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

Die Oxidationsreaktivität von Ruß: Katalytische Beeinflussung durch Kaliumsalze und on-line Charakterisierung

Alexander Rinkenburger

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:	Prof. Dr. Kai-Olaf Hinrichsen
Prüfer der Dissertation:	1. Prof. Dr. Reinhard Nießner
	2. apl. Prof. Dr. Christoph Haisch

Die Dissertation wurde am 09.08.2018 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 07.09.2018 angenommen.

Wenn ich die Folgen geahnt hätte,

wäre ich Uhrmacher geworden.

Albert Einstein

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum von Mai 2015 bis Juli 2018 am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie und Lehrstuhl für Analytische Chemie und Wasserchemie der Technischen Universität München (TUM).

Mein größter Dank gebührt meinem Doktorvater Prof. Dr. Reinhard Nießner für die sehr interessante Themenstellung, die vielen konstruktiven Diskussionen und guten Ideen, die maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Die Doktorarbeit an diesem vielseitigen und gut ausgestatteten Institut war eine große Bereicherung für mich. Vielen Dank auch für die stets offene Tür (bzw. Email) und die Ermöglichung der Teilnahme an diversen Konferenzen.

Ein ebenso herzlicher Dank gilt Prof. Dr. Christoph Haisch für die Betreuung des zweiten Teils der Arbeit. Auch ihm danke ich für die vielen Gespräche, Diskussionen und Ideen, die Beantwortung vieler Fragen und die sehr gute Betreuung.

Vielen Dank auch an Dr. Natalia P. Ivleva für die Diskussionen über Raman-Mikroskopie, die Weitergabe ihrer langjährigen wissenschaftlichen Erfahrung, die Zusammenarbeit und ihre Hilfsbereitschaft.

Thank you Prof. Dr. Kazuhiro Yasuda and Takaaki Toriyama (Kyushu University, Japan) for the amazing HRTEM soot images.

Vielen Dank an Dr. Carmen Haeßner und Prof. Dr. Klaus Köhler (Professur für Anorganische Chemie, TUM) für die Durchführung der ESR-Messungen. Danke, Dr. Gabriele Raudaschl-Sieber für die Durchführung der NMR-Messungen (Lehrstuhl für Anorganische und Metallorganische Chemie, TUM). Herzlichen Dank an das Team vom Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen (Prof. Dr. Georg Wachtmeister, TUM), dass wir unseren on-line Aufbau am Dieselmotor testen durften. Insbesondere danke ich hier Dominik Pélerin vom Motorenlabor.

Dem Team der Werkstatt des Instituts, Roland Hoppe und Sebastian Wiesemann, danke ich herzlich für die konstruktive und stets sehr gute Umsetzung unserer Ideen, die Instandsetzung alter und neuer Gerätschaften, die Hilfe beim Bau noch so abwegiger Doktorhüte, sowie die vielfältige Hilfe auch außerhalb der Arbeit.

Danke auch an Joachim Langer für die AAS-Messungen, Birgit Apel für die IC-Messungen, sowie Christine Sternkopf für die REM-Aufnahmen.

Den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Aerosolgruppe danke ich für die herzliche Aufnahme, das angenehme Arbeitsklima sowie das Aushalten des täglichen Wahnsinns mit alten Messgeräten. Insbesondere seien hier Dr. Bettina Kiwull und Dr. Michaela Eß genannt, vielen Dank für die Einarbeitung in eine Vielzahl an analytischen Messgeräten und in die (Aerosol-) Messtechnik. Auch dem „zurückgekehrten Inventar“, Dr. Jan-Christoph Wolf, danke ich für die geduldige Beantwortung meiner Aerosolfragen.

Vielen Dank auch an meine engagierten (ehemaligen) Studenten Markus Weber, Fabian Hagen, Raphael Junk, Oliver Jacob und Sonja Hoffmann, die alle ein- oder mehrmals im Rahmen ihrer Bachelor-, Master- oder Forschungspraktika sehr engagiert im Labor mitgearbeitet haben. Fabi, vielen Dank auch für die weitere sehr angenehme Zusammenarbeit, die sich sehr gut zusammenfassen lässt: #erforscht.

Allen weiteren Kollegen am Institut danke ich für die sehr gute, freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich Catharina Kober, Dr. Dennis Elsäßer, Jonas Bemetz, Dr. Klemens Thaler und Stefan Heberle für die lustigen (Grill-)Abende, Kaffeepausen, Biergärten- und Wiesnbesuche und was wir sonst noch unternommen haben. Auch danke ich neben den bereits Erwähnten der langjährigen Wiesn-, Faschings- und Partycrew: Angelika Nistler, Carina Wismeth, Carolin Hartmann, David Bauer, Katharina Stutzer, Nima Amininejad, Philipp Anger, sowie Ruben Weiß. Besonderer Dank gebührt auch Dr. Klemens Thaler und Stefan Heberle aus „der Gruppe“ für die Unterstützung und Reparaturhilfen bei Geräteproblemen jeglicher Art. Allen namentlich hier nicht erwähnten, ehemaligen und aktuellen Kollegen und Freunden am Institut danke ich ebenso für die stets freundliche Arbeitsatmosphäre.

Bei meiner Familie und insbesondere meinen Eltern, Bernadette Rinkenburger und Dieter Rinkenburger (†27.5.2014) bedanke ich mich für die langjährige, großartige Unterstützung und das Interesse am Gelingen meines Studiums und dieser Arbeit. Ohne Euch und Eure Unterstützung wäre das nicht möglich gewesen! Auch meinen Großeltern Luise und Karl Keppeler sei hier für die langjährige Unterstützung und ihr Interesse am Fortkommen dieser Arbeit gedankt.

Meiner Freundin Moni danke ich für ihre Liebe, Unterstützung und Verständnis während der Promotion. Unsere Reisen, Wanderungen und Unternehmungen brachten manchmal den Blick fürs Wesentliche wieder zurück. Danke für alles was war und was noch kommt!

Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits veröffentlicht, andere Teile werden derzeit noch zur Veröffentlichung vorbereitet.

A. Rinkenburger, T. Toriyama, K. Yasuda and R. Niessner, Catalytic Effect of Potassium Compounds in Soot Oxidation, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 3513-3525.

A. Rinkenburger, R. Niessner and C. Haisch, On-line determination of soot oxidation reactivity, *Journal of Aerosol Science* (eingereicht).

Kurzfassung

Rußpartikel weisen ein hohes Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt auf. Partikelfilter reduzieren die Rußemissionen von Fahrzeugen, müssen aber periodisch durch katalytische Oxidation bei erhöhten Temperaturen regeneriert werden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der katalytischen Wirkung von anorganischen Kaliumsalzen auf die Rußoxidation. Diese sind preisgünstiger und weniger toxisch als industriell eingesetzte Katalysatoren, die häufig auf teuren und toxischen Übergangsmetallen/-oxiden beruhen. Hierzu wurden intern mit K-Salzen gemischte Propanruße hergestellt und zunächst die Reaktivität mittels Temperatur-programmierter Oxidation (TPO) untersucht. K-Salze ermöglichen deutliche Absenkungen der T_{max} um bis zu 300 °C gegenüber reinem Propanruß (T_{max}: 645 °C), wobei K_2CO_3 eines der reaktivsten Salze ist. Während die Raman-Spektren der Ruße keine Rückschlüsse über die Oxidationsreaktivitäten zulassen, zeigen die IR-Spektren Änderungen für die K_2CO_3-haltigen Ruße, die von geringen Signalen im NMR unterstützt werden. Die BET-Oberflächen nehmen mit steigendem Salzgehalt im Ruß tendenziell ab, da diese teils durch Salze belegt werden. Salze nehmen zudem keinen signifikanten Einfluss auf die mittleren Partikelgrößen der Ruße, was durch REM- und SMPS-Messungen gezeigt wird. Die aus HRTEM-Messungen abgeleiteten, mittleren effektiven Kantenlängen der Graphenschichten nehmen durch Salzzusatz ab, wobei K_2CO_3 zu einer besonders schmalen Größenverteilung mit einer hohen Anzahl an kleinen Graphenstücken führt. Dies wirkt sich auch auf die elektronische Struktur der Ruße aus. ESR-Messungen zeigen, dass K^+ oder eine K_x^+-Spezies in Abhängigkeit der Bindungsstärke zu den Anionen eine partielle Bindung (temperaturabhängiges chem. Gleichgewicht) zu den Radikalstellen bzw. freien Elektronen auf der Rußoberfläche eingehen. Neue Spinspezies entstehen bei höherer Temperatur bevorzugt unter Salzzusatz, da die Graphenschichten durch Salzzusatz aufgebrochen werden. Dies führt zur weiteren Erzeugung bzw. Freisetzung neuer Spins bei erhöhter Temperatur. Das enorme Potential der K-Verbindungen musste bisher zeitaufwendig abgeleitet werden. Ein neues System zur on-line Messung von Oxidationsreaktivitäten wurde mittels SMPS- und photoakustischen Messungen charakterisiert und die prinzipielle Eignung für die Messung transienter Rußsysteme gezeigt. Das neue System konnte an einem Dieselmotor erstmals direkt zeigen, dass Ruße etwa bei höherem indizierten Mitteldruck oder höherer Leistung reaktiver vorliegen. Weiterhin konnte eine Abhängigkeit vom Verbrennungsluftverhältnis und diversen Gasspezies im Abgas gezeigt werden. Parallele Raman-Untersuchungen ergänzen und untermauern die gezeigten Zusammenhänge. Das neue System ermöglicht die schnelle, photoakustische online Bestimmung von Oxidationsreaktivitäten in transienten Systemen und könnte so zu neuen Entwicklungen in der weiteren Reduzierung von partikulären Emissionen führen.

Abstract

Soot particles significantly affect human health as well as the climate. Particulate filters reduce particulate emissions of vehicles, but have to be regenerated periodically at high temperatures by catalytic oxidation. This thesis investigates the catalytic effect of lower-priced, inorganic, and most likely non-toxic potassium salts, whereas industrially used catalysts are often based on expensive and toxic transition metals/oxides. Propane soot mixed internally with potassium salts were produced and characterized regarding their reactivity by applying temperature-programmed oxidation (TPO). K-salts allow drastic T_{max} reductions of up to 300 °C as compared to pure propane soot (T_{max}: 645 °C), with K_2CO_3 being one of the most effective salts. While the Raman spectra of soot do not allow conclusions about soot reactivity, the IR spectra show changes for soot that contain K_2CO_3 - being further supported by small signals in the NMR. BET areas tend to decrease with higher salt content, as salts partly occupy the surface areas. Furthermore, the salts do not change the soot's mean particle sizes, as derived from SEM- and SMPS-measurements. The HRTEM-derived mean actual fringe lengths of the graphene planes decrease due to the addition of salt, with K_2CO_3 leading to a very narrow size distribution and a high number of small graphene pieces. This also influences the electronic structure of soot. ESR measurements show that K^+ or a K_x^+-species (depending on the binding strength to the anions) partially bind to radical positions or free electrons on the soot surface in a temperature-dependent chemical equilibrium. New spin species are evolving at higher temperatures, preferentially when salt is present, as the graphene-planes are cracked and broken up due to the salts. This again leads to the generation or release of many new spins at higher temperatures. Up to now, the huge potential of K-compounds had to be derived time-consuming. In this thesis, a new system for the on-line measurement of oxidation reactivities by SMPS- and photoacoustic measurements is shown to be fundamentally applicable for the characterization of transient soot systems. The new system was tested on a diesel engine and for the first time, it is directly shown that soot is more reactive at higher mean indicated pressure or higher engine power. Additionally, soot reactivity was found to be dependent on the air-to-fuel-ratio as well as several gas species in the exhaust gas. Parallel Raman-measurements complement and support the above drawn correlations. The new system allows a fast, photoacoustic-based determination of oxidation reactivities in transient systems and could therefore lead to new developments in the reduction of particulate emissions.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort I

Veröffentlichungen III

Kurzfassung IV

Abstract V

Inhaltsverzeichnis VI

1. Einleitung 1

2. Theoretische Grundlagen 5

2.1 Motorische Abgase 5

2.1.1 Verbrennungsmotoren im Vergleich 5

2.1.2 Abgasnormen 14

2.1.3 Schadstoff-Messverfahren 16

2.1.4 Alternative Antriebe im Vergleich 20

2.2 Ruß – Definitionen, Entstehung, Zusammensetzung, Struktur 25

2.2.1 Definitionen 25

2.2.2 Entstehung 26

2.2.3 Zusammensetzung und Struktur 33

2.3 Rußoxidation 36

2.3.1 Nicht-katalysierte Rußoxidation 36

2.3.2 Katalysierte Rußoxidation 42

2.4 Rußcharakterisierung 47

2.4.1 Partikelgrößenverteilung 47

2.4.2 Elektronenmikroskopie (REM/HRTEM) 48

2.4.3 Photoakustische Spektroskopie (PAS) 49

2.4.4 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) 51

2.4.5 Raman-Mikroskopie 53

2.4.6 Temperatur-programmierte Oxidation (TPO) 56

2.4.7 BET-Analyse 58
2.4.8 Elektronenspinresonanz (ESR) 60
2.4.9 Kernspinresonanz (NMR) 61
3. Experimenteller Teil 64
3.1 Rußherstellung und Probenahme 64
3.1.1 Propanruße 64
3.1.2 Graphitfunkenruß 66
3.1.3 Industrieruße 67
3.1.4 Probenahme 68
3.2 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) 69
3.3 Temperatur-programmierte Oxidation (TPO) 69
3.4 Raman-Mikroskopie 71
3.5 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) 71
3.6 Brunauer-Emmett-Teller-Analyse (BET) 72
3.7 Partikelanzahlgrößenverteilung (SMPS) 72
3.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM) 73
3.9 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) 73
3.10 Elektronenspinresonanz (ESR) 74
3.11 Kernspinresonanz (NMR) 74
3.12 Aufbau zur Bestimmung der on-line Rußreaktivität 75
3.13 Photoakustische Spektroskopie (PAS) 76
4. Ergebnisse und Diskussion 77
4.1 Bestimmung der Salzgehalte im Ruß (AAS) 77
4.2 Rußreaktivitätsbestimmung mittels Temperatur-programmierter Oxidation (TPO) 79
4.3 Analyse der Rußstruktur mittels Raman-Mikroskopie 85
4.4 Analyse der Rußstruktur mittels Infrarotspektroskopie 91
4.5 Bestimmung der Rußoberflächen mittels BET-Analyse 96
4.6 Partikelgrößenverteilung 103

4.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM) 107
4.8 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) 112
4.9 Elektronenspinresonanz (ESR) 116
4.10 Kernspinresonanz (NMR) 119
4.11 On-line Rußreaktivität 121
4.11.1 Prinzipielle Charakterisierung des Aufbaus 121
4.11.2 Isotherme Messungen 123
4.11.3 Isotherme Messungen an einem Dieselmotor 125
4.11.4 Abschließende Bemerkungen zur on-line Bestimmung der Rußreaktivität 129
5. Zusammenfassung und Ausblick 130
6. Literaturverzeichnis 134
7. Anhang 160
7.1 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis 160
7.2 Verwendete Geräte und Materialien 164
7.3 Verwendete Chemikalien 165
7.4 Eidesstattliche Erklärung 166

1. Einleitung

Die Redewendung „Es liegt etwas in der Luft…“ deutet es bereits an: Unsere Luft besteht nicht nur aus Stickstoff, Sauerstoff, Argon und weiteren Gasen. Spätestens beim Anblick von Nebel, Industrieabgasen oder Smog über Großstädten wird klar, dass in der Luft noch weitere Bestandteile vorhanden sein müssen. Diese Bestandteile werden als Aerosole bezeichnet, wobei es sich um feste oder flüssige Stoffe handelt, die in der Luft (oder allgemein in Gasen) suspendiert sind und typische Partikeldurchmesser zwischen 1 nm und 100 µm aufweisen [1]. Abbildung 1.1 zeigt verschiedene, ausgewählte Aerosolquellen bzw. deren Auswirkung auf Mensch und Umwelt.

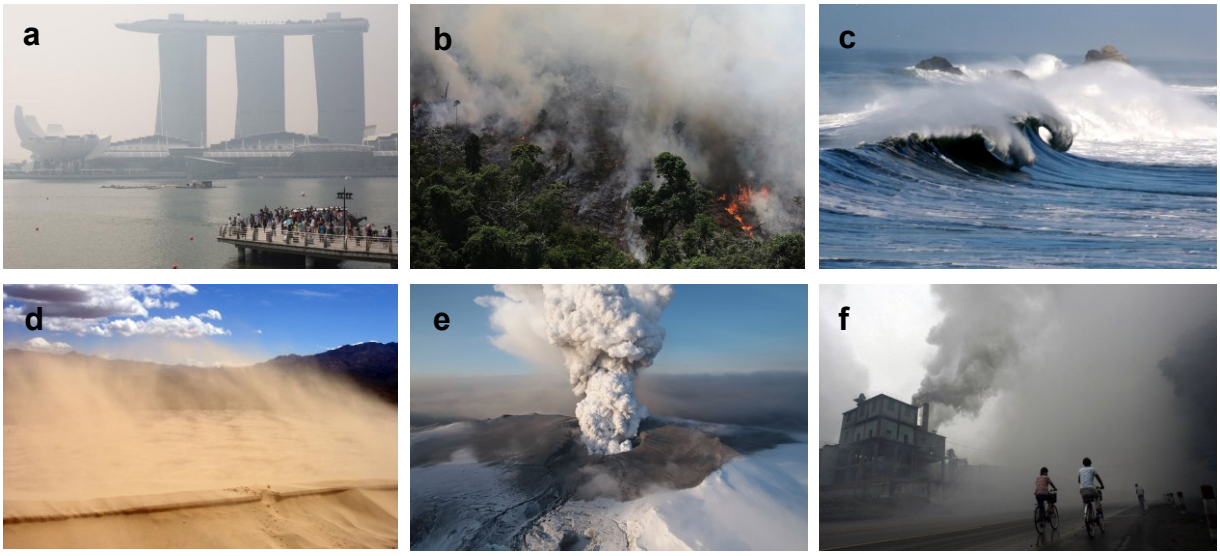


Abbildung 1.1: a) Smog/Dunst in Singapur [2], verursacht durch b) das Abbrennen von Regenwald [3], Aerosolbildung c) aus Meeresgischt [4], d) durch aufgewirbelte Sandkörner in Wüsten [5], e) durch Vulkanausbrüche/vulkanische Asche [6] und f) Aerosolbildung bzw. Luftverschmutzung durch Industrieabgase in China [7].

Zum einen können Aerosole aus natürlichen Quellen wie z.B. organischem Material aus Waldbränden (b) entstehen, was zu erheblichen Einschränkungen der Luftqualität führen kann (a) [8]. Weiterhin können Aerosole durch Salzkristalle aus Meeresgischt (c), aufgewirbelte Sandkörner aus Wüsten (d), vulkanische Asche (e) sowie aus biologischen Quellen gebildet werden (Pflanzenfragmente, Pollen etc.) [8]. Zum anderen entstehen Aerosole aus anthropogenen Quellen wie Industrie- und Fahrzeugabgasen (f) sowie der Verbrennung von Biomasse [8]. Neben diesen primären Aerosolquellen können Aerosole auch sekundär durch chemische Reaktionen zwischen mehreren Aerosolpartikeln entstehen (z.B. $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3) [9]. Aerosole beeinflussen neben dem Klima und der menschlichen Gesundheit auch die Biosphäre sowie die

Reproduktion von Mikroorganismen, was Krankheiten und Allergien verursachen oder verschlimmern kann [10-12]. Die entscheidenden Parameter zur Charakterisierung von Aerosolen sind deren Konzentration, Größe, Struktur und chemische Zusammensetzung, die alle sowohl zeitlich als auch räumlich stark variieren können [8].

