123].

Als Rußprobe höherer struktureller Ordnung wurde ein Dieselruß gewählt, bei dem der dispersive Charakter deutlich ausgeprägter ist (siehe Abbildung 4.17, c). Alle Rußspektren setzen sich aus einer betonten D-Bande und einer G-Bande zusammen, wobei eine starke Überlappung der Banden auftritt. In der Überlappungsregion konnte eine nur geringe Erhöhung der Intensität bei höheren Anregungswellenlängen festgestellt werden. Die D-Bande verschiebt sich dabei von 1345 über 1335 zu 1312 cm<sup>-1</sup>.

GfG-Ruß ist durch seine Herstellungsmethode (siehe Punkt 3.1.2) hoch gestört und weist einen hohen Anteil amorpher Domänen auf. Dieser Ruß, der als Reaktivitätsgrenze eingesetzt wird, zeigt den stärksten dispersiven Charakter und eine deutliche Bandenüberlappung. Abbildung 4.17, d zeigt die Intensitätszuwächse in dieser Überlappungsregion bei höheren Anregungswellenlängen. Die Position der D-Bande verschiebt sich hierbei von 1338 zu 1320 und 1302 cm<sup>-1</sup>.

Die Nutzung dieses dispersiven Effekts erfolgt über eine Differenzbildung [109, 123]. Dafür wird von dem Spektrum mit der höheren Anregungswellenlänge das Spektrum der niedrigeren

Anregungswellenlänge subtrahiert. Das daraus resultierende Differenzspektrum ist als dunkelraue Fläche für  $\lambda_{0,3} - \lambda_{0,1}$  und als hellgraue Fläche für  $\lambda_{0,2} - \lambda_{0,1}$  in Abbildung 4.17 dargestellt [123]. Die marginalen negativen Anteile der Flächen resultieren aus geringfügigen Verschiebungen der Spektren untereinander.

Mittels Integration kann die strukturelle Information dieser Differenzspektren in einen Parameter überführt werden, der Korrelationen mit der Reaktivität ermöglicht (siehe Punkt 4.4.1) [123]. Im Gegensatz zu der 5-Banden-Regression, die verschiedene strukturelle Parameter liefert, bündelt das Differenzintegral (DI) die gesamte Information der strukturellen Ordnung in einen Parameter. Da die Wellenlängenabhängigkeit weitestgehend auf ungeordnete kohlenstoffhaltige Materialien beschränkt ist, können Signale von Verunreinigungen das DI nur geringfügig stören.

### 4.3 Validierung eines leitfähigkeitsbasierten Sensors

Das in Punkt 2.6.2 beschriebene Prinzip eines leitfähigkeitsbasierten Partikelsensors wird im Folgenden auf seine Tauglichkeit zur Detektion von beschädigten DPF-Systemen untersucht. Die verwendeten Sensoren (siehe Punkt 3.4.1) werden dabei mit einem unabhängigen photoakustischen Messverfahren (siehe Punkt 2.7) mittels Prüfstandmessungen und Testfahrten validiert.

#### 4.3.1 Prinzipstudien am Motorenprüfstand

Für eine ganzheitliche Charakterisierung des Leitfähigkeitssensors wurden Versuche an einem Motorenprüfstand am Abgaszentrum der Automobilindustrie durchgeführt. Ein stationärer Motorbetriebspunkt ermöglicht eine weitgehend gleichbleibende Abgaszusammensetzung. Der zeitliche Verlauf der Rußkonzentration wies ein nahezu konstantes Niveau bei ca.  $6,5 \text{ mg/m}^3$  auf, das in Abbildung 4.18 dargestellt ist. Die Abweichungen bei ca. 1200, 1800 und 2450 s waren durch die kurzzeitige Entnahme des Smokemeters bedingt. Die Smokemeter-Messungen bestätigten die Ergebnisse des MSS. Zusätzlich wurde über TPO-Untersuchungen die Temperatur der maximalen Emission des Rußes mit  $610 \text{ }^\circ\text{C}$  und der desorbierbare Anteil mit 3,5% bestimmt. Somit konnte für die Experimente von einem typischen Pkw-Motoren-Ruß ohne hohe HC-Belastung ausgegangen werden.

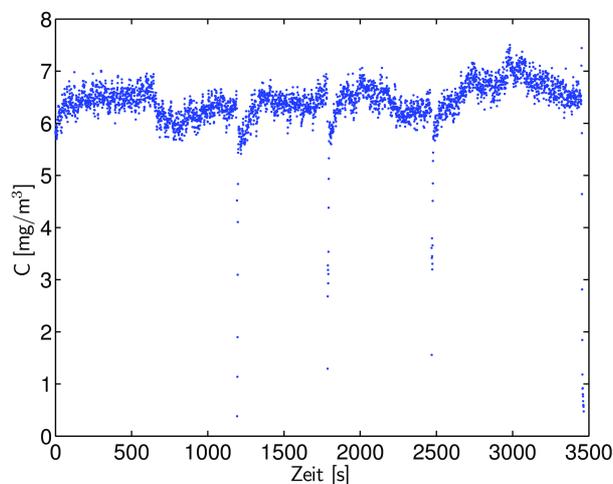
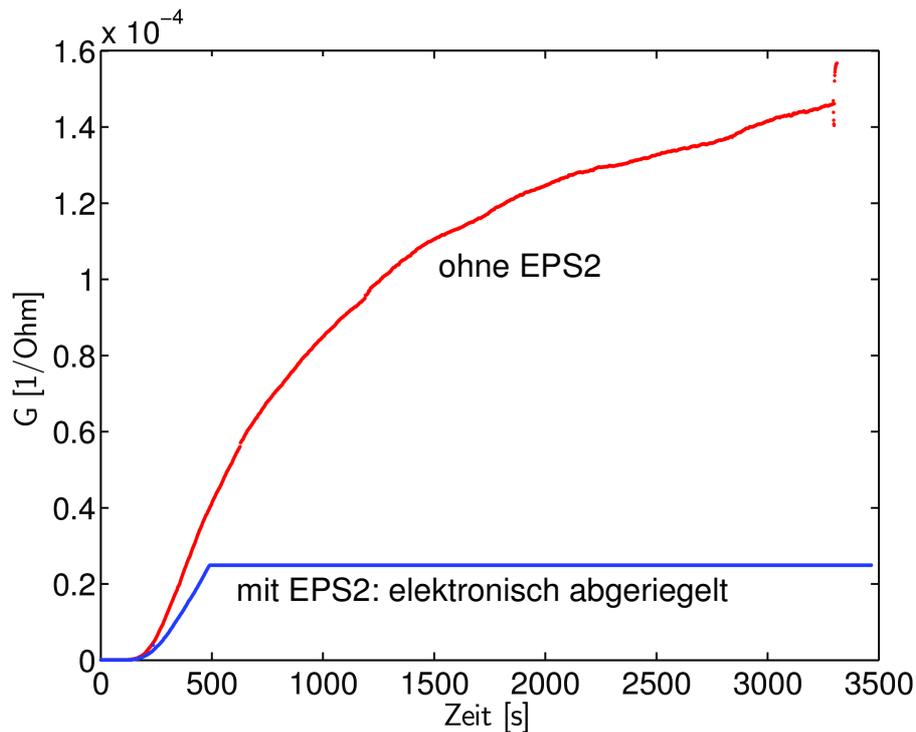


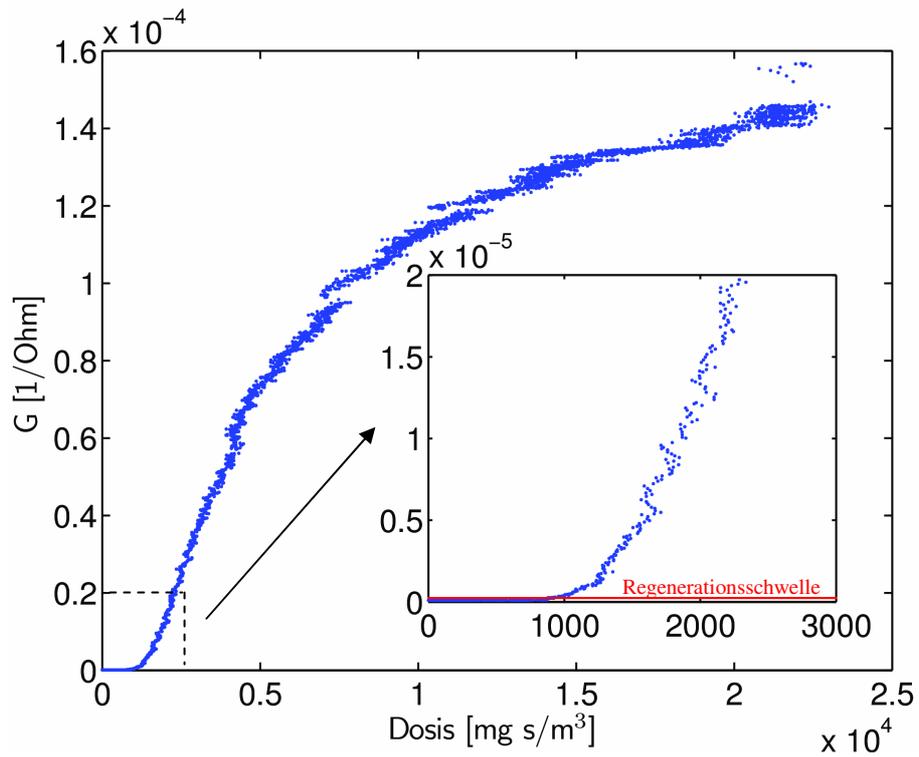
Abbildung 4.18 Über MSS bestimmte Rußkonzentration bei 1800 U/min und 130 Nm.



**Abbildung 4.19** Zunahme des elektrischen Leitwerts  $G$  bei den in Abbildung 4.18 dargestellten Rußemissionen. Dabei werden ein Partikelsensor mit der EPS2-Steuerelektronik (bis maximal  $1000 \mu\text{A}$ ) und der andere Sensor direkt über ein Multimeter ausgelesen.

Die erhöhte Rußkonzentration ist bedingt durch den geschädigten DPF. Die Signalverläufe der verbauten Partikelsensoren sind in Abbildung 4.19 enthalten, wobei die Sensoren ein unterschiedliches Ansprechverhalten zeigen. Dies könnte durch strömungsbedingte Änderungen oder Bauteilvarianzen bedingt sein. In der Anfangsphase war trotz konstanter Rußemission kein Signal erkennbar, bis genügend Ruß auf den Sensorelementen abgelagert war, um erste Dendriten auszubilden (siehe Punkt 2.6.2). Nachdem die ersten Leitfähigkeitspfade ausgebildet wurden, stieg der Leitwert zuerst exponentiell an, bis er ein annähernd lineares Verhalten aufzeigt. Bei höheren Beladungen bewirkte eine weitere Erhöhung der Rußmenge eine immer kleiner werdende Signalerhöhung.

Um die Güte der Signale bewerten zu können, wird eine Korrelation zwischen der Rußkonzentration und dem Sensorsignal angestrebt. Da der Partikelsensor den abgelagerten Ruß über die Zeit kumuliert, muss die Referenz - der MSS - ebenfalls über die Zeit integriert werden. Die daraus errechnete Dosis ist in Abbildung 4.20 gegen den Leitwert des Sensors aufgetragen. Nach einer exponentiellen Anstiegsphase folgt ein Bereich mit linearer Korrelation. Dies ist die Basis für eine Verwendung als Rußsensor zur Detektion von beschädigten DPF-Systemen. Für den Serienbetrieb wird jedoch je nach Applikationsstand nur ein geringer Teil dieses Bereiches bis zur Regenerationsschwelle verwendet.



**Abbildung 4.20** Korrelation des Leitwerts mit der Rußdosis für den Partikelsensor ohne EPS2. Die Regenerationsschwelle des regulären Betriebs ist zusätzlich eingezeichnet.

### 4.3.2 Testfahrten auf öffentlichen Strecken

Nach den grundlegenden Untersuchungen zur Eignung des Sensorprinzips wurden Testfahrten auf öffentlichen Strecken angestrebt, um Möglichkeiten und Limitierungen detailliert zu ergründen. Von den zahlreichen Erprobungsfahrten werden im Folgenden zwei Fahrten näher diskutiert, die die Stärken und Schwächen des Sensorprinzips verdeutlichen.

Die Überlandfahrt von Ingolstadt nach München auf der Bundesstraße (B 13) ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Enthalten sind Streckenabschnitte innerhalb der jeweiligen Stadtgebiete, wobei in Ingolstadt eine innerstädtische Stausituation mit geringem Verkehrsfluss zu verzeichnen war. Das Geschwindigkeitsprofil verdeutlicht die einzelnen Fahrsituationen.

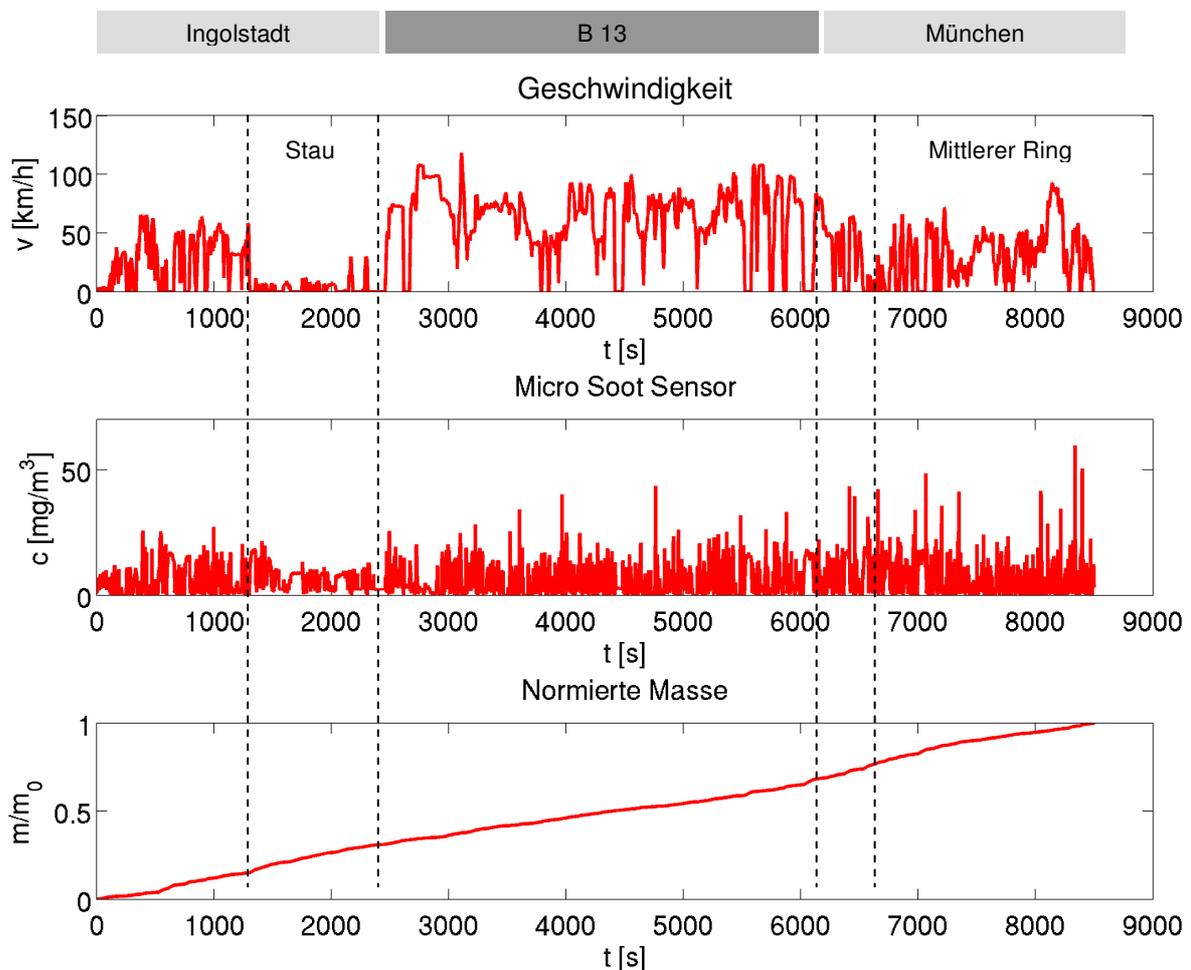
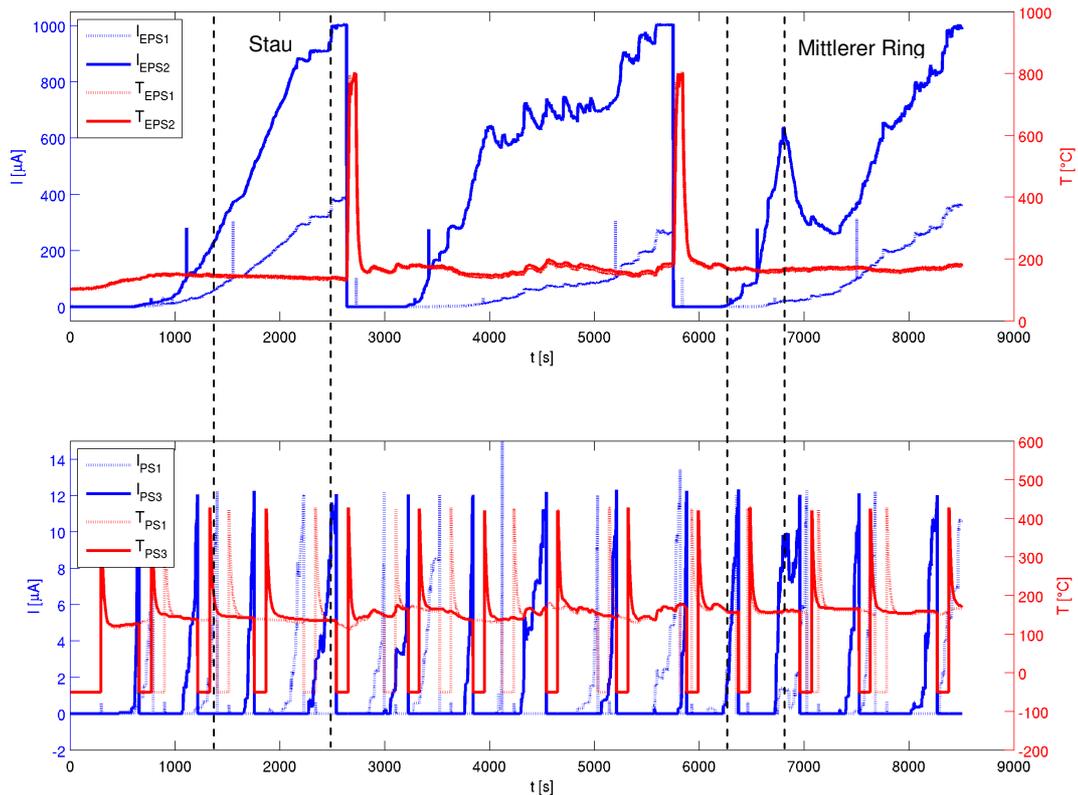


Abbildung 4.21 Überlandfahrt von Ingolstadt (I) nach München (M) unter Darstellung des Geschwindigkeits-, oben und des Rußkonzentrationsverlaufs, mittig. Der normierte Verlauf des MSS-Integrals ist unten abgebildet.

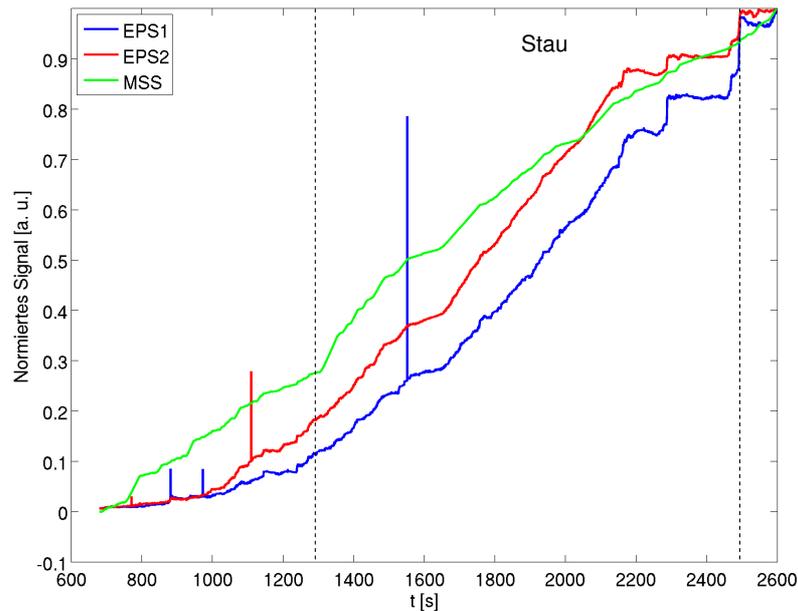


**Abbildung 4.22** Übersicht über die Verläufe der manuell regenerierten Sensoren (EPS1 und EPS2) und automatisch regenerierenden Sensoren (PS1 und PS3) sowie deren Temperaturen. Die beiden Temperatursprünge von EPS1 und EPS2 auf 800 °C sind manuell ausgelöste Regenerationen.

Die Rußkonzentration unterliegt bei dieser Testfahrt sehr hohen Schwankungen, die durch das hohe Verkehrsaufkommen, Geschwindigkeitsbeschränkungen, Ampeln und Ortschaften begründet werden können. Analog zu Punkt 4.3.1 wird die Rußkonzentration über die Zeit integriert, um eine Vergleichbarkeit mit dem kumulierenden Sensor zu erhalten. Die Verläufe der manuell und automatisch regenerierten Sensoren sind mit den zugehörigen Temperaturen in Abbildung 4.22 dargestellt.

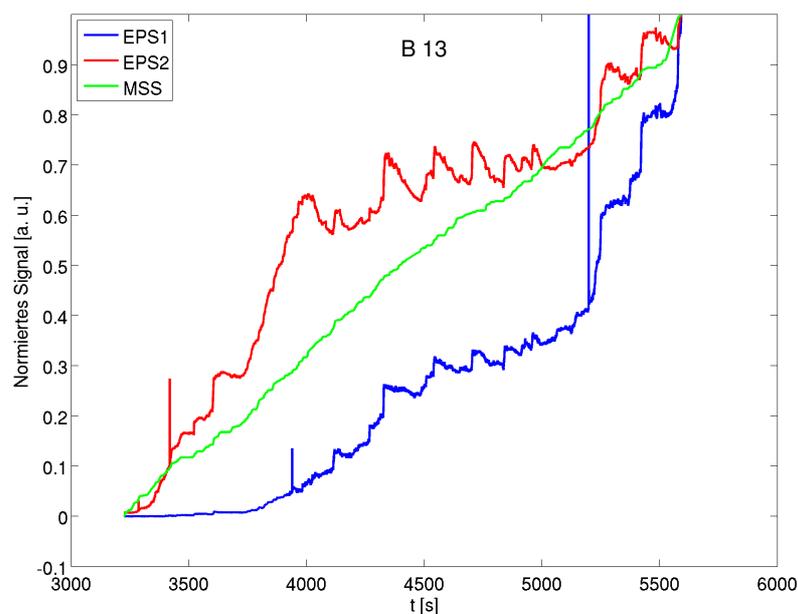
EPS1 und EPS2 weisen ein gleiches Temperaturprofil während der gesamten Messfahrt auf. Die Leitfähigkeiten zeigen einen ähnlichen Verlauf, wobei EPS1 eine niedrigere Signalzunahme aufweist. Dies kann durch eine Beeinflussung der Abgasströmung von anderen Sensoren, die direkt vor EPS1 eingebaut sind, oder durch Bauteilvarianzen hervorgerufen werden.

Durch die niedrige Regenerationsschwelle von 12 µA zeigen PS1 und PS3 nur in wenigen Bereichen Signale, da der Regenerationsprozess und die anschließende Berußung bis zum ersten messbaren Signal die meiste Zeit in Anspruch nehmen. Im Folgenden werden die Sensorsignale mit dem MSS-Integral korreliert.



**Abbildung 4.23** Korrelation der Sensorsignale (EPS1 und EPS2) mit dem MSS-Integral (MSS) im Stadtgebiet Ingolstadt mit einer Stauphase. Die Verläufe sind dabei jeweils auf den Endpunkt normiert.

Der innerstädtische Bereich mit der integrierten Stauphase zeigt, dass der grundsätzliche Verlauf der Sensorsignale dem des MSS-Integrals entspricht. Bedingt durch das nichtlineare Ansprechverhalten am Anfang einer Sensorbeladung (siehe Punkt 4.3.1) bildet sich bis ca. 1000 s eine signifikante Abweichung von der Referenz - dem MSS-Integral - aus.

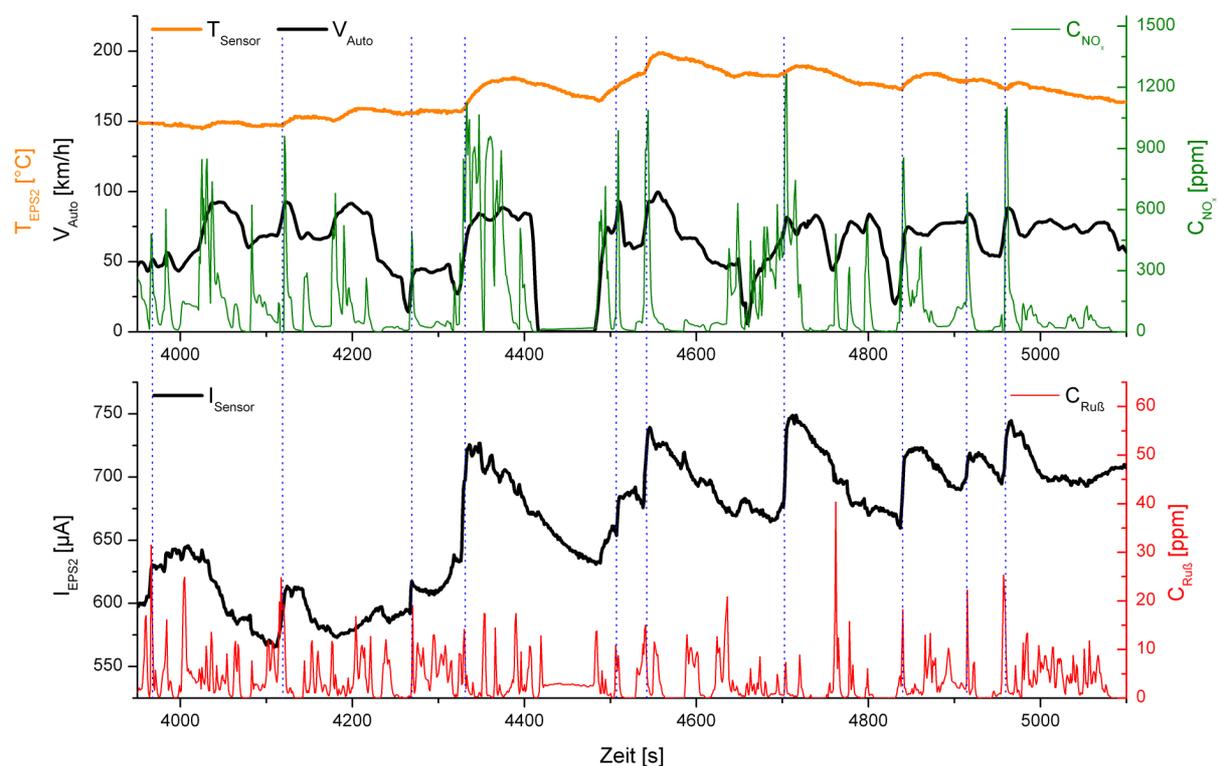


**Abbildung 4.24** Verlauf der Sensorsignale (EPS1 und EPS2) in Korrelation mit dem MSS-Integral (MSS) auf der B 13. Die Verläufe sind dabei jeweils auf ihren Endpunkt normiert.

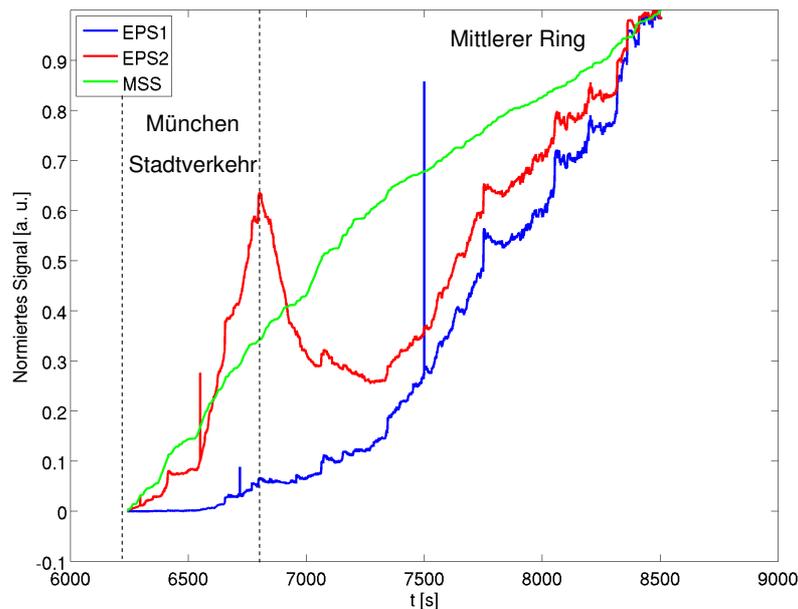
Die vereinzelt Messpunkte, die einen Ausschlag von nur einer Sekunde Länge aufweisen, werden entweder durch das Umschalten des Messbereichs oder durch die Kontaktierung ausgelöst. In diesem Bereich der Fahrt zeigen die Sensoren PS1 und PS3 eine Korrelation unter nur geringen Abweichungen mit der Referenz (siehe Anhang 8).

Nach dem Ende des Staus wurde die Regeneration von EPS1 und EPS2 ausgelöst, da EPS2 das Maximum von  $1000 \mu\text{A}$  erreicht hatte. Ab ca. 3200 s sind die ersten Signale wieder messbar und in Abbildung 4.24 eingetragen. Dieser Streckenabschnitt der B 13 verläuft parallel zur Autobahn A 9 und führt durch einige Ortschaften. Das unterschiedliche Ansprechverhalten der Sensoren setzt sich auch bei diesem Teilstück fort.

Zwischen 4000 und 5000 s sind Schwankungen im Leitfähigkeitssignal erkennbar. Die Temperaturschwankungen in diesem Bereich, die durch Beschleunigungen hervorgerufen werden, können einen Einfluss auf das Signal haben. Jedoch zeigt Abbildung 4.25 signifikante Signalsprünge bei den Beschleunigungsvorgängen, die mit  $\text{NO}_x$ -Konzentrationsprüngen zeitlich übereinstimmen.