Auch Feinstaub ist gemäß obiger Definition ein Aerosol. Als Feinstaub werden üblicherweise Partikel mit einer Partikelgröße kleiner 10 µm (PM_{10}) bezeichnet (genaue Definition: Partikel, die den größenselektierenden Lufteinlass eines Messgeräts mit einer Abscheidewirksamkeit von 50 % für einen aerodynamischen Durchmesser von 10 µm passieren) [13]. Für die menschliche Gesundheit sind Partikel mit einer Partikelgröße kleiner 2,5 µm ($PM_{2,5}$) noch gefährlicher, weswegen dieser Teil des Feinstaubs als gesonderte Größenfraktion behandelt wird. Während Partikel der Größenfraktion PM_{10} in den oberen Atemwegen verbleiben, können Partikel der Größenfraktion $PM_{2,5}$ bis in die Bronchien und Lungenbläschen und noch kleinere Größenfraktionen sogar bis in das Lungengewebe und den Blutkreislauf vordringen und dort Reizungen und Entzündungen verursachen [14]. Wie andere Aerosole kann Feinstaub primär und sekundär entstehen, letzterer wird u.a. durch Ammoniakemissionen aus landwirtschaftlicher Tierhaltung beeinflusst [14]. Obwohl menschliche Aktivitäten weltweit gesehen nur ca. 10 % zum gesamten Feinstaub beitragen, herrscht lokal ein deutlich anderes Bild vor [15]. Verkehrsabgase jeglicher Art (Kraftfahrzeuge, Bahn, Schiffe, Flugzeuge), Emissionen von Kraftwerken, Heizungen, Metall- und Stahlerzeugung, Zementherstellung, Handhabung von Schüttgütern, Zigarettenrauch, Abfallverbrennung und sogar das Kochen von Mahlzeiten erzeugen Feinstaub [14, 16-19]. Wichtig ist dabei festzuhalten, dass Feinstaub in Ballungsräumen zwar hauptsächlich aus Motoren, allerdings auch durch Bremsen- und Reifenabrieb sowie durch Aufwirbelung von Staub auf der Straßenoberfläche erzeugt werden kann [14].

Die bereits angesprochenen negativen Einwirkungen auf die menschliche Gesundheit äußern sich neben Allergien auch in verschiedenen Atemwegserkrankungen wie z.B. Asthma, Herz-Kreislauf-Erkrankungen oder Lungenkrebs und somit in einer generell reduzierten Lebenserwartung [20-24]. Diese Punkte sind der Grund, warum Dieselabgas und Rußpartikel seit 2012 als krebserregend eingestuft sind [25-27]. Neben der menschlichen Gesundheit beeinflusst Ruß auch das Klima. Der Klimawandel wird verstärkt, da Rußpartikel sowohl Sonnenstrahlung absorbieren und dadurch zur Erwärmung der Atmosphäre beitragen, als auch die Wolkenbildung beeinflussen können – Berechnungen gehen davon aus, dass Ruß nach CO_2 am stärksten zur Klimaerwärmung beiträgt [28, 29]. Da Rußpartikel gegenüber CO_2 eine deutlich kürzere Verweilzeit in der Atmosphäre besitzen (wenige Tage bis Wochen gegenüber mehreren hundert

Jahren) und relativ lokal über den Emissionsquellen verbleiben, sollten Reduzierungen hier zu schnellen Verbesserungen führen [29, 30].

Aus all diesen Gründen sind seit einiger Zeit Grenzwerte für Feinstaub festgelegt. In der Europäischen Union gilt seit 2008 ein Feinstaub-Grenzwert von 40 $\mu g\ m^{-3}$ (PM_{10}, gemittelt pro Jahr), wobei ein Tagesmittelwert von 50 $\mu g\ m^{-3}$ nicht mehr als 35 Mal im Jahr überschritten werden darf [31]. Für $PM_{2,5}$ wird langfristig ein Grenzwert von unter 25 $\mu g\ m^{-3}$ angestrebt, der jährlich verringert werden soll, wobei in Deutschland 20 $\mu g\ m^{-3}$ seit 2015 unterschritten werden sollen [32]. Die WHO empfiehlt noch geringe Jahresmittelwerte von 20 $\mu g\ m^{-3}$ (PM_{10}) bzw. 10 $\mu g\ m^{-3}$ ($PM_{2,5}$) [33]. Die EU-Grenzwerte für PM_{10} werden in den letzten Jahren in Deutschland eingehalten, nur an einzelnen, verkehrsnahen Messstationen wie dem mittlerweile berüchtigten Stuttgarter Neckartor kommt es noch zu mehr Überschreitungen als erlaubt (z.B. 45 statt max. 35 im Jahr 2017) [13]. Die EU-Ziele für $PM_{2,5}$ wurden in den letzten Jahren ebenfalls eingehalten, jedoch könnten diese Ziele bereits durch ein einzelnes, hoch belastetes Jahr, über den Mittelwert mehrerer Jahre betrachtet, nicht mehr mit Sicherheit erreicht werden [13]. Während im Jahr 2017 nur noch ca. 24 % der Messwerte über der WHO-Empfehlung für PM_{10} lagen, lagen 86 % der Messwerte über der WHO-Empfehlung für $PM_{2,5}$ [14].

Aufgrund der angesprochenen stark negativen Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit ist daher eine weitere Reduzierung des Feinstaubs wünschenswert. Zudem sind die bisherigen Grenzwerte lediglich massenbasiert. Besonders im Größenbereich von wenigen Nanometern sind Anzahlkonzentrationen deutlich aussagekräftiger, da gerade die kleinsten Partikel die größte Gefahr darstellen [34-38]. Zur Erreichung aktueller Abgasgrenzwerte sind für Diesel- als auch Ottomotoren mittlerweile Partikelfilter nötig [39-42], worauf im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher eingegangen wird. Da alle Partikelfilter konstruktionsbedingt ein begrenztes Fassungsvermögen für Rußpartikel aufweisen, müssen diese periodisch regeneriert werden [40, 43]. Die Regeneration erfolgt durch Oxidation (d.h. Verbrennung) der gefilterten Rußpartikel zu CO bzw. letztendlich CO_2. Die Regeneration läuft erst bei hohen Temperaturen ab, die sowohl durch die vorliegende Atmosphäre bzw. Oxidationsmittel (z.B. O_2 oder NO_2), als auch durch die chemischen Eigenschaften und Struktur der Rußpartikel selbst bestimmt werden [43-49]. So zeigen zum Beispiel verschiedene Oxide, Salze, Asche oder Mineralien einen katalytischen Effekt auf die Rußoxidation [45, 48-51]. Die genannten Verbindungen können absichtlich oder unabsichtlich z.B. aus Schmierölen, Additiven, Verunreinigungen oder durch Korrosion und/oder Reibungseffekte entstehen und anschließend im Partikelfilter abgelagert werden

und/oder mit dem Ruß intern vermischte Verbindungen ausbilden, weshalb eine genaue Kenntnis der Wirkweise dieser katalytisch aktiven Verbindungen wünschenswert ist [52-54].

In dieser Arbeit wird zunächst der katalytische Einfluss von Kaliumsalzen auf die Rußoxidation näher betrachtet. Im Vergleich zu bereits kommerziell eingesetzten Additiven (Fe, Ce-basiert) sind viele Kaliumsalze deutlich preiswerter und zudem höchstwahrscheinlich deutlich weniger toxisch [40, 43, 55-57]. Dazu werden intern gemischte Propanruße im Labor hergestellt und die thermische Reaktivität der Ruße, die mittels Temperatur-Programmierter Oxidation (TPO) bestimmt wird, in Verbindung mit den vorliegenden Strukturen gebracht. Die Ruße werden anhand ihrer Oberflächen (gemäß BET-Analyse) als auch Größenverteilungen im Rußaerosol (mittels SMPS-Aufbau) genauer charakterisiert. Zudem erfolgen detaillierte mikroskopische (REM, HRTEM) als auch spektroskopische (Raman, FTIR, ESR, NMR) Analysen, um die Zusammenhänge zwischen Struktur und katalytischer Wirkung genauer aufzuklären. Die vorliegende Arbeit erweitert die grundlegenden Kenntnisse über die genauen Einflüsse von Salzen auf die Rußreaktivität. Die charakterisierten Eigenschaften von intern mit Salz, Asche oder Mineralien gemischten Rußen können zur Erzeugung verschiedener Ruße für die Charakterisierung analytischer Messgeräte ausgenutzt werden und erlauben so eine schnelle Variation der Reaktivität als auch der Struktur von Rußaerosolen.

In dieser Arbeit wird zudem ein neues Messverfahren beschrieben, das im Gegensatz zur zeitaufwendigen Prozedur der TPO schnelle Aussagen über die thermische Rußreaktivität durch on-line Messungen ermöglicht. Dieses System basiert auf einer Kombination aus thermischer Behandlung der Rußproben und photoakustischer Spektroskopie und wurde anhand verschiedener Ruße charakterisiert. Durch die on-line Messungen wird es zum ersten Mal möglich, Ruße direkt nach ihrer Entstehung anhand ihrer Oxidationsreaktivität zu beurteilen. Dies ermöglicht Messungen von transienten Systemen in Echtzeit und kann vor allem in der Optimierung von Motorbetriebsparametern hilfreich sein. Erste Messungen an einem Dieselmotor mit verschiedenen Betriebszuständen bestätigen die prinzipielle Anwendbarkeit des Systems.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Motorische Abgase

2.1.1 Verbrennungsmotoren im Vergleich

Verbrennungsmotoren beruhen auf der Umwandlung der chemischen Energie des Kraftstoffs in mechanische Arbeit. Im Ottomotor verbrennt ein Luft-Kraftstoffgemisch mittels Fremdzündung, wobei das Benzin bzw. Luft-Kraftstoffgemisch zu bestimmten Zeitpunkten definiert eingespritzt wird [58]. Der Ablauf der vier Arbeitstakte (a-d) ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

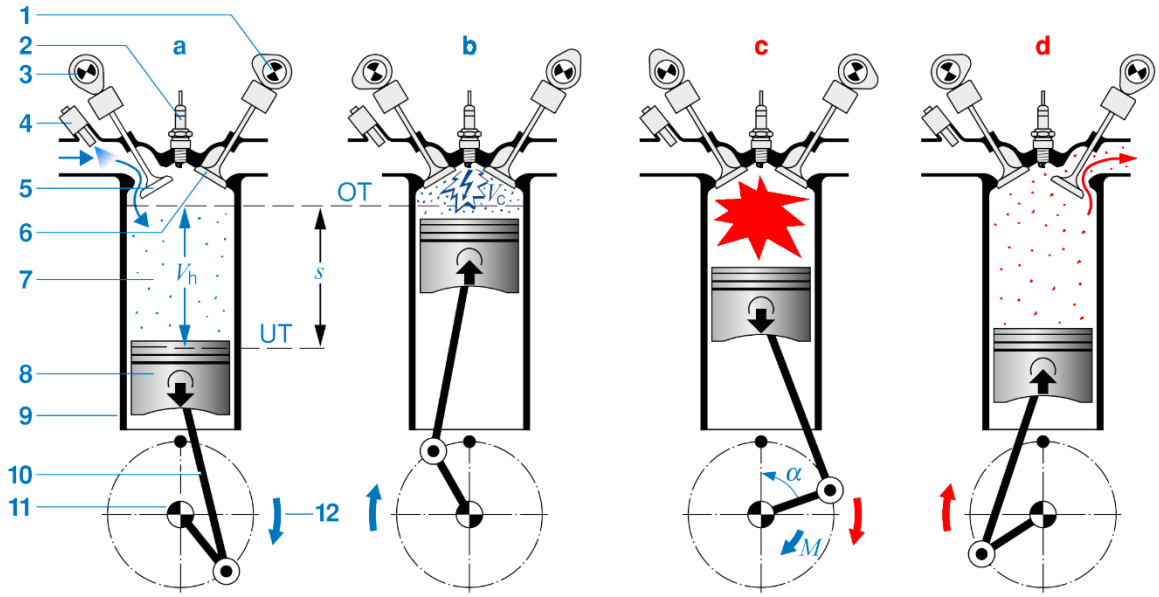


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Arbeitsspiels eines Viertakt-Ottomotors. Die vier Takte gliedern sich in a) Ansaugtakt, b) Verdichtungstakt, c) Arbeitstakt, d) Ausstoßtakt. (1: Auslassnockenwelle, 2: Zündkerze, 3: Einlassnockenwelle, 4: Einspritzventil, 5: Einlassventil, 6: Auslassventil, 7: Brennraum, 8: Kolben, 9: Zylinderwand, 10: Pleuelstange, 11: Kurbelwelle, 12: Drehrichtung. M: Drehmoment, α: Kurbelwellenwinkel, s: Kolbenhub, V_h: Hubvolumen (= Hubraum), V_c: Kompressionsvolumen, OT: oberer Totpunkt des Kolbens UT: unterer Totpunkt des Kolbens). Das Beispiel zeigt einen Motor mit Saugrohreinspritzung und getrennter Ein- und Auslassnockenwelle. Modifiziert nach [58].

Im Ansaugtakt (a) wird periodisch entweder ein Luft-Kraftstoffgemisch (Saugrohreinspritzung, in Abbildung 2.1 gezeigt) oder nur Luft (Benzin-Direkteinspritzung) in den Brennraum (7) im Kolben angesaugt. Ottomotoren der aktuellsten Bauarten arbeiten statt der Saugrohreinspritzung bevorzugt mit Direkteinspritzung, d.h. es wird lediglich Luft angesaugt und das Benzin bei bereits geschlossenem Einlassventil (5) direkt neben dem Einlassventil mit ca. 50 - 200 bar in den Brennraum eingespritzt [59, 60]. Das Gemisch im Brennraum wird im sich anschließenden Verdichtungstakt (b) verdichtet und zum richtigen Zeitpunkt durch die Zündkerze (2) gezündet. Durch die Explosion erhöhen sich Druck und Temperatur im Brennraum schlagartig,

das Gemisch expandiert und treibt den Kolben im Arbeitstakt (c) nach unten. Kurz vor Erreichen des unteren Totpunkts des Kolbens (UT) öffnet sich das Auslassventil (6) und die heißen Abgase strömen im Ausstoßtakt (d) aus dem Brennraum. Die so erzielte Hubbewegung der Kolben wird durch Pleuelstangen (10) in eine Rotationsbewegung der Kurbelwelle (11) umgesetzt, wodurch ein Drehmoment erzeugt wird [58].

Im Gegensatz zum benzinbetriebenen Ottomotor (Fremdzündung) handelt es sich beim Dieselmotor um einen Selbstzünder. Der Ablauf der vier zum Ottomotor analogen Arbeitstakte (a-d) ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

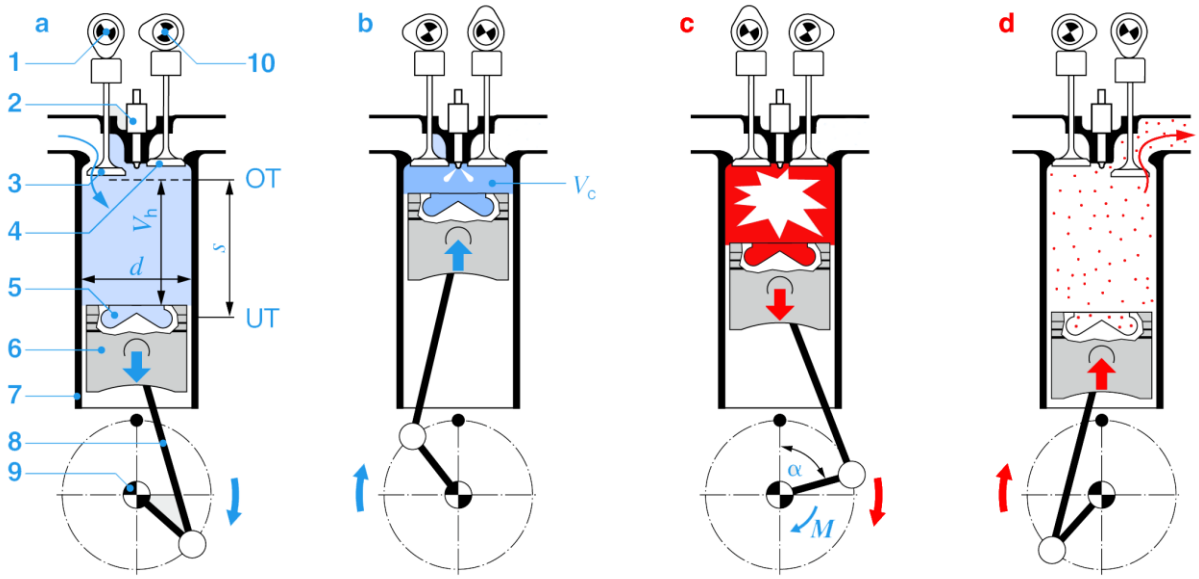


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Arbeitsspiels eines Viertakt-Dieselmotors. Die vier Takte gliedern sich in a) Ansaugtakt, b) Verdichtungstakt, c) Arbeitstakt, d) Ausstoßtakt. (1: Einlassnockenwelle, 2: Einspritzdüse, 3: Einlassventil, 4: Auslassventil, 5: Brennraum, 6: Kolben, 7: Zylinderwand, 8: Pleuelstange, 9: Kurbelwelle, 10: Auslassnockenwelle. M: Drehmoment, α: Kurbelwellenwinkel, s: Kolbenhub, V_h: Hubvolumen (= Hubraum), d: Bohrung (= Innendurchmesser), V_c: Kompressionsvolumen, OT: oberer Totpunkt des Kolbens UT: unterer Totpunkt des Kolbens). Modifiziert nach [58].

Im Vergleich zum Ottomotor bestehen einige gravierende Unterschiede. Zum einen wird im Ansaugtakt (a) stets nur Luft angesaugt. Im sich anschließenden Verdichtungstakt (b) wird die Luft so stark verdichtet, dass sie sich auf bis zu 900 °C erwärmt. Dabei wird der Dieselkraftstoff unter extrem hohen Druck (1600 - 2700 bar) durch die Einspritzdüse (2) eingespritzt [58, 60]. Im Arbeitstakt (c) entzündet sich der fein zerstäubte Dieselkraftstoff selbst und verbrennt, wodurch Druck und Temperatur nochmals zunehmen und letztendlich den Kolben nach unten treiben. Der Ausstoßtakt (d) sowie die Umsetzung in ein Drehmoment laufen analog zum oben beschriebenen Ottomotor [58]. Um eine Selbstentzündung auch bei kalten Außentemperaturen bzw. kaltem Motor sicherzustellen, ist in allen Dieselmotoren neben der Einspritzdüse (2) noch eine Glühkerze als Anzündhilfe für Kaltstarts verbaut [60].

Der Dieselmotor weist unter den Verbrennungsmotoren den höchsten effektiven Wirkungsgrad und damit einhergehend niedrigen Kraftstoffverbrauch auf [58]. Der Wirkungsgrad kann bei großen Motoren etwas mehr als 50 % erreichen, zudem emittiert der Diesel meist deutlich weniger CO_2 als Ottomotoren [60]. Typische reale Wirkungsgrade in Kraftfahrzeugen liegen jedoch lediglich bei ca. 30 % für beide Motorarten, Spitzenwerte liegen aktuell bei ca. 36 % für den Ottomotor und 43 % für den Dieselmotor [60].

Beide Motortypen beruhen auf der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen gemäß folgender Gleichung [61]:

$$C_xH_y + (x + y/4)\ O_2 \longrightarrow x\ CO_2 + (y/2)\ H_2O \tag{2.1}$$

Unter idealen Bedingungen würden daher bei der vollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen lediglich CO_2 und Wasser entstehen. Durch Inhomogenitäten während der Verbrennung, wie zum Beispiel lokalem Sauerstoffmangel bei der Verdampfung von Kraftstofftröpfchen, kann die Verbrennung nicht vollständig erfolgen und es können zusätzlich CO, H_2, Kohlenwasserstoffe sowie Ruß entstehen [61]. Ist Stickstoff anwesend, können bei unvollständiger Verbrennung auch nitrierte Verbindungen oder Stickoxide gebildet werden.

Abbildung 2.3 zeigt vergleichend typische Rohemissionen, die bei Otto- bzw. Dieselmotor auftreten. Es sei darauf hingewiesen, dass die Abgasbestandteile starken Schwankungen unterliegen, insbesondere die Schadstoffe hängen stark vom verwendeten Motor, den Betriebsbedingungen des Motors und den Umgebungsbedingungen, wie z.B. der Luftfeuchtigkeit ab [58]. Beginnend mit den Hauptbestandteilen der Abgase, lassen sich bereits erste Unterschiede feststellen. Der deutlich erhöhte Sauerstoffanteil im Dieselabgas erklärt sich aufgrund der Betriebsweise im mageren Bereich der Verbrennung (Luftüberschuss, das Verbrennungsluftverhältnis λ ist größer als 1; typischerweise zwischen 1,1 und 7 [60]) im Gegensatz zum stöchiometrischen Bereich der Verbrennung ($\lambda \approx 1$) des Ottomotors [58].

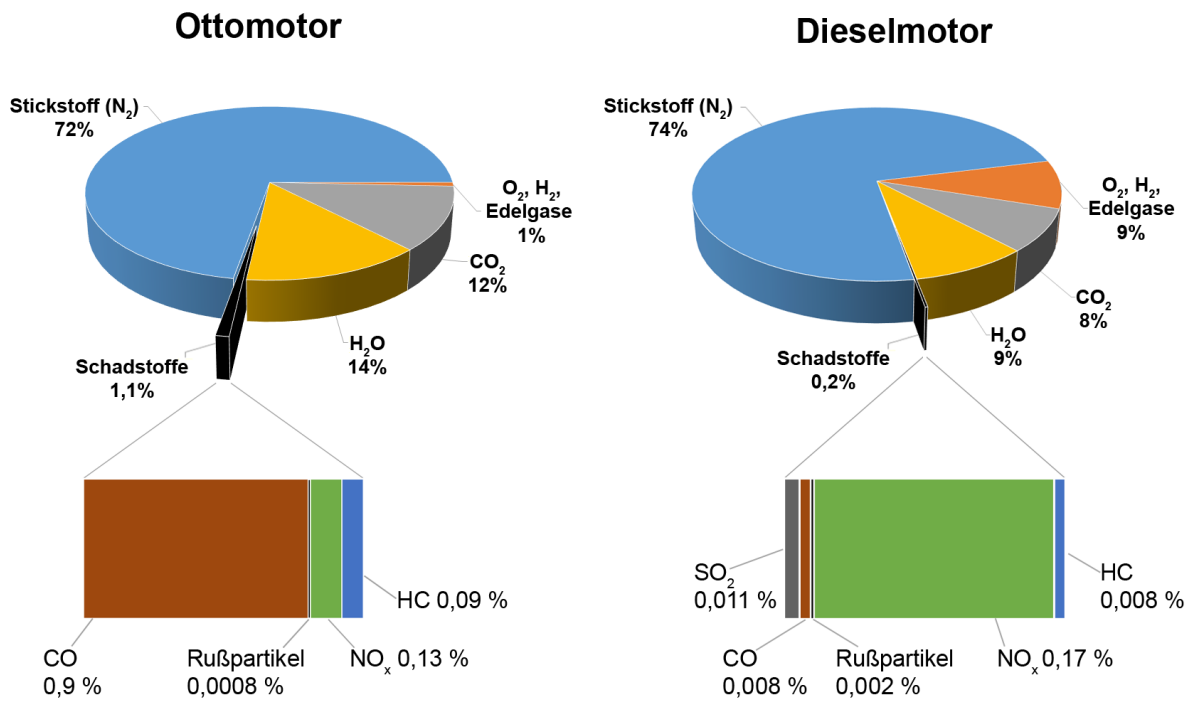


Abbildung 2.3: Vergleich beispielhafter Rohemissionen von Otto- und Dieselmotor im Teillastbetrieb, in Vol.-% (ohne Katalysatoren), Daten aus [59].

Zudem wird deutlich, dass der Ottomotor im Vergleich zum Dieselmotor mehr CO_2, dafür typischerweise deutlich weniger Rußpartikel ausstößt. Der Dieselmotor emittiert dagegen mehr Stickoxide (NO_x), aber weniger CO. Wie bereits oben angesprochen sind die Abgasbestandteile stark von den Betriebsbedingungen der Motoren abhängig. Da sich die beiden Motorarten immer weiter annähern (z.B. Direkteinspritzung im Ottomotor, Downsizing/Turboaufladung, Abgasrückführung, Optimierung des Kraftstoffverbrauchs) werden zum Teil auch die Schadstoffemissionen stark beeinflusst [58-60]. Bei beiden Motorarten können so mehr Schadstoffe entstehen, weshalb Abgasnachbehandlungssysteme essentiell sind, um Mensch und Umwelt zu schützen.

Beim Ottomotor wird seit den 1980er Jahren der sog. Drei-Wege-Katalysator standardmäßig verbaut; bei stöchiometrischem Verbrennungsluftverhältnis ($\lambda = 1$) werden Kohlenmonoxid, Stickoxide sowie Kohlenwasserstoffe nahezu vollständig zu CO_2, N_2 und H_2O umgesetzt (=„Drei-Wege“) [58]. Der Drei-Wege-Katalysator besteht aus wabenförmigen, keramischen oder metallischen Monolithen, auf die die katalytisch aktiven Metalle auf Trägeroxiden aufgebracht sind. Typischerweise sind dies Pt, Pd oder Rh (+Promotoren) auf Al_2O_3, SiO_2 oder TiO_2 [60]. Eine Nahaufnahme eines keramischen Katalysators ist in Abbildung 2.4, rechts gezeigt.

Die Katalyse erfolgt typischerweise gemäß folgender Reaktionen:

Reduktion der NO_x durch Reaktion mit CO @ Rh (rotorange in Abbildung 2.4):

$$2\,NO + 2\,CO \longrightarrow N_2 + 2\,CO_2 \tag{2.2}$$

$$2\,NO_2 + 2\,CO \longrightarrow N_2 + 2\,CO_2 + O_2 \tag{2.3}$$

Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen @ Pt/Pd (blau in Abbildung 2.4):

$$2\,CO + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 \tag{2.4}$$

$$C_xH_y + (x + y/4)\,O_2 \longrightarrow x\,CO_2 + (y/2)\,H_2O \tag{2.5}$$

Die Drei-Wege-Katalysatoren zeigen nur bei $\lambda = 1$ nahezu vollständigen Umsatz, weswegen das Verbrennungsluftverhältnis λ durch die sogenannte λ-Sonde sehr genau überwacht und gesteuert werden muss. Bereits eine Ab- oder Zunahme von λ um 5 % führt zu drastischen Effizienzverlusten in der NO_x- (bis zu -90 %) und Kohlenwasserstoff-Umsetzung (bis zu -50 %) [60]. Die Katalysatoren wurden zu Beginn durch im Kraftstoff vorhandene Pb- und S-Verbindungen vergiftet, weshalb das früher dem Kraftstoff zugesetzte Tetraethylblei nicht mehr zugesetzt wird („bleifreies Benzin“), als auch der Gehalt an Schwefelverbindungen im Benzin immer weiter reduziert wurde [60]. Die genaue Regelung von λ ist zudem nötig, da im fetten Bereich Schwefelwasserstoff und im mageren Bereich Ammoniak entstehen können. Die Probleme durch kurzfristige λ-Schwankungen sind jedoch weitestgehend durch den Einsatz eines CeO_2-haltigen O_2-Speichers behoben worden [60]:

$$2\,CeO_2 + CO \xrightarrow{Pt/Pd} Ce_2O_3 + CO_2 \qquad \lambda < 1, \text{ fett} \tag{2.6}$$

$$Ce_2O_3 + 0{,}5\,O_2 \longrightarrow 2\,CeO_2 \qquad \lambda > 1, \text{ mager} \tag{2.7}$$

Um die aktuellsten Abgasnormen einzuhalten (vgl. Abschnitt 2.1.2), ist für Benziner mit Direkteinspritzung zusätzlich ein Partikelfilter nötig, wie er in der Diesel-Abgasnachbehandlung bereits eingesetzt wird. Der sog. Vier-Wege-Katalysator besteht aus einem Partikelfilter mit der katalytischen Beschichtung des Drei-Wege-Katalysators (vgl. Abbildung 2.4) [41]. Die genaue Funktionsweise wird im folgenden Abschnitt für die Dieselabgasnachbehandlung erläutert.

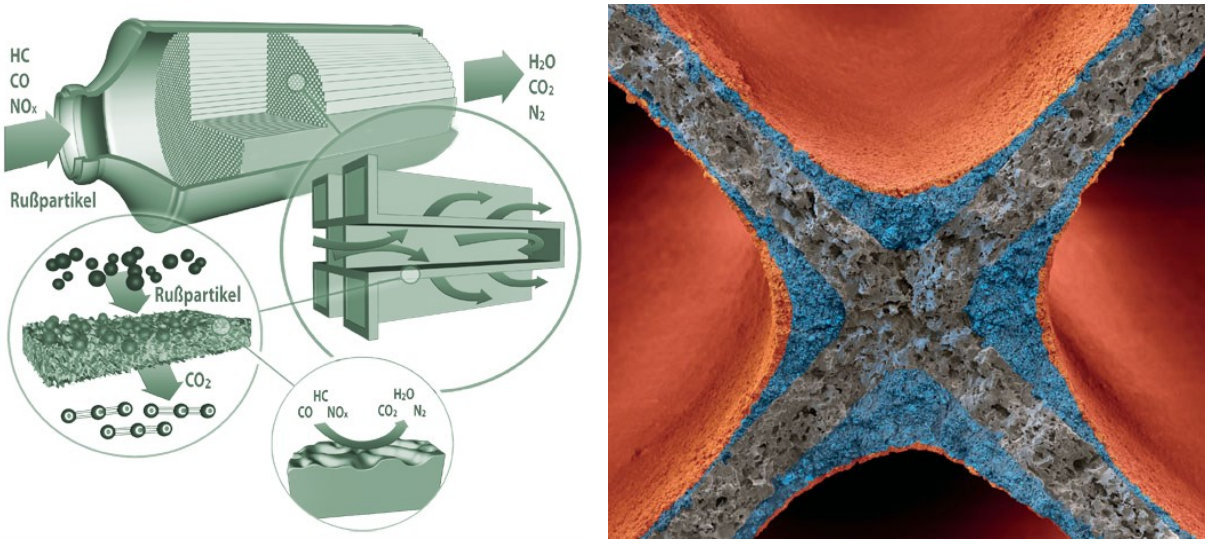


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Vier-Wege-Katalysators (links) sowie Nahaufnahme (120× Vergrößerung) eines beschichteten Keramik-Monolithen eines Drei-Wege-Katalysators (rechts). Die Rh-haltige Schicht (rotorange) setzt Stickoxide durch Reaktion mit CO oder H_2 zu N_2, CO_2 und H_2O um, die Pd-haltige Schicht (blau) oxidiert selektiv CO und Kohlenwasserstoffe zu CO_2 und H_2O. Das Keramik-Substrat ist grau dargestellt. Modifiziert nach [41].

Die oft gestellte Frage – „Wieso nicht einfach den lange erprobten Drei-Wege-Katalysator des Ottomotors für den Diesel verwenden?“ – ist aus mehreren Gründen schnell verneint. Der wichtigste Grund ist der Betrieb des Dieselmotors im mageren Bereich der Verbrennung und damit der Luft- bzw. Sauerstoffüberschuss. Aus kinetischen Gründen werden die Kohlenwasserstoffe sowie CO bei Sauerstoffüberschuss deutlich schneller oxidiert, weshalb diese nicht mehr als Reduktionsmittel zur Stickoxidreduktion zur Verfügung stehen und der Katalysator damit seine Funktion nicht mehr erfüllen würde [60]. Wie bereits oben angesprochen, führen daher bereits geringfügige Abweichungen von $\lambda = 1$ zum fast vollständigen Funktionsverlust des Drei-Wege-Katalysators in der Stickoxidreduktion. Der zweite Grund resultiert aus den beim Dieselmotor deutlich niedrigeren Abgastemperaturen (typischerweise ca. 200 °C bis 500 °C (kurzzeitig maximal 800 °C [62]) gegenüber 600 - 1000 °C beim Ottomotor [42, 63, 64]), was zu geringerer Aktivität der katalytischen Materialien führt. Im Stadtverkehr bzw. bei kälterem Motor ergeben sich aufgrund der kraftstoffeffizienteren Verbrennung aktueller Dieselmotoren sogar nur Temperaturen zwischen 150 °C und 250 °C, sowie 350 °C bis 700 °C für Ottomotoren [42]. Eine mögliche „Verschwefelung“ des Katalysators wird mittlerweile durch den schwefelfreien Dieselkraftstoff (max. 10 mg kg^{-1} S) verhindert [60].

Die Abgasnachbehandlung des Dieselmotors erfordert daher Komponenten, die in gänzlich anderen (d.h. niedrigeren) Temperaturbereichen aktiv sein müssen. Wie aus Abbildung 2.3 ersichtlich, entstehen beim Dieselmotor deutlich weniger CO und Kohlenwasserstoffe als beim Ottomotor, wodurch weniger Reduktionsmittel zur Verfügung stehen. Der deutlich höhere

Rußpartikel-Ausstoß bedingt zudem einen Partikelfilter, um den unkontrollierten Ausstoß von Rußpartikeln zu vermeiden. Die Abgasnachbehandlung beim Dieselmotor besteht daher aus drei grundlegenden Schritten: Dem *Dieseloxidationskatalysator (DOC)*, dem *Dieselpartikelfilter (DPF)*, sowie der Entfernung der NO_x durch *selektive katalytische Reduktion (SCR)* [42].

Der *DOC* dient der Entfernung von CO und Kohlenwasserstoffen durch Oxidation mit dem Restsauerstoff im Abgas. Der DOC besteht typischerweise aus fein dispergierten Pt/Pd-haltigen Verbindungen (und Promotoren) sowie Zeolithen, die auf einer keramischen oder metallischen, wabenförmigen Struktur über stark poröse Trägeroxide (Al_2O_3, CeO_2, ZrO_2) aufgebracht sind; die Zeolithe fangen bei niedrigen Temperaturen die Kohlenwasserstoffe ab, die sonst die katalytisch aktiven Edelmetallzentren inhibieren würden [42, 58, 60, 64]. Der DOC muss zudem gegenüber thermischem Sintern, Verkoken, sowie selektiver Vergiftung (z.B. durch Schwefelverbindungen) stabil sein, da er sonst seine Aktivität verliert [60]. Einen Nebeneffekt der nötigen Temperaturstabilität liefert die Nutzung des DOCs als „katalytischer Brenner“. Durch spezifische Motorbetriebsbedingungen wird der Anteil an CO und Kohlenwasserstoffen erhöht, die freiwerdende Wärme durch die Oxidation kann dadurch zur Erwärmung des Abgases nach dem DOC genutzt werden [58].

Der *DPF* filtriert das Dieselabgas und sammelt die Feststoffe (Feinstaub, PM) bzw. Rußpartikel. DPFs bestehen üblicherweise aus einer porösen, metallischen oder keramischen (SiC, Cordierit oder Al_2TiO_5), wabenförmig angeordneten Struktur mit wechselseitig verschlossenen Kanälen [42]. Die Funktionsweise ist schematisch in Abbildung 2.5 gezeigt.

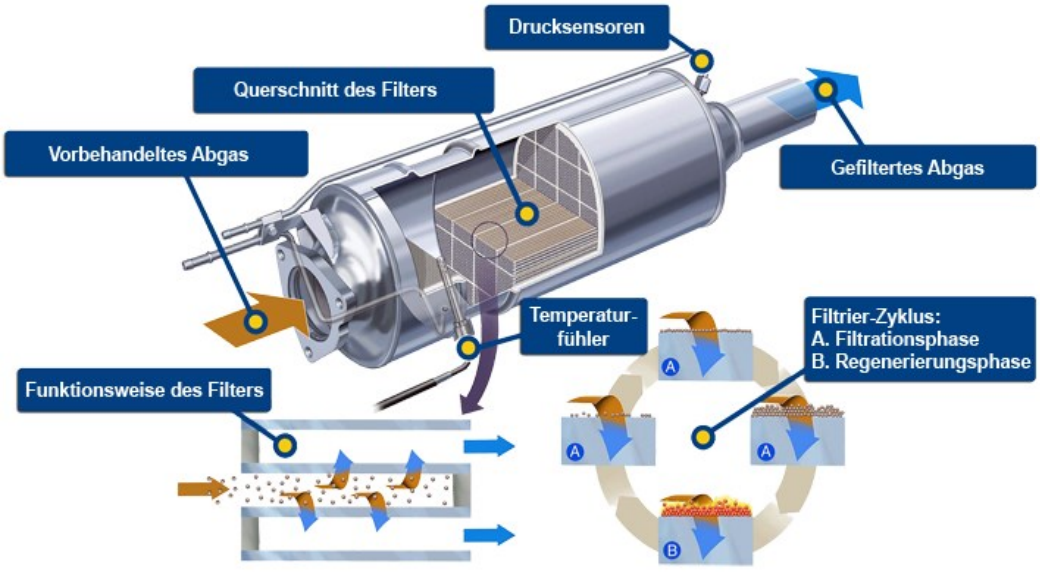
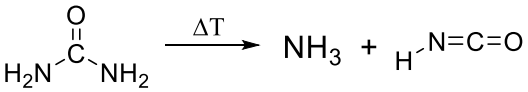


Abbildung 2.5: Funktionsweise eines Dieselpartikelfilters (DPF), modifiziert und übersetzt nach [65].

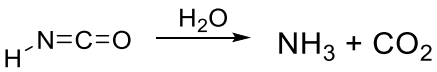
In den DPF strömen die durch den DOC vorbehandelten Abgase ein; die Gase können durch die porösen Wände der Kanäle strömen, die Rußpartikel werden dagegen über die Zeit an den Wänden adsorbiert (Wandstromfilter). Durch die Filtration erhöht sich der Gegendruck des Filters, der über Drucksensoren überwacht wird. Ab einer gewissen Filterbeladung wird der Gegendruck so groß, dass der Verbrauch erhöht sowie der Motor Schaden nehmen würde, weshalb die Regenerationsphase eingeleitet werden muss. In dieser Phase werden die im DPF abgelagerten Rußpartikel oxidiert, d.h. verbrannt, so dass der Filter wieder ganz zur Verfügung steht [42]. Werden keine Katalysatoren verwendet, so benötigt der Oxidationsvorgang Temperaturen von über 600 °C in 5-10 Vol.-% O_2 in N_2 [42]. Diese Temperaturen lassen sich katalytisch absenken, worauf in Kapitel 2.3.2 ausführlich eingegangen wird. Der ab Euro 6 für den Ottomotor nötige Partikelfilter funktioniert nach dem gleichen Prinzip (vgl. Abbildung 2.4, links), zusätzlich ist jedoch die katalytische Beschichtung des Drei-Wege-Katalysators auf dem Partikelfilter aufgebracht [41].

Nach dem DPF müssen aus dem Abgas die noch vorhandenen Stickoxide reduziert werden. Das momentan effizienteste Verfahren ist die *selektive katalytische Reduktion* (SCR). Auf NO_x-Speicherkatalysatoren, die meist auf der diskontinuierlichen, aber reversiblen Konversion zwischen $BaCO_3$ und $Ba(NO_3)_2$ beruhen und auch für Ottomotoren einsetzbar sind, soll im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden, da sie für zukünftige, noch stringentere Abgas-Grenzwerte weniger geeignet erscheinen [66]. Die SCR ist seit den 1970ern in der Kraftwerkstechnik bewährt und beruht auf der selektiven Reaktion der Stickoxide mit einem Reduktionsmittel [58]. Als Reduktionsmittel hat sich NH_3 durchgesetzt, das in situ durch die Einspritzung einer wässrigen Harnstofflösung (AdBlue®) erzeugt wird [58, 66]. Die SCR läuft gemäß folgenden, vereinfachten Gleichungen auf einem wabenförmigen V_2O_5-WO_3@TiO_2-Katalysator ab [66]:

a) Thermische Zersetzung und Hydrolyse von Harnstoff:

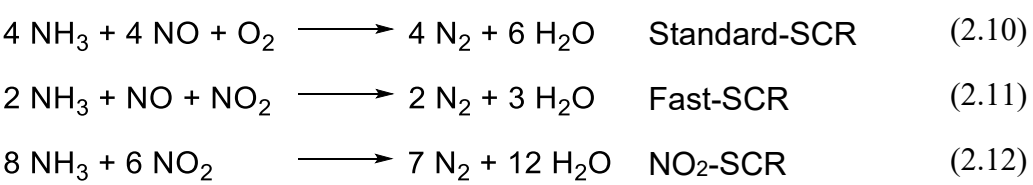


(2.8)



(2.9)

b) Reduktion der Stickoxide:



(2.10)

(2.11)

(2.12)

Der größte Vorteil der SCR liegt darin, dass sie im Gegensatz zum NO_x-Speicherkatalysator keinen Mehrverbrauch an Kraftstoff bedingt; dafür muss jedoch ein ausreichend großer Harnstoff-Tank verbaut werden [58]. Ein Austreten von Ammoniak kann durch einen weiteren Oxidationskatalysator am Ende der SCR oder separat nach der SCR verhindert werden [58, 66].

In den letzten Jahren wurden für die Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren verschiedene Konzepte erprobt, so dass die Abfolge der katalytischen Schritte (DOC, DPF, SCR) auch anders erfolgen kann. Insbesondere die Stickoxide können z.B. genutzt werden, um Rußpartikel bei niedrigeren Temperaturen zu oxidieren, weshalb die SCR vermehrt direkt auf dem DPF in einer Einheit abläuft; der DOC wird dabei so optimiert, dass möglichst viel NO_2 erzeugt wird [66]. Von BMW wurde ein System entwickelt, das auf einer Kombination von NO_x-Speicherkatalysator und SCR beruht. Vor dem SCR bzw. DPF wird dabei eine Mischung aus NO_x-Speicher- und Oxidationskatalysator (= NOC) geschalten, das System wird mittlerweile auch von weiteren Herstellern wie Audi eingesetzt (Abbildung 2.6) [67, 68].