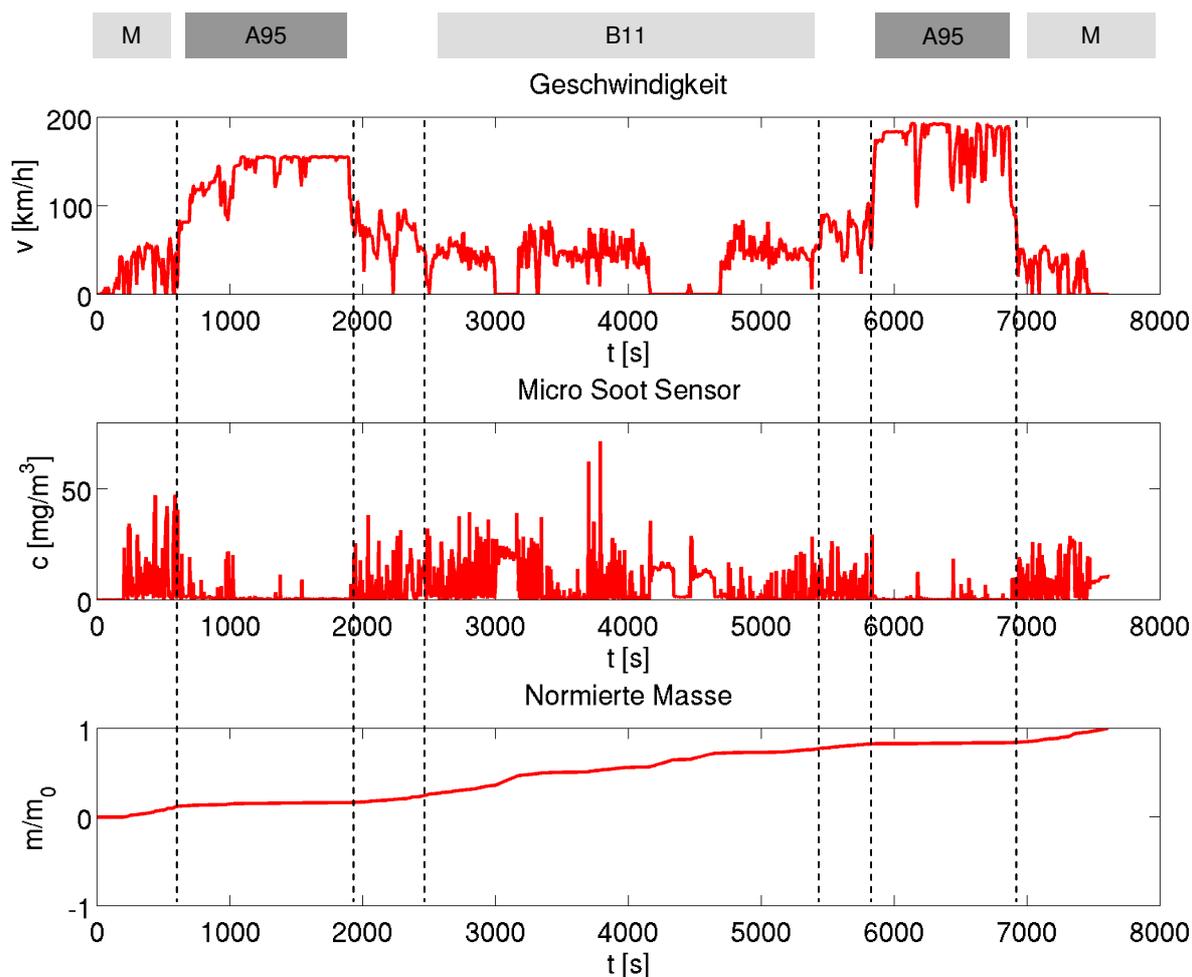
**Abbildung 4.25** Verlauf der wichtigsten Parameter während der Messfahrt. Temperatur des EPS2-Sensors, Geschwindigkeit des Fahrzeugs und die  $\text{NO}_x$ -Konzentration, oben. Der Verlauf des EPS2-Sensorsignals und der Rußkonzentration, unten. Die Positionen der Signalsprünge sind mittels blau gestrichelten Linien hervorgehoben.



**Abbildung 4.26** Korrelation der Sensorsignale (EPS1 und EPS2) mit dem MSS-Integral (MSS) im Münchner Stadtverkehr. Die Verläufe sind dabei jeweils auf ihren Endpunkt normiert.

Nach dem  $\text{NO}_x$ -Stoß sinkt das Leitfähigkeitssignal exponentiell ab. Dieses Phänomen ist ebenfalls bei den Messfahrten unter konstanter Geschwindigkeit aufgetreten (siehe Punkt 4.3.3) und wird in Punkt 4.3.4 eingehend untersucht. Vor der Einfahrt in den Münchner Stadtverkehr wurden die Sensoren regeneriert, wobei die Sensorenverläufe und die Referenz in Abbildung 4.26 eingetragen sind. Auffällig ist dabei der sehr schnelle Signalanstieg bei EPS2, der bei der folgenden Fahrt auf dem Mittleren Ring wieder abgebaut wird. Der automatisch regenerierende Sensor PS3 weist analog dazu ebenfalls einen Signalabfall auf (siehe Anhang 9). Im selben Bereich zeigt EPS1 jedoch ein nahezu stagnierendes Verhalten. Auch die Ruß- und  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen geben hierbei keine Erklärungsmöglichkeit für diese Signalbeeinflussung. Die kleineren sprunghaften Signalanstiege (bei 6400, 6650, 6800, 7070 und 7340 s) lassen sich analog zu Abbildung 4.25 über  $\text{NO}_x$ -Konzentrationspitzen nachvollziehen.

Zur Untersuchung des Einflusses von hohen Lastwechseln und Geschwindigkeiten wurde eine Strecke mit mehreren Bergfahrten und hohen Autobahnanteilen gewählt. Gefahren wurde von München via Autobahn A 95 zum Kochelsee mit anschließenden Serpentinfahrten zwischen dem Kochelsee und dem Walchensee (ca. 200 m Höhenunterschied), wobei die Rückfahrt erneut über die A 95 führte.

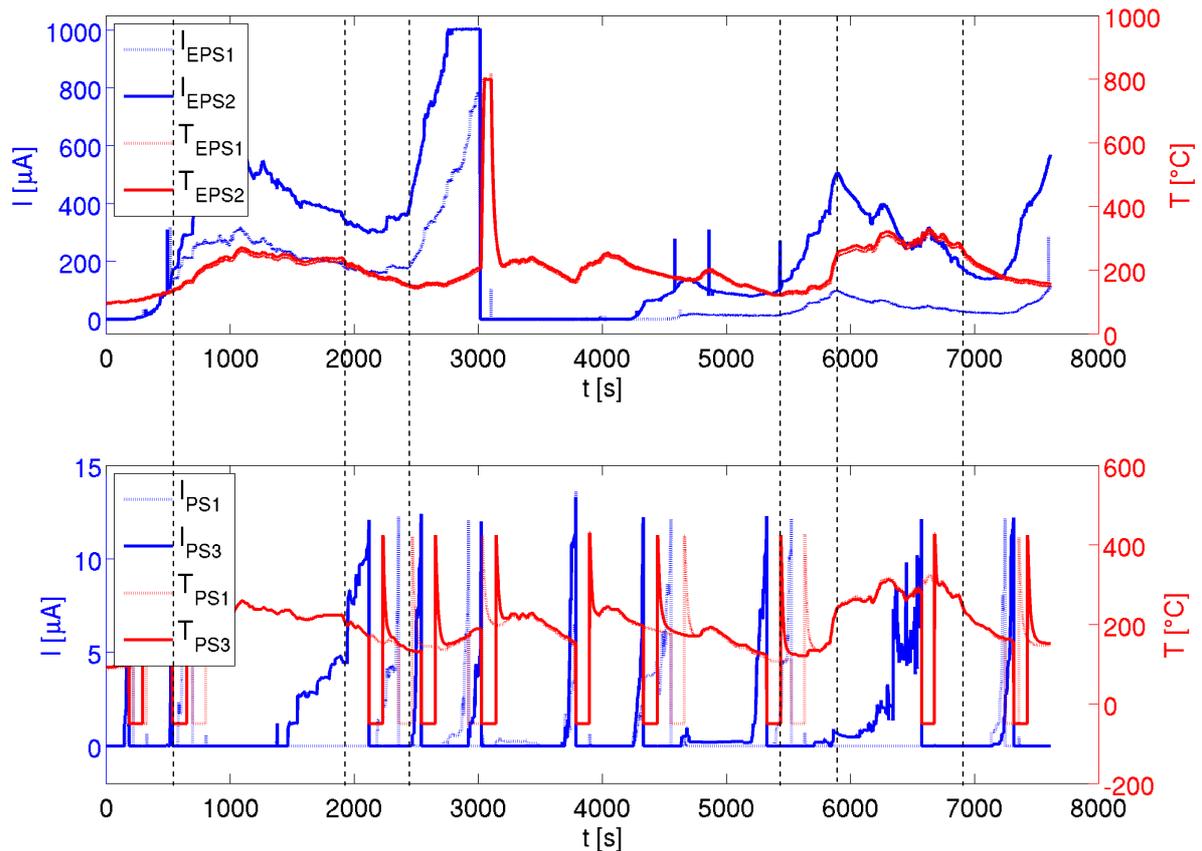


**Abbildung 4.27** Messfahrt München - Walchensee - München mit hohem Autobahnanteil (A 95) und Serpentinfahrten auf der B 11 zwischen dem Kochelsee und dem Walchensee. Das Geschwindigkeitsprofil, oben, der Rußkonzentrationsverlauf, mittig und das normierte MSS-Integral, unten.

Abbildung 4.27 zeigt das Geschwindigkeitsprofil mit den entsprechenden Rußkonzentrationen. Bei den beiden Autobahnscenarien sind verkehrsbedingte Geschwindigkeitsabfälle zu verzeichnen, die durch die folgenden Beschleunigungen Einfluss auf die Rußemission nehmen.

Erkennbar sind zusätzlich die konstanten Emissionen bei den Pausen zwischen den Streckenabschnitten bei ca. 3000 und 4500 s. Die gemessenen Sensorsignale und die entsprechenden Temperaturen sind in Abbildung 4.28 dargestellt. Bedingt durch die unterschiedlichen Fahrbedingungen weisen die Sensortemperaturen große Schwankungen mit Spitzen von über 300 °C auf.

Die beiden Standzeiten, in denen der Motor im Stand zur Stromversorgung betrieben wurde, lassen die Abgasanlage an Temperatur verlieren. Bei 3000 s wurden EPS1 und EPS2 manuell regeneriert, da EPS2 das maximale Signal von 1000  $\mu\text{A}$  erreicht hatte.



**Abbildung 4.28** Übersicht über die Verläufe der manuell regenerierten Sensoren (EPS1 und EPS2) und automatisch regenerierenden Sensoren (PS1 und PS3) sowie deren Temperaturen. Bei 3000 s werden EPS1 und EPS2 bei 800 °C manuell regeneriert.

Analog zu Abbildung 4.22 zeigen die EPS-Sensoren ein unterschiedliches Beruungsverhalten. Die Bedingungen während der Autobahn- und Bergstrecken werden folgend näher betrachtet und mit dem MSS-Integral korreliert.

In Abbildung 4.29 sind die Verläufe der Fahrt von München zum Walchensee aufgetragen. Im Münchner Stadtverkehr korrelieren nach kurzer Zeit die EPS-Sensorsignale mit dem MSS-Integral, wobei auch einzelne Sprünge gut abgebildet werden können. Ab ca. 1100 s wurde auf der Autobahn der Tempomat eingeschaltet. Dies führt zu einem signifikanten Signalabfall beider Sensoren trotz stetiger Rußemission.

Vergleichbar zum Streckenteil in München zeigt die Bergfahrt eine Korrelation der normierten EPS-Signale mit dem MSS-Integral. Der Signalverlauf von PS3 (siehe Abbildung 4.30) weist ebenfalls eine Korrelation mit dem MSS-Integral auf. Dabei folgt das Sensorsignal in Stufen dem MSS-Integralverlauf.

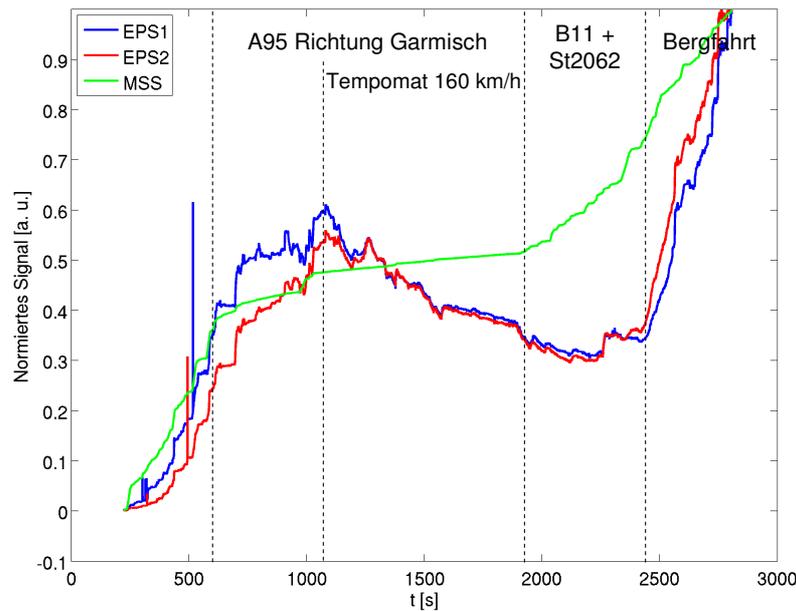


Abbildung 4.29 Korrelation der Sensorsignale (EPS1 und EPS2) mit dem MSS-Integral (MSS) von München zum Walchensee.

Vor dem zweiten Teil der Bergfahrt sind in den Stillstandszeiten verschiedene konstante Rußemissionen erkennbar (siehe Abbildung 4.27, oben). Ab 4200 s ist ein nahezu konstantes Emissionsniveau von 14 - 16 mg/m<sup>3</sup> erkennbar. Nach ca. zwei Minuten wurde automatisch der Betriebspunkt im Stand verändert, der zu einem Emissionsniveau von ca. 1 mg/m<sup>3</sup> führt.

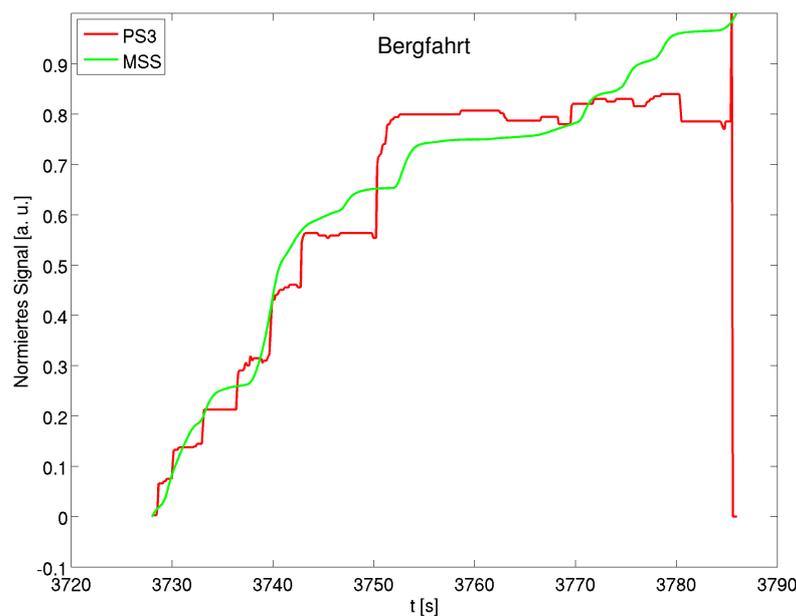
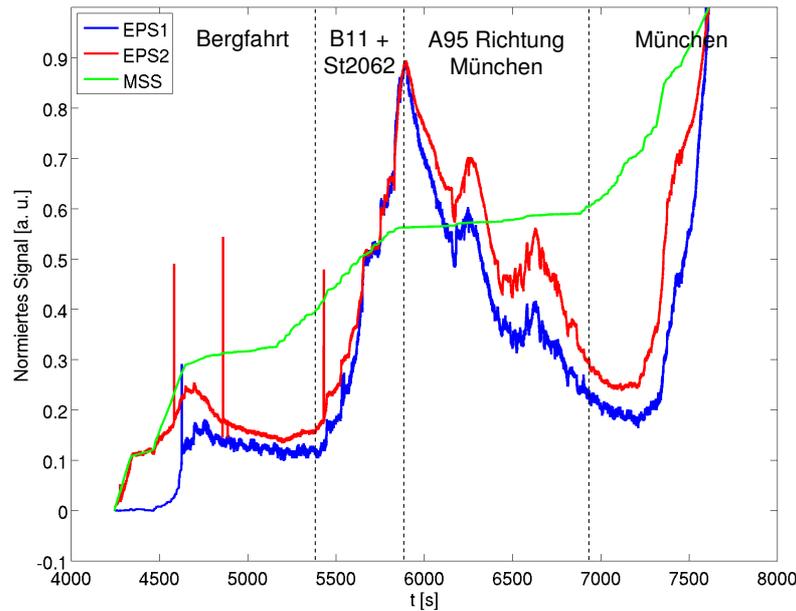


Abbildung 4.30 Normierter Sensorverlauf des automatisch regenerierten Sensors PS3 im Vergleich mit dem MSS-Integral (MSS).



**Abbildung 4.31** Einfluss der Fahrtbedingungen auf das Sensorsignal (EPS1 und EPS2) im Vergleich mit dem MSS-Integral (MSS).

Ein kurzes Anfahren bei 4450 s stellte erneut ein hohes Niveau von 9 - 13 mg/m<sup>3</sup> her. Dieses Emissionsprofil ergibt im MSS-Integral drei lineare Verläufe mit unterschiedlichen Steigungen (siehe Abbildung 4.31). Das EPS2-Signal folgt diesem Verlauf, zeigt aber ab 4640 s ein abfallendes Verhalten. Das erhöhte NO<sub>x</sub>-Niveau in den Stillstandsphasen könnte in den folgenden Fahrten einen negativen Einfluss auf das Signal haben (vgl. Signalbeeinflussung durch NO<sub>2</sub> in Punkt 4.3.4).

Die Strecke bis zur Autobahn auf der B 11 bzw. der Staatsstraße St 2062 ließ das Leitfähigkeitssignal erneut stark ansteigen. Auf der A 95 Richtung München setzte analog zur Hinfahrt eine Abnahme des Leitfähigkeitssignals ein. Bei ca. 6200 und 6450 s verringerte sich durch das verkehrsbedingte Eingreifen des Tempomats die Geschwindigkeit. Die erneute Beschleunigung erzeugte hohe Rußkonzentrationen, die das Signal signifikant ansteigen ließen. Nach einigen Sekunden sank das Signal erneut.

Der automatisch regenerierende Sensor PS3 weist in diesem Bereich ein erhöhtes Signalrauschen auf (siehe Anhang 10). Trotz dieses ungewöhnlichen Verlaufs, der eventuell durch Kontaktierungsprobleme oder Wassereintritt hervorgerufen werden kann, erreicht der Sensor seine Regenerationsschwelle. Im anschließenden Münchner Stadtverkehr korrelieren die EPS-Sensorsignale - vergleichbar zur Hinfahrt (siehe Abbildung 4.29) - mit dem MSS-Integral.

### 4.3.3 Testfahrten bei konstanten Geschwindigkeiten

Um die in Punkt 4.3.2 beobachteten Signalarückgänge bei hohen konstanten Geschwindigkeiten ohne verkehrsbedingte Einflüsse näher zu untersuchen, wurden verschiedene Konstantpunkte auf einer Ovalbahn (siehe Punkt 3.4.5) reproduziert.

Um eine Signalstabilität zu überprüfen, wurden unterschiedliche Beladungszustände des Sensors untersucht. Nach Erreichen der gewünschten Signalhöhe bei maximal 80 km/h konnte die entsprechende Fahrbedingung hergestellt werden. Abbildung 4.32 zeigt den Verlauf eines Experiments bei 140 bzw. 200 km/h, wobei die Verläufe der wichtigsten Parameter abgebildet sind. Nach der Beschleunigungsphase beginnen sich alle Betriebsparameter zu stabilisieren. Die Temperatur des Abgases und somit  $T_{\text{Sensor}}$  bzw.  $\Delta T_{\text{Abgas-Sensor}}$  nähern sich konstanten Werten an.

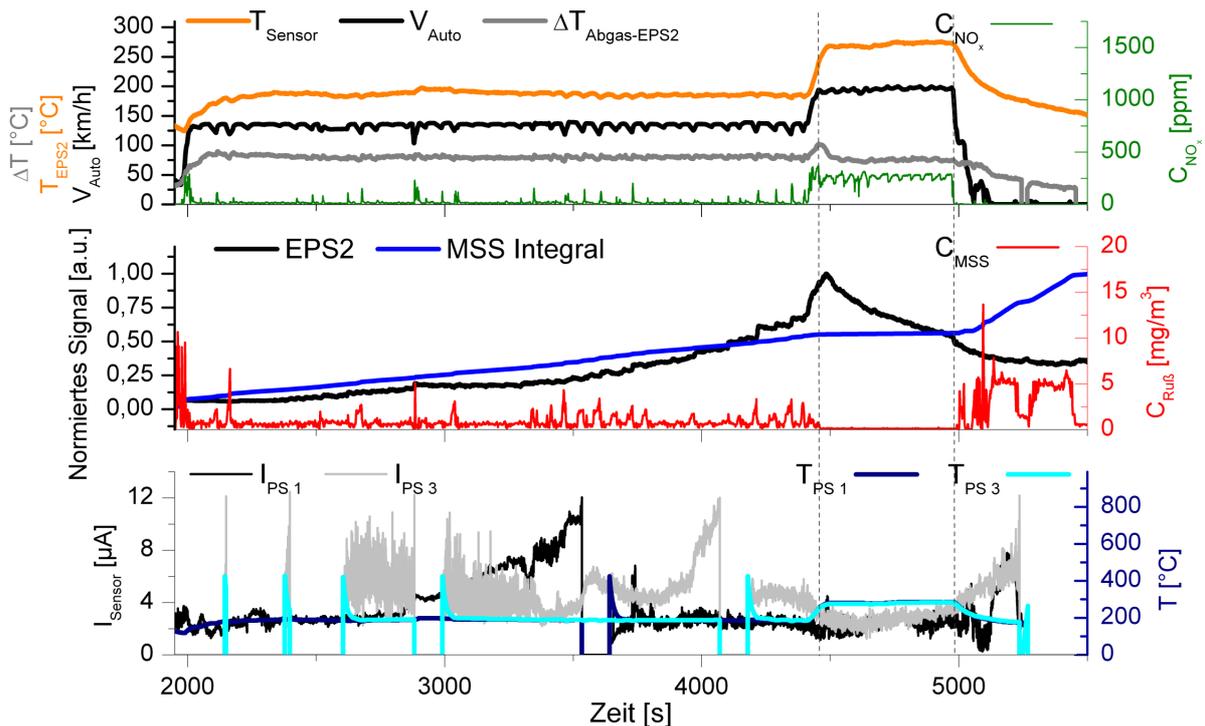


Abbildung 4.32 Verlauf des Experiments zur Bestimmung der Signalstabilität der leitfähigkeitsbasierten Sensoren bei 140 und 200 km/h. Eine Auswahl der Betriebspunkt-bedingten Parameter, die nach einer Anpassungsphase bei einer Geschwindigkeit konstant sind, sind im oberen Teil dargestellt. Der normierte Sensorverlauf (EPS2) und die Rußkonzentration (MSS) bzw. dessen normiertes Integral sind mittig abgebildet. Der Stromverlauf der beiden Sensoren PS 1 und PS 3 und deren Temperaturen sind unten abgebildet. Bei der Regeneration eines Sensors werden die Temperatur und das Signal nicht ausgelesen und sind somit Null.

Aufgrund der automatischen Detektion von Hindernissen der Geschwindigkeitsregelanlage kann die Kurveneinfahrt des Ovals als Hindernis erkannt werden. Dies führte zu einem Abfall der Geschwindigkeit um wenige km/h. Diese Schwankungen wirken sich auf die anderen Parameter aus. Somit sind deutliche  $\text{NO}_x$ - und Rußkonzentrationserhöhungen bei der folgenden Beschleunigung zu verzeichnen, wobei auch die relevanten Temperaturen kurzzeitig beeinflusst werden. Eine weitere Besonderheit, die auch bei nachfolgenden Fahrten beobachtet werden konnte, ist die durch die Beschleunigung kurzfristig erhöhte Temperaturdifferenz  $\Delta T_{\text{Abgas-Sensor}}$ . Mit einigen Sekunden Verzögerung ist eine temporäre Erhöhung der Leitfähigkeit zu beobachten. Dabei ist durch den größeren Temperaturunterschied eine erhöhte thermophoretische Abscheidung nicht auszuschließen.

Nach der kurzen Anfangs-Beschleunigungsphase auf 140 km/h zeigt der Verlauf des EPS2-Sensorsignals in Relation zum MSS einen leicht geringeren Wert an, wobei in den letzten 20% das Signal über die Referenz ansteigt. In der Beschleunigungsphase von 140 auf 200 km/h ist eine temperaturbedingte Signalerhöhung erkennbar. Bei 200 km/h führt der hohe Abgasmassenstrom zu einer geringen Rußkonzentration im Abgas. Somit steigt das MSS-Integral kaum. Unter diesen Bedingungen ist ein signifikanter Abfall der Leitfähigkeit um 47% von 154,3 auf 82,0  $\mu\text{A}$  zu verzeichnen. Ein Signalabfall bei einem aufkumulierenden Sensor kann nur durch eine Veränderung der Rußschicht bedingt sein. Mögliche Einflussfaktoren werden in diesem Kapitel und in Punkt 4.3.4 näher untersucht und diskutiert. Durch das Verlassen der Ovalstrecke und den folgenden Tankvorgang sank die Leitfähigkeit trotz hoher Rußemissionen von ca. 5  $\text{mg}/\text{m}^3$  weiter. Dabei spielte möglicherweise die Temperaturabhängigkeit eine entscheidende Rolle.

Im unteren Teil der Abbildung 4.32 sind die Signale und Temperaturen von PS1 und PS3 dargestellt. Während der automatischen Regeneration (bei diesem Applikationsstand bei 12  $\mu\text{A}$ ) werden keine Signale ausgelesen, wodurch diese Phase klar erkennbar ist. Ab 400 °C kann das Abklingen der Temperatur wieder beobachtet werden. Auffällig ist hierbei die erneute Auslösung der Regeneration bzw. ein weiterhin bestehendes Signal nach der Regeneration. Dies lässt auf eine unzureichende Regeneration schließen. Mögliche Ursachen hierfür können eine unzureichende Bordspannung oder der zu hohe Abgasstrom sein. Weiterhin sind Perioden mit sehr hohem Signalausrauschen verzeichnet worden, die durch Vibrationen, Kontaktierungsprobleme oder eindringendes Wasser hervorgerufen werden könnten. PS1 zeigt bei 140 km/h bis zur ersten Regeneration im Prinzip den erwarteten Verlauf unter mäßigen Signalschwankungen. Bei 200 km/h und den dadurch resultierenden geringen Rußkonzentrationen zeigen sowohl PS1 als auch PS3 keinen signifikant ansteigenden Verlauf.

Abbildung 4.33 zeigt eine weitere Fahrt bei 140 km/h, wobei ein Eingreifen der Geschwindigkeitsregelanlage (mit zwei Ausnahmen bei ca. 1375 s) verhindert werden konnte. Dies führt zu einem sehr konstanten Temperaturverlauf.

Bei dieser Messfahrt sind mehrere Sprünge in der  $\text{NO}_x$ -Konzentration zu beobachten (bei 1080, 1410, 1760 und 2100 s), wobei das EPS2-Messsignal mit wenigen Sekunden Verzögerung diesen Sprüngen folgt. Jedoch sind zusätzlich periodisch kleinere Spitzen in der  $\text{NO}_x$ -Konzentration aufgetreten, die ihren Ursprung in den unterschiedlichen Fahrbedingungen bei der Ein- und Ausfahrt der Kurven des Ovals haben. Die Signalspitzen der Leitfähigkeit zeigen ähnliche Zeitintervalle, wobei die Rußkonzentration in diesen Bereichen niedriger ist. Ähnliche Effekte sind in abgeschwächter Form auch in Abbildung 4.32 und anderen Fahrten ersichtlich. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen wird in Punkt 4.3.4 näher beschrieben.

Bei gesamter Betrachtung des EPS2-Verlaufs können innerhalb von 1177 s Schwankungen von maximal 8,5% ( $65 \mu\text{A}$ ) verzeichnet werden. Analog zum Verlauf des MSS-Integrals zeigt PS 3 einen vergleichbaren Anstieg. PS 1 weist ein erhöhtes Rauschen und eine unvollständige Regeneration auf. Dabei ist das Ansprechverhalten - gerade vor der Regenerationsschwelle bei ca. 1650 s - nicht mit dem der anderen Sensoren vergleichbar.

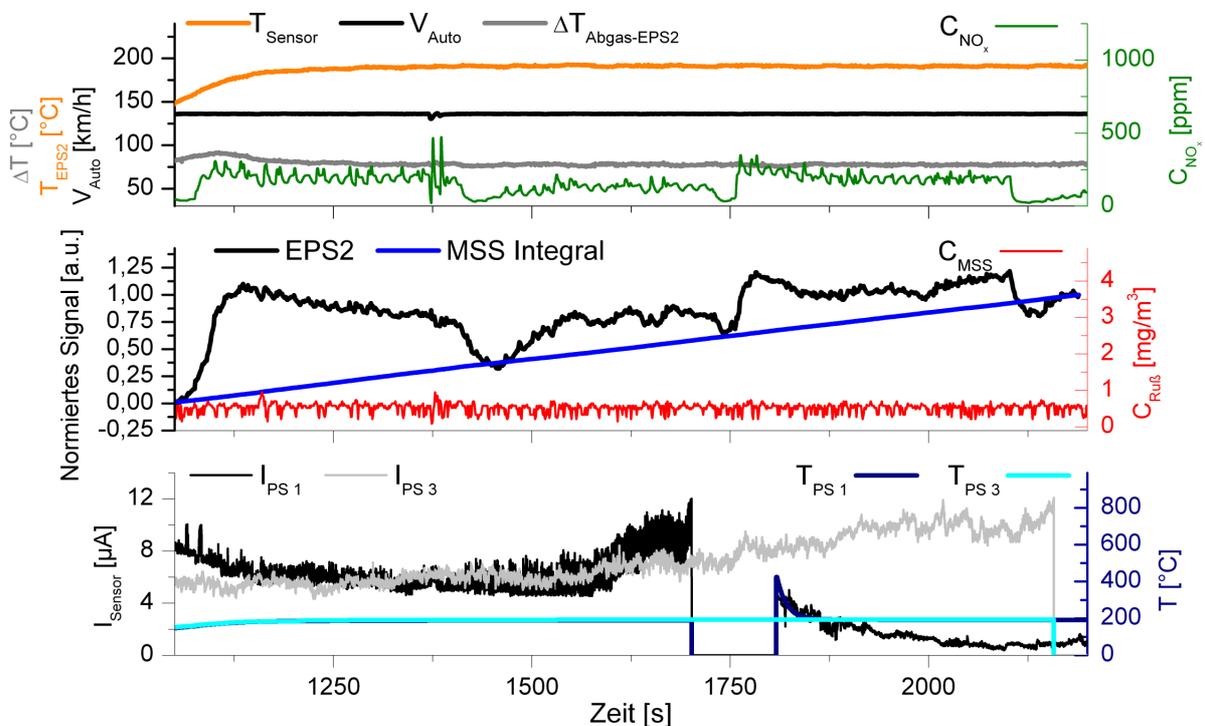


Abbildung 4.33 Signal- und Temperaturverläufe bei 140 km/h für 1177 s.