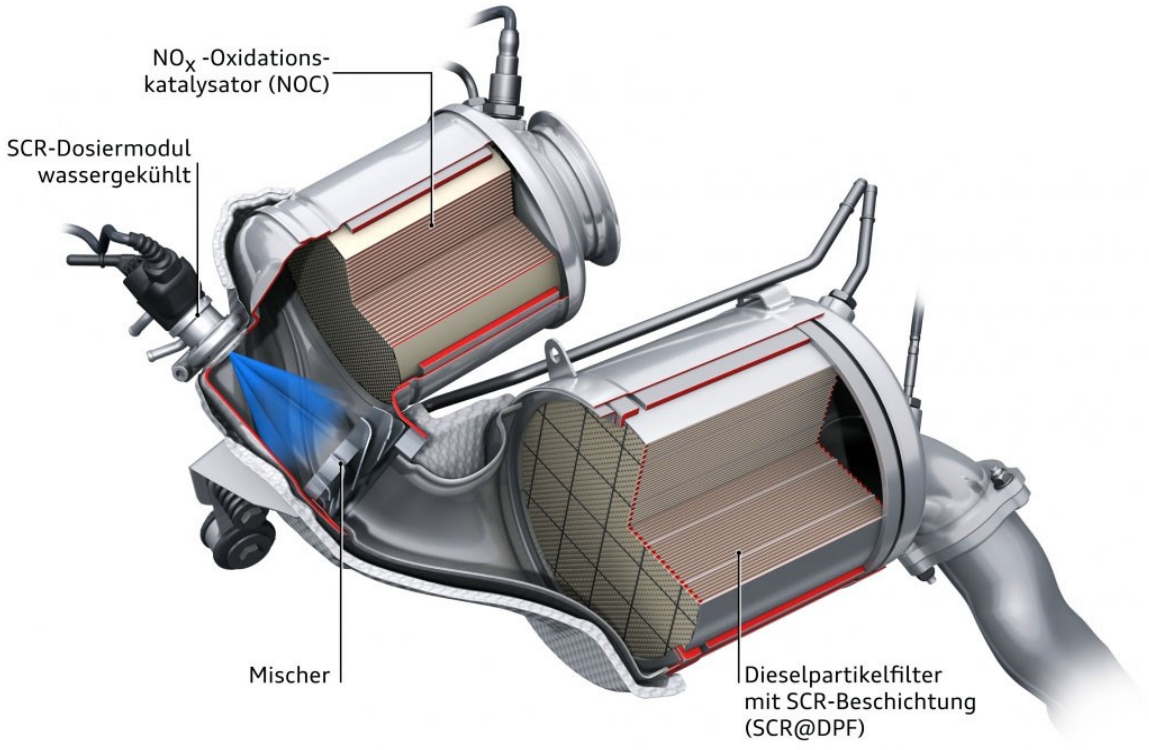


Abbildung 2.6: Dieselabgasnachbehandlungssystem der derzeit aktuellsten Bauart [68].

Das Ziel der aktuellen Katalyse-Forschung ist es, für den Dieselmotor einen preiswerten, zum Ottomotor analogen x-Wege-Katalysator in einem Bauteil zu realisieren. Neben der Abgasnachbehandlung lassen sich die Emissionen natürlich auch durch innermotorische Maßnahmen (Abgasrückführung, Turboaufladung etc. [58, 60]) beeinflussen, auf diese soll im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden. Erwähnenswert ist hier, dass Bosch kürzlich NO_x-

Abgaswerte von durchschnittlich 40 mg km^{-1} im Stadtverkehr und Rekordwerte von lediglich 13 mg km^{-1} NO_x (und damit deutlich unter den aktuellen Grenzwerten) durch eine Kombination diverser motortechnischer Maßnahmen (Einspritztechnik, Luftsystem) und intelligentem Temperaturmanagement für Dieselmotoren mit Abgasnachbehandlung realisieren konnte [69].

2.1.2 Abgasnormen

Die Emissionen von Fahrzeugen im europäischen Wirtschaftsraum werden durch die Euro-Normen begrenzt. Die aktuellen Euro 6-Normen werden durch die EU-Verordnungen Nr. 646/2016 und 459/2012 geregelt, die wiederum wichtige Zusätze/Änderungen zur ursprünglich verfassten Verordnung Nr. 715/2007 darstellen [70-72]. Sie beinhalten folgende Grenzwerte:

Tabelle 2.1: Übersicht der Euro 6-Abgasnormen. Alle Werte in mg km^{-1}. WLTC: weltweit vereinheitlichter Testzyklus (*worldwide harmonized light vehicles test cycle*), RDE: Emissionen im realen Fahrbetrieb (*real driving emissions*), HC: Kohlenwasserstoffe, NMHC: Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe, PM: Partikelmasse, PN: Partikelanzahl [70, 71].

Norm	Euro 6c	Euro 6d-TEMP	Euro 6d	gültig für
Neue Fahrzeugtypen	09/2017	09/2017	01/2020	
Neue Fahrzeuge	09/2018	09/2019	01/2021	
Testzyklus	WLTC	WLTC/RDE	WLTC/RDE	
CO	1000 500	1000/- 500/-	1000/- 500/-	Ottomotor Dieselmotor
HC + NO_x	- 170	- 170/-	- 170/-	Ottomotor Dieselmotor
HC (NMHC)	100 (68)	100 (68)/-	100 (68)/-	Ottomotor
NO_x	60 80	60/126 80/168	60/90 80/120	Ottomotor Dieselmotor
PM	4,5	4,5/-	4,5/-	Beide Motorarten
PN [km^{-1}]	$6 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{11}/9 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{11}/9 \cdot 10^{11}$	Beide Motorarten

Eine wichtige Neuerung ab Euro 6c stellt die Umstellung vom neuen europäischen Fahrzyklus (NEFZ) auf den weltweit vereinheitlichten Fahrzyklus WLTC dar, der realistischere Verbrauchswerte liefern soll und unter anderem höhere, realistischere Geschwindigkeiten sowie Sonderausstattungen und Motorvarianten der Fahrzeuge berücksichtigt [73]. Zudem ist mit Euro 6d-TEMP die Messung bei realem Fahrbetrieb eingeführt worden (RDE, *real driving emissions*), übergangsweise gelten hier bis zur vollständigen Umsetzung von Euro 6d noch um einen „Konformitätsfaktor“ erhöhte Grenzwerte [70, 74]. Diese Maßnahmen waren nötig, da Diesel-PKW im Schnitt im Realbetrieb mehr als das Sechsfache des Euro 6-NO_x-Grenzwerts ausstoßen [75]. Die Normen und Testzyklen sind häufig Gegenstand von Kritik, z.B. sind die Grenzwerte für PM und PN für den Ottomotor lediglich für Direkteinspritzer festgelegt [71], obwohl auch für Ottomotoren mit Saugrohreinspritzung sehr hohe Werte festgestellt wurden [76].

Die CO_2-Emissionsgrenzen werden über den Flottenverbrauch geregelt und betragen derzeit 130 g CO_2 km^{-1}. Ab 2020 gelten für die Neuwagenflotten jedes Fahrzeugherstellers nur noch 95 g CO_2 km^{-1} [77]. Für schwerere Fahrzeuge wie Busse oder LKW sind bisher keine CO_2-Grenzwerte festgelegt, aufgrund der hohen Emissionen (5 % der gesamten CO_2-Emissionen der EU) sind aber ab 2020 Grenzwerte geplant [78].

Tabelle 2.2 zeigt abschließend die für Diesel-LKW und Busse gültigen europäischen Abgasnormen (allg. gültig für Fahrzeuge ab 2,61 t Referenzmasse) [79].

Tabelle 2.2: Übersicht der Euro VI-Abgasnormen für Diesel-LKW und Busse. Alle Werte in mg kWh^{-1}. WHSC: weltweit vereinheitlichter stationärer Testzyklus (*worldwide harmonized stationary cycle*), WHTC: weltweit vereinheitlichter transienter Testzyklus (*worldwide harmonized transient cycle*), THC: Gesamtmenge Kohlenwasserstoffe (*total hydrocarbons*). Die Werte gelten für alle neuen Fahrzeugtypen seit 01/2013 [79].

Fahrzyklus	WHSC	WHTC
CO	1500	4000
THC	130	160
NO_x	400	460
NH_3 [ppm]	10	10
PM	10	10
PN [kWh^{-1}]	$8 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{11}$

2.1.3 Schadstoff-Messverfahren

Mit der Einführung von Euro 6 ist die Messung der Gesamtpartikelanzahl (PN) im Abgas vorgeschrieben [71]. Davor wurde lediglich die Gesamtmassenkonzentration der Partikel (PM_{ges}) bestimmt, die jedoch wenig über die Größe bzw. chemische Beschaffenheit der Rußpartikel aussagt [80]. Die PM_{ges} wird gesetzlich vorgeschrieben gravimetrisch durch das Beladen von Filtern bestimmt. Die exakte, gravimetrische Bestimmung des Filtergewichts vor und nach den Fahrzyklen erfordert einen relativ hohen Aufwand und ist beispielsweise im Vergleich zum photoakustischen Ruß-Sensor mit vielen Nachteilen verbunden (z.B. diskontinuierlich, Konditionierung der Filter nötig, zeitaufwendig, Nachweisgrenzen bzw. lange Sammelzeiten, Probenahme integrierend, d.h. nur über den gesamten Fahrzyklus möglich) [59, 80].

Die PN wird on-line über einen sog. Verdünnungstunnel gemäß dem PMP-Protokoll (*particle measurement programme*) bestimmt. Die Partikel werden nach der Verdünnung und Vorbehandlung in einem Kondensationskernzähler (CPC, *condensation particle counter)* gemessen. Der CPC vergrößert die Partikel zunächst durch Aufkondensation von *n*-Butanol, um diese anschließend durch die Streuung von Laserlicht zu zählen (vgl. Abschnitt 3.7 zur genauen Funktionsweise) [59]. Umstritten ist dabei die Limitierung der Messung auf Partikel größer 23 nm [81].

Generell wird zwischen großen Partikeln (Feinstaub, PM_{10}), feinen Partikeln ($PM_{2,5}$), sowie ultrafeinen Partikeln (kleiner 0,1 µm) unterschieden [1]. Die Messung der Größenverteilung der Partikelanzahl ist nicht vorgeschrieben, würde jedoch im Vergleich zur PN genauere Aussagen über die Schädlichkeit der ausgestoßenen Partikel für den Menschen erlauben. Partikel kleiner 10 µm (PM_{10}) können eingeatmet werden, verbleiben aber meist in den oberen Atemwegen, wohingegen Partikel kleiner 3,5…3,3 µm in die unteren Atemwege und Partikel kleiner 1 µm bis in die Alveolen vordringen und dort Entzündungen verursachen können (vgl. Abbildung 2.7). Die ultrafeinen Partikel werden durch Diffusionseffekte zu einem noch größeren Grad in der Lunge bzw. den Alveolen abgeschieden und sind daher noch gefährlicher für den Menschen einzuschätzen [1, 82]. Abbildung 2.7 verdeutlicht die beschriebenen Zusammenhänge.

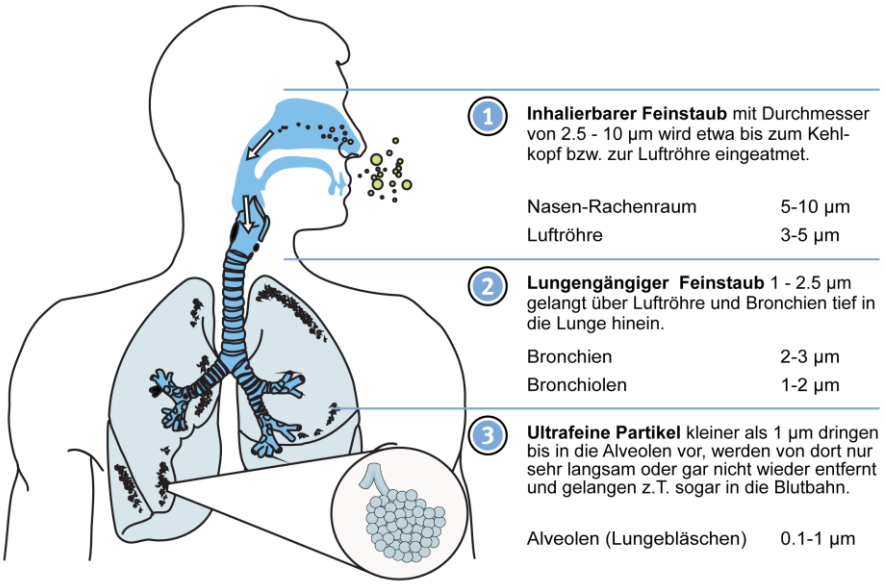


Abbildung 2.7: Partikelgrößen und ihre möglichen Eindringtiefen in die Lunge [83].

Abbildung 2.8 zeigt zur weiteren Einordnung der betrachteten Größen eine typische Größenverteilung von partikulärem Dieselabgas vor dem Partikelfilter.

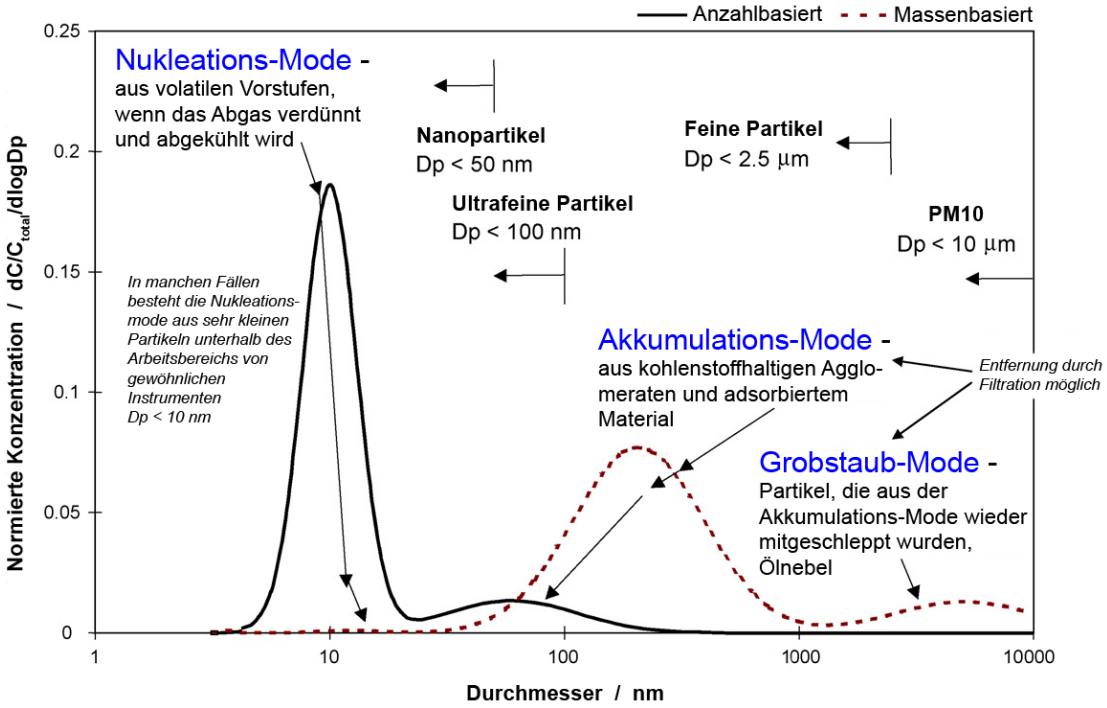


Abbildung 2.8: Typische Größenverteilung von partikulärem Dieselabgas (Anzahl- und Massenbasiert) mit den verschiedenen, größenabhängigen Moden (übersetzt und modifiziert nach [64], basierend auf [84]).

Der größte Anteil der partikulären Masse ist in der Akkumulations-Mode (~ 100 nm) enthalten, während es eine deutlich größere Anzahl an Nanopartikeln (~ 10 nm) in der Nukleations-Mode gibt, die gefährlicher für den Menschen einzuschätzen sind [64]. Diese Aussage verdeutlicht umso mehr, dass im Aerosolbereich immer sowohl die Anzahlkonzentration als auch die

Massenkonzentration betrachtet werden muss. Die Abgrenzungen der Moden sind fließend und je nach Forschungsbereich ein wenig anders definiert, im Großen und Ganzen sind die gezeigten Moden und Größeneinteilungen jedoch allgemeingültig für Aerosole [1].

Üblicherweise werden Schadstoffe im Abgas auf dem Prüfstand gemessen, seit Einführung der RDE auch auf der Straße (vgl. Abschnitt 2.1.2) [60, 70, 74]. Die Beibehaltung beider Prüfverfahren erscheint nötig, da die Messungen auf der Straße nicht zwingend reproduzierbar sind oder sein können. Die genau definierten Bedingungen im Prüfstand (z.B. Temperaturkonditionierung des Fahrzeugs, Kaltstart/Heißstart, definierter Testzyklus mit Geschwindigkeitsgrenzen, Abgasmessungen bei definierten Temperaturen) spiegeln dagegen oft nicht die in der Realität emittierten Abgase wider [60].

Neben den Vorgaben für die Partikelmesstechnik sind auch für die weiteren Schadstoffe Prüfverfahren vorgeschrieben, die in Tabelle 2.3 zusammengefasst aufgeführt sind.

Tabelle 2.3: Messverfahren für Schadstoffe in Abgasen [59, 80]. Mit * markierte Verfahren sind für die gesetzliche Typfreigabemessung zugelassen.

Gas	Messprinzip	Kommentar
CO_2	Nichtdispersiver Infrarot-Detektor (NDIR*)	FTIR ebenfalls möglich
CO	NDIR*	FTIR ebenfalls möglich
HC	Flammenionisationsdetektor (FID*)	FTIR ebenfalls möglich
CH_4	Gaschromatograph + FID (GC-FID*)	FTIR ebenfalls möglich
NO_x	Chemilumineszenz-Detektor (CLD*)	FTIR ebenfalls möglich
O_2	Paramagnetischer Detektor (PMD*)	
NH_3	Laserdioden-Spektroskopie (LDS*), FTIR*	
N_2O	NDIR*, FTIR*	
Partikel	Gravimetrisch*, Anzahl (CPC)*	Vielfältige, meist auf Strahlungsabsorption basierende on-line Verfahren alternativ zur gravimetrischen Bestimmung verfügbar (z.B. Photoakustik, Laser-induzierte Glühemission, Opazimeter…)

Die Verwendung der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) würde die Anzahl der nötigen Detektionssysteme deutlich verringern, allerdings müssen die nötigen Kalibrierungen und Auswertemethoden auf spezifische Abgaszusammensetzungen angepasst werden, weshalb sich die FTIR-Spektroskopie bisher nicht gänzlich durchgesetzt hat [59]. Bei den nichtdispersiven Infrarot (NDIR)-Detektoren sind für jedes Messgas (CO_2, CO, N_2O) eigene Referenzzellen erforderlich, die zum Intensitätsvergleich des eingestrahlten Lichts mit dem reinen Messgas gefüllt sind. NDIR-Detektoren sind im Vergleich zum FTIR robuster und weniger kompliziert gebaut und dadurch billiger [85]. Werden statt einer Breitband-IR-Quelle Laserdioden mit definierter Wellenlänge verwendet, wird auch von Laserdioden-Spektroskopie (LDS) gesprochen. Der Flammenionisationsdetektor (FID) ist ebenfalls sehr robust und beruht auf der thermischen Zersetzung bzw. Ionisation von Kohlenwasserstoffen in einer Wasserstoffflamme; das Signal wird durch einen Stromfluss der erzeugten Ionen und Elektronen zwischen der geerdeten Düse der FID-Flamme und einer Sammelelektrode hervorgerufen und ist unempfindlich gegenüber nicht-brennbaren Gasen [85], weshalb sich der FID optimal zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe (HC) im Abgas eignet. Die Stickoxide bzw. NO werden durch Chemilumineszenz-Detektoren (CLD) aus der Reaktion von NO mit O_3 zu NO_2 und O_2 detektiert. Hierbei entsteht zu ca. 10 % angeregtes NO_2*, welches durch Rückfall in den Grundzustand optische Emission aussendet, die durch Photodioden oder Photomultiplier gemessen werden kann [59]. NO_2 wird dabei zunächst thermisch zu NO zersetzt, weshalb die Stickoxide immer als NO_x (Gesamtkonzentration) gemessen werden [59, 85]. Für die Messung des Sauerstoffgehalts im Abgas werden dessen paramagnetische Eigenschaften ausgenutzt. Es existieren verschiedene Bauweisen für paramagnetische Detektoren (PMD), bei denen Sauerstoff durch starke Magnetfelder entweder Bauteile auslenkt oder abkühlt und somit Signale generiert [59, 80]. Auf die Methoden der Partikelmesstechnik wird in Abschnitt 2.4 näher eingegangen.