Tabelle 4.5 Übersicht über die beobachteten EPS2-Signalschwankungen.

Geschwindigkeit	Signalschwankung	Zeit	Gang
140 km/h	8,5% (65,0 $\mu\text{A}$ )	1177 s	7
140 km/h	12,0% (7,0 $\mu\text{A}$ )	1090 s	7
160 km/h	13,0% (11,0 $\mu\text{A}$ )	520 s	6

Weitere Beispiele für Signalschwankungen sind im Anhang 11 und Anhang 12 zu finden, wobei die Höhen der Änderungen in Tabelle 4.5 zusammengefasst sind.

Abbildung 4.34 zeigt eine weitere Messfahrt bei 200 km/h, jedoch mit einer geringeren Zielbeladung. Hierbei wurde ebenfalls versucht, die durch die Geschwindigkeitsregelanlage bedingten Schwankungen zu reduzieren. Die annähernd konstante Geschwindigkeit mit nur geringen periodischen Erhöhungen resultiert in einem stabilen Temperaturverlauf. Auffällig sind die sehr hohen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen im Bereich von 550 bis 1200 ppm.

Das EPS2-Signal zeigt einen exponentiellen Abfall von 70,3 auf 16,0  $\mu\text{A}$  (77,1%) und verläuft somit gegenläufig zur Referenz. Innerhalb von 124 s ist das Signal bereits auf 50% der Ausgangshöhe gefallen. Diese exponentielle Abnahme lässt vermuten, dass der auf der Sensoroberfläche abgelagerte Ruß gasifiziert wird. In Punkt 4.3.4 werden die am Modellgasprüfstand durchgeführten Experimente zur Aufklärung dieses Signalabfalls näher beschrieben.

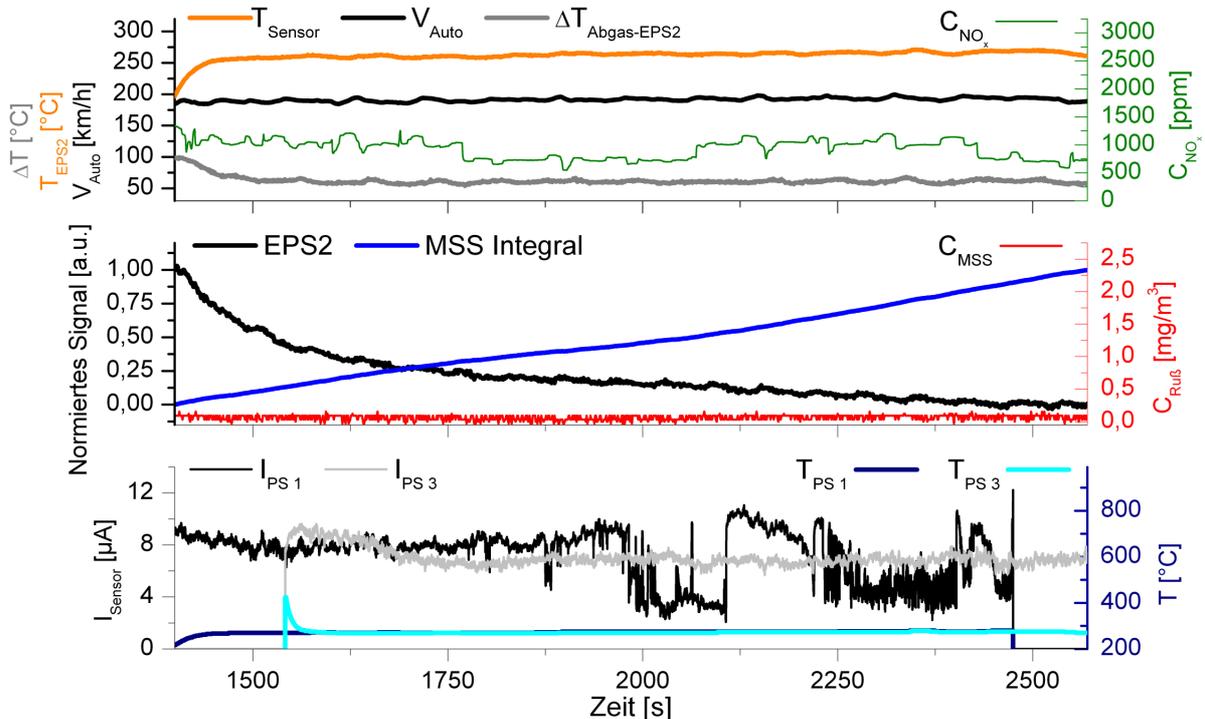


Abbildung 4.34 Signal- und Temperaturverläufe bei 200 km/h für 1170 s.

Aufgrund der geringen Rußkonzentration zeigen PS1 und PS3 keinen signifikanten Signalanstieg. Der Abfall bei PS1 um 2000 s und die anschließende Erhöhung auf das ursprüngliche Niveau sind nicht in Übereinstimmung mit dem Verhalten der anderen Sensoren. Das anschließende hohe Signalrauschen lässt Kontaktierungsprobleme vermuten.

Abbildung 4.35 beschreibt eine Messfahrt mit 200 km/h im applikationsrelevanten Belastungsbereich von  $< 12 \mu\text{A}$ . Das Geschwindigkeitsprofil zeigt bei 5412 s ein Bremsmanöver mit Spurwechsel auf 132 km/h, das durch ein anderes Testfahrzeug verursacht wurde. Erst nach der Kurvenausfahrt (nach ca. 2,2 km bzw. 45 s) konnten wieder 200 km/h erreicht werden. Dieser Eingriff führte starken Temperaturschwankungen, wobei maximal  $305^\circ\text{C}$  Sensor- und  $402^\circ\text{C}$  Abgastemperatur erreicht werden.

Durch die Beschleunigungsphase ist eine deutliche Erhöhung der Rußkonzentration und damit ein sprunghafter Anstieg des MSS-Integrals ersichtlich. Während dieser wenigen Sekunden zeigt das EPS2-Signal eine Korrelation. Jedoch ist trotz dieser zusätzlichen Berührung, die das Signal um ca. 15% anhub, ein signifikanter Abfall von  $13,1$  auf  $4,1 \mu\text{A}$  zu verzeichnen. Die maximale Temperaturdifferenz  $\Delta T_{\text{Abgas-Sensor}}$  beträgt  $104^\circ\text{C}$ , wobei dieser hohe Gradient kurzzeitig eine verstärkte thermophoretische Abscheidung bewirken könnte.

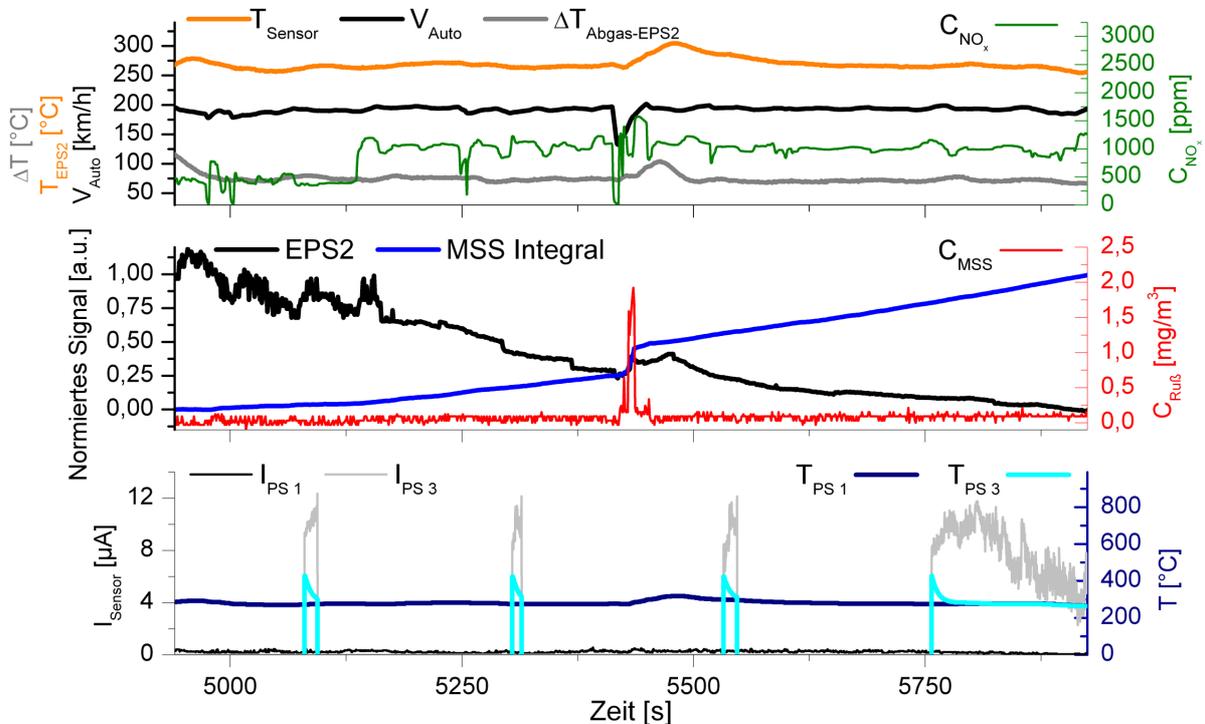


Abbildung 4.35 Signal- und Temperaturverläufe bei 200 km/h für 990 s im applikationsrelevanten Bereich von  $13,1$  bis  $4,1 \mu\text{A}$ .

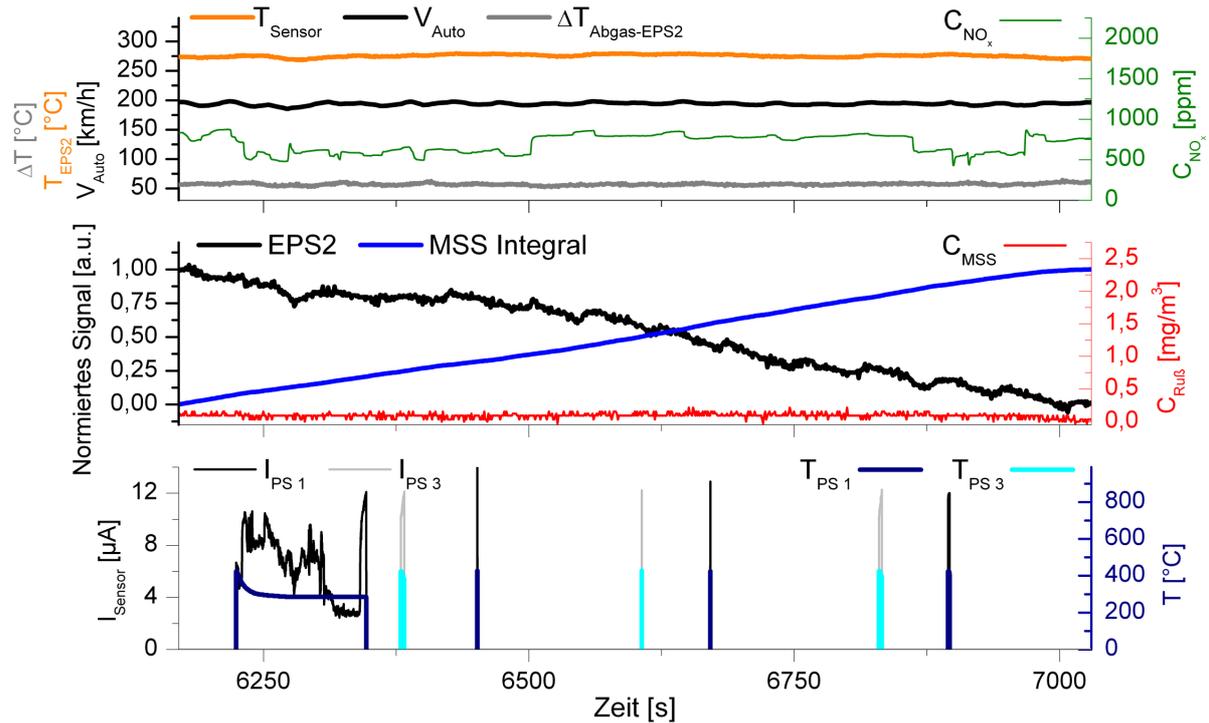


Abbildung 4.36 Signal- und Temperaturverläufe bei 200 km/h für 860 s bei Gang 6.

Der Verlauf von PS1 zeigt ein gleichbleibend niedriges Signal, das kaum auf den Rußstoß durch die Beschleunigung reagiert. PS3 hingegen ist ausschließlich in der Regenerationsphase und zeigt somit kein Signal.

Alle Versuche bei 200 km/h und Gang 7 zeigen bei unterschiedlichen Beladungen einen signifikanten Abfall des EPS2-Signals. Solche hohen Geschwindigkeiten sind auch in Gang 6 möglich. Abbildung 4.36 zeigt die Temperatur- und Signalverläufe bei Gang 6 und 200 km/h. Die Geschwindigkeits- und Temperaturprofile sind ähnlich stabil, jedoch ist eine deutlich niedrigere  $\text{NO}_x$ -Konzentration (ca. 250 ppm weniger) zu verzeichnen. Zwischen 6500 s und 6850 s ist eine kurzfristige Änderung der  $\text{NO}_x$ -Emission zu beobachten. Diese zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Steigung des Signalabfalls. Selbst bei den Fahrten unter Gang 7 sind derartige Sprünge aufgetreten, wobei auch leicht unterschiedliche Steigungen des MSS-Integrals während dieser Schwankung möglich sind. Der Verlauf des EPS2-Signals zeigt trotz stetiger Berußung einen signifikanten Abfall von 83,0 auf 53,0  $\mu\text{A}$  (24%). Jedoch ist dieser Abfall deutlich geringer als unter Gang 7, was auf die geringeren  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen und die gangbedingten Betriebspunktveränderungen zurückgeführt werden kann. Sowohl PS1 als auch PS3 sind hierbei nicht auswertbar, da aufgrund unzureichender Regeneration die Partikel nicht gasifiziert werden können und die Regenerationsschwelle erneut ausgelöst wird. Thermisch inerte Ablagerungen sind dabei nicht auszuschließen.

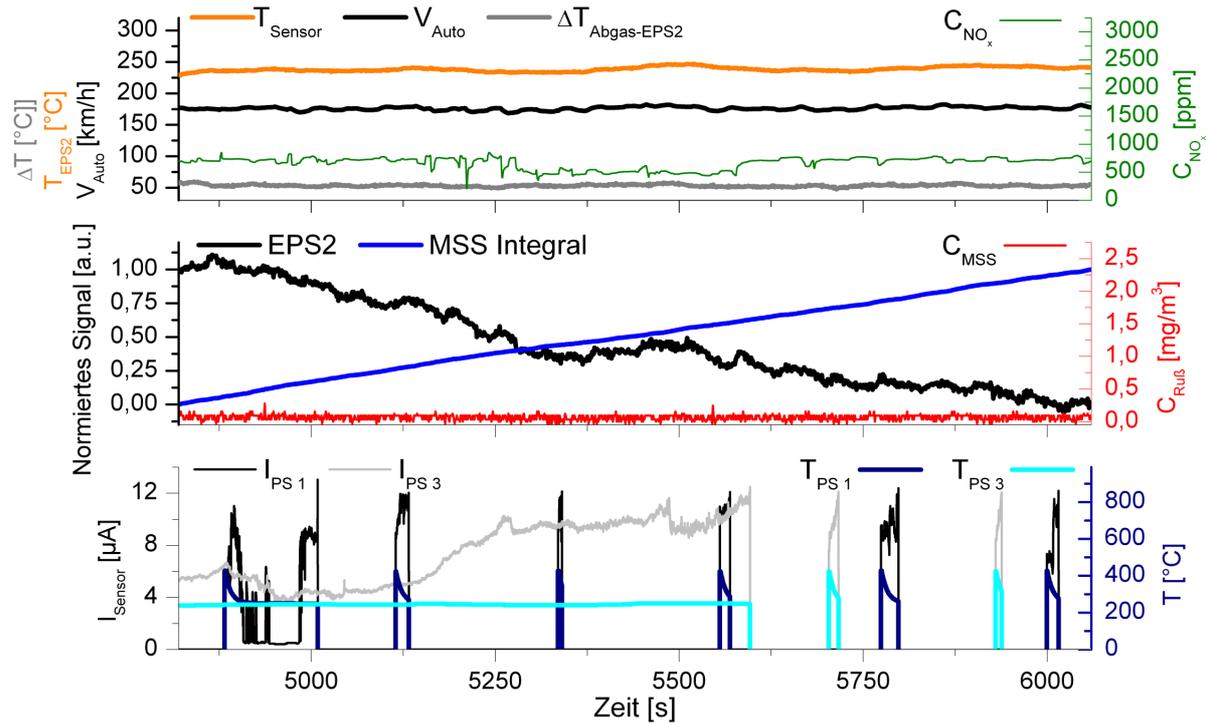


Abbildung 4.37 Signal- und Temperaturverläufe bei 180 km/h für 1240 s in Gang 6.

Ebenfalls bei Gang 6 wurde in einem weiteren Versuch die Geschwindigkeit auf 180 km/h gedrosselt (siehe Abbildung 4.37). Die Temperatur- und Geschwindigkeitsprofile sind konstant und zeigen keinerlei Auffälligkeiten. Zwischen 5300 und 5550 s ist jedoch eine deutlich geringere  $\text{NO}_x$ -Konzentration zu verzeichnen. Dabei ist - unter Korrelation mit dem MSS-Integral - ein leichter Anstieg im EPS2-Signal ersichtlich. In diesem Bereich könnte die  $\text{NO}_x$ - bzw. die  $\text{NO}_2$ -Konzentration unzureichend für eine effiziente Oxidation sein, so dass mehr Ruß gasifiziert als neu angelagert wird. Dennoch sinkt bei ganzheitlicher Betrachtung das Signal um 29,9% von 98,0 auf 70,3  $\mu\text{A}$ .

PS1 und teilweise PS3 sind in der Dauerregeneration. PS3 zeigt trotz stetiger Rußkonzentration bei ca. 5200 s ein schnell ansteigendes Signal. Alle anderen beobachteten Parameter bieten in diesem Bereich keine Möglichkeit zur Erklärung dieses Anstiegs. Alle Signalabnahmen sind zur Übersicht in Tabelle 4.6 zusammenfassend abgebildet.

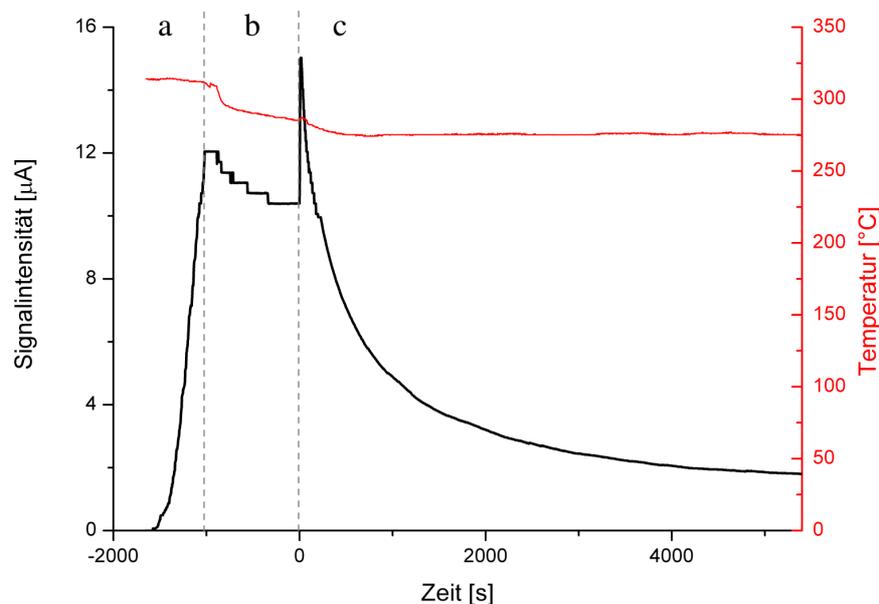
**Tabelle 4.6 Zusammenfassung der Experimente zur EPS2-Signalstabilität.**

Geschwindigkeit	Signalabnahme	Rate	Zeit	Gang	Beladungsbereich
200 km/h	47%	0,95 ‰ s <sup>-1</sup>	495 s	7	154 - 82 μA
200 km/h	77%	0,66 ‰ s <sup>-1</sup>	1170 s	7	70 - 16 μA
200 km/h	69%	0,70 ‰ s <sup>-1</sup>	990 s	7	13 - 4 μA
200 km/h	24%	0,28 ‰ s <sup>-1</sup>	860 s	6	83 - 53 μA
180 km/h	28%	0,23 ‰ s <sup>-1</sup>	1240 s	6	98 - 70 μA

#### 4.3.4 Versuche zur Signalstabilität am Sensor-Modellgasprüfstand

Die reproduzierbaren Signalabfälle bei hohen, konstanten Geschwindigkeiten führen zu einer signifikanten Beeinträchtigung der Korrelation zwischen Leitfähigkeitssignal und MSS-Referenz. Deshalb ist die Ergründung der Ursachen für diesen Abfall von entscheidender Bedeutung für eine zuverlässige Validierung des Sensorprinzips. Um den Einfluss der thermischen und oxidativen Veränderung der Rußschicht zu klären, wurden Versuche an einem Modellgasprüfstand durchgeführt. Die Versuchsbedingungen wurden auf Basis der durchgeführten Testfahrten möglichst realitätsnah ausgewählt.

Mittels Propanbrenner wurde ein rußhaltiges Abgas erzeugt, das für die Beladung des frisch regenerierten Sensors auf ca.  $12 \mu\text{A}$  verwendet wurde. Geringe Abweichungen von der Zielbeladung von  $12 \mu\text{A}$  sind auf Grund des unterschiedlichen Berußungsverhaltens unvermeidbar. Untersucht wurden verschiedene Temperaturen und  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen, wobei die detaillierte Beschreibung der Parameter in Tabelle 3.4 dargestellt ist. Nach der Berußung wurde der Propanbrenner abgestellt und der Leistungsverlust über die elektrische Heizung ausgeglichen. Der Volumenstrom, der im folgenden Schritt c benötigt wird, wurde hierbei als Hilfsstrom (Druckluft) zugeführt, um eine spätere Volumenstromänderung zu vermeiden.



**Abbildung 4.38** Verlauf des Experiments zur Signalstabilität bei  $280^{\circ}\text{C}$  und  $100 \text{ ppm NO}_2$ : Berußung (a), Temperierung (b) und Oxidation (c). Über  $10 \mu\text{A}$  ist der Verlauf aufgrund des veränderten Messbereichs der Sensorausleseeinheit geringer aufgelöst und somit stufenförmig.

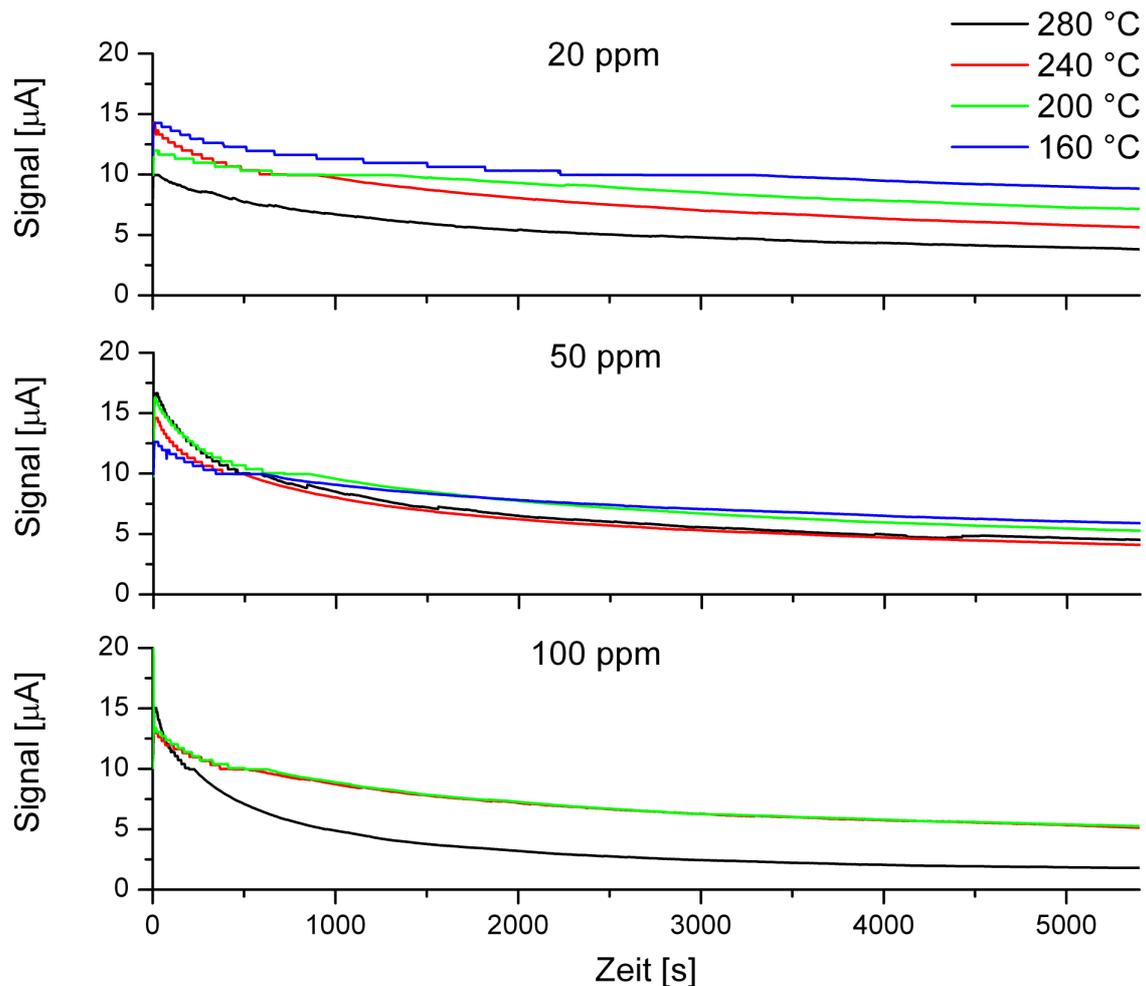
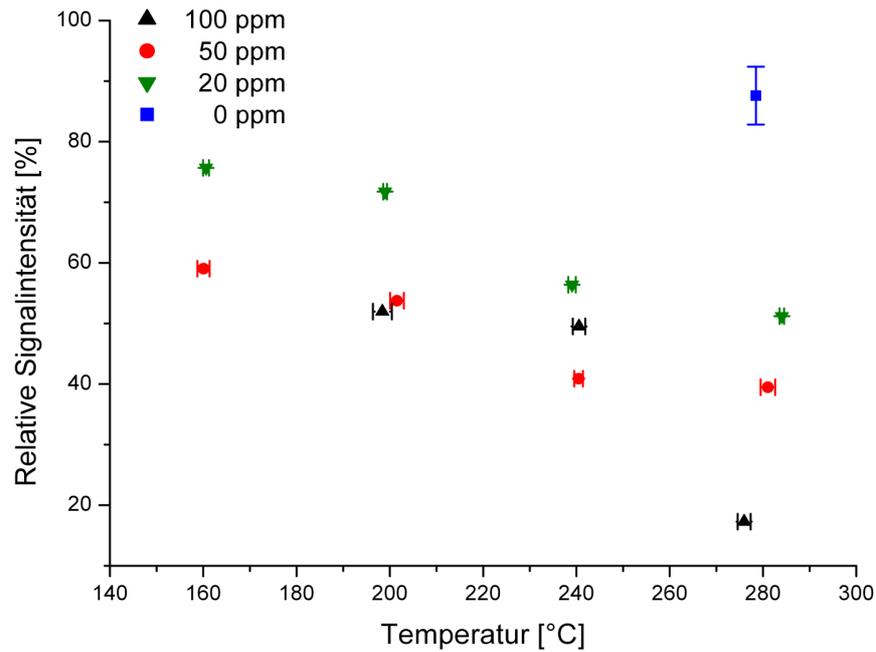


Abbildung 4.39 Übersicht über die Signalabnahmen bei 280, 240, 200 und 160 °C.

Nach mehreren Minuten der Temperierung stellte sich ein nahezu konstantes Temperatur- und Leitfähigkeitssignal ein. Gleichzeitig wurde der Hilfsstrom abgestellt und mit der NO<sub>2</sub>-Prüfgaseinspeisung ( $t = 0$ ) begonnen (siehe Abbildung 4.38). Nach wenigen Sekunden der NO<sub>2</sub>-Einspeisung konnte ein sprunghafter Anstieg des Leitfähigkeitssignals verzeichnet werden. Der anschließende exponentielle Abfall gleicht dem Verlauf von Abbildung 4.34. Die Verläufe der weiteren Messpunkte für die Sensorposition B sind in Abbildung 4.39 ab  $t = 0$  zusammenfassend dargestellt. Im Bereich von 10 μA kommt es jeweils durch das Umschalten des Messbereichs zu einem kurzzeitigen Plateau. Der Messpunkt bei 280 °C und 50 ppm zeigt kleine Unstetigkeiten (bei 840, 1535 und 4400 s). Zu diesen Zeitpunkten musste die NO<sub>2</sub>-Prüfgasmenge nachgeregelt werden. Eine mögliche Erklärung dieser Unstetigkeit wird im Laufe dieses Punktes näher diskutiert und mit den in Abbildung 4.44 gezeigten Experimenten untermauert.



**Abbildung 4.40** Relative Signalintensität der Sensorposition B nach 90 min in Abhängigkeit von der Sensor-Temperatur und der NO<sub>2</sub>-Konzentration. Die Temperatur wird für  $0 \leq t \leq 90$  min gemittelt und mit der Standardabweichung (1s) aufgetragen. Der Blankwert bei 0 ppm errechnet sich aus dem Mittelwert von zwei Messungen.

In Abbildung 4.40 ist die relative Signalintensität nach 90 min in Abhängigkeit von der Temperatur und der NO<sub>2</sub>-Konzentration dargestellt. Unter Miteinbeziehung des Blankwertes von 87,61% ist ein signifikanter Abfall der Signale für alle Messpunkte gegeben. Ferner ist die Abhängigkeit des Signalabfalls von der Temperatur und NO<sub>2</sub>-Konzentration klar erkennbar. Lediglich der Messpunkt bei 240 °C und 100 ppm weicht vom allgemeinen Trend ab, wobei der Unterschied zwischen dem Verlauf dieses Messpunktes und des Punktes bei 200 °C und 100 ppm in Abbildung 4.39 nicht signifikant ist. Trotz der sorgfältigen Überprüfung der Konstanz aller Parameter ist die Propanflamme und damit ihre Emission gewissen Schwankungen unterworfen. Tabelle 4.7 fasst den Signalabfall für die Sensorposition B zusammen, wobei die Werte für 30, 60 und 90 min aufgelistet sind.

Gleichzeitig war Sensorposition A ebenfalls mit einem Sensor bestückt. Da jedoch die Parameter immer nach Sensorposition B gewählt wurden, war aufgrund der vorgezogenen Position im Abgasstrang eine höhere Berußungsrate und eine ca. 10°C höhere Temperatur zu verzeichnen. Somit weichen die Beladungen teilweise deutlich von der Zielbeladung ab. Da eine Abhängigkeit der in diesem Punkt diskutierten Effekte von der Beladung zu vermuten ist, sind diese Ergebnisse weniger belastbar und unter Umständen fehlerbehaftet.

**Tabelle 4.7 Relative Signalintensität der einzelnen Messungen.**

Sensor-Temperatur	NO <sub>2</sub> -Konzentration	Relative Signalintensität		
		30 min	60 min	90 min
280 °C	100 ppm	33,10	21,09	17,29
280 °C	50 ppm	59,66	44,86	39,47
280 °C	20 ppm	75,00	59,97	51,20
280 °C	0 ppm	93,44	90,90	84,23
280 °C	0 ppm	94,10	91,08	90,99
240 °C	100 ppm	71,06	57,36	49,51
240 °C	50 ppm	64,57	49,25	40,89
240 °C	20 ppm	83,12	66,33	56,40
200 °C	100 ppm	73,74	59,29	51,96
200 °C	50 ppm	81,65	63,40	53,76
200 °C	20 ppm	94,93	80,59	71,75
160 °C	50 ppm	80,11	67,40	59,05
160 °C	20 ppm	88,73	83,61	75,68

In Anhang 13 ist analog zu Sensorposition B die Abhängigkeit von Temperatur und NO<sub>2</sub>-Konzentration für Sensorposition A erkennbar. Auffällig ist dabei der erhöhte Signalabfall bei den Blankmessungen mit 51,49%. Anhang 14 zeigt zusammenfassend die relative Signalintensität nach 30, 60 und 90 min.

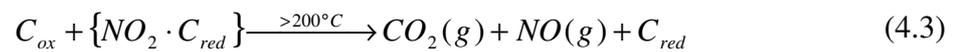
Diese Messergebnisse zeigen eine signifikante Verringerung des Leitfähigkeitssignals bei Abgasbedingungen, die denjenigen bei hohen Geschwindigkeiten ähneln. *Kalberer et al.* [222] verdeutlichen die Wechselwirkung von isotopenmarkiertem <sup>13</sup>NO<sub>2</sub> mit GfG-Ruß, wobei die NO<sub>2</sub>-Anlagerung stark von den Partikeldurchmessern abhängt. *Pashkova und Seisel* [223] zeigen mögliche Wechselwirkungen von NO<sub>2</sub> mit Ethylenruß in einem Temperaturfenster von 27 bis 400 °C. Das NO<sub>2</sub> wird an C-Atomen der Oberfläche (C<sub>red</sub>) adsorbiert. Dabei kann ein von der Temperatur und Konzentration unabhängiger initialer Aufnahmekoeffizient beschrieben werden.



Bei höheren Temperaturen wird die Oxidation der C-Oberflächenposition effektiver.



Bei niedrigen Temperaturen kann zusätzlich eine HONO-Abspaltung nach *Aubin und Abbatt* [224] beobachtet werden. Diese konnte auch von *Arens et al.* [225] über isotopenmarkiertes  $^{13}\text{NO}_2$  belegt werden. Ferner kann über die gleiche Isotopenmarkierung die Konversionsrate zu NO untersucht werden [226]. Die an der Oberfläche oxidierten C-Positionen ( $\text{C}_{\text{ox}}$ ) können nach *Muckenhuber und Grothe* [227, 228] bei höheren Temperaturen zu  $\text{CO}_2$  oxidiert werden.



Diese Möglichkeiten zur Wechselwirkung und Oxidation nehmen direkten Einfluss auf die Rußoberfläche und könnten somit auch die Leitfähigkeit der abgelagerten Partikel beeinflussen.

Des Weiteren sind rußähnliche Substanzen wie Kohlenstoff-Nanoröhrchen [229-231] und Graphen [232, 233] als Sensormaterialien für Gassensoren bekannt. *Yavari et al.* [234] verwendeten einen Graphen-Sensor für die Detektion von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$  (siehe Abbildung 4.41). Dabei konnte eine signifikante Abhängigkeit des Graphenwiderstandes von der  $\text{NO}_2$ -Konzentration gezeigt werden (siehe Abbildung 4.42).

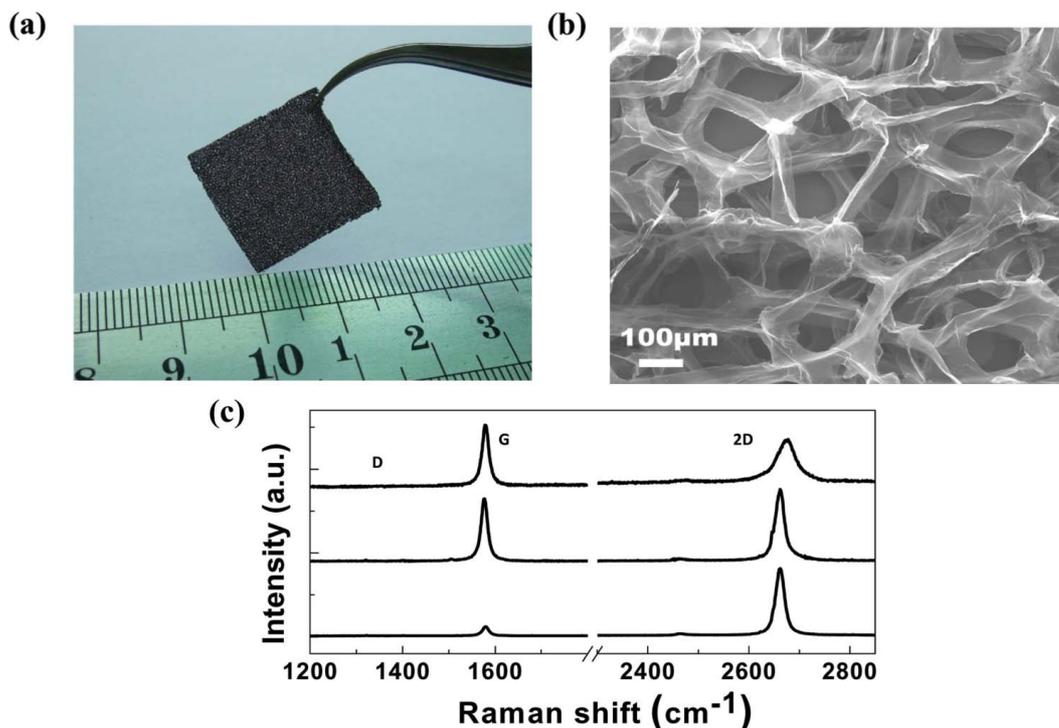
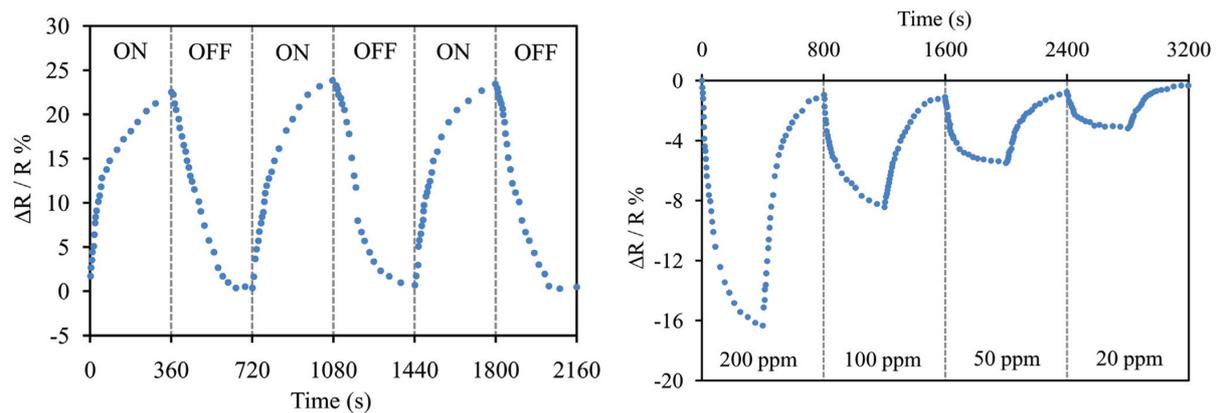


Abbildung 4.41 Bild des von Yavari et al. verwendeten Graphen-Schaums (a). Rasterelektronenmikroskopieaufnahme der dreidimensionalen, mikroporösen und schaumartigen Graphen-Struktur (b). Raman-Spektren der Graphen-Schaum-Wände, die auf einzelne oder wenige Graphenlagen hindeuten (c) [234].



**Abbildung 4.42** Abhängigkeit des Graphen-Widerstands bei periodischer Einleitung von 1000 ppm  $\text{NH}_3$ , links. Verringerung des Graphen-Widerstands bei unterschiedlichen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen in Luft, rechts [234] (leicht verändert).

Ferner ist eine Beeinflussung durch die katalytische Aktivität von Platin bezüglich der Rußoxidation möglich [235, 236]. Des Weiteren kann an der Platinoberfläche das im Motorabgas vorhandene  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  oxidiert und für die Rußoxidation lokal bereitgestellt werden [237]. Da ein Kontakt mit der Platinelektrode bestehen muss, um ein Leitfähigkeitssignal zu messen, ist eine verstärkte Rußoxidation im Bereich des Elektrodenmaterials nicht auszuschließen.

Die Reaktion von  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}$  und einem aktivierten Sauerstoffatom an der Platinoberfläche ( $\text{Pt-O}_{\text{ads}}$ ) wird von *Després et al.* beschrieben, wobei gerade bei höheren Konzentrationen auch Platinoxid gebildet werden kann [238]. Unter Umständen könnte die Sauerstoffabgabe an die Oberfläche Einfluss auf den gemessenen Strom zwischen den Elektroden nehmen.

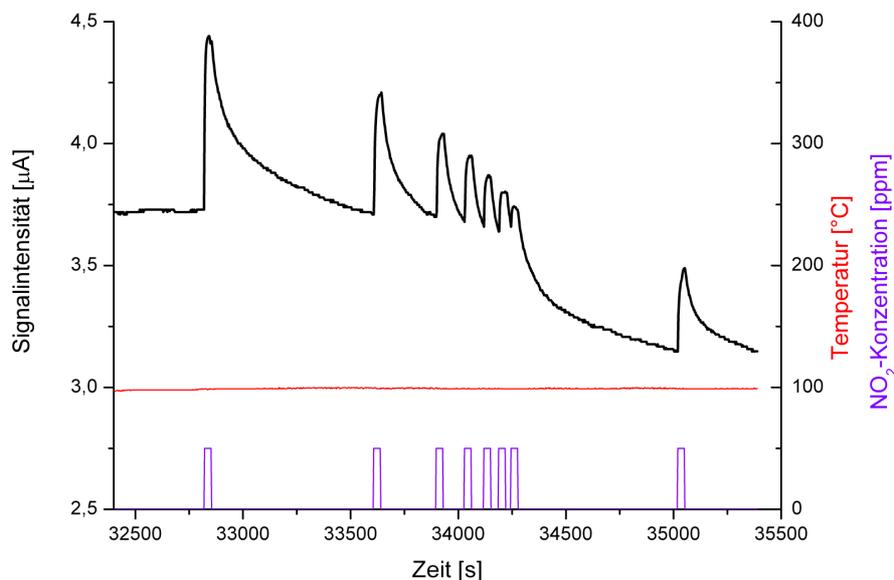
Über die angebrachten Temperaturelemente  $T_3$  und  $T_4$  kann der hohe Temperaturunterschied  $\Delta T_{\text{Abgas-Sensor}}$  (siehe Punkt 4.3.3) bestätigt werden, der maximal  $90^\circ\text{C}$  beträgt. Da das Abgas über die Geometrie der Schutzkappe am kälteren Massivteil der Sensorverschraubung vorbeigeführt wird, kann dort eine Abkühlung erfolgen (siehe Abbildung 3.10). Über die Temperaturelemente  $T_5$  und  $T_6$  kann die Temperatur der Sensorverschraubungen gemessen werden, wobei  $\Delta T_{\text{Sensor-Sensorverschraubung}}$  zwischen  $50^\circ\text{C}$  für die Versuche bei  $160^\circ\text{C}$  und  $95^\circ\text{C}$  für die Versuche bei  $280^\circ\text{C}$  liegt. Zusätzliche Versuche mit schnellen Volumenstromänderungen bis maximal  $270\text{ NL/min}$  konnten keine Beeinflussungen des Sensorsignals erkennen lassen.

Auf Basis dieser Erkenntnisse wurden zusätzlich Versuche mit definierten  $\text{NO}_2$ -Pulsen durchgeführt. Sowohl bei  $100^\circ\text{C}$  als auch bei  $200^\circ\text{C}$  wurden Versuche mit  $\text{NO}_2$ -Konzentrationspulsen angestrebt. Nach Erreichen einer Zielbeladung wurde der Brenner abgestellt und die Konstanz aller Parameter abgewartet. Anschließend wurde jeweils ein Puls mit  $50\text{ ppm NO}_2$  und  $30\text{ s}$  Dauer eingespeist und der Signalverlauf beobachtet. Beim

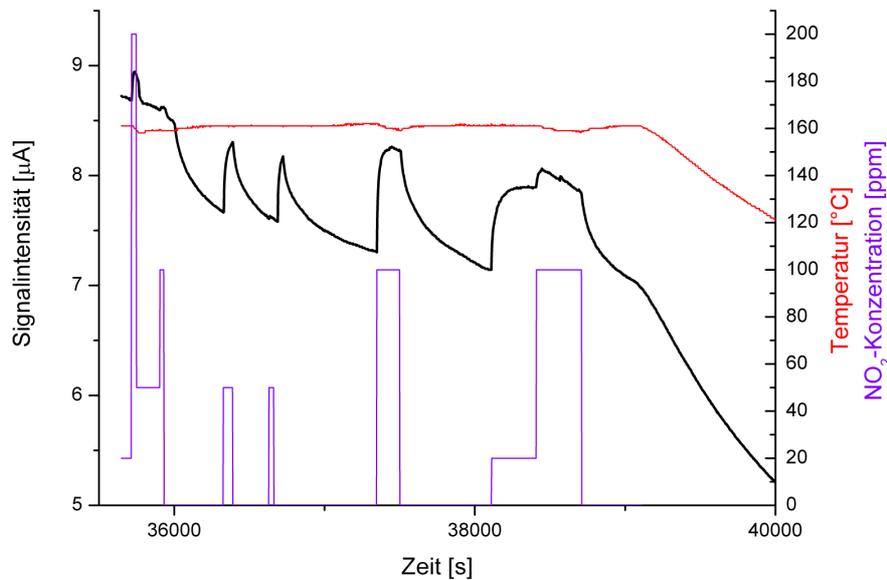
Erreichen des Ausgangswerts des Sensorsignals wurde ein erneuter Puls manuell ausgelöst. Alle weiteren Parameter sind über die gesamte Versuchszeit konstant gehalten worden. Abbildung 4.43 zeigt den Verlauf des Sensorsignals bei 100°C während acht  $\text{NO}_2$ -Einspeiseintervallen. Mit wenigen Sekunden Zeitverzögerung steigt das Sensorsignal sprunghaft an, was mit dem Verhalten in Abbildung 4.38 bei  $t = 0$  vergleichbar ist. Nach dem Abstellen des  $\text{NO}_2$ -Stroms sinkt das Sensorsignal exponentiell.

Die Zeitintervalle verringerten sich stetig, bis der Auslösungspunkt des nächsten Pulses erreicht wird. Auch fiel der Signalanstieg nach jedem neuen Puls geringer aus. Nach dem siebten Puls wurden die Pulse ausgesetzt, wobei ein erneuter exponentieller Abfall des Sensorsignals ersichtlich war. Ein achter Puls nach mehreren Minuten resultierte wieder in einer deutlichen Signalerhöhung.

Die Verkürzung der Zeitintervalle und der Abfall zwischen dem siebten und achten Puls lassen sich auf eine durch die  $\text{NO}_2$ -Wechselwirkung ausgelöste Signalabnahme zurückführen. Trotz der geringen Temperaturen von 100 °C scheint eine signifikante  $\text{NO}_2$ -bedingte Signalbeeinflussung möglich, wobei die oben beschriebenen Mechanismen eine mögliche Erklärung darstellen.



**Abbildung 4.43** Abhängigkeit des Leitfähigkeitssignals bei 100 °C von der  $\text{NO}_2$ -Konzentration: Acht Einspeiseintervalle von 50 ppm  $\text{NO}_2$  für jeweils 30 s.



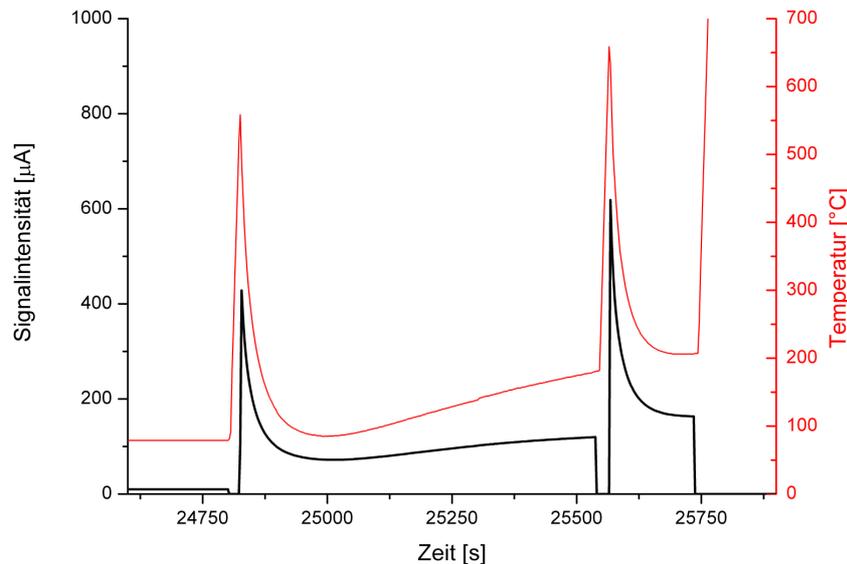
**Abbildung 4.44** Auswirkung unterschiedlicher NO<sub>2</sub>-Konzentrationspulse im Anschluss an das 90-minütige Experiment bei 160 °C bei 20 ppm.

Infolge des 90-minütigen Experiments zur Signalstabilität bei 160 °C und 20 ppm NO<sub>2</sub> konnte eine bereits NO<sub>2</sub>-behandelte Rußschicht untersucht werden. Das angewandte Konzentrationsprofil und die daraus resultierenden Signalschwankungen sind in Abbildung 4.44 dargestellt. Die ersten Erhöhungen auf 200 bzw. 100 ppm zeigen nur eine geringe Auswirkung auf das Signal. Nach dem Abstellen des Prüfgasstroms ist ein sofortiger Signalabfall zu verzeichnen. Die beiden 50 ppm Pulse zeigen ein zu Abbildung 4.43 analoges Verhalten. Bei einer höheren Pulslänge und 100 ppm NO<sub>2</sub> ist nach ca. 100 s ein Maximum erreicht, worauf ein Abfall mit geringer Steigung folgt. Wie in Abbildung 4.43 ersichtlich, ist ein stetiger Abfall des Signals durch Oxidationsprozesse anzunehmen. In der Abkühlungsphase nach dem letzten Puls (bei ca. 39100 s) sinkt das Sensorsignal temperaturbedingt.

Dieses Verhalten kann die Signalsprünge bei den Messfahrten auf öffentlichen Strecken (siehe Abbildung 4.25) und bei konstanten Geschwindigkeiten (siehe Abbildung 4.33) erklären.

Eine weitere Beeinflussung des Sensorsignals zeigt sich in Abbildung 4.45. Bei der Berußung unter 100 °C können unverbrannte HC sich an die Rußpartikel anlagern bzw. darauf auskondensieren. Nach dem Abschalten des Brenners und der Temperierung konnte das Signal durch eine kurzzeitige Erhöhung der Temperatur auf 500 °C angehoben werden. Dabei war eine Erhöhung des Sensorsignals um ca. 600%, gefolgt von einem weiteren Anstieg um 34% zu beobachten. Zusätzlich ist parallel eine geringe temperaturbedingte Signalvergrößerung zu berücksichtigen. Der negative Einfluss von angelagerten HC auf die

Leitfähigkeit von Partikeln ist auch bei grundlegenden Leitfähigkeitsstudien [192] vermutet worden. Diese angelagerten HC können durch die Temperaturerhöhung desorbiert werden, wodurch die Leitfähigkeit sprunghaft ansteigt. Gerade bei niedrigen Abgastemperaturen (< 150 C) können angelagerte HC eine deutliche Beeinflussung auf das Sensorsignal ausüben.



**Abbildung 4.45** Beeinflussung der Leitfähigkeit durch eine kurzzeitige Thermodesorption, die über eine nach 22 bzw. 30 s manuell abgebrochene Regenerationsphase erreicht wurde.

### 4.3.5 Zusammenfassende Bewertung: Möglichkeiten und Limitierungen

Bei der ganzheitlichen Betrachtung der Ergebnisse der Validierungsexperimente konnten die Möglichkeiten und Limitierungen dieses Sensorprinzips näher beleuchtet werden.

Für die notwendige Ja-Nein-Aussage, ob ein DPF eine Schädigung aufweist und damit die jetzigen Grenzwerte an Ruß übersteigt, ist dieses Sensorprinzip bedingt geeignet. Für deutlich niedrigere Grenzwerte ist eine Eignung aufgrund der vielen erklär- und unerklärbaren Signalbeeinflussungen fraglich.

Der Temperaturbereich, in dem der Sensor verwendet werden kann, wird einerseits bei niedrigen Temperaturen durch die Kondensation von Wasser und Kohlenwasserstoffen und andererseits durch Oxidationsprozesse und unvollständige Regenerationen bei hohen Temperaturen begrenzt. Des Weiteren führen bereits geringe  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen zu einer signifikanten Erhöhung der Leitfähigkeit mit anschließendem exponentiellem Abfall aufgrund

von Rußgasifizierungsprozessen. Diese sprunghaften Signalerhöhungen treten sowohl bei konstanten Geschwindigkeiten als auch bei realen Messfahrten auf.

Da der Sensor bei niedrigen Abgastemperaturen zum Selbstschutz ausgeschaltet ist, kann gerade bei Kurzstrecken in Kombination mit geringen Außentemperaturen keine Diagnose durchgeführt werden. Bei Fahrten unter 100 km/h mit hohem Beschleunigungsanteil und vielen Lastwechseln folgt der Sensor dem Verlauf der integrierten Rußkonzentration. Gerade bei Berg- und Überland-Szenarien zeigt der Sensor aussagekräftige Korrelationen. Bei Stadtfahrten ist nur bei ausreichender Abgastemperatur ( $>$  Taupunkt) eine Korrelation möglich. Innerhalb der üblichen Zertifizierungszyklen ist deshalb von einer erfolgreichen Diagnose einer Grenzwertüberschreitung auszugehen.

## 4.4 Zusammenhang der untersuchten Parameter untereinander

Die in dieser Arbeit untersuchten physikalischen Parameter lassen sich untereinander in einen Zusammenhang bringen. Der Zusammenhang der Rußstruktur und der Reaktivität ist bereits in Punkt 2.5 beschrieben und wird nachfolgend eingehend betrachtet.

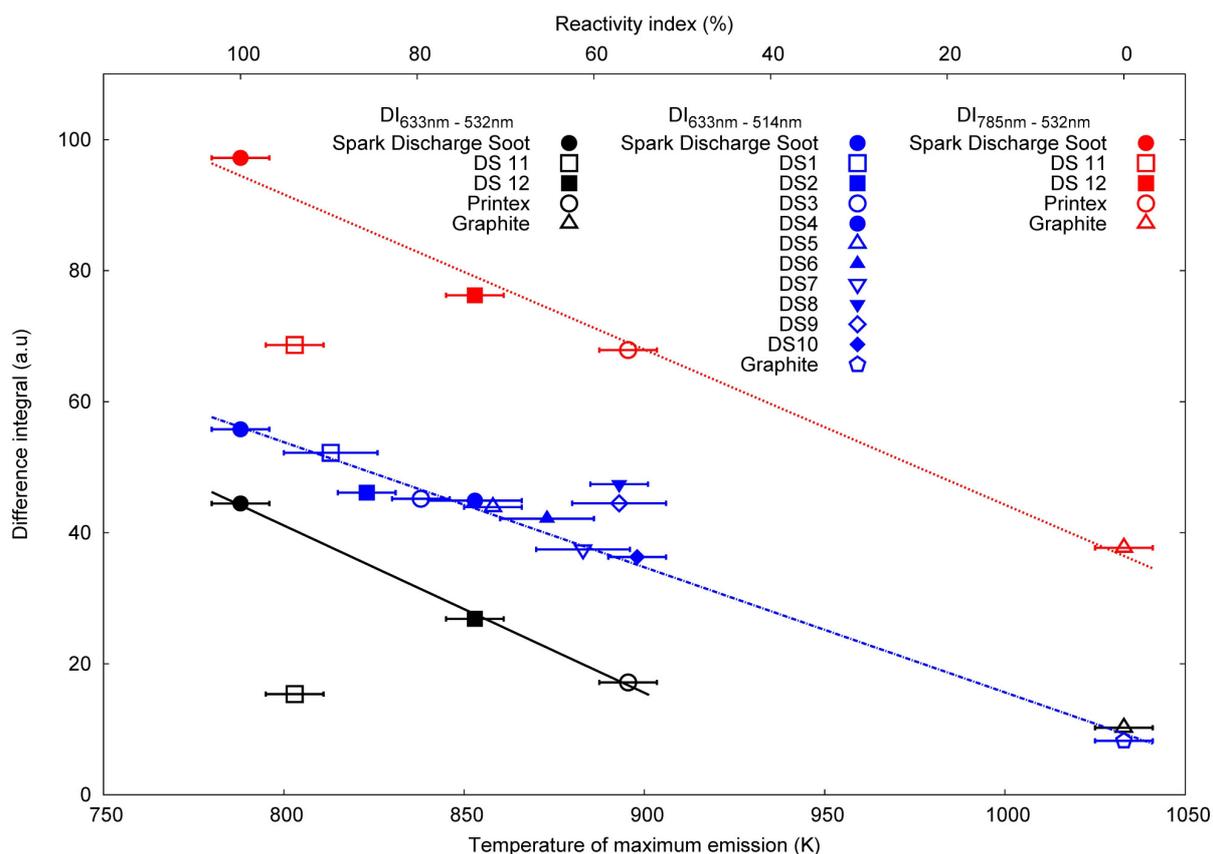
Eine Korrelation zwischen Struktur und Leitfähigkeit ist bei der thermischen Behandlung von Cellulose nach *Rhim et al.* bekannt [239]. Bei *Grob et al.* [192] wird diese Korrelation für die in dieser Arbeit verwendeten Pulverruße näher beschrieben. Von dieser Betrachtung ausgehend, lässt sich auch ein Zusammenhang von Reaktivität und Leitfähigkeit vermuten, der ebenfalls näher ausgeführt wird.

### 4.4.1 Korrelation der Rußstruktur mit der Rußreaktivität

Für eine direkte Korrelation der Rußstruktur mit der -reaktivität sind jeweils Parameter erforderlich, die die gesamte Information in einem Wert zusammenfassen. Die Definition eines Parameters für die Reaktivität (siehe Punkt 4.1) kann über die Temperatur der maximalen Emission bzw. dem Reaktivitätsindex erreicht werden. Die Mehrwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie ermöglicht es, über das Differenzintegral die strukturelle Information zu bündeln.

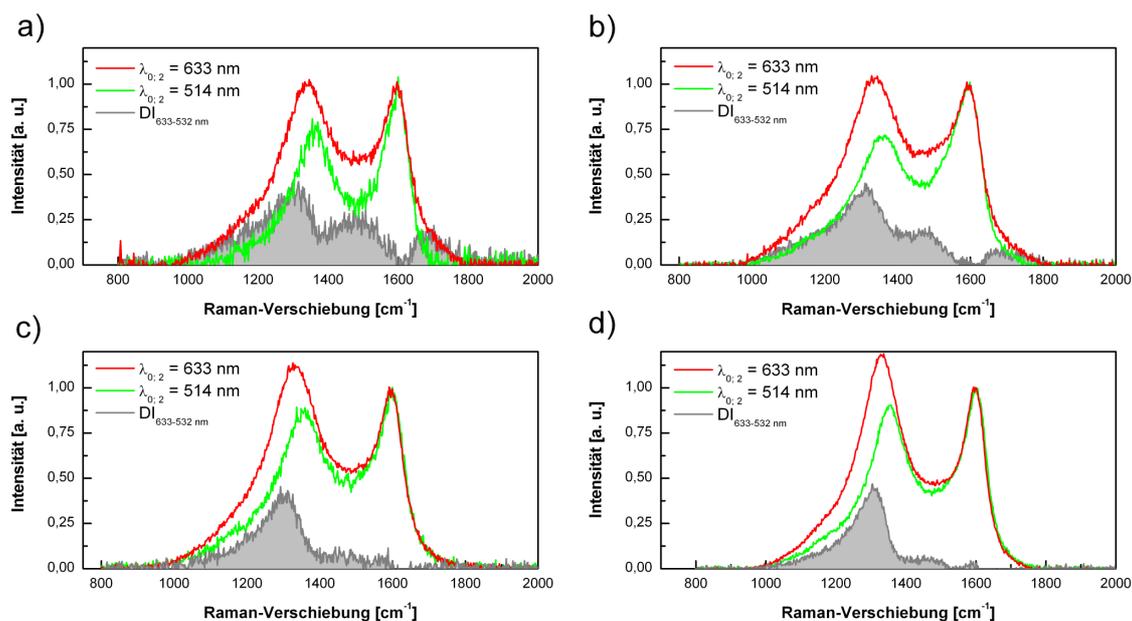
Abbildung 4.46 zeigt die direkte Korrelation von Struktur und Reaktivität. Aufgetragen sind die Differenzintegrale für drei verschiedene Anregungswellenlängen-Differenzen gegen die Reaktivität. Der Zusammenhang der Struktur- und der Reaktivitätsdaten ist klar ersichtlich und ermöglicht eine Struktur-Reaktivitäts-Korrelation. Für  $DI_{633-514\text{ nm}}$  (blau, mittig) kann eine sehr gute Korrelation für die Reaktivitätsgrenzen und Dieselruße beschrieben werden. Zwei Dieselruße (DS 8 und DS 9) zeigen eine leichte Abweichung vom linearen Trend.