2.1.4 Alternative Antriebe im Vergleich

Eine zukunftsfähige, dem Klimawandel begegnende Klimapolitik ist nur durch eine Begrenzung der vom Menschen verursachten Schadstoff- und Treibhausgas-Emissionen möglich. Die sinnvolle Nutzung von Rohstoffen und somit die Energiepolitik steht daher im Fokus der Öffentlichkeit. Die Hintergründe der in den letzten Jahren verstärkten Bestrebungen hin zu alternativen Antrieben sind im Umweltschutz und den großen Einsparpotenzialen der Emissionen im Verkehrsbereich zu suchen. Als Beispiel zeigt Abbildung 2.9 die Emissionsquellen (in % bzgl. ausgestoßener CO_2-Äquivalente) sowie den Energieverbrauch Deutschlands.

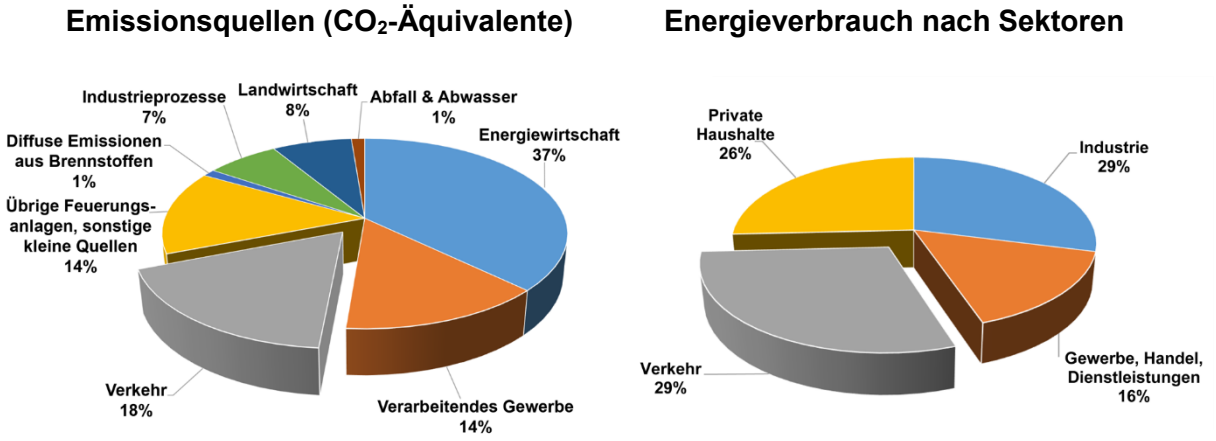


Abbildung 2.9: Emissionsquellen (in % bzgl. ausgestoßener CO_2-Äquivalente, 100 % = 902 Mio.-t CO_2-Äquivalente) und Energieverbrauch nach Sektoren (100 % = 2466 TWh) in Deutschland 2015, Daten entnommen aus [86, 87].

Die Einsparmöglichkeiten im Verkehrsbereich schwanken dabei etwas je nach Quellenangabe und Hochrechnungsmethode; für Pkw ist auf der Basis von Daten aus dem Jahr 2008 jedoch davon auszugehen, dass diese für ca. 14 % der gesamten CO_2-Emissionen sowie für ca. 10 % des gesamten Energieverbrauchs Deutschlands verantwortlich sind [88]. Die CO_2-Emissionen werden daher immer stärker limitiert. Ab 2020 gilt in der EU ein Grenzwert von 95 g CO_2 km^{-1} für alle neu zugelassenen Fahrzeuge [77], welcher höchstwahrscheinlich ohne (Teil-)Elektrifizierung bzw. Hybridfahrzeuge nicht machbar sein wird. Die Hybridisierung reicht über einfache Funktionen wie einer Start-Stopp-Automatik, regenerativem Bremsen bis hin zu teil- und vollelektrischem Fahren mit zusätzlich verbautem Elektromotor, wodurch bis zu 30 % Kraftstoff eingespart werden kann (bei Plug-In-Hybridfahrzeugen sind noch weitere Einsparungen möglich) [58]. Abbildung 2.10 verdeutlicht, weshalb die Einsparpotentiale beim Verbrennungsmotor noch immer so hoch sind – bis zu 70 % der Kraftstoffenergie wird nicht in mechanische Energie umgewandelt, sondern geht als Wärme ungenutzt verloren.

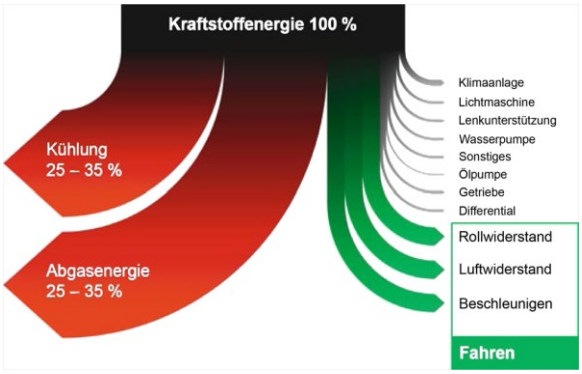


Abbildung 2.10: Typische Aufteilung der Kraftstoffenergie beim Verbrennungsmotor [60].

Die derzeit am meisten untersuchten alternativen Antriebe sind der Elektromotor mit Batterie oder Brennstoffzelle. Aktuell wird davon ausgegangen, dass der Markt in den nächsten 20 Jahren von Hybridlösungen zwischen Verbrennungs- und Elektromotor dominiert werden wird [60]. Politisch gesehen werden alternative Antriebe neben der Reduzierung der für das Klima schädlichen Emissionen auch aus Gründen der lokalen Emissionsfreiheit in Städten sowie zur Verringerung der Erdöl-Abhängigkeit gefördert [60]. Aufgrund der Energiedichten der Kraftstoffe sind Verbrennungsmotoren noch immer vorherrschend (vgl. Abbildung 2.11).

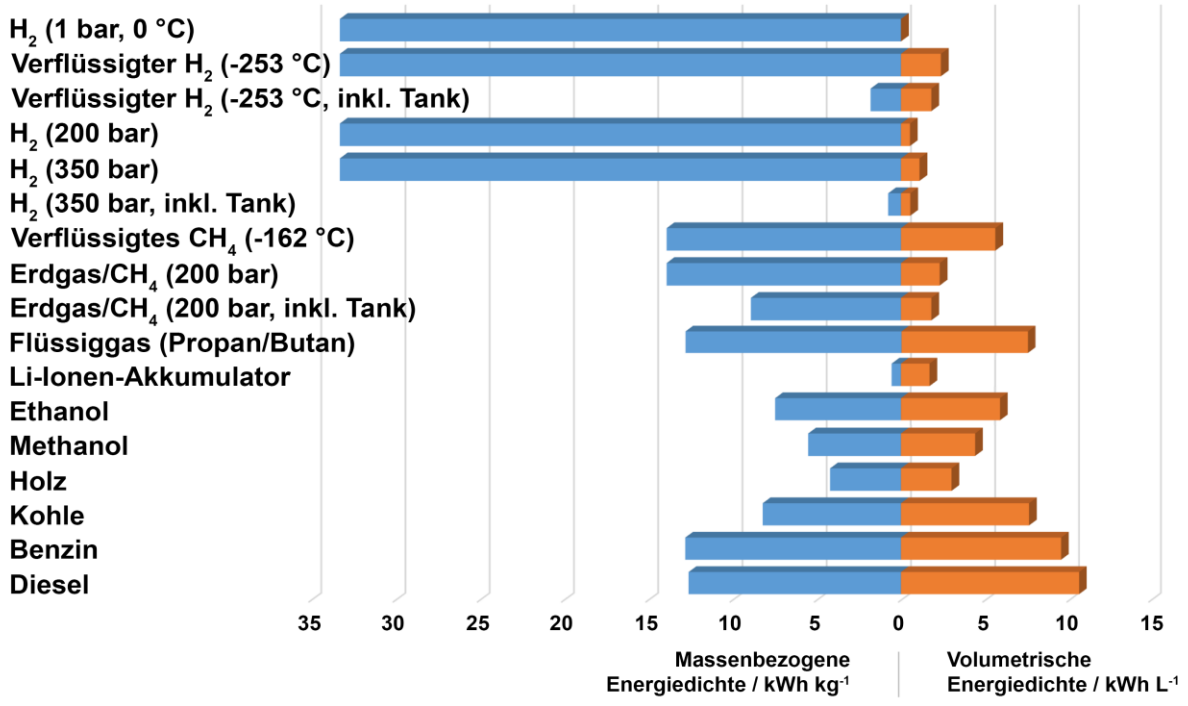


Abbildung 2.11: Energiedichten verschiedener Energieträger (massenbezogen: blau, volumetr.: orange), Daten basierend auf [59, 60, 89, 90].

Während die massenbezogenen Energiedichten (blau) von Wasserstoff um ca. Faktor 2,5 höher liegen als für Benzin und Diesel, sind die volumetrischen Energiedichten (orange) dagegen wesentlich niedriger. Die niedrige volumetrische Energiedichte von Wasserstoff (3 Wh L^{-1})

resultiert direkt aus der extrem niedrigen Dichte bei Standardbedingungen (H_2: 0,0898 g L^{-1} [89] vs. Diesel 820 - 845 g L^{-1} [91]). Die Betrachtung der unterschiedlichen Wasserstoff-Verflüssigungs- und Hochdruckspeichermöglichkeiten verdeutlicht, dass die hohe massenbezogene Energiedichte nur unter hohem Energieaufwand in volumetrische Energiedichte umgesetzt werden kann. Ein vielversprechendes Konzept zur Lösung dieser Probleme stellen flüssige, organische Wasserstoffspeicher (LOHCs, *liquid organic hydrogen carriers*) dar, die auf der reversiblen Hydrierung bzw. Dehydrierung aromatischer Systeme beruhen. Das Konzept befindet sich bereits in kommerzieller Umsetzung und ermöglicht volumetrische Dichten vergleichbar mit Erdgas, die Distribution über konventionelle Tanklaster, sowie die Nutzung vorhandener Tankstellen [89, 92]. Die Nutzung solcher Konzepte würde den Transport und die Handhabung von Wasserstoff deutlich vereinfachen, zudem wäre Tanken in vergleichbarer Zeit zum Verbrennungsmotor möglich. Das größte Problem der Wasserstoffnutzung stellt dessen teure Erzeugung über die energieaufwändige Elektrolyse aus Wasser dar (1 kg $H_2 \approx 3$ € bei derzeitigem Strompreis), H_2 aus nicht-regenerativer Methan-Reformierung kostet lediglich die Hälfte [89]. Verbesserte Katalysatoren und die Verwendung von überschüssigem Strom aus erneuerbaren Energien könnten diese Nachteile jedoch wettmachen.

Im Gegensatz zum Wasserstoff als auch zu Diesel und Benzin zeigen Li-Ionen-Akkumulatoren eine deutlich geringere massenbezogene Energiedichte (vgl. Abbildung 2.11). Da die Li-Ionen-Technologie dennoch die derzeit beste verfügbare Batterietechnologie darstellt [93-95], ist die limitierte Reichweite von Elektrofahrzeugen direkt auf die geringere Energiedichte der verbauten Akkumulatoren zurückzuführen. Es existieren verschiedenste Elektromotoren sowohl in Gleichstrom- als auch Drehstrombauart, die entweder zentral oder als Radnabenmotor verbaut werden können und meist hinsichtlich hohem Wirkungsgrad, hohem Drehmoment über großem Drehzahlbereich, geringem Gewicht und geringen Kosten optimiert werden [60]. Allen Elektromotoren gemein ist die geschickte Ausnutzung der An- und Abstoßungskräfte verschiedener Magnetfelder und damit der Lorentzkraft, wodurch das Drehmoment erzeugt wird [96-98].

Alternative Antriebe werden hauptsächlich aus Gründen der CO_2-Emissionsreduktion forciert. Oft wird allerdings ignoriert, dass CO_2 nicht nur während der Fahrt in die Umwelt gebracht wird, sondern auch schon während der Herstellung. Es sollte also der gesamte Lebenszyklus, als auch die Erzeugung des nötigen Stroms bzw. Kraftstoffs mit in Betracht gezogen werden. Abbildung 2.12 zeigt einen Vergleich der gesamten CO_2-Emissionen (*well-to-wheel*) verschiedener Antriebskonzepte auf dem Stand des Jahres 2015.

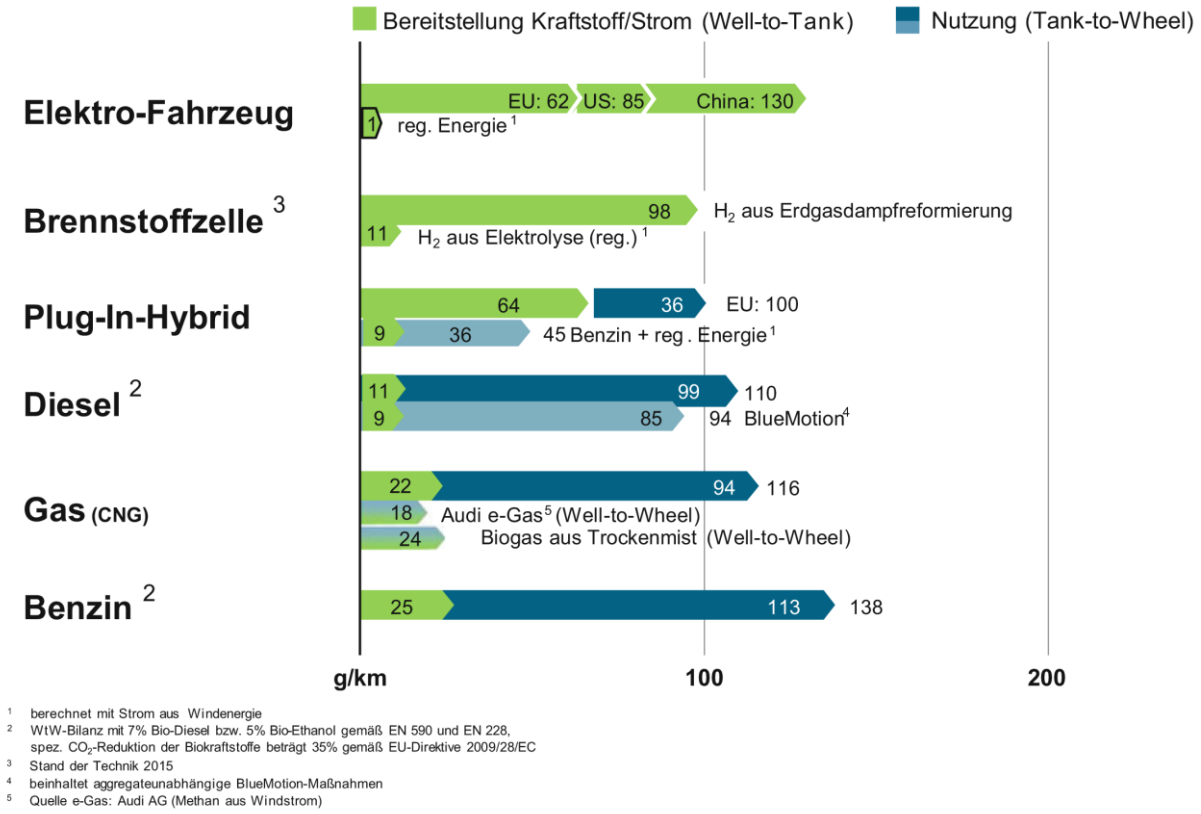


Abbildung 2.12: CO_2-Gesamtemissionen (*well-to-wheel*) verschiedener Antriebskonzepte [60].

Die CO_2-Gesamtemissionen der Elektro-Fahrzeuge hängen stark von der Stromproduktion der jeweiligen Länder ab. Wie bereits angesprochen, ist die Brennstoffzelle eigentlich nur bei regenerativ erzeugtem Wasserstoff sinnvoll. Die herkömmlichen Verbrennungsmotoren sind bzgl. der Kraftstoffbereitstellung deutlich CO_2-günstiger, verursachen aber während der Nutzung mehr CO_2. Hybridfahrzeuge stellen auf absehbare Zeit einen Kompromiss zwischen CO_2-Einsparung und Reichweite bei gleichzeitig kurzen Tank- und Ladezeiten dar. Die Einordnung solcher Hochrechnungen sollte jedoch kritisch erfolgen. Es existieren sowohl Studien, die zu dem Schluss kommen, dass die Elektromobilität zu CO_2-Einsparungen führen wird, als auch Studien, die diesen Zusammenhang nicht bestätigen und teilweise durch die erhöhte Stromproduktion sogar erhöhte CO_2-Emissionen prognostizieren [99-102]. Zunächst sollte daher die Stromproduktion der jeweiligen Länder optimiert werden, da Elektroautos, die mit Strom aus Kohleverstromung betrieben werden, nicht unbedingt zu Einsparungen führen (vgl. Abbildung 2.12, Elektro-Fahrzeug in China). Auch ein mit Strom aus Windenergie betriebenes Auto wird nicht „emissionsfrei“ sein, da sowohl die Herstellung der Autos und Akkumulatoren als auch der Windräder CO_2-Emissionen verursacht. Zudem sollten die „CO_2-freien“ Stromerzeugungsmethoden wie die Atomenergie hinterfragt werden [100], da diese zwar kein CO_2, dafür aber auf Millionen Jahre verstrahlten, radioaktiven Müll generieren. Bezüglich der Rohstoffe für die Li-Ionen-Akkumulatoren (Li, Co, …) bestehen große Unsicherheiten hinsichtlich zukünftiger

Kosten und Verfügbarkeiten als auch noch nicht absehbare Konsequenzen für die Umwelt [103]. Die für die prognostizierten Absatzmengen an Elektroautos benötigten Mengen an Lithium und Kobalt sind derzeit noch völlig unrealistisch abbaubar [104]. Klar ist lediglich, dass die Herstellung der Li-Ionen-Akkumulatoren große Mengen an CO_2-Äquivalenten freisetzt [105]. Die auch in weiteren Industrien anfallenden großen Mengen an CO_2 will dagegen ein weiteres Konzept ausnutzen, um aus der Reaktion mit H_2 Methanol oder Dimethylether, und daraus wiederum „Designer-Fuels“ bzw. synthetische Kraftstoffe wie Oxymethylenether (OME) herzustellen [106-110]. OMEs verbrennen rußfrei und können mit passender Abgasnachbehandlung sogar zur Säuberung der Luft in Städten beitragen, wodurch Fahrzeuge mit negativen Emissionen ermöglicht werden (*sub-zero emission vehicles*) [110, 111]. Synthetische Kraftstoffe könnten bei ausreichend billiger sowie CO_2-neutraler Produktion (z.B. mit überschüssigem Strom) durchaus mit der Brennstoffzelle und dem Elektromotor mit Li-Ionen-Akkumulator konkurrieren, da die vorhandenen Verbrennungsmotoren und das bestehende Tankstellennetz kostengünstig angepasst werden können. Wie bei den anderen alternativen Antriebskonzepten ist jedoch auch hier noch weitere Forschung nötig. Ein weiterer Punkt bei der Betrachtung der Emissionen ist die Nutzung des Fahrzeugs selbst. Während der Elektromotor bei normalen Temperaturen im Stadtverkehr deutlich effizienter betrieben werden kann (Gesamteffizienz Elektromotor: 40 %, Verbrennungsmotor: 25 %), ist der Verbrennungsmotor an kalten Tagen und auf der Autobahn im Vorteil (Gesamteffizienz: Elektromotor: 30 %, Verbrennungsmotor: 40 %); die erniedrigte Gesamteffizienz des Elektromotors resultiert dabei jedoch hauptsächlich aus niedrigen Wirkungsgraden der derzeitigen Stromproduktion in Kraftwerken [112]. Elektrofahrzeuge eignen sich also derzeit besonders für Kurzstrecken und weniger für lange Autobahnstrecken. Die größten Fragen bestehen bei allen alternativen Antrieben hinsichtlich der (Herstellungs-)Kosten, Lebensdauer, Sicherheit und Recyclingmöglichkeiten, beim Li-Ionen-Akkumulator zusätzlich in der Reichweite und Energiedichte und beim Wasserstoff zusätzlich im aktuell nötigen Pt-Bedarf für die Brennstoffzelle [113]. Bei allen elektrisch betriebenen Fahrzeugen bleibt zudem die Frage offen, wie in Großstädten mehrere Millionen Fahrzeuge parallel und zum Großteil ohne feste Stellplätze aufgeladen werden sollen, geschweige denn wie die nötigen Ladesäulen und Umrüstungen finanziert werden sollen – dasselbe gilt natürlich auch für „Strom-Tankstellen“ an Autobahnen [60]. Auch Grundvoraussetzungen wie intelligente Stromnetze (*smart grids*) sowie standardisierte Lade- und Bezahlsysteme sind bisher nicht vorhanden bzw. geklärt [88]. Letztendlich wird, wie in vielen Fällen, der Kunde und damit der Preis über den Erfolg der alternativen Antriebe entscheiden. Fazit: Die Zukunft bleibt spannend.