Um eine Übertragbarkeit auf andere Anregungswellenlängen-Differenzen zu prüfen, wurden die Differenzintegrale  $DI_{785-532\text{ nm}}$  (rot, oben) und  $DI_{633-532\text{ nm}}$  (schwarz, unten) untersucht. Die gemessenen Proben (Graphit, Printex XE-2, DS 11, DS 12 und GfG-Ruß) zeigen den gleichen Trend von DI bei steigendem T (bzw. abfallendem RI). Lediglich Graphit weicht in der schwarzen Datenreihe und DS 11 in beiden Datensätzen stark von der linearen Regression ab. Diese Proben verdeutlichen die Limitierungen dieser Methode.



**Abbildung 4.46** Direkte Korrelation der Reaktivität (Temperatur der maximalen Emission, bzw. Reaktivitätsindex) mit der Struktur (Differenzintegral, DI) für verschiedene Dieseleruße und kohlenstoffhaltige Materialien.  $DI_{633-514\text{ nm}}$  (blau, mittig) wurde am Renishaw 2000 gemessen, wohingegen  $DI_{785-532\text{ nm}}$  (rot, oben) und  $DI_{633-532\text{ nm}}$  (schwarz, unten) am Horiba-System aufgenommen wurden. Bei der linearen Regressionsgeraden  $DI = s \cdot T + t$  ergibt sich für die roten Datenpunkte  $s = -0,2369$  und  $t = 281,1$  (rote gepunktete Linie,  $R^2 = 0,998$ ,  $n = 4$ ,  $m=1$ ). Für die blauen Datenpunkte ist  $s = -0,1910$  und  $t = 206,6$  (blaue gestrichelte Linie,  $R^2 = 0,990$ ,  $n = 3$ ,  $m=1$ ) und für die schwarzen Datenpunkte  $s = -0,2554$  und  $t = 254,4$  (schwarze geschlossene Linie,  $R^2 = 0,998$ ,  $n = 3$ ,  $m=1$ ) [123].

Bei der Abweichung des Graphits in der schwarzen Datenreihe scheint die Anregungswellenlängen-Differenz (101 nm) unter 650 °C für eine lineare Regression zu gering zu sein, da dies in negativen Werten resultieren würde. Diese Limitierung kann durch die Verwendung höherer Anregungswellenlängen-Differenzen (129 bzw. 253 nm) umgangen werden. DS 11 zeigt durchwegs eine höhere Reaktivität, als die DI vorhersagen. Diese niedrigere Abbrandtemperatur kann durch Verunreinigungen, die als kristalliner weißer Ascherückstand auf der Filteroberfläche zurückblieben, erklärt werden. Die Raman-Analyse dieses Rückstands zeigt Banden für Sulfate und Eisenoxide (siehe Anhang 15). Wie mehrfach diskutiert, beeinflussen Eisenoxide die oxidative Reaktivität (siehe [125]), indem sie als Sauerstoffspender fungieren oder katalytisch aktiv sind. Thermoanalytische Verfahren werden von derartigen Verunreinigungen generell beeinflusst. Ferner können neben der Struktur auch sauerstofffunktionelle Gruppen die Reaktivität beeinflussen [14, 37].



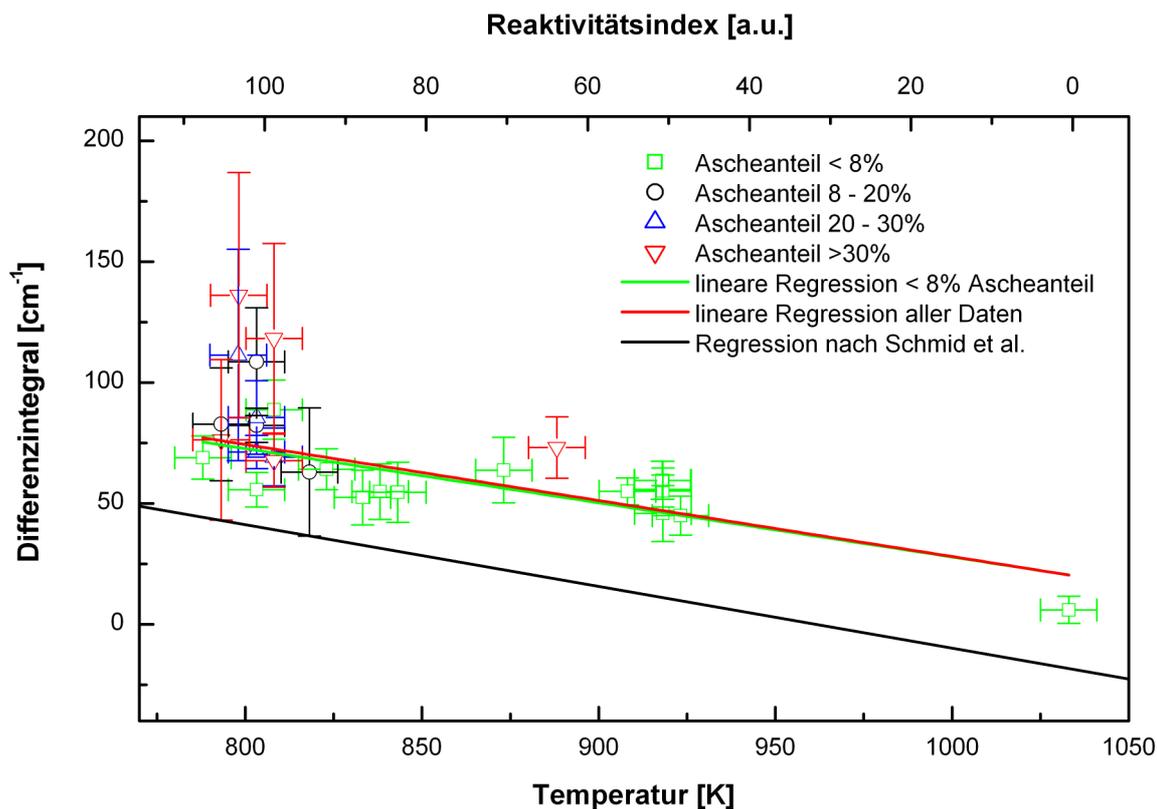
**Abbildung 4.47 Raman-Spektren bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen unter Bildung des Differenzintegrals (grau).**

Die gezeigten Korrelationen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen-Differenzen zeigen nicht nur die gleichen Trends, sondern auch ähnliche Steigungen. Der Mittelwert der Steigungen beträgt  $-0,2278$  bei einer Standardabweichung von  $0,0332$ . Dies bestätigt, dass die MWRM für unterschiedliche Anregungswellenlängen-Differenzen und eine Vielzahl von Proben eingesetzt werden kann.

Um weitere Limitierungen der MWRM zu ergründen, wurden diverse Rußproben mit teilweise sehr hohem Ascheanteil untersucht. Diese Sonderproben wurden aus den unter Punkt 4.1.2 beschriebenen Rußen ausgewählt und im Rahmen einer Semesterarbeit von Markus Hager gemessen.

Eine hohe Aschebelastung - bei gleich bleibender Zielbelastung - mindert zunächst die auf dem Filter vorhandene Rußmenge, was zu einer Verschlechterung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses führen kann. Es konnten durch eine Vervielfachung der Messzeit dennoch auswertbare Spektren gewonnen werden (siehe Abbildung 4.47, a). Jedoch war das Signal-zu-Rausch-Verhältnis nicht vergleichbar mit den in Abbildung 4.17 gezeigten Spektren. Dies erschwerte die Basislinienkorrektur deutlich. Über die integrierende Auswertung verlor das Signalrauschen jedoch an Relevanz.

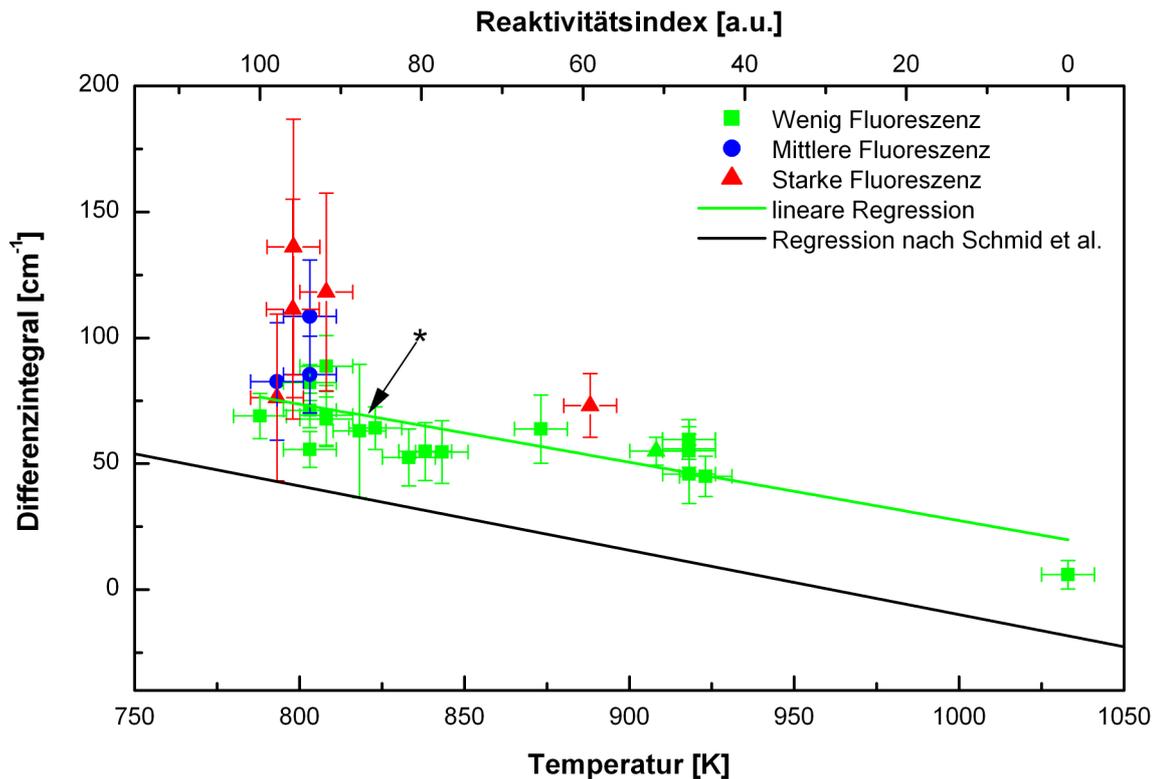
Der teilweise sehr hohe Untergrund stellte ein zusätzliches Problem dar. Die neben der Raman-Streuung auftretende Fluoreszenz ist ein deutlich häufigerer Prozess und kann somit die Raman-Spektroskopie signifikant beeinflussen. Der Vergleich zwischen den Spektren ohne (Anhang 16) und mit Fluoreszenzhintergrund (Anhang 17) verdeutlicht die Problematik.



**Abbildung 4.48** Korrelation der Struktur (Differenzintegral) mit der Reaktivität bei unterschiedlichen Ascheanteilen; lineare Regression der Proben mit < 8% Ascheanteil:  $R^2 = 0,6565$ ,  $n = 16$ ,  $m_y = 7$ ; lineare Regression aller Daten:  $R^2 = 0,6407$ ,  $n = 29$ ,  $m_y = 7$ .

Da die Fluoreszenz wellenlängenabhängig ist und bei niedrigen  $\lambda_0$  ansteigt, ist mit stark unterschiedlichen Ausprägungen zu rechnen. Ferner ist die leichte Krümmung der Basislinie (siehe Anhang 17) eine Herausforderung für die Auswertung mit der MWRM, aber auch mit Regressionsmethoden. Abbildung 4.47 a und b verdeutlichen die Auswirkung der gekrümmten Basislinie. Dabei wird über die unterschiedlich stark ausgeprägte Fluoreszenz das Differenzspektrum beeinflusst. Erkennbar ist dies vor allem im Bereich von 1600 bis 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Wie Abbildung 4.47 c und d verdeutlichen, sollte ohne Fluoreszenz und G-Bandenverschiebung das Differenzspektrum in diesem Bereich nur geringfügig ausgeprägt sein. Somit ist mit deutlich höheren DI zu rechnen.

Die Korrelation dieser DI mit der Reaktivität ist (vergleichbar zu Abbildung 4.46) in Abbildung 4.48 unter Berücksichtigung des Aschegehalts dargestellt. Bei den Proben mit erhöhtem Ascheanteil ist neben der höheren Standardabweichung ein deutlich größeres DI zu verzeichnen. Somit kann bei hohen Aschegehalten (ab ca. 15%) keine Vorhersage der Reaktivität erfolgen.



**Abbildung 4.49** Korrelation der Struktur (Differenzintegral) mit der Reaktivität unter Berücksichtigung der Fluoreszenz; lineare Regression, die nur Proben mit wenig Fluoreszenz betrachtet:  $R^2 = 0,7256$ ,  $n = 21$ ,  $m_y = 7$ .

Ferner ist ein Zusammenhang zwischen dem Aschegehalt und der Störung durch Fluoreszenz erkennbar. Abbildung 4.49 zeigt dieselbe Korrelation unter Berücksichtigung der Fluoreszenzstärke, wobei lediglich ein Punkt \* hohe Ascheanteile ohne gleichzeitig austretende Fluoreszenz aufweist. Speziell die stark aschebelasteten Proben sind durch eine ausgeprägte Fluoreszenz belastet.

Bei Ausschluss dieser aschebelasteten Proben zeigt sich jedoch eine vergleichbare Steigung der Regression. Die Verschiebung zu höheren DI wird durch ein leicht abgewandeltes Integrationsverfahren bedingt.

Die MWRM bietet die Möglichkeit, die Strukturinformation zu bündeln, und erlaubt somit eine direkte Korrelation von Struktur und Reaktivität. Diese Korrelation konnte für unterschiedliche Wellenlängendifferenzen gezeigt werden und ermöglicht eine Vorhersage der Reaktivität. Als mögliche Störfaktoren konnten erhöhte Aschebestandteile und Fluoreszenz identifiziert werden, deren Auftreten in einem Zusammenhang stehen. Auf Grund der geringen Steigung sollte jedoch das Auswerteverfahren hinsichtlich Streuung und Standardabweichungen weiter verbessert werden.

#### 4.4.2 Korrelation der Rußreaktivität mit der Rußleitfähigkeit

Aufgrund der engen Verknüpfung der physikalischen Parameter kann die Struktur-Reaktivitäts-Korrelation [123] und die Struktur-Leitfähigkeits-Korrelation [192] in Verbindung gesetzt werden. Folglich kann eine Leitfähigkeits-Reaktivitäts-Korrelation vermutet werden.

Um diese zu prüfen, wurden sieben Flammruße, Graphitpulver und GfG auf ihre Reaktivität und Leitfähigkeit untersucht. Analog zu Punkt 4.1 wurde die Reaktivität mittels TPO untersucht. Die Reaktivität der Flammruße liegt zwischen 620 und 680 °C, die folglich als wenig reaktiv zu klassifizieren ist.

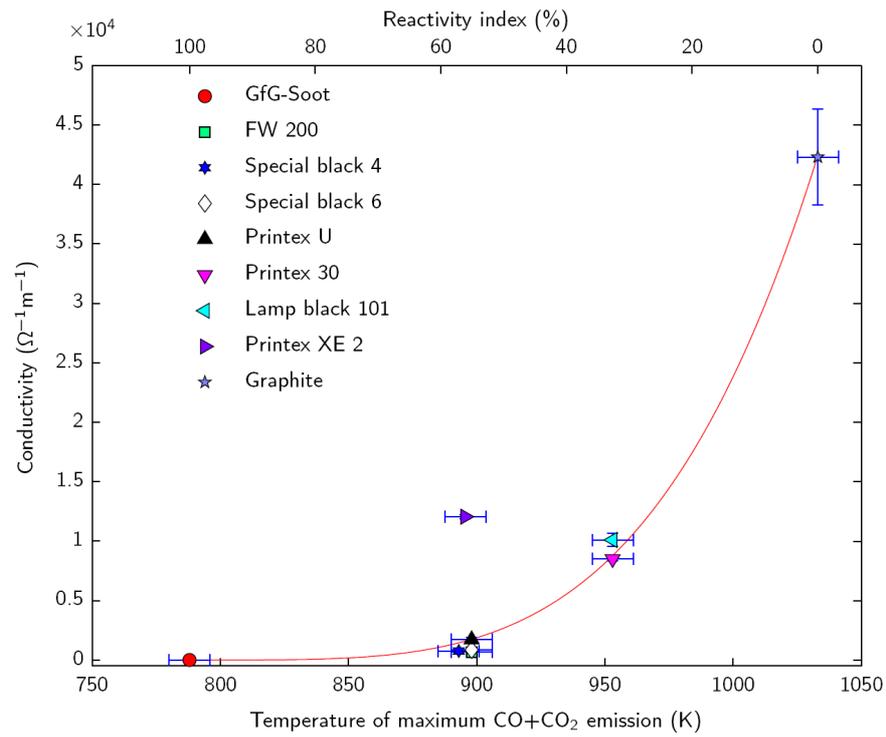
Abbildung 4.50 zeigt die Korrelation der Rußreaktivität, aufgetragen über die Temperatur der maximalen Emission und den Reaktivitätsindex mit der Leitfähigkeit. Bis auf Printex XE2 lässt sich für alle Proben ein nichtlinearer Zusammenhang beschreiben:

$$\sigma = a \cdot (T - T_0)^b \quad (4.4)$$

Die Parameter lassen sich mit  $a = 1,286 \times 10^{-5}$ ,  $b = 3,984$  und  $T_0 = 788$  berechnen. Der als Hochleitfähigkeitsruß vertriebene Printex XE2 zeigt bereits bei den Struktur-Reaktivitäts-Betrachtungen ein auffälliges Verhalten [187, 192] und wird deshalb von weiteren Betrachtungen ausgeschlossen.

Mit dieser angenommenen Funktion kann die Reaktivität von Dieselrußen den entsprechenden Leitfähigkeiten zugeordnet werden. Auf Basis der Reaktivitäts-Häufigkeitsverteilung (500 bis 670 °C, siehe Abbildung 4.9) kann die zu erwartende Leitfähigkeit von 0,6 bis 6900  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  berechnet werden.

Limitierungen dieser Korrelation können organische und anorganische Verunreinigungen sein. Es erhärtete sich die Vermutung, dass organische Verbindungen die Leitfähigkeit beeinflussen (siehe Abbildung 4.45). Möglich ist, dass diese meist an der Oberfläche absorbierten Verbindungen die Kontaktfläche zwischen den einzelnen Partikeln beeinflussen. Anorganische Verunreinigungen können bereits in geringer Konzentration die Leitfähigkeit beeinflussen (siehe Abbildung 2.22). Zusätzlich können sie die Reaktivität signifikant erhöhen, indem sie entweder katalytisch aktiv sind oder als Sauerstoffspender fungieren (siehe Punkt 4.1.2) [125].



**Abbildung 4.50** Korrelation der Leitfähigkeit  $\sigma$  mit der oxidativen Reaktivität (Temperatur der maximalen Emission von CO und CO<sub>2</sub> bzw. dem Reaktivitäts-Index), wobei  $a = 1,286 \times 10^{-5}$ ,  $b = 3,984$  und  $T_0 = 788$  ist ( $R^2 = 0,997$ ,  $n = 8$ ,  $m_x = 1$ ,  $m_y = 3$ ) [192].

## 5 Zusammenfassung

Die Verringerung der Emissionsstärke von anthropogenen Aerosolquellen ist ein entscheidender Beitrag zur Verbesserung der Luftqualität. Gerade in dicht besiedelten Gebieten mit hohem Verkehrsaufkommen gilt die dieselmotorische Verbrennung als eine wichtige Ursache für die starke Luftbelastung. Hohe Aerosolkonzentrationen stellen eine nicht zu vernachlässigende Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit dar. Der Verringerung der Rußpartikelemission von Dieselmotoren kommt somit große Bedeutung zu. Das Multikomponenten-Mehrphasensystem Dieselaabgas stellt aufgrund seiner Komplexität eine große Herausforderung für jegliche Analytik dar. Deshalb müssen bei der Betrachtung des Dieselrußes neben dem Ruß-Kohlenstoff selbst auch sauerstofffunktionelle Gruppen, Asche und desorbierbare Anteile mit betrachtet werden. Ferner sind die Probenahmebedingungen von entscheidender Bedeutung, da die Abgasbedingungen (Temperatur, Wassergehalt, Anteil an flüchtigen HC sowie reduzierende und oxidierende Gase) die Probe beeinflussen können. Erschwerend kommt hierbei hinzu, dass kleinste Veränderungen des Brennprozesses im Motor und des Abgassystems den Ruß signifikant verändern können.

Innerhalb dieser komplexen Matrix war es Aufgabe, die Eigenschaften der partikulären Fraktion näher zu beleuchten. In dieser Arbeit sollten die Rußreaktivität, die Rußstruktur und die Rußleitfähigkeit eingehend untersucht werden, um mögliche Zusammenhänge dieser und anderer Parameter zu ergründen.

Die Reaktivität von Dieselrußen konnte über die Temperatur-Programmierte-Oxidation eingehend charakterisiert werden. Der über die vollständige Rußoxidation zugängliche Parameter der maximalen Emission der Reaktionsprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  ermöglichte eine Vergleichbarkeit der verschiedenen Rußproben. Über die Verwendung von Reaktivitätsgrenzen konnte zusätzlich ein Reaktivitätsindex definiert werden, um die Vergleichbarkeit mit anderen Methoden zu gewährleisten. Die Vielzahl der gemessenen Proben von unterschiedlichen Motoren, Betriebspunkten und Zyklen verdeutlichte die große Spanne der möglichen Reaktivitäten. Auch die Kraftstoffzusammensetzung zeigte eine signifikante Veränderung der Abbrandtemperatur, des Emissionsprofils und der Aktivierungsenergie. Ferner zeigte sich eine sehr hohe Varianz im Ascheanteil und im Anteil der desorbierbaren Fraktion. Gerade hinsichtlich einer vollständigen Regeneration des Diesel-Partikelfilters ohne hohen thermischen Stress ist detailliertes Wissen über den Rußabbrand essenziell.

Um Informationen über die Struktur von Dieselrußen gewinnen zu können, wurde die Mehrwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie entwickelt. Diese basiert auf dem dispersiven

Charakter (Wellenlängenabhängigkeit) der Defekt-Bande in Raman-Spektren. Durch die Aufnahme der Raman-Spektren bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen ließ sich durch Differenzbildung und anschließende Integration ein Differenzintegral errechnen, das die strukturelle Information der Rußproben in einen Parameter bündelt.

Für die Validierung eines leitfähigkeitsbasierten Rußsensors wurde als Referenzverfahren der AVL Micro Soot Sensor eingesetzt, der die Rußkonzentration photoakustisch bestimmt. Über Testmessungen an einem stationären Motorenprüfstand konnte zunächst die prinzipielle Eignung zur Rußkonzentrationsbestimmung bestätigt werden. Testfahrten auf öffentlichen Straßen und Teststrecken zeigten detailliert die Möglichkeiten und Limitierungen des Sensorprinzips. Bei Stadtfahrten mit ausreichender Abgastemperatur sowie bei Berg- und Überland-Szenarien zeigte der Sensor aussagekräftige Korrelationen mit dem Referenzverfahren. Innerhalb der üblichen Zertifizierungszyklen ist deshalb von einer erfolgreichen Diagnose einer Grenzwertüberschreitung auszugehen.

Da aufgrund der veränderten Struktur unterschiedliche Leitfähigkeiten zu erwarten sind, ist ein auf Leitfähigkeit basiertes Sensorprinzip Schwankungen unterworfen. Neben anorganischen Verunreinigungen beeinflussen hierbei auch verschiedene Wechselwirkungen der gasförmigen Bestandteile die Leitfähigkeit. So konnte gezeigt werden, dass die auf dem Sensor abgeschiedene Rußschicht Quersensitivitäten aufweist. Die Rußschicht dient somit wie bei Gassensoren als aktive Schicht auf den Interdigitalelektroden. Adsorbierte Kohlenwasserstoffe (vermutlich auch  $\text{NH}_3$ ) verringern und  $\text{NO}_2$  erhöht dabei das Leitfähigkeitssignal signifikant. Bei hohen Temperaturen können oxidative Prozesse die Rußschicht verändern bzw. gasifizieren. Dies führt trotz steter Rußemission zu einem sinkenden Sensorsignal.

Abschließend konnten die besprochenen physikalischen Parameter in einen eindeutigen Zusammenhang gebracht werden. Die direkte Korrelation der Struktur über das Differenzintegral mit der Reaktivität ermöglichte eine schnelle Vorhersage der Rußreaktivität. Somit konnte die Mehrwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie als schnelles analytisches Werkzeug für die Rußreaktivitätsbestimmung etabliert werden.

Auch die Rußleitfähigkeit und -reaktivität zeigten eine deutliche Korrelation. Diese Leitfähigkeits-Reaktivitäts-Korrelation konnte eine Vorhersage der Leitwerte verschiedener kohlenstoffhaltiger Materialien ermöglichen, wobei vice versa auch die Reaktivität anhand der Leitfähigkeit vorausgesagt werden könnte.

## 6 Ausblick

Die in dieser Arbeit aufgezeigten Ergebnisse zur Reaktivität, Struktur und Leitfähigkeit von Dieselrußen und deren Korrelationen untereinander sind die Grundlage für weiterreichende Entwicklungen auf dem Gebiet der Rußanalytik. Im Folgenden wird auf zukunftssträchtige Ideen und Ansätze, die sich auf diese Erfahrungen und Ergebnisse stützen, eingegangen.

Der TPO-Prüfstand wurde nach Abschluss der in dieser Arbeit gezeigten Messungen in Zusammenarbeit mit Frau Henrike Bladt so modifiziert, dass eine Untersuchung bei hohen Wasser- und  $\text{NO}_2$ -Gehalten möglich ist. Über ein spezielles Abgas-FTIR kann somit unter Diesellabgasbedingungen die Rußreaktivität bestimmt werden. Dies stellt eine wichtige Grundlage für Studien zur Wasserabhängigkeit der Oxidation dar. Hinsichtlich der CRT-Prozesse kann durch diesen Umbau die Rußkonversionsrate präzise bestimmt werden.

Die durchgeführten Optimierungsarbeiten des Modellgasprüfstandes ermöglichen eine sensitive Temperatur-Programmierte-Desorption, die hinsichtlich sauerstoffspendender Materialien und sauerstofffunktioneller Gruppen im Ruß neue Erkenntnisse zu deren Anteil an der Gesamtreaktivität liefern kann.

Als zusätzliche Erweiterungsmöglichkeit für den TPO-Prüfstand könnte parallel zum Filterhalter ein beheizbarer DPF-Bohrkern-Halter gebaut werden. Analog zum Filterhalter könnte der DPF-Bohrkern-Halter für Temperaturrampen, aber auch für stationäre Bedingungen genutzt werden. Dieser würde eine Rußreaktivitätsmessung auf unterschiedlich beschichteten DPF-Substraten realitätsnah ermöglichen.

Da die Zusammensetzung der Asche einen entscheidenden Beitrag zur Reaktivität liefern kann, ist die Untersuchung verschiedener abgasrelevanter Aschebestandteile und deren Verbleib bzw. Migrationsvermögen in offenen und geschlossenen Filterstrukturen ein zukunftssträchtiges Forschungsgebiet. Dies ist vor allem für Schlechtkraftstoffe und Schweröle, wie sie in Stationär- und Schiffs-Aggregaten eingesetzt werden, von höchster Bedeutung.

Im Projekt „Rußabbrand“ der Forschungsvereinigung für Verbrennungskraftmaschinen wird ferner die Tauglichkeit der Mehrwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie auf Biodieselruße untersucht. Über die Zusammenarbeit mit drei weiteren Forschungsstellen werden die gewonnenen Strukturdaten mit anderen Parametern wie z.B. Kinetik- und HRTEM-Daten korreliert. Über das Differenzspektrum könnte sich des Weiteren eine mögliche Quelle für zusätzliche Strukturinformationen eröffnen, indem dieses Differenzspektrum einer Banden-Regression unterzogen würde.

Die Leitfähigkeitsmessung über resistive Sensoren bietet zusätzlich die Möglichkeit, die Reaktivität über die Leitfähigkeit-Reaktivitäts-Korrelation abzuschätzen. Auf derselben Sensorstruktur kann über eine Widerstandsheizung direkt im Anschluss die Rußreaktivität analog zur TPO - jedoch mit einer beschleunigten Temperaturrampe - im Realabgas gemessen werden. Dies erlaubt eine realitätsnahe, kostengünstige und schnelle Bestimmungsmöglichkeit der Reaktivität, die direkt am Motorenprüfstand sowie im Feld Reaktivitäts- und Kinetikparameter für eine solide Datenbasis für die DPF-Beladungs- und Regenerationsstrategie liefert. Als Parameter der Reaktivität würde dabei die Temperatur, bei der keine Leitfähigkeit mehr gemessen werden kann, in Frage kommen. Auch für CRT-Prozesse würde sich dieses Prinzip hervorragend eignen. Dies zeigten die Versuche in dieser Arbeit zur Signalstabilität unter erhöhten Temperaturen und  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen. Über den Verlauf der Leitfähigkeitsabnahme können ebenfalls Kinetikparameter zugänglich gemacht werden. Eine gerichtete Abscheidung über Thermo- oder Elektrophorese würde dabei die Genauigkeit eines derartigen Sensors erhöhen. Dabei müssten jedoch die in dieser Arbeit aufgezeigten Signalabhängigkeiten bei  $\text{NO}_2$ -Konzentrationsprüngen berücksichtigt werden.

Wie in dieser Arbeit gezeigt, ermöglicht das resistive Sensorprinzip - zusätzlich zur Detektion der Rußkonzentration - den Zugang zu  $\text{NO}_2$ -Konzentrationsänderungen im Abgas. Dabei dienen die zu messenden auf der Oberfläche abgelagerten Rußpartikel als  $\text{NO}_2$ -sensitive Schicht. Über eine Leitfähigkeitserhöhung der Rußschicht kann mit dem bestehenden Sensor die  $\text{NO}_2$ -Konzentration gemessen werden. Im Rahmen der SCR-Anwendung kann analog zur  $\text{NO}_2$ -Detektion auch  $\text{NH}_3$  - jedoch durch eine Leitfähigkeitserniedrigung - bestimmt werden. Dadurch ergibt sich das Potenzial, mit einem Sensor mehrere Komponenten zu messen und erhebliche Kosten einzusparen.

Die Kombination der Leitfähigkeits- und Strukturmessung mit einer TPO bietet weiteres Potenzial. Eine temperaturbeständige Interdigitalelektrode auf einem Raman-inaktiven Material ermöglicht über einen optischen Zugang eine Raman-Strukturbestimmung. Über der Interdigitalelektrode, auf der die zu messende Substanz abgeschieden wurde, kann eine kontrollierte Atmosphäre erzeugt werden. In Kombination mit einer Temperaturerhöhung kann somit eine TPO parallel zur Leitfähigkeits- und Strukturbestimmung durchgeführt werden. Dies ermöglicht eine Vielzahl von neuen Experimenten, die den engen Zusammenhang zwischen Reaktivität, Struktur und Leitfähigkeit näher beleuchten können. Ferner können neben Graphitisierungsprozessen auch Abhängigkeiten der Struktur und Leitfähigkeit vom Fortschritt der Oxidation bzw. Desorption gezeigt werden.