2.2 Ruß – Definitionen, Entstehung, Zusammensetzung, Struktur

2.2.1 Definitionen

Partikel, die bei der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Substanzen unter nicht-stöchiometrischen Bedingungen gebildet werden, werden als Ruß bezeichnet [44]. Die Rußbildung kann sowohl ungewollt durch schlechte Mischbedingungen (z.B. Dieselruß) als auch gewollt hervorgerufen werden (Herstellung von Industrierußen) [44]. In der Atmosphärenforschung wird parallel von *black carbon* (BC) gesprochen, welches als Kontinuum von teilweise verkohltem Material über Graphit und Rußpartikel (ohne klare Abgrenzungen) definiert ist [114]. BC wird als Teil des Feinstaubs ($PM_{2,5}$) angesehen [115]. Bond et al. definieren BC durch seine starke Lichtabsorption, Unlöslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln, Hitzebeständigkeit (Verdampfung ~ 4000 K) und durch das Vorliegen kleiner, kugelförmiger Partikelagglomerate [29]. Der oftmals fälschlicherweise gleichgesetzt verwendete Begriff *elemental carbon* (EC) ist dagegen klar als Substanz definiert, die lediglich Kohlenstoff enthält (d.h. Diamant, Kohlenstoffnanoröhren, Graphit, Fullerene) [116]. Nicht zu verwechseln sind die obigen Begriffe mit dem englischen Begriff *carbon black* (CB), welcher absichtlich hergestellte Ruße, d.h. Industrieruße, bezeichnet. Industrieruße kommen hauptsächlich als Füllstoffe für Reifen und Gummis, in Tinten und Farben sowie in Kunststoffen und Beschichtungen zum Einsatz [117]. BC bzw. EC treten nicht in Reinform auf, sondern sind beispielsweise durch organische Kohlenstoffverbindungen (OC) belegt. Die Summe von EC und OC wird als TC (*total carbon*) bezeichnet, wobei anorganische Carbonate meist außer Acht gelassen werden [116]. Eine weitere, teils umstrittene [118, 119], Abgrenzung der unterschiedlichen Kohlenstoffverbindungen bietet die Einordnung nach den thermischen oder optischen (Absorptions-)Eigenschaften (z.B. die EC/OC-Analyse gemäß Niosh-, Eusaar- oder Improve-Protokoll) [120-122]. Hierbei werden die Rußproben je nach gewähltem Protokoll mit festgelegten Temperaturprogrammen und Atmosphärenbedingungen erhitzt und die zeit- oder temperaturabhängig emittierten Produkte als OC bzw. EC definiert, wobei sich die EC-Gehalte um bis zu Faktor 2 unterscheiden können [119].

2.2.2 Entstehung

Prinzipiell sollte die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen im Idealfall gemäß Gleichung 2.1 verlaufen, welche hier nochmals aufgeführt wird:

$$C_xH_y + (x + y/4)\ O_2 \longrightarrow x\ CO_2 + (y/2)\ H_2O \qquad (2.1)$$

Bei stöchiometrischer Verbrennung würden also lediglich CO_2 und H_2O als Verbrennungsprodukte entstehen. Da die Verbrennung jedoch nie vollständig ideal verläuft, sondern immer Inhomogenitäten in der Flamme bzw. im Brennraum vorliegen, können neben CO_2 und H_2O auch weitere, unvollständige Verbrennungsprodukte wie CO und Ruß („C“) entstehen [123]:

$$C_xH_y + n\ O_2 \longrightarrow 2n\ CO + (y/2)\ H_2 + (x\text{-}2n)\ C \qquad (2.13)$$

Wie die Rußentstehung mechanistisch genau abläuft, ist noch immer nicht abschließend geklärt, sie lässt sich jedoch in folgende allgemeine Schritte aufteilen [124-127]:

(1) Bildung der Vorläufer-Moleküle für Ruß (z.B. PAHs, durch Pyrolyse oder Verbrennung)
(2) Nukleation bzw. Partikelbildung aus schweren PAHs
(3) Wachstum der Partikel durch Reaktionen mit gasförmigen Molekülen
(4) Koagulation durch reaktive Partikelzusammenstöße
(5) Karbonisierung/Agglomeration der Partikel (Bildung von losen, fraktalen Clustern)
(6) Oxidation der Partikel und Vorläufer-Moleküle

Die beschriebenen Schritte sind in Abbildung 2.13 schematisch verdeutlicht. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte der Rußentstehung detaillierter angesprochen. Vorweg sei festgehalten, dass die Oxidation (6) zeitlich parallel und entgegengesetzt zu allen anderen Schritten verläuft, denn es werden Teile der gebildeten, „festen“ Rußpartikel zurück zu Gasen (CO, CO_2) oxidiert [125].

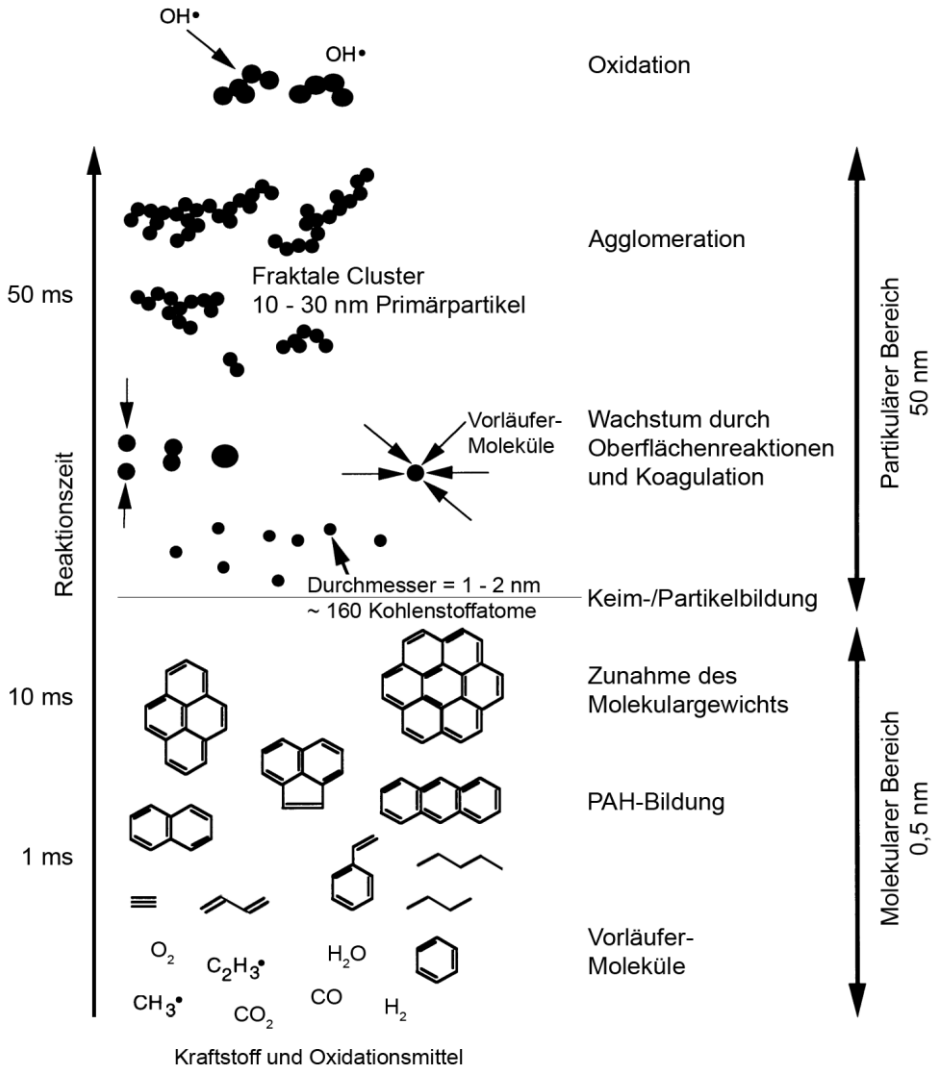


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Rußentstehung (übersetzt nach [128], basierend auf [61]).

Den ersten Schritt der Rußentstehung stellt die Bildung von größeren Ruß-Vorläufermolekülen (Masse ca. 500 - 1000 u, polyaromatische Kohlenwasserstoffe, PAHs) aus der Verbrennung des Kraftstoffs dar [124]. Die größeren Ruß-Vorläufer werden wiederum aus kleineren Vorläufern gebildet, wobei hauptsächlich Acetylen- und Benzolderivate diskutiert werden, die direkt polymerisieren oder organische sowie radikalische Reaktionen eingehen können [126]. Die ersten einfachen aromatischen Systeme entstehen daher aus den Reaktionen zwischen ·C≡C bzw. Vinylradikalen (·C_2H_3), Propargylradikalen (·C_3H_3), Vinylacetylen-/radikalen (C_4H_4/·C_4H_3) und Butadienylradikalen (·C_4H_5); außerdem werden auch CH- und CH_2-Fragmente als Bausteine diskutiert [126, 127, 129-131]. Derzeit gilt die Rußentstehung über PAHs gegenüber Polyinen als wahrscheinlicher, letztere werden aber ebenfalls als Ruß-Vorläufer diskutiert [61, 132-135]. Die PAH-Bildung wird durch den radikalischen HACA-Mechanismus (H-Abstraktion-C_2H_2-Addition) erklärt [61, 126, 130]. Wie der Name andeutet, beruht dieser Mechanismus auf der (radikalischen) Abstraktion eines H-Atoms und der anschließenden Addition eines

Acetylen-Moleküls, wodurch die PAHs auf verschiedene Weise wachsen können (s. Abbildung 2.14). Neben Acetylen sind natürlich auch andere kleine, neutrale oder radikalische C_1- bis C_6-Bausteine gemäß demselben Mechanismus addierbar [124, 129, 131].

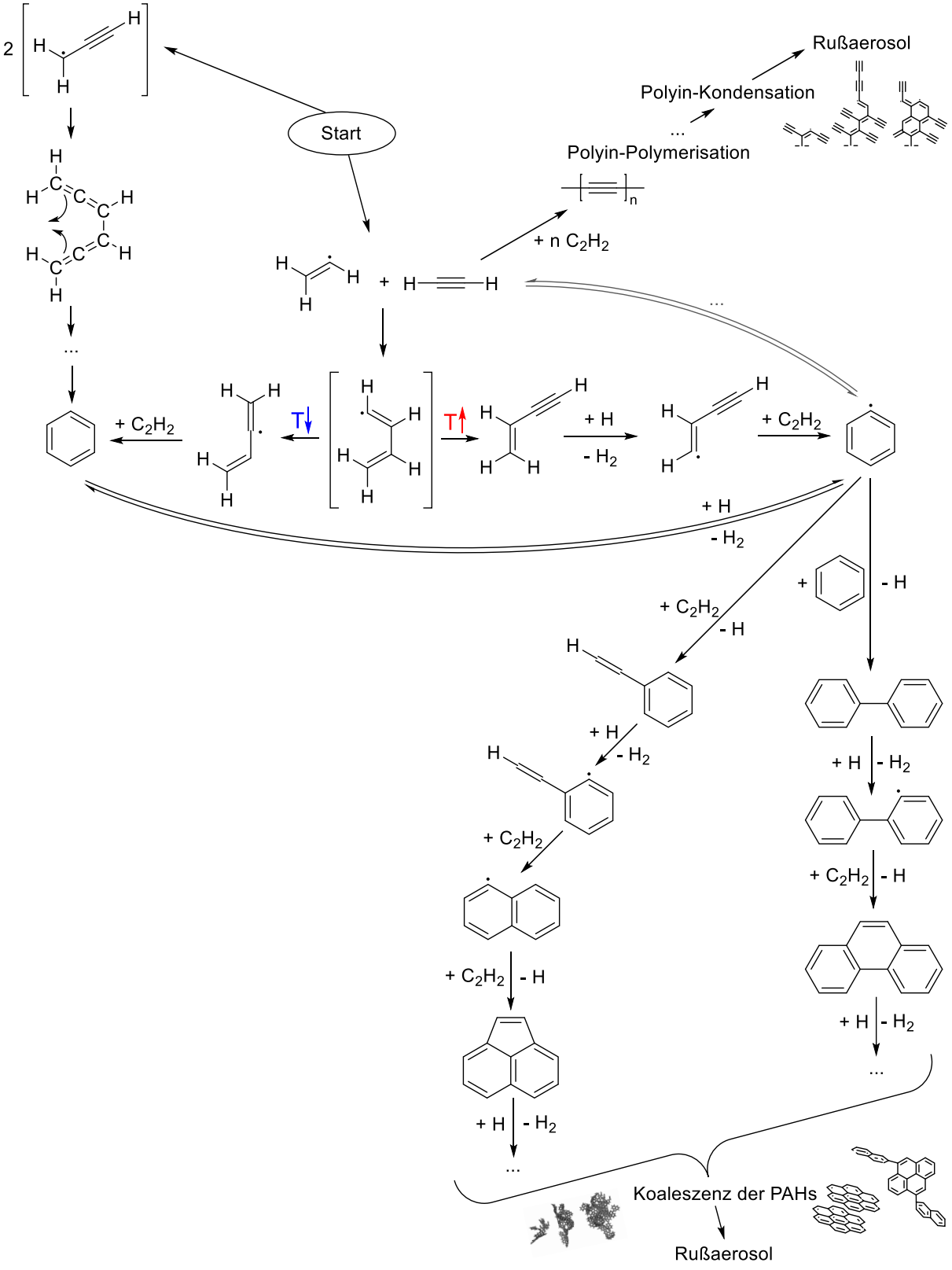


Abbildung 2.14: Entstehung der ersten aromatischen Ringe und PAH-Bildung, basierend auf [124, 126, 127, 129, 133, 135, 136].

Zusätzlich zu den in Abbildung 2.14 gezeigten Reaktionen sind auch Umlagerungen, Wanderungen, Polymerisationen und weitere Reaktionen der Radikale möglich. Theoretische und experimentelle Untersuchen haben dabei gezeigt, dass insbesondere auch große 5-Ring-PAH-Systeme entstehen können, wodurch „gekrümmte“ Systeme bereits auf molekularer Ebene vorliegen [127, 131].

Im zweiten Schritt der Rußentstehung bilden sich erste Partikel mit einem Durchmesser von 1 - 2 nm und Massen um 2000 u aus Zusammenstößen größerer PAHs. Dieser Prozess setzt bereits ab Massen um 300 - 700 u ein [123, 126, 128]. Das PAH-Modell geht davon aus, dass die PAHs ab einer gewissen Größe durch Kollisionen Dimere, Trimere, Tetramere usw. bilden, die durch van-der-Waals-Wechselwirkungen stabilisiert sind (größer 600 u) [61, 127, 135]. Im Polyin-Modell erfolgt die Partikelbildung dagegen durch Kondensation aus übersättigtem Polyindampf, was thermodynamisch durch die hohe Stabilität von linearen Molekülen und 1-Ring-Systemen bis C_{20} erklärt wird [133, 135]. Alle Modellvorstellungen beziehen jedoch Vereinfachungen und Annahmen in die Berechnungen und Simulationen ein (z.B. werden PAHs teils als Kugeln ohne Struktur und Oberfläche angenommen etc.), weshalb noch immer nicht abschließend geklärt ist, welche Mechanismen dominieren [127, 129, 133]. Unter den in der Realität vorherrschenden harschen Bedingungen (extrem hohe Temperaturen, radikalische Umgebung, variierende Atmosphäre) sind jedoch alle beschriebenen Vorgänge parallel oder in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen denkbar.

Im dritten Schritt der Rußentstehung wachsen die gebildeten Rußpartikel durch Reaktionen mit gasförmigen Vorläufer-Molekülen wie Acetylen, kleineren PAHs oder Radikalen. Bei neutralen Reaktionspartnern laufen die Reaktionen an den radikalischen Stellen auf den Rußpartikeln ab, bei radikalischen Reaktionspartnern an den radikalischen Stellen der Reaktionspartner. Der bereits angesprochene HACA-Mechanismus kann auf die Oberfläche übertragen werden, wobei diese als Ecke oder Kante eines größeren PAH-Moleküls angesehen werden kann [126, 127, 130].

Im vierten Schritt der Rußentstehung koagulieren größere Partikel durch reaktive Zusammenstöße, d.h. sie verschmelzen zu sphärischen Partikeln unter deutlicher Vergrößerung der Partikelgröße. Dadurch wird die Partikelanzahl reduziert, die Gesamtmasse an Ruß bleibt allerdings konstant [126, 127]. Die Koagulation findet nahezu direkt nach der Partikelbildung statt und erschwert elektronenmikroskopische Untersuchungen, da das Oberflächenwachstum (Schritt 3) parallel weiterläuft und somit die Primärpartikel zum Teil versteckt werden [61, 126].

Die Koagulation (Schritt 4) geht wiederum direkt in die Agglomeration (Schritt 5) über, die zu fraktalen Strukturen führt, d.h. die Primärpartikel bleiben aneinander „kleben“ und bilden verzweigte, kettenartige Strukturen. Der Übergang zwischen Koagulation und Agglomeration ist noch immer nicht vollständig verstanden, es existieren jedoch zwei Theorien, weshalb dieser Übergang eintreten könnte. Zum einen wird davon ausgegangen, dass die Partikel anfangs aus viskosen, flüssigen Tröpfchen bestehen, die bei kleinen Partikelgrößen komplett verschmelzen können, bei größeren Partikelgrößen aber nicht mehr genügend Zeit für die Verschmelzung haben [127]. Zum anderen resultiert die nahezu sphärische Form der Primärpartikel aus den gleichzeitig ablaufenden Prozessen der Koagulation und des Oberflächenwachstums, wobei der Übergang zu fraktalen Strukturen durch die Verlangsamung des Oberflächenwachstums bedingt ist [127]. Zudem setzt im fünften Schritt der Rußentstehung parallel auch die Karbonisierung ein. Es laufen Ringschlüsse, Eliminierungen, Kondensationen, Polymerisationen und weitere organische Reaktionen ab, die ganz allgemein zu Wachstum und Um-/Neuanordnung der aromatischen Strukturen führen, wodurch die amorphen Primärstrukturen zu einem eher graphitisch geprägten Material umgewandelt werden [126]. Die Graphitisierung bzw. Karbonisierung der Partikelstrukturen beeinflusst daher die fraktalen Strukturen ebenso wie das Oberflächenwachstum und die Koagulation. Weitere Berechnungen zeigen zudem, dass die Agglomeration nicht von der Nukleation der Partikel entkoppelt ist, d.h. auch Schritt 5 kann bereits direkt nach der Partikelbildung eine Rolle spielen [127].

Wie bereits zu Beginn erwähnt, kann die Oxidation (Schritt 6) in Abhängigkeit des Brenner- bzw. Flammentyps parallel und entgegengesetzt zu allen anderen Schritten erfolgen, wobei diese auf der Oberfläche der Partikel abläuft und die Partikel zu CO und CO_2 oxidiert [124]. Die wichtigsten Oxidationsmittel sind ·OH-Radikale (fette Gemische, d.h. Luftmangel), sowie O und O_2 (magere Gemische, d.h. Luftüberschuss) [124]. Die Oxidation erfolgt dabei immer in zwei Schritten. Zunächst bildet sich auf der Oberfläche durch Adsorption eines Sauerstoffatoms ein Komplex aus, der sich anschließend zersetzt. Dadurch wird ein C-Atom aus der Oberfläche entfernt und als CO freigesetzt [44]. Als weitere Oxidationsmittel kommen bei typischen Verbrennungsbedingungen auch H_2O, CO_2, NO, NO_2 und N_2O infrage [44, 126]. Auf die Rußoxidation wird in Abschnitt 2.3 genauer eingegangen.

Eine entscheidende Einflussgröße auf die Rußentstehung stellt das Äquivalenzverhältnis ϕ dar, das über die Verhältnisse der Masse an Kraftstoff ($m_{Kraftstoff}$) zur Masse an O_2 (m_{O_2}) definiert ist (Gleichung 2.14) [137, 138]:

$$\phi = \frac{(m_{Kraftstoff}/m_{O_2})_{aktuell}}{(m_{Kraftstoff}/m_{O_2})_{stöchiometrisch}} \quad . \tag{2.14}$$

Bei stöchiometrischem Äquivalenzverhältnis würden nur CO_2 und H_2O entstehen und die Verbrennung liefe somit ideal ab [138]. Das Äquivalenzverhältnis ϕ ist umgekehrt proportional zum Verbrennungsluftverhältnis bzw. zur Luftzahl λ (Gleichung 2.15) [60]:

$$\lambda = \frac{m_{Luft,aktuell}}{m_{Luft,stöchiometrisch}} = \frac{1}{\phi} \quad . \tag{2.15}$$

Aus praktischen Gründen wird bei Verwendung von Diffusionsbrennern im Labor häufig das C/O-Verhältnis verwendet, welches direkt aus den Norm-Volumenströmen $\dot{V}$ der Gase berechnet werden kann und für Propan wie folgt definiert ist (Gleichung 2.16) [139]:

$$C/O = 7{,}16 \times \frac{\dot{V}_{Propan}}{\dot{V}_{Luft}} \quad . \tag{2.16}$$

Bei jeder Verbrennung gibt es Bereiche mit Luftüberschuss oder Luftmangel, da eine ideale Verbrennung aufgrund von lokalen Inhomogenitäten nie vollständig gegeben ist. In Fahrzeugen kommt es bei Kaltstarts und extrem hohen Lastbedingungen zu Abweichungen von der sonst homogen vorliegenden Mischung (geringe Rußemissionen), wodurch lokal stark fette Bereiche vorliegen können, die zu erhöhter Rußbildung führen [140]. Ebenso ist bei erhöhten mageren Bedingungen eine Erhöhung der Rußemission möglich, da die Temperatur im Verbrennungsraum durch den Luftüberschuss zu schnell abkühlt. Dadurch ist die Oxidationszeit unzureichend, weshalb eine große Anzahl an kleinen Partikeln entstehen kann [84]. Tabelle 2.4 zeigt die verschiedenen Verbrennungs-Verhältnisse in Abhängigkeit der Verbrennungsbereiche.

Tabelle 2.4: Verbrennungsbereiche und zugehörige Äquivalenz-, Verbrennungsluft- und C/O-Verhältnisse [60, 139]. Die C/O-Verhältnisse sind für Propan angegeben.

Verbrennungsbereich	$\boldsymbol{\phi}$	$\boldsymbol{\lambda}$	**C/O**	
fett	>1	<1	>0.3	Luftmangel
stöchiometrisch	=1	=1	0.3	Vollständige Verbrennung
mager	<1	>1	<0.3	Luftüberschuss

Die Rußentstehung hängt weiterhin von den bei der Verbrennung vorherrschenden Drücken und Temperaturen ab, die Einflüsse sind jedoch stark vom Brennstoff, Brennertyp als auch den Äquivalenzverhältnissen abhängig [123]. Erhöhter Druck führt z.B. bei der Verbrennung von Hexan zu einem deutlich höheren Rußanteil, für Benzol tritt dagegen kaum ein Unterschied ein; verallgemeinert führen höhere Drücke jedoch meist zu höherer Rußbildung [123]. Eine Verdünnung der Flamme bei konstanter Temperatur führt zu geringerem Rußanteil, während eine Erhöhung der Temperatur je nach Brennstoff und Äquivalenzverhältnis sowohl zu geringeren als auch größeren Rußanteilen führen kann [123].

Eine weitere Einflussgröße stellen (Kraftstoff-)Additive dar, wobei vor allem metallische Verbindungen im ppm-Bereich die Rußbildung sehr effizient erniedrigen können [123]. Auf Verbindungen dieser Art sowie auf Alkali- und Erdalkalisalze wird im Abschnitt 2.3.2 näher eingegangen. Tabelle 2.5 zeigt den Einfluss diverser Gase bzw. kleiner Moleküle auf die Rußentstehung, wenn diese mit einem Anteil > 1 % während der Verbrennung vorliegen.

Tabelle 2.5: Einfluss gasförmiger Additive und kleiner Moleküle auf die Rußentstehung (blau: tendenziell Erniedrigung des Rußanteils, gelb: unklarer Effekt, rot: tendenziell Erhöhung des Rußanteils) [123, 141].

Gas	Effekt
H_2O (dampfförmig)	Einfluss erst ab Konz. > 10 %, dann Erniedrigung des Rußanteils
CO_2	Erniedrigung des Rußanteils
O_2	Erniedrigung als auch Erhöhung des Rußanteils möglich
N_2, He, Ar	Erniedrigung des Rußanteils (Verdünnung der Flamme)
NH_3, NO, NO_2	Erniedrigung des Rußanteils (Bildung von unreaktivem HCN)
N_2O	Erhöhung des Rußanteils
H_2S, SO_2	Erniedrigung des Rußanteils
SO_3, H_2SO_4	Erhöhung oder Erniedrigung des Rußanteils beobachtet (abhängig vom Brennstoff und Brennertyp)
H_2, CO	Leichte Erhöhung des Rußanteils
Kohlenwasserstoffe	Erhöhung des Rußanteils (erhöhter Kohlenstoff-Anteil)
Halogene (Br_2)	Erhöhung des Rußanteils („Neutralisation“ von ·OH-Radikalen)

Bei allen gasförmigen Additiven ist allerdings zu beachten, dass die Einflussnahme auf den Rußanteil in Abhängigkeit der jeweiligen molaren Wärmekapazitäten höchstwahrscheinlich zum größten Teil thermisch, d.h. durch die Verdünnung mit dem Gasstrom bedingt sind [141].

2.2.3 Zusammensetzung und Struktur

Wie bereits deutlich wurde, besteht Ruß zum größten Teil aus Kohlenstoff. Dieselruß setzt sich etwa typischerweise aus ca. 84 - 90 % C, 4 - 11 % O und 1 - 3 % H zusammen [44, 142], früher war zusätzlich noch ca. 1 % adsorbierter S enthalten, da der Kraftstoff Schwefel enthielt [44]. Zusätzlich können aus Kraftstoffadditiven oder Schmierölen Mineralien und Metalle bzw. Metalloxide eingetragen und im Ruß in Spuren gemessen werden [126]. Ruß liegt als verzweigte, kettenförmige, agglomerierte, fraktale Struktur vor, die bis zu 100 µm groß werden kann und aus kleinen, nahezu sphärischen Untereinheiten besteht, den Primärpartikeln [126]. Im Rußpartikel liegen etwa 4000 agglomerierte Primärpartikel vor, die jeweils aus ca. 10^5-10^6 Kohlenstoffatomen bestehen [126]. Die Primärpartikel liegen wiederum selbst als kleine Aggregate mit typischen Durchmessern zwischen 10 - 50 nm vor [128, 143]. Anhand von Röntgendiffraktogrammen wurde ermittelt, dass die Kohlenstoffatome hexagonal angeordnet als „Plättchen“ vorliegen. Zwei bis fünf dieser Plättchen sind wiederum in Schichten angeordnet und bilden Kristallite mit ca. 2 - 3 nm Länge und Breite und ca. 1 nm Höhe [126, 143, 144]. Der Schichtabstand ist mit 0,344 nm geringfügig größer als in der idealen Graphitstruktur (0,335 nm), da die Schichten turbostratisch, d.h. willkürlich gestapelt vorliegen [143]. Ein Primärpartikel wird aus 10^3-10^4 Kristalliten gebildet [126, 143]. Der Einbau von z.B. 5- oder 7-Ringen stört die ideale Graphitstruktur und führt zu Krümmungen der Rußstruktur auf molekularer Ebene [44, 126, 131]. Die beschriebenen Zusammenhänge sind in Abbildung 2.15 verdeutlicht.

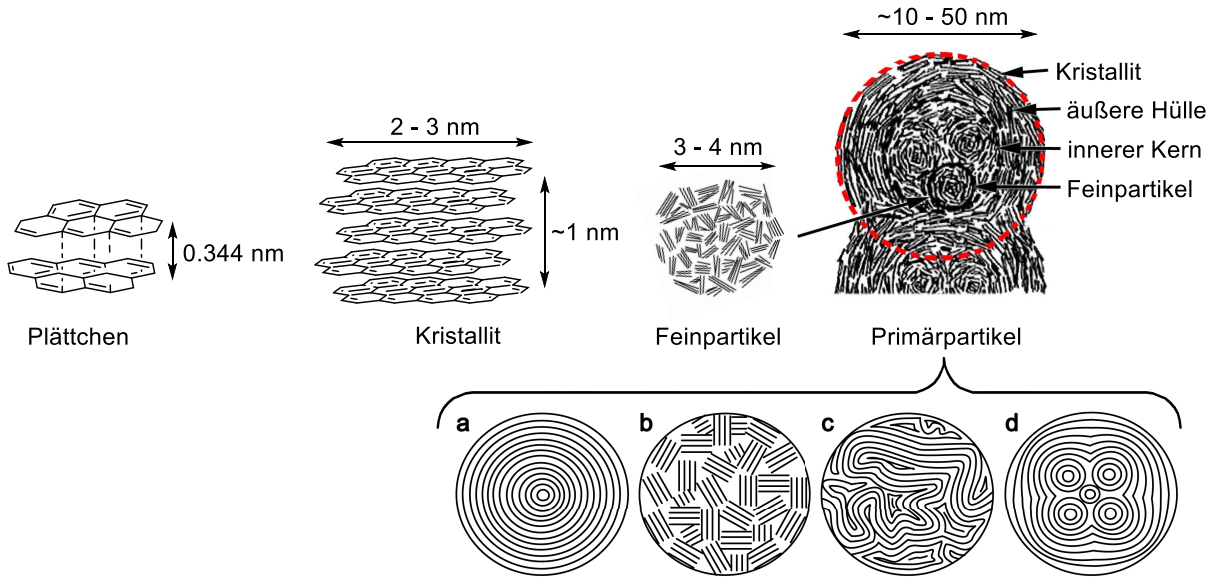


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der molekularen bzw. Nano-Strukturen von Rußpartikeln (basierend auf [126, 143-145]).

Die innere Struktur der Primärpartikel wird in den meisten Fällen als fulleren- oder zwiebelschalenartig erklärt (Abbildung 2.15, a), es treten jedoch auch (seltener) turbostratisch angeordnete Graphitschichten (b), turbostratische Schichten (c) als auch Primärpartikel mit verschmolzenen Kernen auf (d) [145-147]. Bei Teilstruktur (d) besteht der innere Kern aus mehreren Feinpartikeln, die turbostratisch angeordnet sind, wohingegen die äußere Hülle nahezu graphitisch vorliegt und tangential zum inneren Kern angeordnet ist [126, 144]. Die beschriebenen Strukturen können generell im hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM) sichtbar gemacht werden, Abbildung 2.16 zeigt diese am Beispiel von Propanruß.

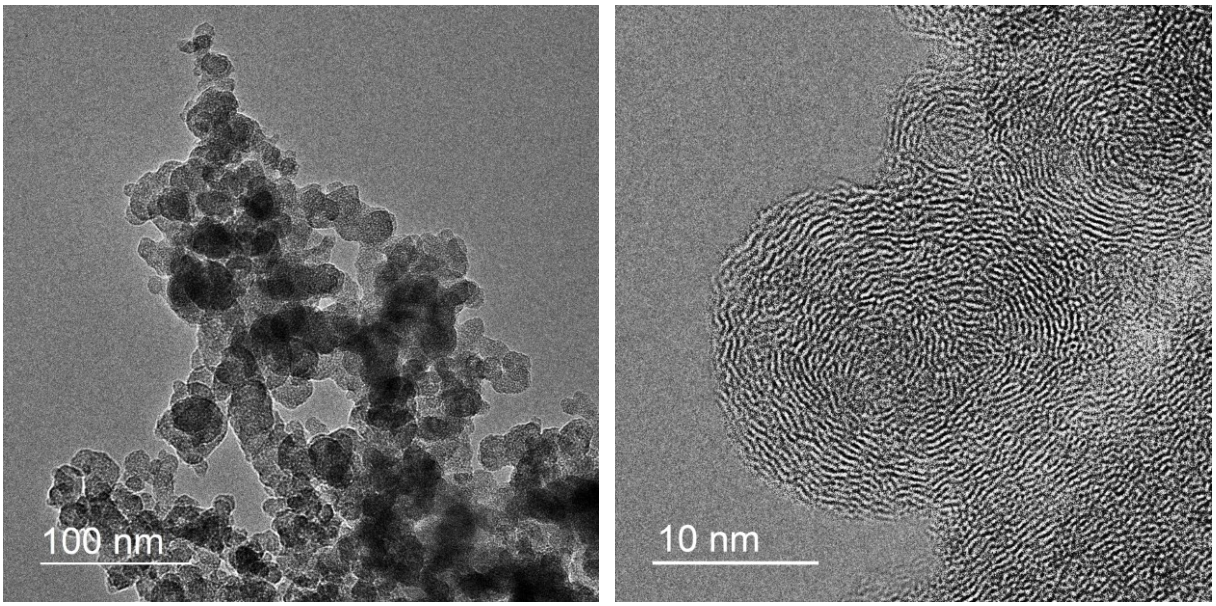


Abbildung 2.16: HRTEM-Aufnahmen von Propanruß (Quelle: eigene Arbeit).

Die dreidimensionale fulleren- oder zwiebelschalenartige Rußstruktur ist in Abbildung 2.17 schematisch (links) sowie durch eine Rasterelektronenmikroskopieaufnahme (rechts) verdeutlicht.

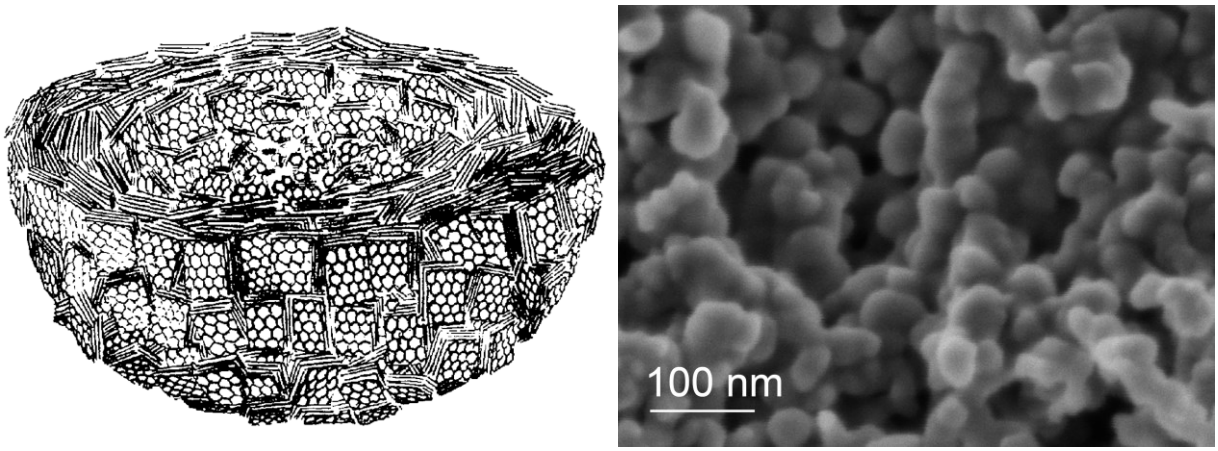


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der dreidimensionalen Ruß-Primärpartikelstruktur (links, [148]) sowie Rasterelektronenmikroskopieaufnahme von Propanruß (rechts, Quelle: eigene Arbeit).

Die beschriebenen Rußstrukturen können an den Oberflächen zusätzlich durch flüchtige, meist organische Komponenten belegt sein. Hierbei handelt es sich entweder um adsorbierte Kohlenwasserstoffe oder anorganische Materialien wie z.B. Sulfate, im Englischen wird häufig allgemein vom löslichen (*soluble organic fraction*, SOF) oder flüchtigen organischen Anteil (*volatile organic compounds*, VOC) gesprochen [126, 149]. Bei diesen Verbindungen handelt es sich typischerweise um unvollständige Verbrennungsprodukte wie Alkane, Aldehyde, Ketone, Alkohole, aromatische Verbindungen (PAHs, Nitro-PAHs), Chinone, Peroxide sowie eine Vielzahl weiterer organischer Verbindungen wie Ether, Carbonsäuren und Nitrate [149, 150]. Ein Großteil dieser giftigen organischen Verbindungen wird leider häufig nicht betrachtet oder nicht gefunden, da sich die Stoffe nicht unbedingt in den zur Extraktion verwendeten Lösungsmitteln extrahieren lassen [150]. Auch Stoffe biologischen Ursprungs können an den Rußoberflächen nachträglich adsorbieren (z.B. Pollen, Bakterien, Viren) [149]. Zudem können Gase und kleine Moleküle wie CO, CO_2, SO_2, O_3, H_2O, NH_3, NO_2 und NO an den Rußoberflächen adsorbieren bzw. adsorbiert vorliegen [151, 152].

2.3 Rußoxidation

2.3.1 Nicht-katalysierte Rußoxidation

Die Rußoxidation bzw. Rußverbrennung hängt von einer Vielzahl an Faktoren ab, wobei zunächst der Ruß selbst als auch die Zusammensetzung der Atmosphäre und die Temperatur zu nennen wären. Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, läuft die Rußoxidation parallel und entgegengesetzt zu allen anderen Schritten der Rußentstehung. Sie führt also effektiv zu einer Erniedrigung der Rußkonzentration und kann daher sowohl während der Entstehung des Rußes als auch nachträglich ausgenützt werden, um die Gesamtkonzentration an Ruß zu verringern. Genau dieses Konzept wird in der Abgasnachbehandlung von Motoren/Fahrzeugen genutzt, die in Kapitel 2.1 genauer erläutert wurde. Bei vollständiger Oxidation wird Ruß in Abhängigkeit der Atmosphäre, genauer gesagt der Oxidationsmittel (wie z.B. O_2, H_2O, CO_2, NO, NO_2 sowie N_2O) in die Elementarverbindungen CO und CO_2 zersetzt, als Nebenprodukte können u.a. H_2, H_2O, N_2, NO und NO_2 entstehen [44, 123, 126].

Üblicherweise wird bei der Rußoxidation zwischen Oxidation bei hohen (> 800 °C) und niedrigen Temperaturen (< 800 °C) unterschieden. Bei hohen Temperaturen, wie z.B. im Zylinder eines Dieselmotors, wird angenommen, dass mehr als 90 % des gebildeten Rußes direkt wieder verbrennt, bevor das Abgas den Zylinder verlässt [44]. Besonders aktiv sind ·OH-Radikale oder atomarer Sauerstoff [44]. In dieser Arbeit werden bereits gebildete Ruße untersucht, weshalb der niedrige Temperaturbereich (< 800 °C) relevanter ist.

Wie bereits erwähnt handelt es sich bei der Rußoxidation um einen zweistufigen Prozess. Zunächst muss ein O_2-Molekül aus der Gasphase an die Rußoberfläche transportiert werden, um dort unter Dissoziation einen adsorbierten „C(O)“ Komplex zu bilden, der im zweiten Schritt wieder aufgelöst wird, wodurch ein C-Atom aus der Rußoberfläche herausgelöst und als CO freigesetzt wird [44]. Das Reaktionsschema nach Marsh und Kuo (Abbildung 2.18) umfasst dabei aktive, freie C-Stellen auf der Oberfläche (C_f) sowie verschiedene, durch Chemisorption gebundene, molekulare oder atomare Sauerstoffspezies, die lokalisiert oder mobil vorliegen (z.B. $C(O_2)$ oder $C(O)_m$) [44, 153].

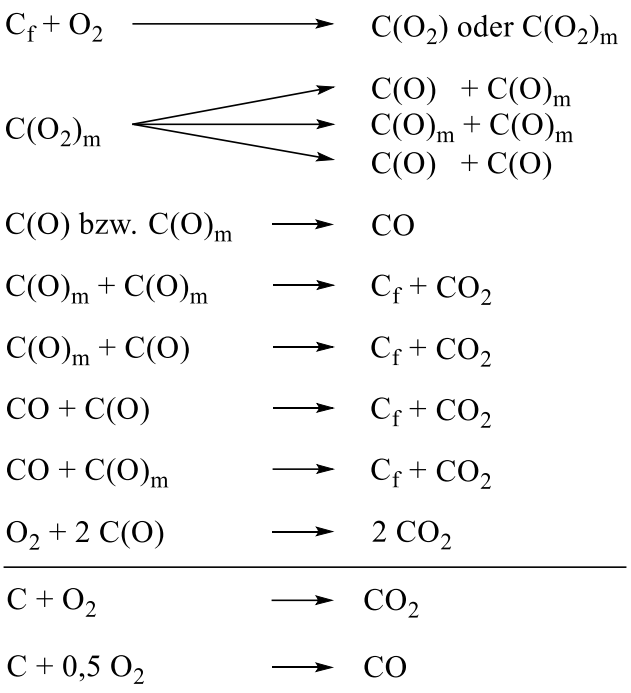


Abbildung 2.18: Reaktionsschema der Rußoxidation in Anwesenheit von O_2 (basierend auf [44, 153]).