## 7 Abkürzungsverzeichnis

1s	Einfache Standardabweichung
AGR	Abgasrückführung
CARB	California Air Resources Board
CCD	Charged coupled device
CRS	Common-Rail-System
CRT	Continuous regenerating traps, kontinuierlich regenerierte Partikelfallen
CTL	Coal to Liquid, Kohleverflüssigung
D	Defect, Defekte
DI	Differenzintegral
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOC	Diesel oxidation catalyst, Dieseloxidationskatalysator
DPF	Diesel-Partikelfilter
DRE	Druckreduziereinheit
DS	Diesel soot
EC	Elementarer Kohlenstoff
EOBD	Euro-On-Board-Diagnose
EU	Europäische Union
FID	Flammen-Ionisations-Detektoren
FT	Fourier-Transformation
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer
FTP	Federal Test Procedure

---

FWHM	Full width at half maximum, Halbwertsbreite
G	Graphite, Graphit
GfG	Graphit-Funkengenerator
HC	Hydrocarbons, Kohlenwasserstoffe
HCI	Kohlenwasserstoff-Injektion
He-Ne	Helium-Neon
HOPG	Hochgeordneter pyrolytischer Graphit
HRTEM	High resolution transmission electron microscopy, hochauflösende Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
I	Ingolstadt
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IEL	Isolierte Entnahmeleitung
IWC	Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität München
La	Graphitische Schichtebenen
LDV	Light duty vehicle, leichtes Nutzfahrzeug
LV	Luftverhältnis
m	Anzahl der wiederholten Messungen
M	München
MFC	Massflow controller, Massendurchflussregler
MFM	Massflow meter, Massendurchflussmesser
MSS	Micro Soot Sensor
MWRM	Mehrwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie
n	Anzahl der gemittelten Messungen
NA	Numerische Apertur

---

Nd:YAG	Neodymdotierter Yttrium-Aluminium-Granat
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
Nfz	Nutzfahrzeug
NO <sub>x</sub>	Stickoxide
OBD	On-Board-Diagnose
OC	Organischer Kohlenstoff
Oxi-Kat	Oxidationskatalysator
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbons, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PASS	Photoakustischer Rußsensor
PID	Proportion, integral, differential
Pkw	Personenkraftwagen
PM	Particulate matter, Partikelmasse
PS	Partikelsensor
RI	Reaktivitätsindex
RME	Rapsmethylester
RSA	Reactive surface area, reaktive Oberfläche
SCR	Selective catalytic reduction, selektive katalytische Reduktion
SFG	Sauerstofffunktionelle Gruppen
SMPS	Scanning mobility particle sizer
SOF	Soluble organic fraction, lösliche organische Fraktion
SRM	Standard reference material, Standard-Referenz-Material
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOEGA	Thermo-optical evolved gas analysis
TPD	Temperatur-Programmierte-Desorption

---

TPO	Temperatur-Programmierte-Oxidation
VE	Verdünnungseinheit
VTG	Turbolader mit variabler Turbinengeometrie
ZA	Zusammengeführte Verdünnungsluft- und Abgasleitung

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] U. Pöschl. Atmosphärische Aerosole: Zusammensetzung, Transformation, Klima- und Gesundheitseffekte, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 7690-7712.
- [2] A. R. Ravishankara. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere, *Science* **1997**, *276*, 1058-1065.
- [3] S. K. Friedlander. Smoke, dust, and haze. Fundamentals of aerosol dynamics, *University Press New York, Oxford* **2000**, 359-392.
- [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] J. Smolinska. ACEA EU Economic Report **2008**.
- [6] G. Hörnig. Verschmutzung von AGR-Kühlern: Bestimmung der für die Ablagerungsbildung maßgeblichen Faktoren als Grundlage für die Entwicklung von Abhilfemaßnahmen, Dissertation, Technische Universität München **2012**.
- [7] Z. Ning, C. S. Cheung, S. X. Liu. Experimental investigation of the effect of exhaust gas cooling on diesel particulate, *Journal of Aerosol Science* **2004**, *35*, 333-345.
- [8] S. S. Salvi, C. Nordenhall, A. Blomberg, B. Rudell, J. Pourazar, F. J. Kelly, S. Wilson, T. Sandstrom, S. T. Holgate, A. J. Frew. Acute exposure to diesel exhaust increases IL-8 and GRO-alpha production in healthy human airways, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **2000**, *161*, 550-557.
- [9] H. E. Wichmann, A. Peters. Epidemiological evidence of the effects of ultrafine particle exposure, *Philosophical Transactions of the Royal Society London A* **2000**, *358*, 2751-2769.

- [10] D. S. Su, A. Serafino, J.-O. Mueller, R. E. Jentoft, R. Schloegl, S. Fiorito. Cytotoxicity and inflammatory potential of soot particles of low-emission diesel engines, *Environmental Science and Technology* **2008**, *42*, 1761-1765.
- [11] J. Rodriguez-Fernandez, F. Oliva, R. A. Vazquez. Characterization of the diesel soot oxidation process through an optimized thermogravimetric method, *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 2039-2048.
- [12] J. Song, M. Alam, A. L. Boehman. Characterization of diesel and biodiesel soot, *Preprints of Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* **2004**, *49*, 767.
- [13] A. L. Boehman, J. Song, M. Alam. Impact of biodiesel blending on diesel soot and the regeneration of particulate filters, *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 1857-1864.
- [14] J. Song, M. Alam, A. L. Boehman. Impact of alternative fuels on soot properties and DPF regeneration, *Combustion Science and Technology* **2007**, *179*, 1991-2037.
- [15] I. M. Kooter, M. A. T. M. van Vugt, A. D. Jedynska, P. C. Tromp, M. M. G. Houtzager, R. P. Verbeek, G. Kadijk, M. Mulderij, C. A. M. Krul. Toxicological characterization of diesel engine emissions using biodiesel and a closed soot filter, *Atmospheric Environment* **2011**, *45*, 1574-1580.
- [16] Nger, J, Krahl, J, Baum, K, Schr, Der, O, Ller, M, Westphal, G, Ruhnau, P, Schulz, G. T, Hallier, E. Cytotoxic and mutagenic effects, particle size and concentration analysis of diesel engine emissions using biodiesel and petrol diesel as fuel, *Archives of Toxicology* **2000**, *74*, 490-498.
- [17] J. Bunger, J. Krahl, H.-U. Franke, A. Munack, E. Hallier. Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* **1998**, *415*, 13-23.

- [18] J. Bünger, J. Krahl, A. Munack, Y. Ruschel, O. Schröder, B. Emmert, G. Westphal, M. Müller, E. Hallier, T. Brüning. Strong mutagenic effects of diesel engine emissions using vegetable oil as fuel, *Archives of Toxicology* **2007**, *81*, 599-603.
- [19] K. J. Higgins, H. Jung, D. B. Kittelson, J. T. Roberts, M. R. Zachariah. Size-selected nanoparticle chemistry: Kinetics of soot oxidation, *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 96-103.
- [20] 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.
- [21] 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, *Topics in Catalysis* **2004**, *30/31*, 247-250.
- [22] 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, *Environmental Science and Technology* **2006**, *40*, 1231-1236.
- [23] G. Saracco, C. Badini, V. Specchia. Catalytic traps for diesel particulate control, *Chemical Engineering Science* **1999**, *54*, 3035-3041.
- [24] J. O. Müller, D. S. Su, R. E. Jentoft, J. Kröhnert, F. C. Jentoft, R. Schlögl. Morphology-controlled reactivity of carbonaceous materials towards oxidation, *Catalysis Today* **2005**, *102-103*, 259-265.
- [25] 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, *Catalysis Today* **2004**, *90*, 127-132.

- [26] D. S. Su, J. O. Müller, R. E. Jentoft, D. Rothe, E. Jacob, R. Schlögl. Fullerene-like soot from Euro IV diesel engine: Consequences for catalytic automotive pollution control, *Topics in Catalysis* **2004**, 30/31, 241-245.
- [27] K. Al-Qurashi, A. L. Boehman. Impact of exhaust gas recirculation (EGR) on the oxidative reactivity of diesel engine soot, *Combustion and Flame* **2008**, 155, 675-695.
- [28] 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, *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2003**, 59A, 2267-2276.
- [29] B. Dippel, H. Jander, J. Heintzenberg. NIR FT Raman spectroscopic study of flame soot, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, 1, 4707-4712.
- [30] H. L. Fang, M. J. Lance. Influence of soot surface changes on DPF regeneration, *Society of Automotive Engineers, SP* **2004**, SP-1898, 89-97.
- [31] A. C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2000**, 61, 14095-14107.
- [32] 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 Science and Technology* **2007**, 41, 655-671.
- [33] 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, *Environmental Science and Technology* **2007**, 41, 3702-3707.
- [34] T. Jawhari, A. Roid, J. Casado. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials, *Carbon* **1995**, 33, 1561-1565.

- [35] N. Rosen, T. Novakov. Raman scattering and characterization of atmospheric aerosol particles, *Nature* **1977**, *266*, 708-710.
- [36] 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.
- [37] J. Song, M. Alam, A. L. Boehman, U. Kim. Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot, *Combustion and Flame* **2006**, *146*, 589-604.
- [38] S.-K. Sze, N. Siddique, J. J. Sloan, R. Escribano. Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols, *Atmospheric Environment* **2001**, *35*, 561-568.
- [39] R. L. Vander Wal, A. J. Tomasek. Soot oxidation dependence upon initial nanostructure, *Combustion and Flame* **2003**, *134*, 1-9.
- [40] T. Ochs, H. Schittenhelm, A. Genssle, B. Kamp. Particulate matter sensor for on board diagnostics (OBD) of diesel particulate filters (DPF), *SAE Technical Paper Series* **2010**, 2010-2001-0307.
- [41] L. Spetz, R. Bjorklund. Soot sensors for a healthy environment (sootsens), *Nordic Innovation Centre* **2009**.
- [42] D. Lutic, J. Pagels, R. Bjorklund, P. Josza, J. H. Visser, A. W. Grant, M. L. Johansson, J. Paaso, P.-E. German, M. Sanati, A. L. Spetz. Detection of soot using a resistivity sensor device employing thermophoretic particle deposition, *Journal of Sensors* **2010**.
- [43] M. Knauer. Struktur-Reaktivitäts-Korrelation von Dieselruß und Charakterisierung von PAHs und Carbonylen im Abgas von Biokraftstoffen, Dissertation, Technische Universität München **2009**.
- [44] J. Schmid. Charakterisierung der Reaktivität und Struktur von Dieselruß mittels Temperatur-Programmierter-Oxidation und Raman-Mikroskopie, Diplomarbeit, Technische Universität München **2009**.

- 
- [45] H. Grohe. Otto- und Dieselmotoren. Arbeitsweise, Aufbau und Berechnung von Zweitakt- und Viertakt-Verbrennungsmotoren; Vogel Verlag: Würzburg **2000**.
- [46] A. Messerer. Rußpartikeldeposition und -oxidation in Katalysatoren für Nutzfahrzeuge; VDI Verlag: Düsseldorf **2006**.
- [47] E. Riedel. Anorganische Chemie; Verlag deGruyter: Berlin **2002**.
- [48] D. Rothe. Physikalische und chemische Charakterisierung der Rußpartikelemission von Nutzfahrzeugdieselmotoren und Methoden zur Emissionsminderung, Dissertation, Technische Universität München **2006**.
- [49] G. Wachtmeister. Skriptum zur Vorlesung Verbrennungsmotoren, Vorlesungsbegleitendes Skript; Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen: Technische Universität München **2006**.
- [50] J. P. A. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn. Diesel particulate emission control, *Fuel Processing Technology* **1996**, 47, 1-69.
- [51] O. Bechmann. Untersuchungen zur Ablagerung von Rußpartikeln aus dem Abgas von Dieselmotoren, Dissertation, Universität Hannover **2000**.
- [52] K. H. Dietsche. Kraftfahrtechnisches Taschenbuch; Vieweg & Sohn Verlag: Wiesbaden **2007**.
- [53] MAN Nutzfahrzeuge Gruppe, Grundlagen der Nutzfahrzeugtechnik: Basiswissen Lkw und Bus, **2004**.
- [54] D. B. Kittelson. Engines and nanoparticles: A review, *Journal of Aerosol Science* **1998**, 29, 575-588.
- [55] C. P. Fenimore. Studies of fuel-nitrogen species in rich flame gases, *Symposium on Combustion, Schenectady*, **1979**.

- [56] 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**.
- [57] A. Pungs, H. Bäcker, G. Lepperhoff. Untersuchungen zur innermotorischen Rußoxidation unter dieselmotorischen Bedingungen, *Motortechnische Zeitschrift* **1996**, 57, 620-625.
- [58] Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro V und Euro VI) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge, *Brüssel* **2007**.
- [59] Emissionsmindernde Anforderungen im Verkehr: Grenzwerte für Schadstoffemissionen von PKW, Umweltbundesamt, **2011**.
- [60] Richtlinie 2003/17/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG über die Qualität von Otto- und Dieselmotorkraftstoffen, *Brüssel* **2003**.
- [61] G. Hörnig. Fouling in Abgaswärmetauschern; Aufbau eines Modellprüfstands und Charakterisierung des Ruß-Abscheidevermögens der gaseitigen Oberfläche verschiedener AGR-Wärmetauscher, Diplomarbeit, Technische Universität München **2008**.
- [62] Information über Abgase des Kraftfahrzeugverkehrs, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, **2003**.
- [63] Kraftfahrzeugsteuergesetz i. d. Fassung der Bekanntmachung vom **26. September 2002** (BGBl I S. 3818, zuletzt geändert durch Artikel 1 des Gesetzes vom 27. Mai 2010 (BGBl I S. 668))
- [64] 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 CO<sub>2</sub>-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen, KOM 856, *Brüssel* **2007**.

- [65] Directive 98/69/EC of the European Parliament and of the Council of **13 October 1998** relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles and amending Council Directive 70/220/EEC
- [66] Directive 2005/55/EC of the European Parliament and of the Council of **28 September 2005** on the approximation of the laws of the Member States relating to the measures to be taken against the emission of gaseous and particulate pollutants from compression-ignition engines for use in vehicles, and the emission of gaseous pollutants from positive-ignition engines fuelled with natural gas or liquefied petroleum gas for use in vehicles,
- [67] Bosch: Kraftfahrtechnisches Taschenbuch, Robert Bosch GmbH, Stuttgart, **2002**,
- [68] S. P. Wenzel. Modellierung der Ruß- und NO<sub>x</sub>-Emissionen des Dieselmotors, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg **2006**.
- [69] Communication of the application and future development of community legislation concerning vehicle emissions from light-duty vehicles and access to repair and maintenance information (Euro 5 and 6), Official Journal of the European Union (**2008/C 182/08**),
- [70] California Code of Regulations, Title 13, Section 1968.2, Malfunction and diagnostic system requirements for **2004** and subsequent model-year passenger cars, light-duty trucks, and medium-duty vehicles and engines (OBD II),
- [71] J. E. Johnson, D. B. Kittelson. Deposition, diffusion and adsorption in the diesel oxidation catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* **1996**, *10*, 117-137.
- [72] G. Hörnig, P. Völk, G. Wachtmeister, R. Nießner. Abschlussbericht des FVV-Vorhabens: Verschmutzung von AGR-Kühlern II, **2012**.
- [73] C. Kopp. Variable Ventilsteuerung für Pkw-Dieselmotoren mit Direkteinspritzung, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg **2006**.
- [74] Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen. Harnstoff-SCR, FVV-Forschungsbericht, Heft 650, Frankfurt, **1997**.

- [75] E. Jacob, G. Emmerling, A. Döring, U. Graf, M. Harris, B. Hupfeld. NO<sub>x</sub>-Verminderung für Nutzfahrzeugmotoren mit Harnstoff-SCR-Kompaktsystemen (Gesteuerter Diesel-Katalysator, GD-KAT), 19. Wiener Motorensymposium, Wien **1998**.
- [76] E. Jacob, MAN Nutzfahrzeuge AG, Vorrichtung zur katalytischen NO<sub>x</sub>-Reduktion, Europäisches Patent EP 0 555 746, **1997**.
- [77] T. Sattelmayer, J. Grünwald, S. Steinbach. Wirbelmischer für SCR-Verfahren im Pkw, *MTZ-Motortechnische Zeitschrift* **2005**, 44-48.
- [78] L. E. Bradley, K. Balakrishnan, M. Rumminger. Experiments and analysis of diesel particulate filter loading and regeneration, *SAE Technical Paper Series* **2000**, 2000-2001-3087.
- [79] 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.* **2003**, 193-214.
- [80] 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.* **1998**, 149-175.
- [81] T. Seguelong, W. Naschke. Serieneinsatz eines Dieselpartikelfilters in Kombination mit einem im Kraftstoff gelösten Katalysator auf Ceriumbasis *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* **2002**, 63, 186.
- [82] J. Kuentler, P. E. Moraal, U. Christen, Y. M. S. Yacoub. Method for regenerating a diesel particulate filter *United States Patent US 6,594,990 B2* **2003**.
- [83] R. Noirot, P. Gilot, R. Gadiou, G. Prado. Control of soot emission by filtration and post-combustion. A laboratory study of the regeneration of an organic particulate trap assisted by hydrocarbon injection, *Combustion Science and Technology* **1993**, 95, 139-160.

- [84] F. Novel-Cattin, F. Dionnet. Evaluation method for several diesel particulate trap regeneration additives: Application to five additives, *SAE Technical Paper Series* **2000**, 2000-2001-1914.
- [85] W. Naschke, T. Seguelong, L. Rocher. Fuel borne catalysts (FBC) for particle trap regeneration, in particle filter retrofit for all diesel engines; Mayer, A., Ed.; *Expert Verlag, Renningen* **2008**, 161-170.
- [86] E. Vouitsis, P. Pistikopoulos, M. Kalogirou, Z. Samaras. Evaluation of metal based fuel-borne catalysts for diesel particulate filter regeneration, *International Journal of Vehicle Design* **2008**, 294-308.
- [87] J. Lemaire, W. Mustel, P. Zelenka. Fuel additive supported particulate trap regeneration possibilities by engine management system measures, *SAE Technical Paper Series* **1994**, 1994-942069.
- [88] J. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn. Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study, **1996**, *8*, 57-78.
- [89] J. Neeft, O. P. van Pruissen, M. Makkee, J. A. Moulijn. Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases II. Contact between soot and catalyst under practical conditions, **1997**, *12*, 21-31.
- [90] B. J. Cooper, J. E. Thoss. Role of NO in diesel particulate emission control, *SAE Technical Paper Series* **1989**, 890404.
- [91] R. Allansson, P. Blakeman, B. Cooper, H. Hess, S. P.J., W. A.P. Optimising the low temperature performance and regeneration efficiency of the continuously regenerating diesel particulate filter (CR-DPF) system, *SAE Technical Paper Series* **2002**, 2002-01-0428.
- [92] B. J. Cooper, H. J. Jung, J. E. Thoss. Treatment of diesel exhaust gases, US Patent 4,902,487 **1990**.
- [93] R. Allansson, B. J. Cooper, J. Harris, J. E. Thoss, A. Uusimaki, A. P. Walker, J. P. Warren. European experience of high mileage durability of continuously regenerating

- diesel particulate filter technology, *SAE Technical Paper Series* **2000**, 2000-01-0188, 01-0480.
- [94] 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.
- [95] 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, *Combustion and Flame* **1993**, 95, 87-100.
- [96] F. Marcuccilli, P. Gilot, B. Stanmore, G. Prado. Experimental and theoretical study of diesel soot reactivity, *25th Symp. (Int.) Combust.* **1994**, 619-626.
- [97] K. Otto, M.H. Sieg, M. Zinbo, L. Bartosiewicz. The oxidation of soot deposits from diesel engines, *SAE Technology Paper* **1981**, 800336.
- [98] 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, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004**, 378, 725-736.
- [99] M. Carrara, R. Niessner. Impact of a NO<sub>2</sub>-regenerated diesel particulate filter on PAH and NPAH emissions from an EURO IV heavy duty engine, *Journal of Environmental Monitoring* **2011**, 13, 3373-3379.
- [100] M. Carrara, J.-C. Wolf, R. Niessner. Nitro-PAH formation studied by interacting artificially PAH-coated soot aerosol with NO<sub>2</sub> in the temperature range of 295 K - 523 K, *Atmospheric Environment* **2010**, 44, 3878-3885.
- [101] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble. *Verbrennung*; Springer-Verlag: Berlin **2001**.
- [102] A. V. Krestinin, M. B. Kislov, A. V. Raevskii, O. I. Kolesova, L. N. Stesik. On the mechanism of soot particle formation, *Kinetics and Catalysis* **2000**, 41, 90-98.
- [103] H. Bockhorn. *Soot formation during combustion*; Springer-Verlag: Berlin **1994**.

- [104] J. Lahaye, G. Prado. Particulate carbon, formation during combustion; Donald C. Siegl, G. W. S., Ed.; *Plenum Press: New York* **1981**, 33-55.
- [105] K. H. Homann. Fullerenes and soot formation - New pathways to large particles in flames, *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, 37, 2435-2451.
- [106] M. E. Schuster, M. Hävecker, R. Arrigo, R. Blume, M. Knauer, N. P. Ivleva, D. S. Su, R. Niessner, R. Schlögl. Surface sensitive study to determine the reactivity of soot with the focus on the european emission standards IV and VI, *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115, 2568-2580.
- [107] J. O. Müller, D. S. Su, U. Wild, R. Schlögl. Bulk and surface structural investigations of diesel engine soot and carbon black, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, 4018-4025.
- [108] R. L. Vander Wal, A. J. Tomasek. Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions, *Combustion and Flame* **2004**, 136, 129-140.
- [109] M. Knauer, M. E. Schuster, D. S. Su, R. Schlogl, 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.
- [110] 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 Motoren-Symposium*, 15. - 16. Mai, **2003**; Fortschritt-Berichte VDI; 19-45.
- [111] H. Burtscher. Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review, *Journal of Aerosol Science* **2005**, 36, 896-932.
- [112] S. J. Harris, M. M. Maricq. Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter, *Journal of Aerosol Science* **2001**, 32, 749-764.
- [113] S. J. Harris, M. M. Maricq. The role of fragmentation in defining the signature size distribution of diesel soot, *Journal of Aerosol Science* **2002**, 33, 935-942.

- [114] J. C. Wilson. Aerosol technology - properties, behavior, and measurement of airborne particles -, *American Scientist* **1983**, *71*, 430-431.
- [115] M. M. Maricq, D. H. Podsiadlik, R. E. Chase. Examination of the size-resolved and transient nature of motor vehicle particle emissions, *Environmental Science and Technology* **1999**, *33*, 1618-1626.
- [116] J. P. Shi, R. M. Harrison, F. Brear. Particle size distribution from a modern heavy duty diesel engine, *Science of the Total Environment* **1999**, *235*, 305-317.
- [117] F.-W. Kaiser, R. Konieczny. Filtersysteme zur Rußpartikel-Reduktion im Abgas von Diesel-Kraftfahrzeugen - Technologien und Randbedingungen, *Emitec HdT-Tagung*, **2006**.
- [118] M. M. Maricq, D. H. Podsiadlik, R. E. Chase. Gasoline vehicle particle size distributions: Comparison of steady state, FTP, and US06 measurements, *Environmental Science and Technology* **1999**, *33*, 2007-2015.
- [119] C. Li, T. C. Brown. Carbon oxidation kinetics from evolved carbon oxide analysis during temperature-programmed oxidation, *Carbon* **2001**, *39*, 725-732.
- [120] B. A. A. L. van Setten, J. M. Schouten, M. Makkee, J. A. Moulijn. Realistic contact for soot with an oxidation catalyst for laboratory studies, *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, *28*, 253-257.
- [121] B. R. Stanmore, J. F. Brilhac, P. Gilot. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, *Carbon* **2001**, *39*, 2247-2268.
- [122] 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.
- [123] J. Schmid, B. Grob, R. Niessner, N. P. Ivleva. Multiwavelength Raman microspectroscopy for rapid prediction of soot oxidation reactivity, *Analytical Chemistry* **2011**, *83*, 1173-1179.

- [124] M. Fiebig, M. Knauer, J. Schmid, N. P. Ivleva, H.-H. Grotheer, K. Hoffmann, C. Wahl, S. Pischinger, M. Aigner, R. Nießner. Abschlussbericht des FVV-Vorhabens: Filterregeneration durch reaktiven Ruß **2011**.
- [125] H. Bladt, J. Schmid, E.D. Kireeva, O.B. Popovicheva, N.M. Persiantseva, M.A. Timofeev, K. Heister, J. Uihlein, N.P. Ivleva, R. Niessner. Impact of Fe content in laboratory-produced soot aerosol on its composition, structure and thermo-chemical properties, *Aerosol Science & Technology* **2012**, submitted.
- [126] H. J. Seong, A. L. Boehman. Raman spectroscopy for the study of soot crystalline structure and soot oxidative reactivity **2010**; Abstracts of Papers, 239th ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, March 21-25, 2010; FUEL-3.
- [127] M. Lapuerta, R. Ballesteros, J. Rodríguez-Fernández. Thermogravimetric analysis of diesel particulate matter, *Measurement Science and Technology* **2007**, *18*, 650.
- [128] G. A. Stratakis, A. M. Stamatelos. Thermogravimetric analysis of soot emitted by a modern diesel engine run on catalyst-doped fuel, *Combustion and Flame* **2003**, *132*, 157-169.
- [129] P. Gilot, A. Brillard, B. R. Stanmore. Geometric effects on mass transfer during thermogravimetric analysis: Application to reactivity of diesel soot, *Combustion and Flame* **1995**, *102*, 471-480.
- [130] Measurement of soot (immission): Chemical analysis of the elementary carbon by extraction and thermodesorption of the organic carbon, *VDI-Richtlinie 2465* **1995**.
- [131] H. Schmid, L. Laskus, H. Jürgen Abraham, U. Baltensperger, V. Lavanchy, M. Bizjak, P. Burba, H. Cachier, D. Crow, J. Chow, T. Gnauk, A. Even, H. M. ten Brink, K.-P. Giesen, R. Hitzenberger, C. Hueglin, W. Maenhaut, C. Pio, A. Carvalho, J.-P. Putaud, D. Toom-Sauntry, H. Puxbaum. Results of the Carbon Conference international aerosol carbon round robin test stage I, *Atmospheric Environment* **2001**, *35*, 2111-2121.

- [132] M. Viana, W. Maenhaut, H. M. ten Brink, X. Chi, E. Weijers, X. Querol, A. Alastuey, P. Mikujka, Z. Veneza. Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities, *Atmospheric Environment* **2007**, *41*, 5972-5983.
- [133] M. E. Birch, R. A. Cary. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aerosol Science and Technology* **1996**, *25*, 221-241.
- [134] J. C. Chow, J. G. Watson, L. C. Pritchett, W. R. Pierson, C. A. Frazier, R. G. Purcell. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. Air quality studies, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **1993**, *27*, 1185-1201.
- [135] J. C. Chow, J. G. Watson, D. Crow, D. H. Lowenthal, T. Merrifield. Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements, *Aerosol Science and Technology* **2001**, *34*, 23-34.
- [136] Y. Wang, A. Chung, S. E. Paulson. The effect of metal salts on quantification of elemental and organic carbon in diesel exhaust particles using thermal-optical evolved gas analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10*, 11447-11457.
- [137] M. Wang, B. Xu, H. Zhao, J. Cao, D. Joswiak, G. Wu, S. Lin. The influence of dust on quantitative measurements of black carbon in ice and snow when using a thermal optical method, *Aerosol Science and Technology* **2012**, *46*, 60-69.
- [138] J. Zhang, C. M. Megaridis. Soot suppression by ferrocene in laminar ethylene/air nonpremixed flames, *Combustion and Flame* **1996**, *105*, 528-540.
- [139] G. Skillas, Z. Qian, U. Baltensperger, U. Matter, H. Burtscher. The influence of additives on the size distribution and composition of particles produced by diesel engines, *Combustion Science and Technology* **2000**, *154*, 259-273.

- [140] M. Kasper, K. Sattler, K. Siegmann, U. Matter, H. C. Siegmann. The influence of fuel additives on the formation of carbon during combustion - a new PAH growth mechanism in flames, *Journal of Aerosol Science* **1999**, 30, 217-225.
- [141] P. Roth, O. Brandt, S. Von Gersum. High temperature oxidation of suspended soot particles verified by CO and CO<sub>2</sub> measurements, *Symposium (International) on Combustion* **1991**, 23, 1485-1491.
- [142] K. B. Lee, M. W. Thring, J. M. Bear. On the rate of combustion of soot in a laminar soot flame, *Combustion and Flame* **1962**, 6, 137-145.
- [143] A. E. Lear, T. C. Brown, B. S. Haynes. Formation of metastable oxide complexes during the oxidation of carbons at low temperatures, *Symposium (International) on Combustion* **1991**, 23, 1191-1197.
- [144] J. A. Moulijn, F. Kapteijn. Towards a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules, *Carbon* **1995**, 33, 1155-1165.
- [145] F. Kapteijn, R. Meijer, J. A. Moulijn, D. Cazorla-Amros. On why do different carbons show different gasification rates: A transient isotopic CO<sub>2</sub> gasification study, *Carbon* **1994**, 32, 1223-1231.
- [146] S. Ahmed, M. H. Back, J. M. Roscoe. A kinetic model for the low temperature oxidation of carbon: I, *Combustion and Flame* **1987**, 70, 1-16.
- [147] Z. Du, A. F. Sarofim, J. P. Longwell. Activation energy distribution in temperature-programmed desorption: modeling and application to the soot oxygen system, *Energy & Fuels* **1990**, 4, 296-302.
- [148] Z. Du, A. F. Sarofim, J. P. Longwell, C. A. Mims. Kinetic measurement and modeling of carbon oxidation, *Energy & Fuels* **1991**, 5, 214-221.
- [149] F. Jacquot, V. Logie, J. F. Brilhac, P. Gilot. Kinetics of the oxidation of carbon black by NO<sub>2</sub>. Influence of the presence of water and oxygen, *Carbon* **2002**, 40, 335-343.

- [150] J. Zawadzki, M. Wisniewski, K. Skowronska. Heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub> and NO - O<sub>2</sub> on the surface of carbons, *Carbon* **2003**, *41*, 235-246.
- [151] P. Ehrburger, J.-F. Brilhas, Y. Drouillot, V. Logie, P. Gilot. Reactivity of soot with nitrogen oxides in exhaust stream, *SAE Technical Paper Series* **2002**, 2002-2001-1683.
- [152] 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, *Society of Automotive Engineers, SP* **2003**, *SP-1755*, 193-214.
- [153] T. Ishiguro, N. Suzuki, Y. Fujitani, H. Morimoto. Microstructural changes of diesel soot during oxidation, *Combustion and Flame* **1991**, *85*, 1-6.
- [154] A. Setiabudi, M. Makkee, J. A. Moulijn. The role of NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases, *Applied Catalysis, B: Environmental* **2004**, *50*, 185-194.
- [155] B. M. Smirnov. The properties of fractal clusters, *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* **1990**, *188*, 1-78.
- [156] C. Park, J. P. Appleton. Shock-tube measurements of soot oxidation rates, *Combustion and Flame* **1973**, *20*, 369-379.
- [157] I. F. Silva, L. S. Lobo. Uncatalysed and MoO<sub>3</sub>-catalysed carbon-oxygen reaction: A kinetic study, *Journal of Catalysis* **1990**, *126*, 489-495.
- [158] 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.
- [159] A. Messerer, D. Rothe, R. Niessner, U. Pöschl. Kinetic considerations and model calculations for continuous regeneration of commercial vehicle engines-diesel soot particle separation systems, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, *77*, 881-886.

- [160] A. Messerer, D. Rothe, R. Niessner, U. Pöschl. Kinetische Betrachtungen und Modellrechnungen zur kontinuierlichen Regeneration von NFZ-Dieselfußpartikelabscheidesystemen, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, 77, 2005.2000.2038.
- [161] S. Vyazovkin, C. A. Wight. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids, *International Reviews in Physical Chemistry* **1998**, 17, 407-433.
- [162] Y. H. Kim, Y.-T. Kim, S. H. Kim, D. Lee. Catalytic oxidation kinetics of iron-containing carbon particles generated by spraying ferrocene-mixed with diesel fuel into a hydrogen-air diffusion flame, *Carbon*, 48, 2072-2084.
- [163] X. Yang. Raman-mikroskopische Untersuchungen zur Veränderung der Struktur von Ruß durch Oxidation bei erhöhten Temperaturen, Diplomarbeit, Technische Universität München **2005**.
- [164] N. P. Ivleva, R. Niessner, U. Panne. Characterization and discrimination of pollen by Raman microscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2005**, 381, 261-267.
- [165] M. Knauer, N. P. Ivleva, X. Liu, R. Niessner, C. Haisch. Surface-enhanced Raman scattering-based label-free microarray readout for the detection of microorganisms, *Analytical Chemistry* **2010**, 82, 2766-2772.
- [166] N. P. Ivleva, M. Wagner, H. Horn, R. Niessner, C. Haisch. Raman microscopy and surface-enhanced Raman scattering (SERS) for in situ analysis of biofilms, *Journal of Biophotonics* **2010**, 3, 548-556.
- [167] M. Delhaye, P. Dhamelincourt. Raman microprobe and microscope with laser excitation, *Journal of Raman Spectroscopy* **1975**, 3, 33-43.
- [168] D. S. Knight, W. B. White. Characterization of diamond films by Raman-spectroscopy, *Journal of Materials Research* **1989**, 4, 385-393.

- [169] J. Wagner, M. Ramsteiner, C. Wild, P. Koidl. Resonant Raman-scattering of amorphous-carbon and polycrystalline diamond films, *Physical Review B* **1989**, *40*, 1817-1824.
- [170] Y. Wang, D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery. Raman-spectroscopy of carbon materials - structural basis of observed spectra, *Chemistry of Materials* **1990**, *2*, 557-563.
- [171] 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* **2008**.
- [172] F. Tuinstra, J. L. Koenig. Raman spectrum of graphite, *Journal of Chemical Physics* **1970**, *53*, 1126-1130.
- [173] P. V. Huong. Structural studies of diamond films and ultrahard materials by Raman and micro-Raman spectroscopies, *Diamond and related materials* **1991**, *1*, 33-41.
- [174] L. Nikiel, P. W. Jagodzinski. Raman spectroscopic characterization of graphites: A re-evaluation of spectra/structure correlation, *Carbon* **1993**, *31*, 1313-1317.
- [175] J. Robertson. Amorphous carbon, *Advanced in Physics* **1986**, *35*, 317-374.
- [176] 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 Communications* **1981**, *39*, 341-344.
- [177] 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, *Chemical Physics Letters* **1994**, *221*, 53-58.
- [178] 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, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1999**, *59*, R6585-R6588.

- [179] I. Pocsik, M. Hundhausen, M. Koos, L. Ley. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 227-230, 1083-1086.
- [180] M. Ramsteiner, J. Wagner. Resonant Raman scattering of hydrogenated amorphous carbon: evidence for p-bonded carbon clusters, *Applied Physics Letters* **1987**, 51, 1355-1357.
- [181] 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.
- [182] S. Reich, C. Thomsen. Raman spectroscopy of graphite, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **2004**, 362, 2271-2288.
- [183] A. K. Sood, R. Gupta, S. A. Asher. Origin of the unusual dependence of Raman D band on excitation wavelength in graphite-like materials, *Journal of Applied Physics* **2001**, 90, 4494-4497.
- [184] C. Thomsen, S. Reich. Double resonant Raman scattering in graphite, *Physical Review Letters* **2000**, 85, 5214-5217.
- [185] C. Castiglioni, F. Negri, M. Rigolio, G. Zerbi. Raman activation in disordered graphites of the  $A_1$  symmetry forbidden phonon: The origin of the D line, *Journal of Chemical Physics* **2001**, 115, 3769-3778.
- [186] C. Gutsche. S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch: Carbon nanotubes, basic concepts and physical properties; Springer Berlin / Heidelberg **2004**.
- [187] B. Grob. Charakterisierung und elektrische Leitfähigkeitsmessung an Aerosolen, Diplomarbeit, Technische Universität München **2010**.
- [188] 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 Processing Technology* **1990**, 24, 407-413.
- [189] 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, *Applied Spectroscopy* **2004**, 58, 230-237.
- [190] R. L. Vander Wal, V. M. Bryg, M. D. Hays. Fingerprinting soot (towards source identification): Physical structure and chemical composition, *Journal of Aerosol Science* **2010**, 41, 108-117.
- [191] H. Czichos, T. Saito, L. Smith. Springer Handbook of Materials Measurement Methods; Springer Verlag, Berlin **2006**.
- [192] B. Grob, J. Schmid, N. P. Ivleva, R. Niessner. Conductivity for soot sensing: Possibilities and limitations, *Analytical Chemistry* **2012**, 84, 3586-3592.
- [193] L. Van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Research Report* **1958**, 13, 1-9.
- [194] A. A. Ramadan, R. D. Gould, A. Ashour. On the Van der Pauw method of resistivity measurements, *Thin Solid Films* **1994**, 239, 272-275.
- [195] G. Rietveld, C. V. Kojmans, L. C. A. Henderson, M. J. Hall, S. Harmon, P. Warnecke, B. Schumacher. DC conductivity measurements in the Van der Pauw geometry, *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on* **2003**, 52, 449-453.
- [196] H. Schittenhelm. Bildmaterial, Robert Bosch GmbH, **2009**.
- [197] A. Petzold, R. Niessner. Photoacoustic soot sensor for in-situ black carbon monitoring, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **1996**, 63, 191-197.
- [198] K. M. Adams. Real time in situ measurements of atmospheric optical absorption in the visible via photoacoustic spectroscopy. 1. Evaluation of photoacoustic cells, *Applied Optics* **1988**, 27, 4052-4056.

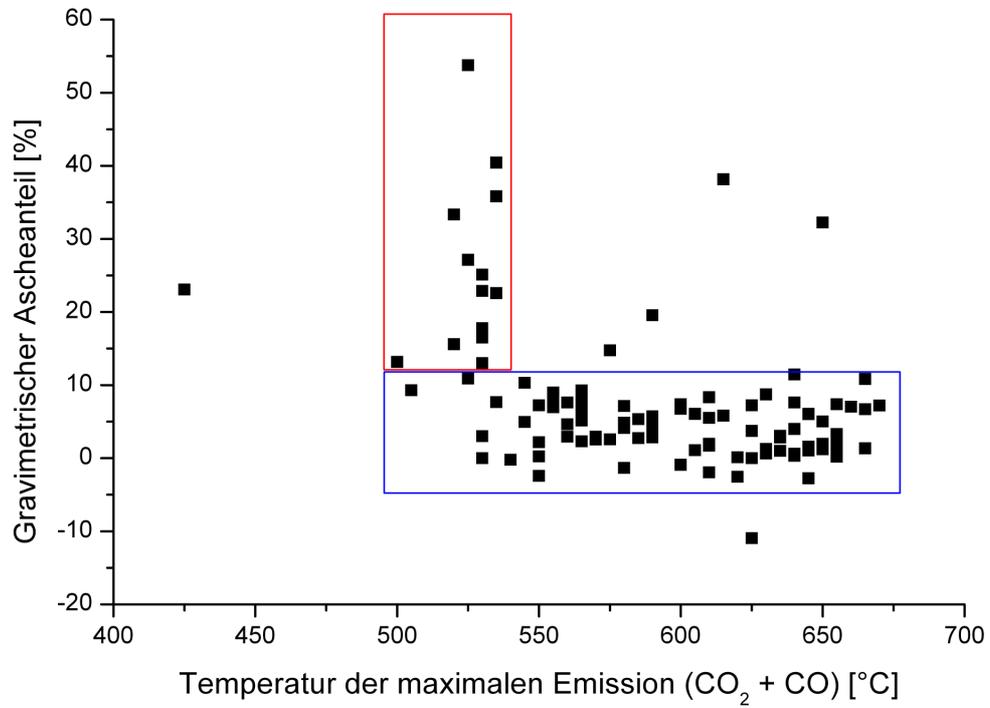
- [199] W. P. Amott, H. Moosmüller, C. F. Rogers. Photoacoustic spectrometer for measuring light absorption by aerosol: Instrument description, *Atmospheric Environment* **1999**, *33*, 2845-2852.
- [200] H. A. Beck, R. Niessner, C. Haisch. Development and characterization of a mobile photoacoustic sensor for on-line soot emission monitoring in diesel exhaust gas, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2003**, *375*, 1136-1143.
- [201] L. Krämer, Z. Bozoki, R. Niessner. Setup, calibration and characterization of a mobile photoacoustic soot sensor, *Journal of Aerosol Science* **2000**, *31*, Supplement 1, 72-73.
- [202] W. Schindler, C. Haisch, H. Beck, R. Niessner, D. Rothe, E. Jacob. A photoacoustic sensor system for time resolved quantification of diesel soot emissions, *SAE Technical Paper Series* **2004**, 2004-01-0968.
- [203] Bekaert. Material Testreport, Bekipor, Type ST DPF 701 **2009**.
- [204] 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, *Atmospheric Environment* **1993**, *27A*, 1271-1275.
- [205] R. Nießner. Beiträge zur Aerosolcharakterisierung, Habilitationsschrift, Universität Dortmund, Fakultät für Chemie **1986**.
- [206] D. E. Evans, R. M. Harrison, J. G. Ayres. The generation and characterisation of elemental carbon aerosols for human challenge studies, *Journal of Aerosol Science* **2003**, *34*, 1023-1041.
- [207] M. Wentzel, H. Gorzawski, K. H. Naumann, H. Saathoff, S. Weinbruch. Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols, *Journal of Aerosol Science* **2003**, *34*, 1347-1370.
- [208] A. Wieluch. Vollmotor-Indizierung und Abgasanalyse an Sonderkraftstoffen, Bachelorarbeit, Hochschule Regensburg **2011**.
- [209] B. Schrader. Infrared and Raman spectroscopy; John Wiley & Sons: New York **1995**.

- [210] J. U. White. Long optical paths of large aperture, *Journal of the Optical Society of America* **1942**, 32, 285-288.
- [211] H. J. Y. Handbuch Horiba LabRAM HR.
- [212] S. Krause. Abgaszentrum der Automobilindustrie, **20. Oktober 2010**.
- [213] G. Hörnig, P. Völk, G. Wachtmeister, R. Nießner. Abschlussbericht des FVV-Vorhabens: Verschmutzung von AGR-Kühlern II, **2012**.
- [214] J. Jobstvogt. Audi AG, I/EA-821, **15. März 2011**.
- [215] A. Maßner, U. Gärtner, T. Koch. Die Reaktivität von Dieselruß und die Auswirkungen auf den Betrieb von Abgasnachbehandlungssystemen, Daimler AG, 9. FAD-Konferenz: Herausforderung Abgasnachbehandlung für Dieselmotoren, Dresden **2011**.
- [216] A. Maßner, U. Gärtner, T. Koch. Die Bedeutung der Reaktivität von Dieselruß für die Motorthermodynamik und die nachmotorische Abgasreinigung, Daimler AG, 7. Internationales Forum Abgas- und Partikel-Emissionen, Ludwigsburg **2012**.
- [217] S. Weiker. Bestimmung der Reaktivität und Kinetik von (Bio-)Dieselrußen mittels Temperatur Programmierter Oxidation und Raman-Mikroskopie, Bachelorarbeit, Technische Universität München **2010**.
- [218] F. Peters, B. Krutzsch, G. Wenninger, G. Baumbach. Auswirkungen partieller Regenerationen auf das Verhalten eines Dieselpartikelfilters, 9. FAD-Konferenz, Dresden **2011**; 39-48.
- [219] Y. Liu, C. Liu, J. Ma, Q. Ma, H. He. Structural and hygroscopic changes of soot during heterogeneous reaction with O<sub>3</sub>, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 10896-10903.
- [220] N. Larouche, B. L. Stansfield. Classifying nanostructured carbons using graphitic indices derived from Raman spectra, *Carbon* **2010**, 48, 620-629.

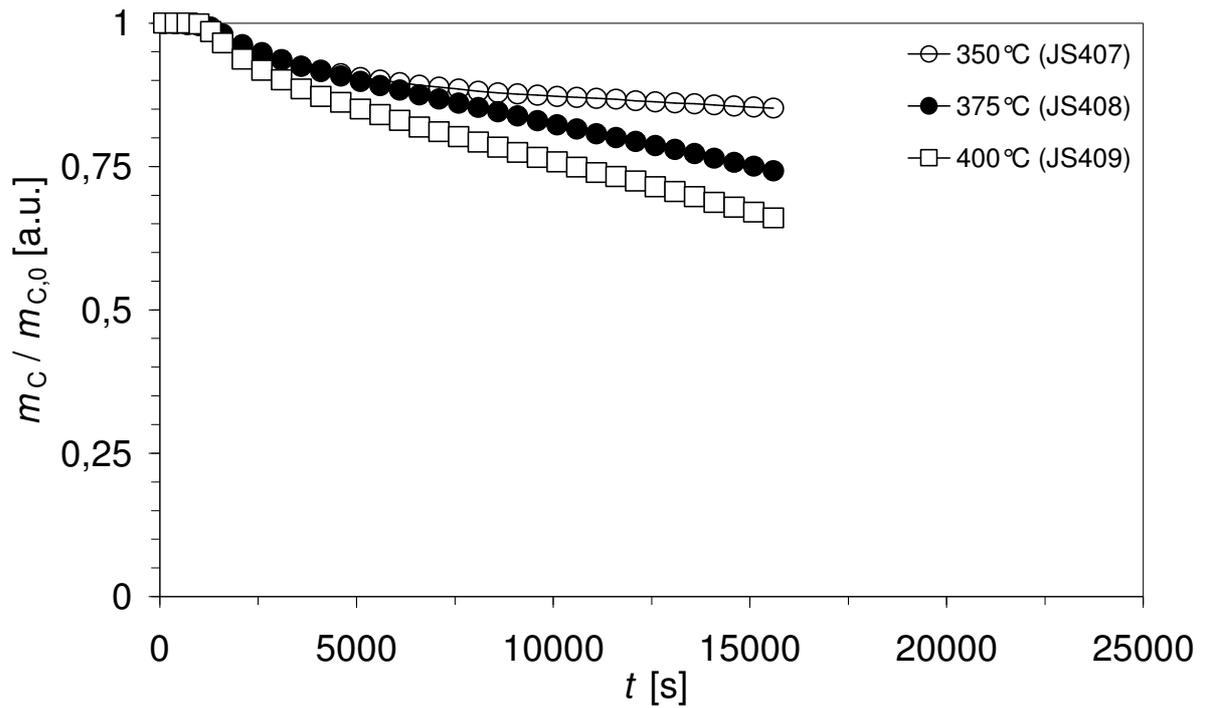
- [221] I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, L. Ley. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 227-230, Part 2, 1083-1086.
- [222] M. Kalberer, K. Tabor, M. Ammann, Y. Parrat, E. Weingartner, D. Piguet, E. Rössler, D. T. Jost, A. Tärler, H. W. Gäggeler, U. Baltensperger. Heterogeneous chemical processing of  $^{13}\text{NO}_2$  by monodisperse carbon aerosols at very low concentrations, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 15487-15493.
- [223] A. Pashkova, S. Seisel. Interaction of  $\text{NO}_2$  with soot: Oxidation and gasification at temperatures between 300 and 670 K, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2010**, 224, 1205-1217.
- [224] D. G. Aubin, J. P. D. Abbatt. Interaction of  $\text{NO}_2$  with hydrocarbon soot: focus on HONO yield, surface modification, and mechanism, *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, 6263-6273.
- [225] F. Arens, M. Ammann, M. Kalberer, H. W. Gäggeler, U. Baltensperger. The effect of sampling conditions on the reactivity of diesel soot particles towards  $\text{NO}_2$ , *Journal of Aerosol Science* **1999**, 30, Supplement 1, S873-S874.
- [226] M. Kalberer, M. Ammann, K. Tabor, Y. Parrat, S. Nyeki, E. Weingartner, D. Piguet, D. T. Jost, A. Tärler, H. W. Gäggeler, U. Baltensperger. Interaction of radioactively labelled  $\text{NO}_2$  with diesel and iron oxide aerosols, *Journal of Aerosol Science* **1996**, 27, Supplement 1, S669-S670.
- [227] H. Muckenhuber, H. Grothe. The heterogeneous reaction between soot and  $\text{NO}_2$  at elevated temperature, *Carbon* **2006**, 44, 546-559.
- [228] H. Muckenhuber, H. Grothe. A DRIFTS study of the heterogeneous reaction of  $\text{NO}_2$  with carbonaceous materials at elevated temperature, *Carbon* **2007**, 45, 321-329.
- [229] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes, **2000**, 287, 1801-1804.

- [230] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai. Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science* **2000**, 287, 622-625.
- [231] O. Keat Ghee, Z. Kefeng, C. A. Grimes. A wireless, passive carbon nanotube-based gas sensor, *Sensors Journal, IEEE* **2002**, 2, 82-88.
- [232] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nature Materials* **2007**, 6, 652-655.
- [233] Leenaerts O., Partoens B., P. F. M. Adsorption of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, and NO on graphene: A first-principles study, *Physical Review B* **2008**, 77, 125416.
- [234] Yavari F., Chen Z., Thomas A.V., Ren W., Cheng H.M., K. N. High sensitivity gas detection using a macroscopic three-dimensional graphene foam network, *Scientific Reports* **2011**, 1, 166.
- [235] A. Setiabudi, B. A. A. L. van Setten, M. Makkee, J. A. Moulijn. The influence of NO<sub>x</sub> on soot oxidation rate: molten salt versus platinum, *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, 35, 159-166.
- [236] K. Hinot. Catalytic soot oxidation by platinum on sintered metal filters. Influence of the platinum quantity, particle size and location, and investigation of the platinum-soot contact , Dissertation, Universität Fridericiana von Karlsruhe **2007**.
- [237] S. J. Jelles, R. R. Krul, M. Makkee, J. A. Moulijn. The influence of NO<sub>x</sub> on the oxidation of metal activated diesel soot, *Catalysis Today* **1999**, 53, 623-630.
- [238] J. Després, M. Elsener, M. Koebel, O. Kröcher, B. Schnyder, A. Wokaun. Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over Pt/SiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, 50, 73-82.
- [239] Y.-R. Rhim, D. Zhang, D. H. Fairbrother, K. A. Wepasnick, K. J. Livi, R. J. Bodnar, D. C. Nagle. Changes in electrical and microstructural properties of microcrystalline cellulose as function of carbonization temperature, *Carbon* **2010**, 48, 1012-1024.

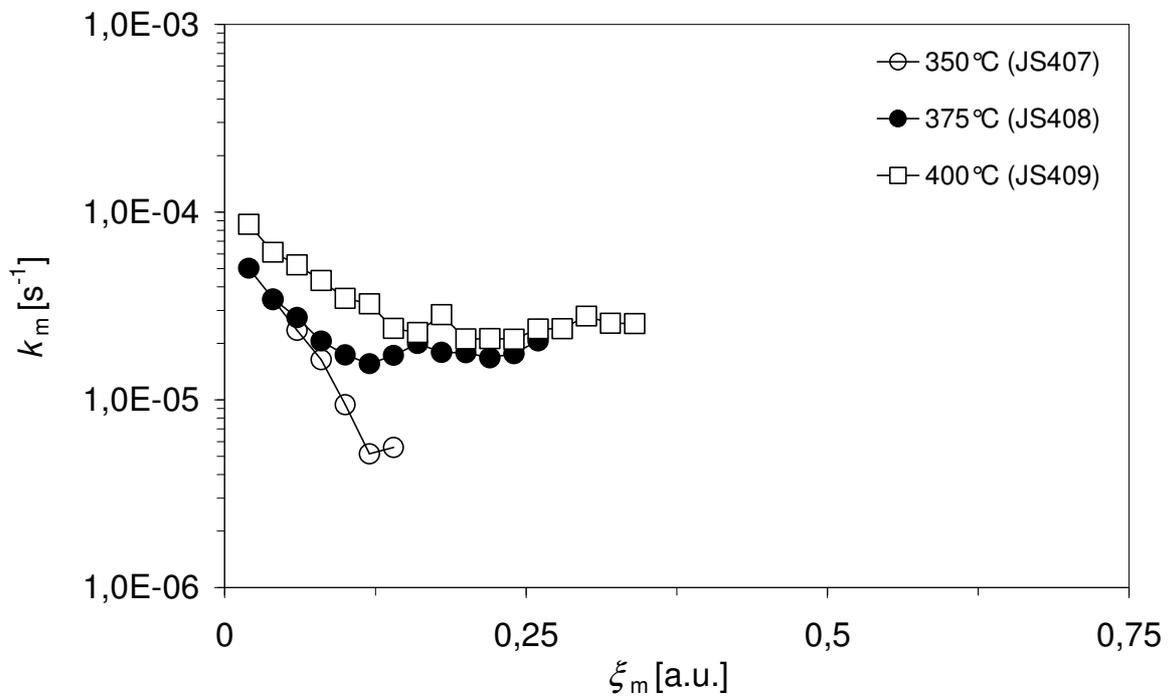
## 9 Anhang



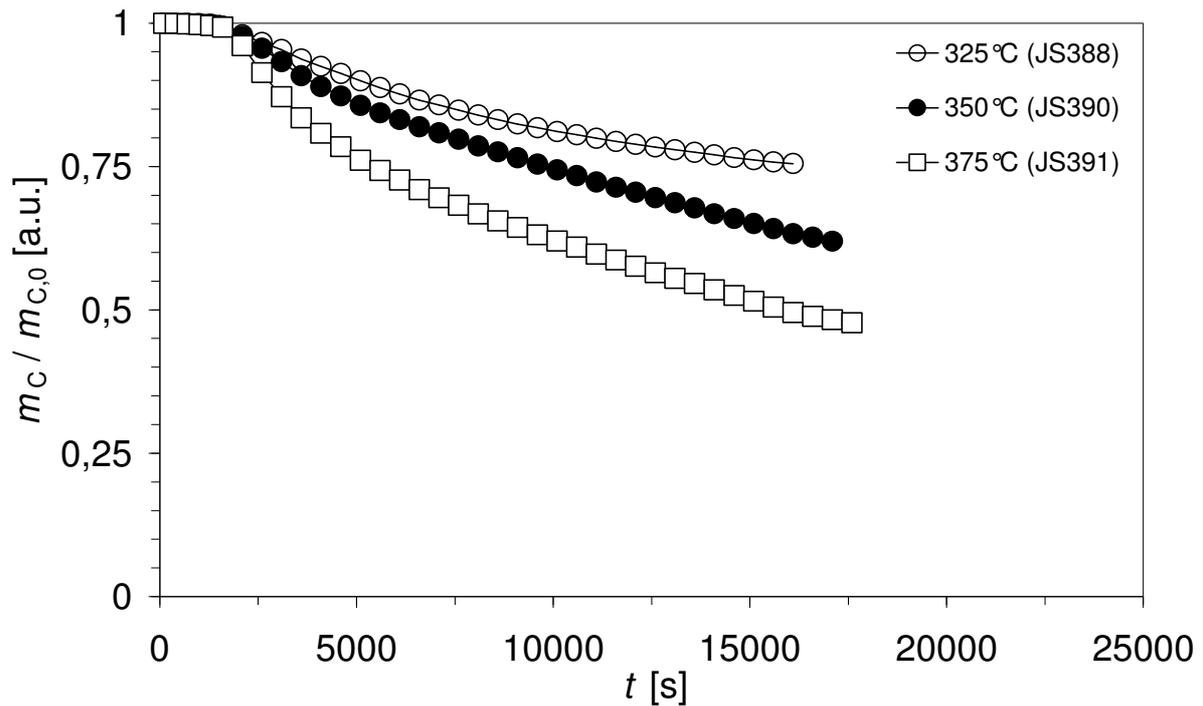
**Anhang 1 Korrelation der Reaktivität mit dem gravimetrischen Ascheanteil für ausgewählte Dieselrußproben.**



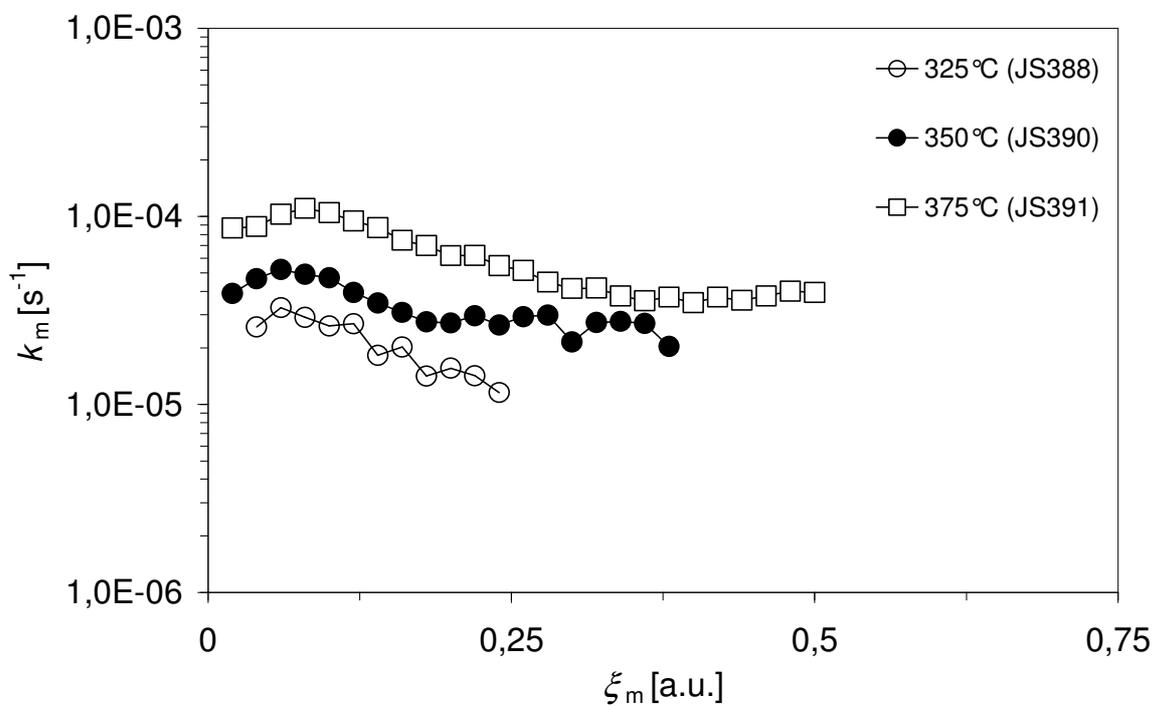
Anhang 2 Massenkonversion bei konstanter Temperatur für CTL. Ab 1500 s war die jeweilige Temperatur erreicht und Sauerstoff wurde zugeleitet.



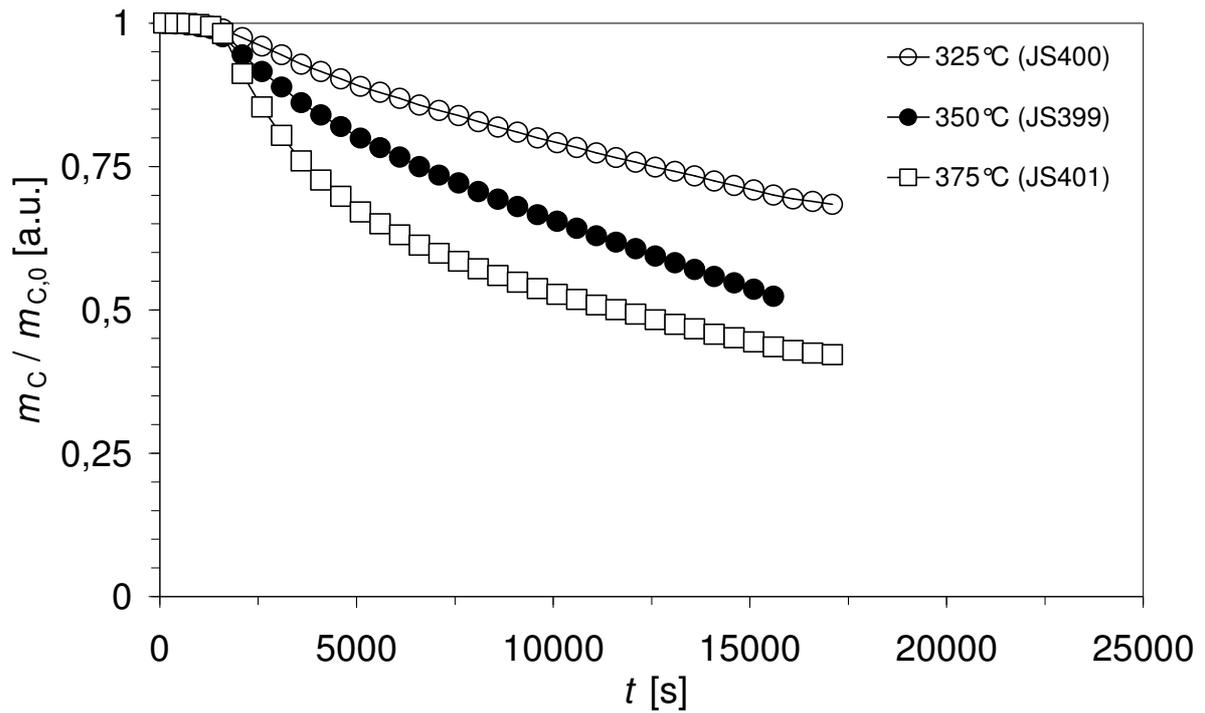
Anhang 3 Abhängigkeit des Ratenkoeffizienten  $k_m$  pseudo-erster-Ordnung von der Massenkonversion  $\xi_m$  für CTL.



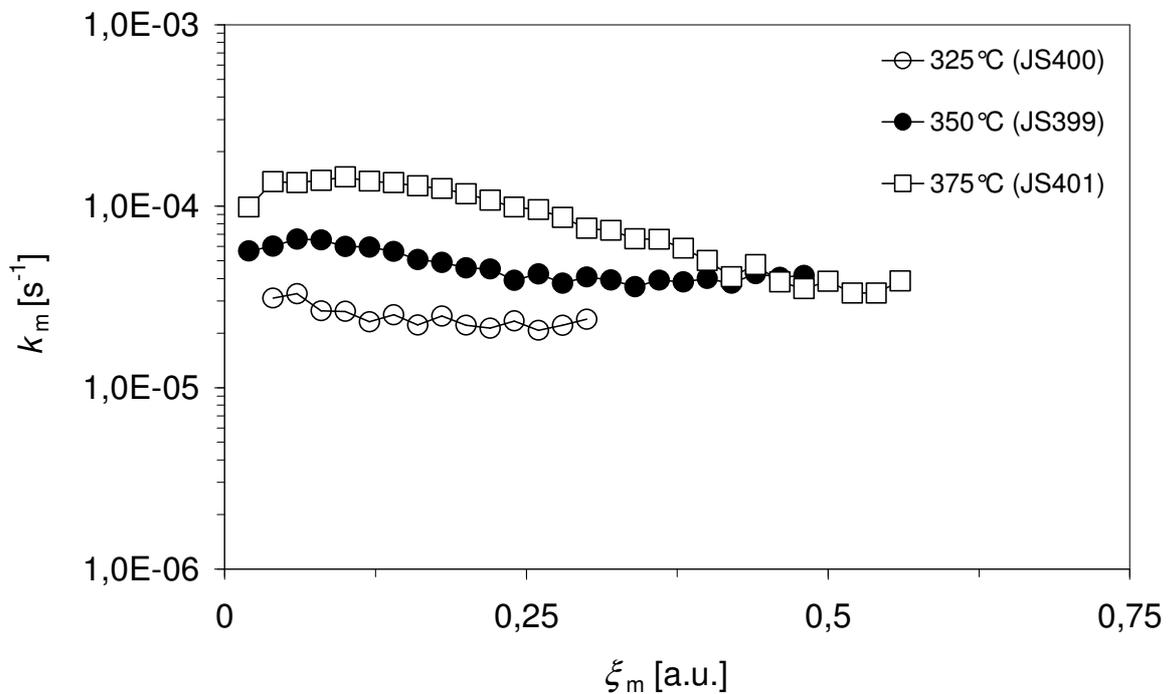
Anhang 4 Massenkonversion bei konstanter Temperatur für mineralischen Diesel. Ab 1800 s war die jeweilige Temperatur erreicht und Sauerstoff wurde zugeleitet.



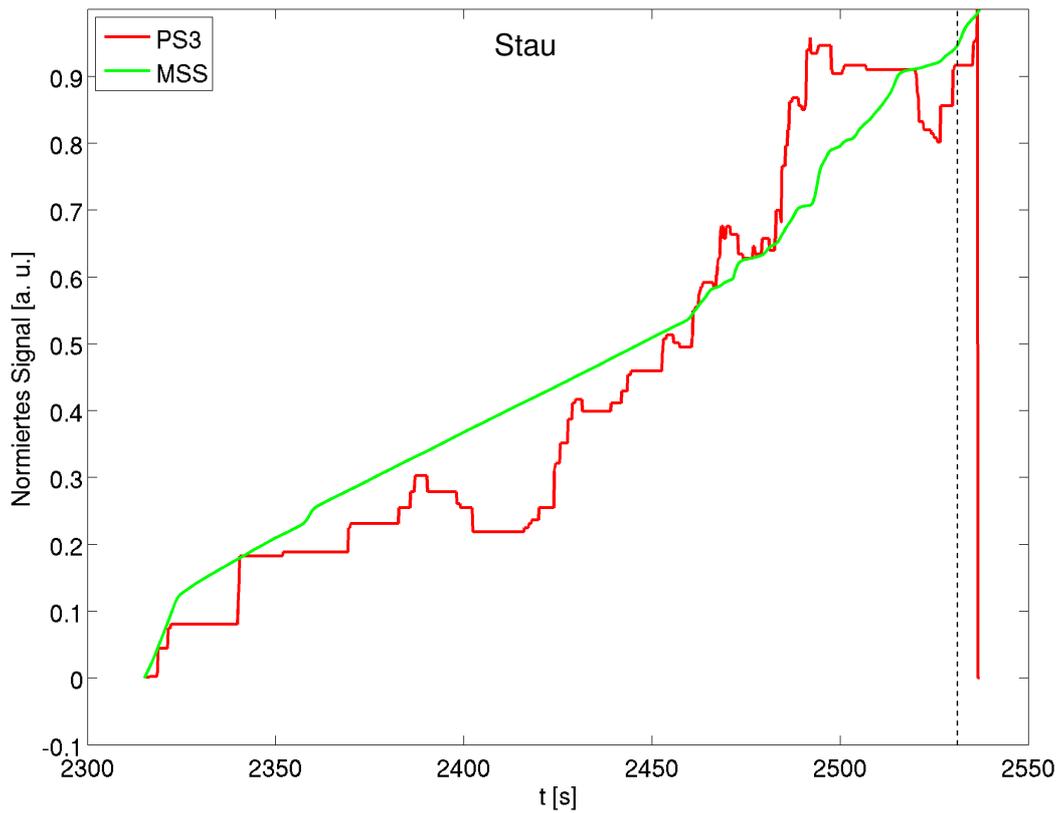
Anhang 5 Abhängigkeit des Ratenkoeffizienten  $k_m$  pseudo-erster-Ordnung von der Massenkonversion  $\xi_m$  für mineralischen Diesel.



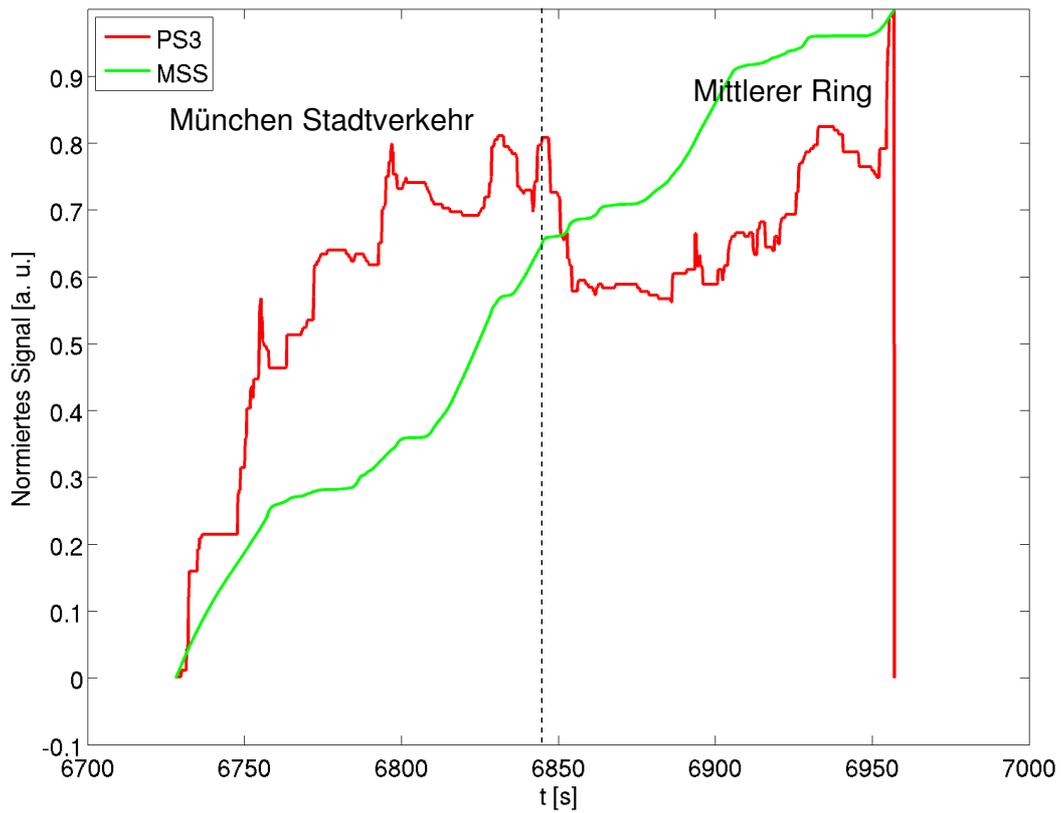
Anhang 6 Massenkonversion bei konstanter Temperatur für Aral Ultimate.



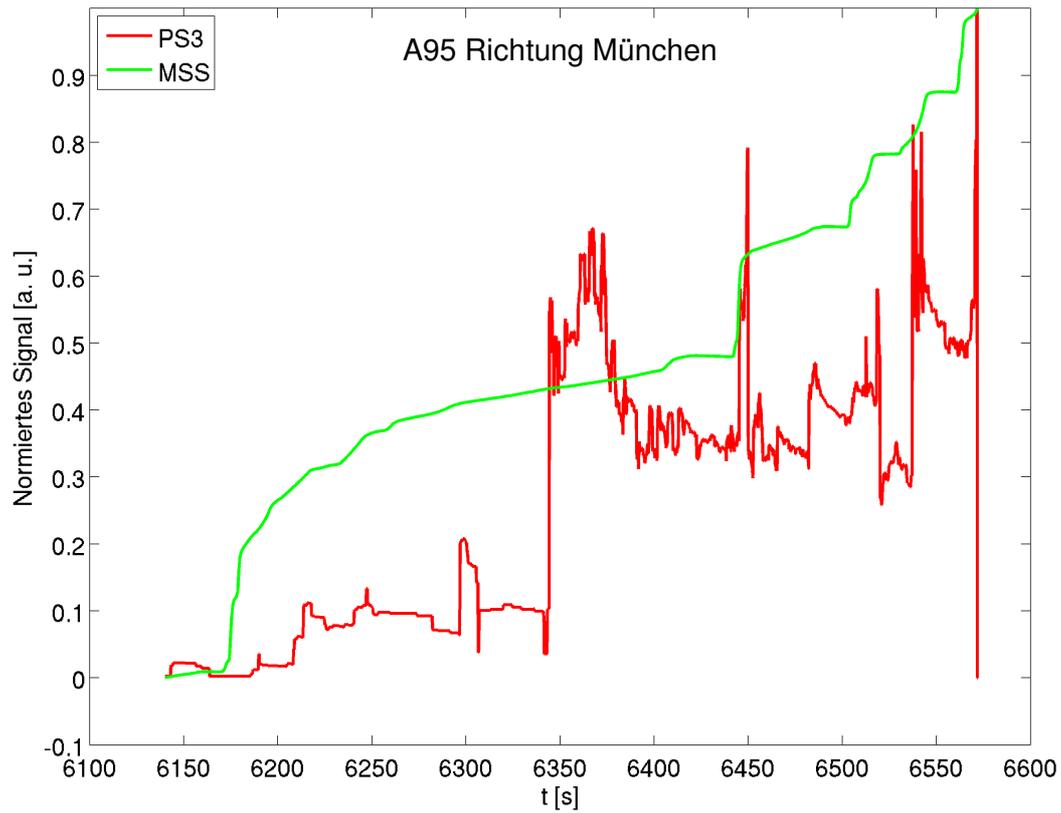
Anhang 7 Abhängigkeit des Ratenkoeffizienten  $k_m$  pseudo-erster-Ordnung von der Massenkonversion  $\xi_m$  für Aral Ultimate. Ab 1500 s war die jeweilige Temperatur erreicht und Sauerstoff wurde zugeleitet.



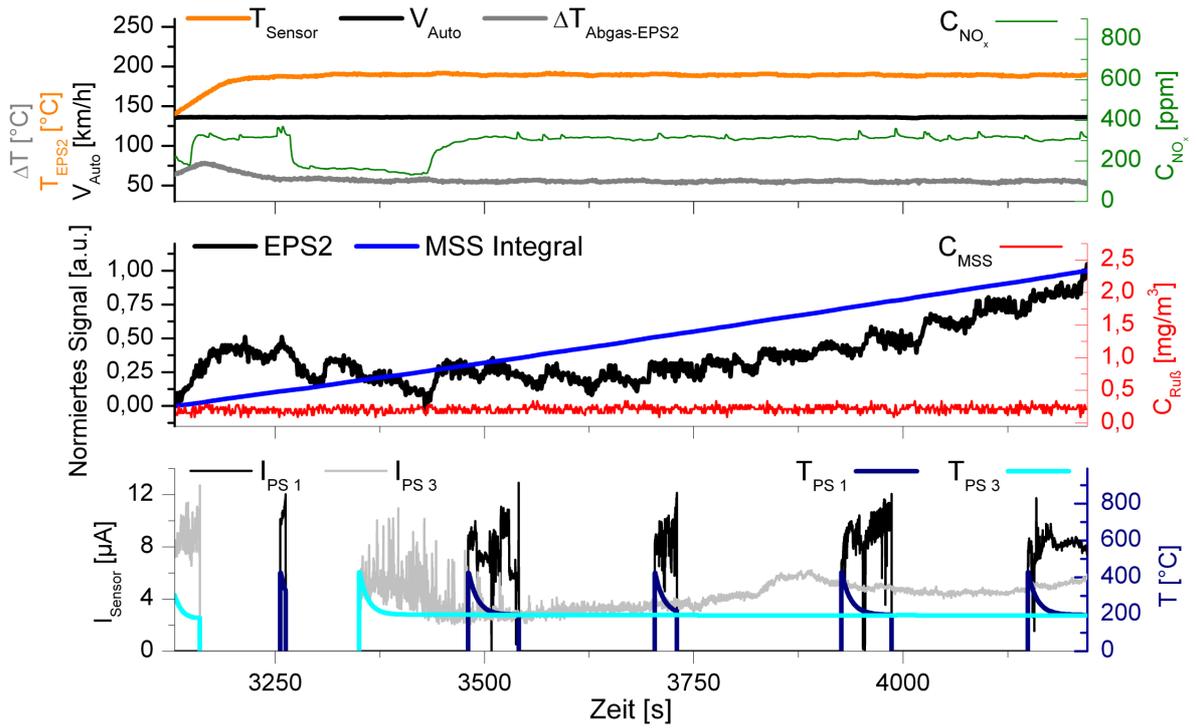
**Anhang 8** Verlauf des Sensorsignals (PS3) in Korrelation mit dem MSS-Integral (MSS) während einer Stauphase. Die Verläufe sind dabei jeweils auf ihren Endpunkt normiert.



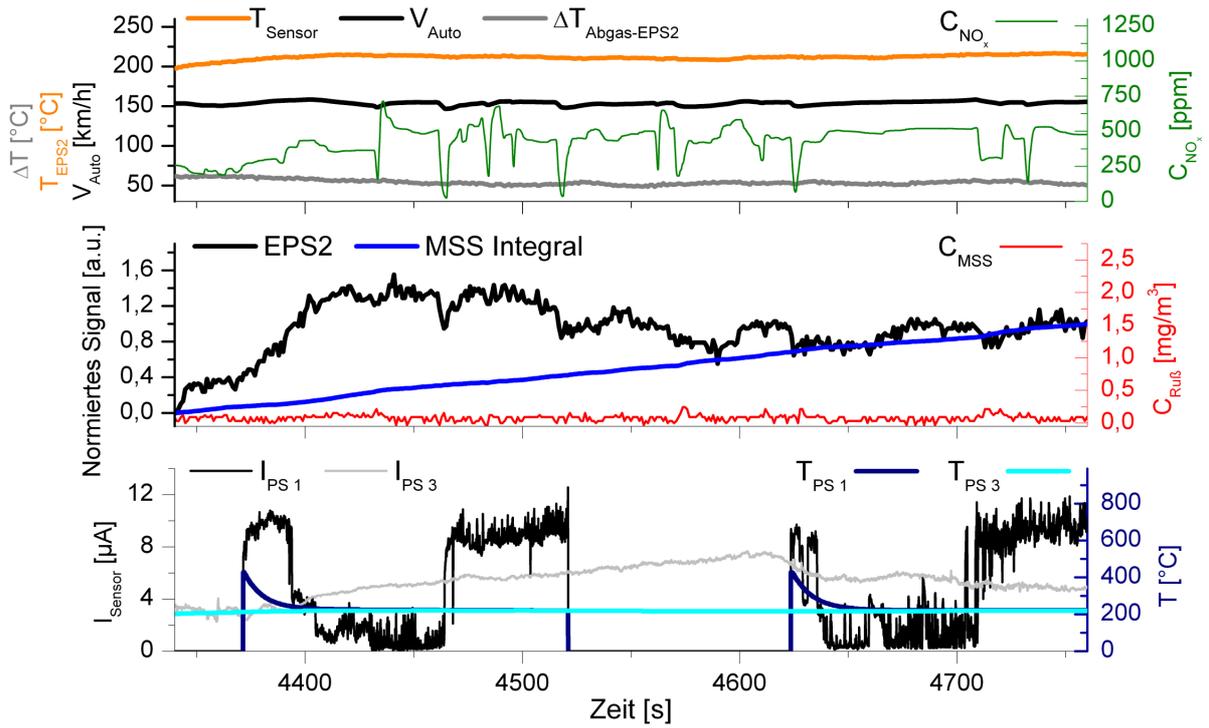
**Anhang 9** Verlauf des Sensorsignals (PS3) in Korrelation mit dem MSS-Integral (MSS) im Münchner Stadtverkehr. Die Verläufe sind dabei jeweils auf ihren Endpunkt normiert.



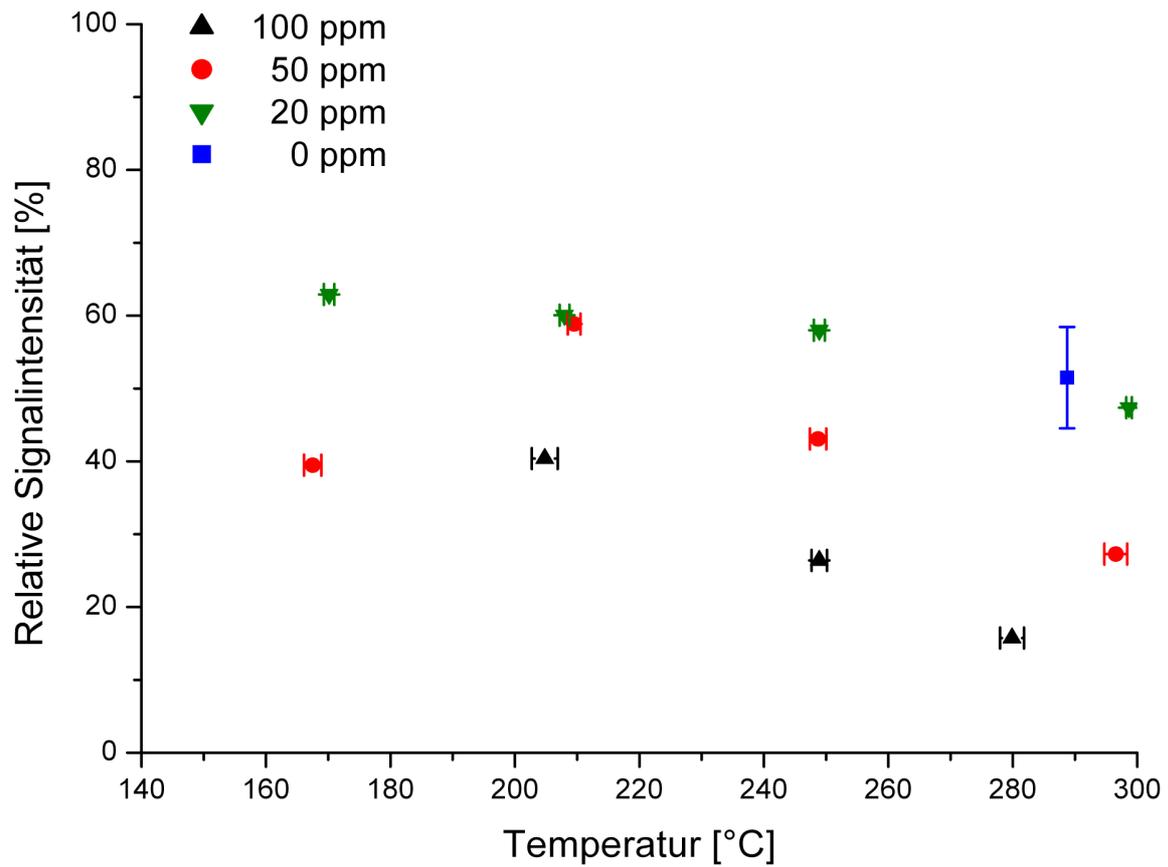
**Anhang 10** Verlauf des Sensorsignals (PS3) in Korrelation mit dem MSS-Integral (MSS) auf der Autobahn A95. Die Verläufe sind dabei jeweils auf ihren Endpunkt normiert.



Anhang 11 Signal- und Temperaturverläufe bei 140 km/h für 1090 s.



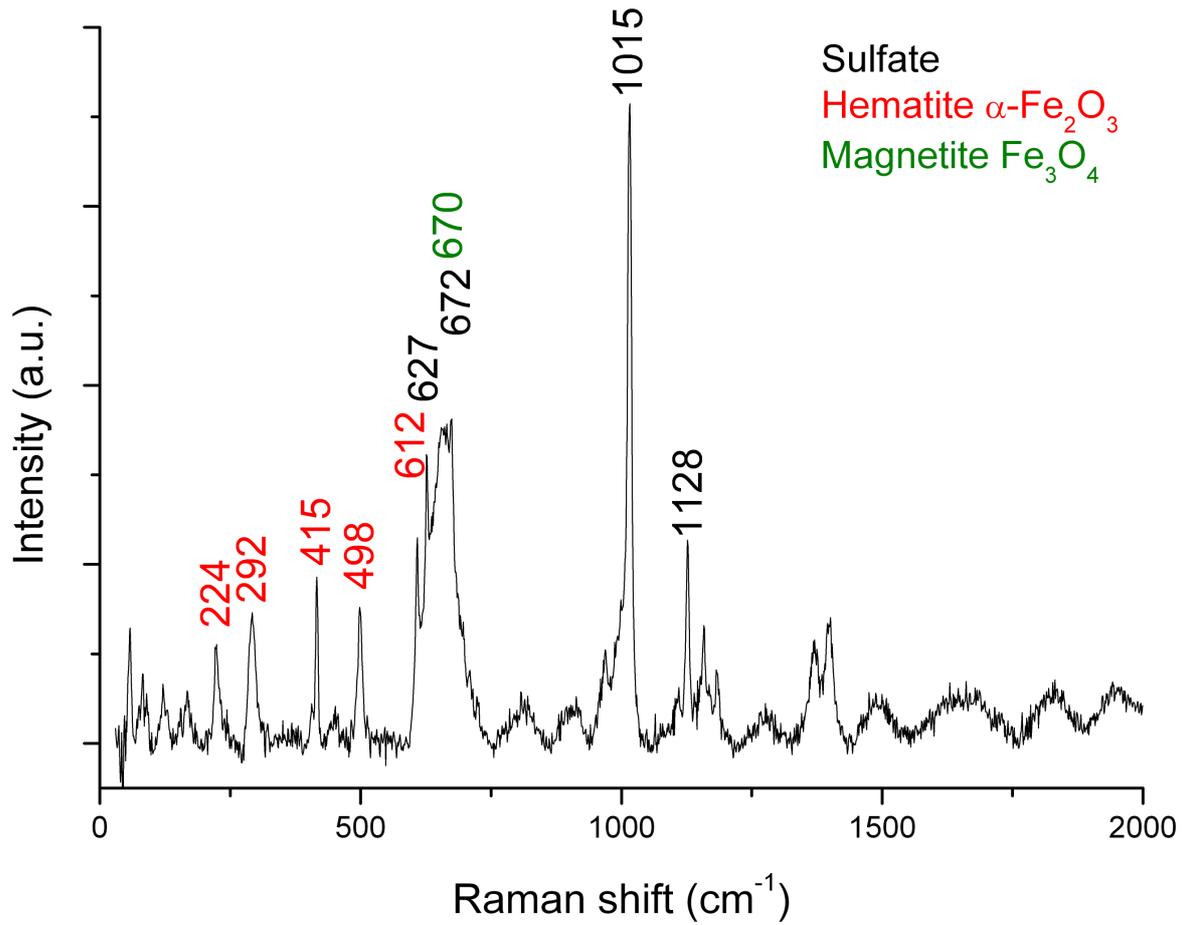
Anhang 12 Signal- und Temperaturverläufe bei 160 km/h für 520 s.



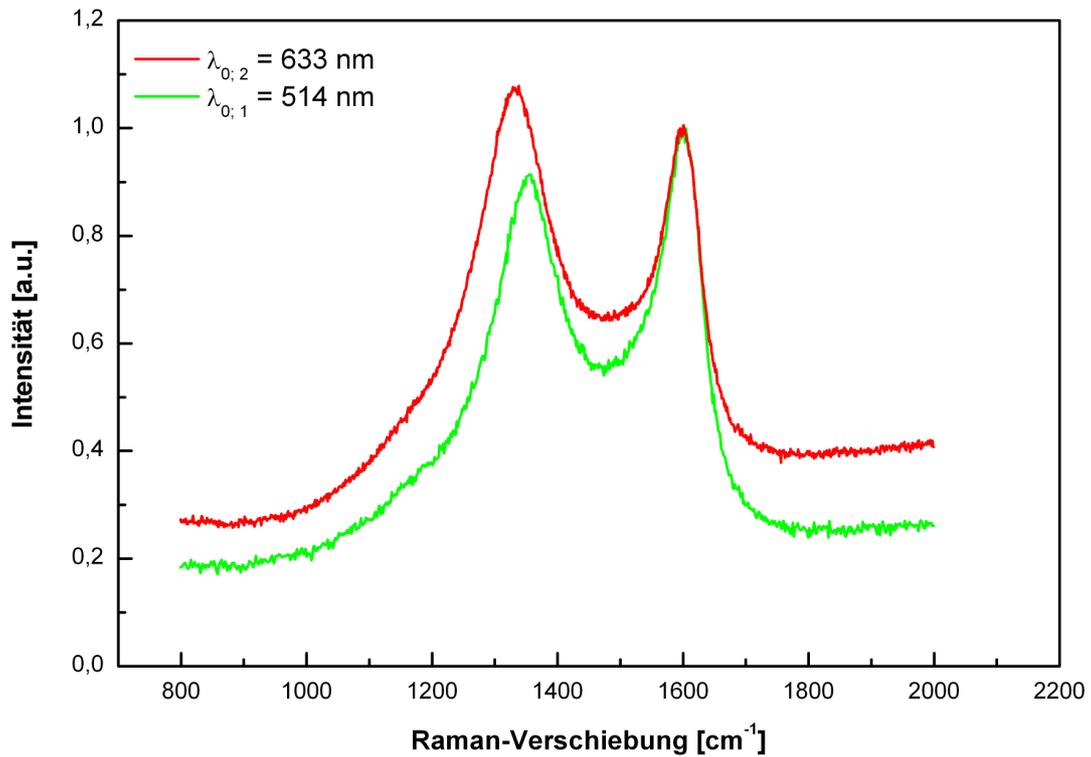
Anhang 13 Relative Signalintensität der Sensorposition A nach 90 min in Abhängigkeit von der Sensortemperatur und der  $\text{NO}_2$ -Konzentration. Die Temperatur wird für  $0 \leq t \leq 90$  min gemittelt und mit der Standardabweichung (1s) aufgetragen. Der Blankwert bei 0 ppm errechnet sich aus dem Mittelwert von zwei Messungen.

**Anhang 14 Relative Signalintensität für Sensorposition A.**

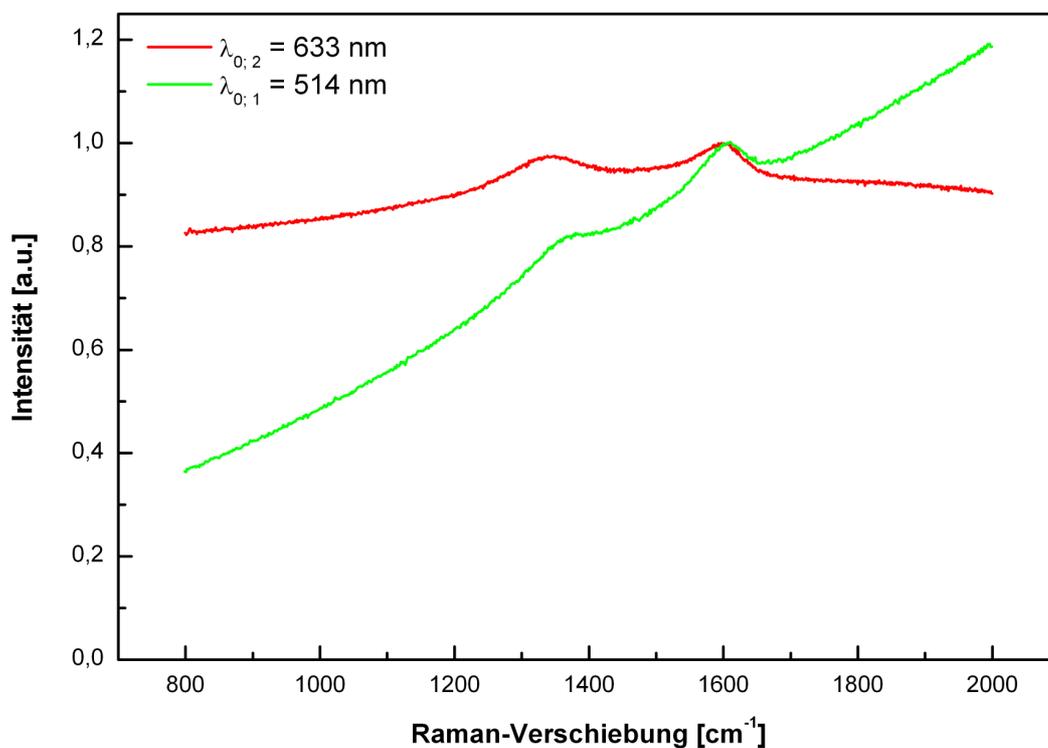
Sensor- Temperatur	NO <sub>2</sub> - Konzentration	Relative Signalintensität		
		30 min	60 min	90 min
280 °C	100 ppm	35,58	20,88	15,75
280 °C	50 ppm	49,11	33,34	27,27
280 °C	20 ppm	75,57	56,34	47,37
280 °C	0 ppm	80,08	60,92	46,57
280 °C	0 ppm	73,34	65,09	56,41
240 °C	100 ppm	47,73	33,16	26,40
240 °C	50 ppm	68,41	51,88	43,08
240 °C	20 ppm	79,01	64,04	58,00
200 °C	100 ppm	60,19	47,45	40,38
200 °C	50 ppm	80,72	64,80	58,85
200 °C	20 ppm	82,52	68,27	60,05
160 °C	50 ppm	62,05	47,57	39,47
160 °C	20 ppm	81,81	70,16	62,91



Anhang 15 Raman-Spektrum von residualen Partikeln von DS11 nach der Oxidation bis 700 °C.



Anhang 16 Normierte Raman-Spektren vor der Basislinienkorrektur ohne Beeinträchtigung von Fluoreszenz.



Anhang 17 Normierte Raman-Spektren vor der Basislinienkorrektur bei Beeinträchtigung durch Fluoreszenz.