Die adsorbierten „C(O)/C(O_2)"-Komplexe liegen höchstwahrscheinlich als Carbonyle, Semichinone sowie Pyrone vor und führen letztendlich zur Freisetzung von CO und CO_2 [44, 154] (s. vereinfachte Gesamtgleichungen). Mit steigender Temperatur wird tendenziell mehr CO freigesetzt, das CO-zu-CO_2-Verhältnis (im Folgenden: „CO/CO_2") liegt aber in den meisten Fällen bei ca. 1 [44, 46]. Der Sauerstoffgehalt zeigt geringen Einfluss auf das CO/CO_2-Verhältnis, anwesendes Wasser führt dagegen zu einer Halbierung des CO/CO_2-Verhältnisses, was auf die Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung 2.17 [155]) und die damit verbundene Destabilisierung der „C(O)"-Komplexe zurückzuführen ist [46, 156]:

$$CO + H_2O_{\,(g)} \leftrightharpoons CO_2 + H_2 \quad , \ \Delta H^0 = -41{,}2\ kJ/mol \quad . \tag{2.17}$$

Die Wassergas-Shift-Reaktion liegt bei 1000 °C komplett auf der linken Seite, bei niedrigeren Temperaturen dagegen eher auf der rechten Seite [155].

Eine weitere wichtige Einflussgröße auf das CO/CO_2-Verhältnis stellt das Boudouard-Gleichgewicht (Gl. 2.18 [155]) dar:

$$C + CO_2 \leftrightharpoons 2\ CO \quad , \ \Delta H^0 = +172{,}6\ kJ/mol \quad . \tag{2.18}$$

Dieses besagt, dass durch Komproportionierung von Kohlenstoff und Kohlenstoffdioxid Kohlenstoffmonoxid entstehen kann. Das endotherme Boudouard-Gleichgewicht ist stark temperatur- und druckabhängig, d.h. bei hoher Temperatur und hohem Druck liegt das Boudouard-

Gleichgewicht auf der rechten Seite. Bei 400 °C liegt es z.B. komplett auf der linken Seite, während es bei 1000 °C komplett auf der rechten Seite liegt [155]. Es gilt allerdings zu beachten, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten bei niedrigeren Temperaturen so gering sind, dass CO im metastabilen Zustand bestehen bleibt [155]. Für diese Arbeit ist z.B. der Bereich von 600 °C bis 700 °C relevant; gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht können hier zwischen 20 - 60 Vol.-% CO_2 zu CO umgewandelt werden [155]. Weitere Studien zeigten aber auch, dass bei hohen Temperaturen und in Anwesenheit von ausreichend Oxidationsmitteln wie O_2 das gebildete CO wieder nahezu vollständig zu CO_2 oxidiert werden kann [44]. Das CO/CO_2-Verhältnis wird also von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst und erlaubt daher Rückschlüsse auf die Rußoxidation.

Neben O_2 kann Ruß auch durch weitere, meist ebenfalls sauerstoffhaltige Verbindungen oxidiert werden. Interessant sind hier v.a. NO_2, NO, N_2O sowie CO_2 und H_2O. Die entstehenden Produkte CO und insbesondere H_2 (bei Anwesenheit von H_2O) können die weitere Oxidation durch Belegung der freien C_f inhibieren [154]. Die Reaktivität lässt sich grob in folgende Abfolge einteilen [142, 154, 157]:

$$NO_2 > O_2 \approx NO \geq N_2O \ggg H_2O > CO_2$$

NO_2 ist eher im niedrigen Temperaturbereich von ca. 250 - 450 °C aktiv, O_2 von 450 - 600 °C [142, 158, 159]. Der Zusatz von O_2 und/oder H_2O zu NO_2 führt dabei zu einer weiteren, deutlichen Erhöhung der Oxidationsreaktivität [118, 142, 157, 158]:

$$NO_2 + O_2 + H_2O > NO_2 + O_2 > NO_2 > NO + O_2 > O_2 \approx NO \geq N_2O \ggg H_2O > CO_2$$

Die Rußoxidation in Anwesenheit anderer Oxidationsmittel läuft prinzipiell ähnlich zum in Abbildung 2.18 gezeigten Reaktionsschema für O_2 ab und ist in Abbildung 2.19 für NO_2 (links) und CO_2 (rechts) zusammengefasst.

Oxidation mit NO_2

$$C_f + NO_2 \longrightarrow NO + C(O)$$
$$C(O) + NO_2 \longrightarrow C(ONO_2)$$
$$C\text{-}C(ONO_2) \longrightarrow C_f + CO_2 + NO$$
$$C\text{-}C(ONO_2) \longrightarrow C_f + CO + NO_2$$
$$C + 2\,NO_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,NO$$
$$C + NO_2 \longrightarrow CO + NO$$

Oxidation mit CO_2

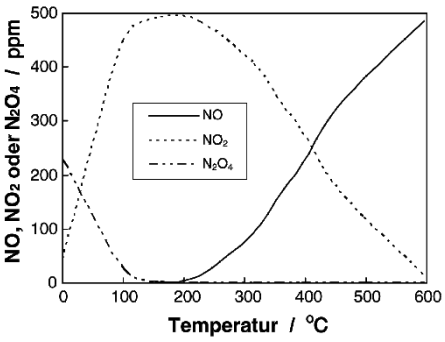
$$C_f + CO_2 \longrightarrow CO + C(O)$$
$$CC(O) + CO_2 \longrightarrow CO + C(O)(CO)$$
$$C(CO) \longrightarrow C_f + CO$$
$$C(O) + C \longrightarrow C_f + CO$$
$$C + CO_2 \longrightarrow 2\,CO$$

Abbildung 2.19: Reaktionsschema der Rußoxidation mit NO_2 (links) bzw. CO_2 (rechts) (basierend auf [44, 154, 160]).

Vergleichbar zur Oxidation mit O_2 muss auch bei der schnelleren Oxidation mit NO_x zunächst ein adsorbierter Komplex mit einem freien/reaktiven C_f auf der Rußoberfläche gebildet werden [44, 160]. Hierbei besteht sowohl die Möglichkeit von reinen sauerstoffhaltigen Komplexen (–C(O), –C(O_2)), als auch stickstoffhaltigen Komplexen, wobei –C(ONO_2), –C-ONO sowie –C-NO_2 Komplexe (für NO_2) als auch –C(N) und –C(NO) Komplexe (für NO) gefunden wurden [161]. Diese Komplexe können auf verschiedene Weise, z.B. über die in Abbildung 2.19 (links) gezeigten Routen, zu CO, CO_2 sowie NO, NO_2 oder N_2 zersetzt werden. Dabei ist auch eine (Rück-)Auflösung mancher Komplexe (z.B. von –C(ONO_2) und –C(NO)) lediglich unter Freisetzung von NO_2 bzw. NO möglich.

Auch die langsame Oxidation mit CO_2 läuft in vergleichbaren Schritten zur Oxidation mit O_2 ab, hier wird zunächst der Sauerstoff in Form eines Semichinon-artigen C(O)-Komplexes adsorbiert. Dieser wird danach über ein benachbartes C-Atom (CC(O)) in einen reaktiveren Carbonylkomplex (C(CO)) umgewandelt, welcher anschließend unter Freisetzung von CO zersetzt wird (Abbildung 2.19, rechts) [44, 154].

Die bereits angesprochenen gesteigerten Reaktivitäten durch die Wechselwirkung mehrerer Oxidationsmittel bedingen bei der Oxidation in Anwesenheit von NO_x, CO_2 oder H_2O neben der Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung 2.17) bzw. dem Boudouard-Gleichgewicht (Gleichung 2.18) allerdings noch weitere chemische Gleichgewichte. Hierbei sollten vor allem die temperaturabhängigen Gleichgewichte der NO_x (vgl. Abbildung 2.20, links bzw. Gl. 2.19, 2.20) als auch deren Reaktionen in Anwesenheit von Wasser (Gl. 2.21, 2.22) betrachtet werden.



$$2\,NO_2 \rightleftharpoons 2\,NO + O_2\ ,\ \Delta H^0 = +114{,}2\,kJ/mol \quad (2.19)$$

$$2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4\ ,\ \Delta H^0 = -57{,}2\,kJ/mol \quad (2.20)$$

$$2\,NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 \quad (2.21)$$

$$3\,HNO_2 \rightarrow\ HNO_3 + 2\,NO + H_2O \quad (2.22)$$

Abbildung 2.20: Temperaturabhängige Reaktionen der NO_x (links: 500 ppm NO und 10 vol.-% O_2 in N_2, übersetzt nach [161] bzw. Gl. 2.19, 2.20 [155]) sowie Reaktionen mit Wasser (Gl. 2.21, 2.22 [161]).

Da die Rußoxidation mit NO im Vergleich zu NO_2 deutlich langsamer verläuft [161], ist es nicht verwunderlich, dass in der Abgasnachbehandlung von Fahrzeugen versucht wird, vorliegendes NO möglichst vollständig zu NO_2 zu oxidieren. Andererseits sollte beachtet werden, dass aufgrund der in Abbildung 2.20 gezeigten temperaturabhängigen Gleichgewichte der Einsatz von NO_2 als Oxidationsmittel nur im niedrigen Temperaturbereich bis etwa 450 °C sinnvoll ist, da NO_2 darüber hauptsächlich als NO vorliegt und somit die langsamer ablaufende Rußoxidation berücksichtigt werden muss.

Neben dem Oxidationsmittel und der Temperatur spielt die Struktur des Rußes selbst eine Hauptrolle bzgl. der Oxidationsreaktivität. Wie bereits im vorherigen Kapitel angesprochen, wird die Rußstruktur von einer Vielzahl an Faktoren während der Rußentstehung beeinflusst. Änderungen der Temperatur im Brennraum, des Brennstoffs oder in der Alterungszeit der Ruße führen zu Variationen im Verhältnis von Kohlenstoffatomen im Inneren der Graphenschichten zu Kohlenstoffatomen an den Kanten, wobei Ruß mit einem größeren Anteil an randständigen Kohlenstoffatomen deutlich reaktiver ist [47]. Dies bedeutet, dass Ruße mit einem höheren Anteil an kürzeren Schichten und damit vielen Defektstellen reaktiver bzgl. der Oxidation sind [162]. Daneben führen auch durch den Einbau von aromatischen 5- bzw. 7-Ringsystemen „verbogene“ und gekrümmte Schichten zu einer deutlichen Steigerung der Oxidationsreaktivität [44, 47, 163]. Die gekrümmten Schichten führen zu Abweichungen von der idealen, delokalisierten π-Elektronenstruktur hin zu lokalisierteren, fulleren- und polyolefinartigen-Strukturen, und damit energiereicheren Stellen als oxidative Angriffspunkte auf der Rußoberfläche [162]. Auch der Einbau von Heteroatomen wie z.B. Stickstoff führt zu Störungen in der Struktur und damit zu Defektstellen, die Angriffspunkte darstellen [162]. Kurz gesagt – je graphitischer der Ruß vorliegt, d.h. je länger und planarer die Graphenschichten, je weniger C-Atome an den Kanten und je weniger Defektstellen, desto unreaktiver ist er [47, 164]. Der Grund hierfür liegt in der elektronischen Struktur. Die Atome an den Kanten besitzen ungepaarte sp^2-Elektronen

und können somit kovalente Bindungen eingehen, wohingegen die Atome im Inneren der Graphenschichten delokalisierte π-Elektronen aufweisen und daher deutlich unreaktiver sind [47]. Die Atome an den Kanten sind es auch, zu denen die adsorbierten, mobilen $(O)_m$-Atome wandern können, die bereits in Abbildung 2.18 beschrieben wurden, falls die O_2-Moleküle nicht direkt an einem reaktiven C-Atom dissoziativ adsorbiert vorliegen [162]. Daneben sind die Atome an den Kanten auch viel einfacher zugänglich, allerdings häufig durch flüchtige organische Verbindungen belegt [44]. Die organischen Verbindungen können jedoch bereits bei leicht erhöhten Temperaturen desorbiert oder oxidiert werden, öffnen dadurch das Porensystem der Rußpartikel und ermöglichen somit wiederum viele, neue, reaktive Angriffspunkte für die Oxidation [44]. Abbildung 2.21 verdeutlicht die beschriebenen Zusammenhänge anhand von HRTEM-Aufnahmen.

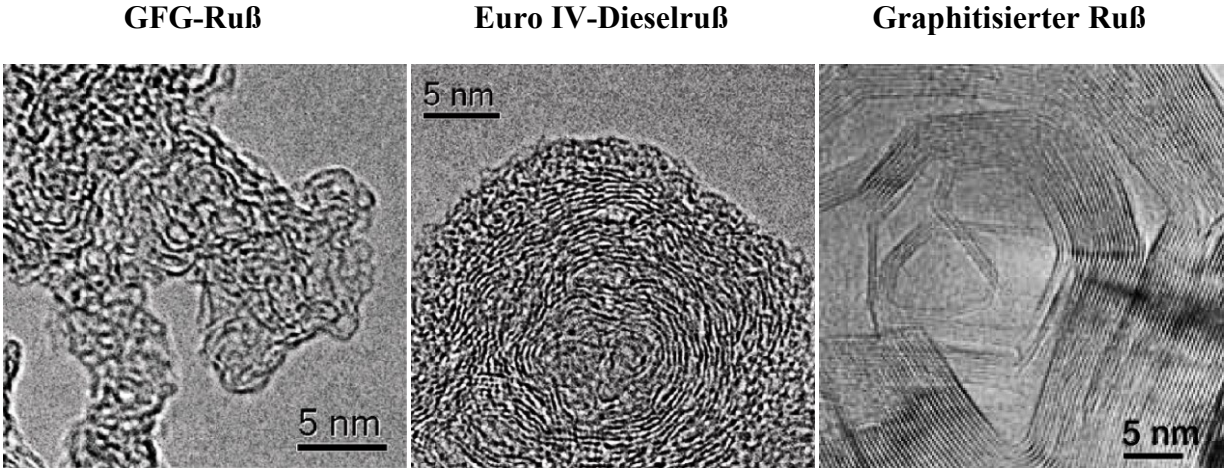


Abbildung 2.21: HRTEM-Aufnahmen von GFG-Ruß (links [163]), Euro IV Dieselruß (Mitte [163]), sowie bei 3000 °C graphitisiertem Industrieruß (Cabot R250, rechts, basierend auf [165]).

Der mittels Graphitfunkengenerator erzeugte Ruß (GFG-Ruß, links) ist aufgrund der amorphen, wenig geordneten Struktur besonders anfällig für Oxidation und damit sehr reaktiv. Euro IV-Dieselruß (Mitte) weist eine mittlere Oxidationsreaktivität auf und zeigt eine typische Rußstruktur mit teils mehr, teils weniger geordneten Strukturen in den Primärpartikeln, ähnlich der des bereits in Abbildung 2.16 gezeigten Propanrußes. Graphit oder graphitisierte Ruße zeigen eine extrem geringe Oxidationsreaktivität, was durch stark geordnete, wenig gestörte, lange Graphenschichten mit hoher Fernordnung hervorgerufen wird [163]. Der in Abbildung 2.21 (rechts) gezeigte Industrierußpartikel wurde bei 3000 °C für 30 min in einer inerten He-Atmosphäre graphitisiert [165].

Zusammenfassend wird die Rußoxidation also sowohl vom Oxidationsmittel, der Temperatur als auch der Rußstruktur (Länge der Schichten, Krümmung, Defektstellen, Schichtabstände, Kristallitgrößen, Durchmesser und Größen der Primärpartikel, Agglomerate und fraktalen

Strukturen) beeinflusst [44, 47, 147, 156, 159, 161-163, 166]. Die Rußstruktur wird zudem während der Oxidation selbst ständig umstrukturiert [47]. Zudem kann die Rußoxidation durch Zusätze beeinflusst werden, worauf im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird.

2.3.2 Katalysierte Rußoxidation

Die katalysierte Rußoxidation führt zu einer energetisch günstiger ablaufenden Gesamtreaktion und zu einer damit verbundenen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Der katalytische Einfluss verschiedenster Stoffe auf die Rußoxidation ist seit langem bekannt und wird im Automobilbereich in den Partikelfiltern ausgenutzt (vgl. Kapitel 2.1), da ohne Katalysatoren Temperaturen von über 600 °C (bei 5-10 Vol.-% O_2 in N_2) zur Regenerierung der Partikelfilter nötig wären [42]. Hierbei bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Zum einen kann die Oberfläche der Partikelfilter mit katalytisch aktiven Substanzen beschichtet werden, wobei gängiger Weise Pt-/Pd- oder V_2O_5-basierte Verbindungen eingesetzt werden [42, 64, 167]. Daneben werden vermehrt auch Ce-haltige Verbindungen, Perowskite und Metalloxide bzw. gemischte Metalloxide auf Trägersubstanzen untersucht [43, 167]. Die Effektivität der Ce-haltigen Verbindungen ist aus der zweiten Möglichkeit bekannt, der Dosierung von Katalysatoren als Additiv während der Verbrennung. Liegen Additive vor, so entsteht Ruß, der sehr gut und homogen mit den Nanopartikel-formenden Katalysatoren vermischt ist, was zu optimalem Kontakt zwischen Ruß und Katalysator führt, wohingegen der Ruß bei katalytisch beschichteten Partikelfiltern lediglich lose auf der Filter- bzw. Katalysatoroberfläche abgeschieden wird [45, 168, 169]. Diese sogenannten intern vermischten Ruße können während der Verbrennung auch ungewollt aus Verunreinigungen und/oder aus Additiven aus Schmierölen und Kraftstoffen gebildet werden [52-54]. Kommerziell kommen vor allem Additive zum Einsatz, die auf CeO_2- oder Ferrocen basieren, zum Teil werden auch Verbindungen aus Fe und Sr eingesetzt [40, 43]. Der Einfluss von insbesondere anorganischen und metallorganischen Verbindungen auf die Rußoxidation soll daher genauer untersucht werden. Auch in der Forschung werden die beschriebenen zwei Ansätze zur Bestimmung der katalytischen Aktivität verschiedener Stoffe untersucht. Zum einen können die Ruße „extern“ vermischt werden, d.h. durch physikalische Vermischung, wie z.B. Vermahlen in einer Kugelmühle, und zum anderen „intern“, d.h. durch Zuführung der katalytisch aktiven Substanzen in die Flamme während der Rußentstehung [44, 45, 48, 50, 170-173]. In allen Studien wird dabei gefunden, dass der Kontakt zwischen Ruß und Katalysator die Aktivität des letzteren deutlich beeinflusst. Je besser der Kontakt, desto höher die Aktivität des Katalysators. Für extern vermischte Ruße führt z.B. das Mahlen in einer

Kugelmühle zu höheren Aktivitäten als das bloße Vermischen mit einem Spatel, der dichteste Kontakt kann nur bei intern vermischten Rußen erzielt werden [44, 45, 48, 49, 51, 171, 174]. Es wurden und werden eine Vielzahl an Verbindungen hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht, es sollte jedoch beachtet werden, dass auch die in den vorherigen Kapiteln besprochenen Faktoren wie Rußstruktur, Oxidationsmittel bzw. Atmosphäre oder Temperaturprogramme die katalytische Aktivität beeinflussen können.

Für die industriell eingesetzten Fe- und Ce-basierten Additive wurde häufig gezeigt, dass die Rußpartikel-Anzahlkonzentrationen durch die begünstigte Oxidation der Rußpartikel bereits in der Flamme deutlich (z.T. über 50 %) abnehmen [175-183]. Es existieren allerdings auch einige Studien, die zum gegenteiligen Ergebnis kommen und zeigen, dass Additive wie Ferrocen die Rußbildung sogar fördern. Durch die Ferrocen-Zersetzung können aromatische Vorläufer und Fe-Nanopartikel als zusätzliche Kondensationskeime zur Rußbildung entstehen, der Ruß liegt danach aber deutlich reaktiver vor [184-186]. Der experimentelle Aufbau und das betrachtete System sind hier entscheidend, da das C/O-Verhältnis, die Oxidationszeit der Additive, die vorliegenden Temperaturen und die Atmosphäre die entstehenden Ruße deutlich beeinflussen können. Die Ce- und Fe-Additive wirken in den meisten Studien konzentrationsabhängig, wobei einige hundert ppm besonders gut wirken. Ce- und Fe-Additive sind daher sehr effektiv, bilden jedoch in vielen Studien sehr kleine (oxidische) Nanopartikel (zusätzliche Nukleations-Mode) [175, 179, 181, 187, 188], die bei fehlerhafter Filtrierung bzw. Rückhaltung toxischer als die Rußpartikel selbst sein können [55-57]. Durch Erhöhung der Additiv-Konzentration erhöht sich die Anzahlkonzentration der zum Großteil metallischen Nanopartikel in der Nukleations-Mode, der Gehalt an PAHs bzw. adsorbiertem organischen Kohlenstoff auf den Rußpartikeln kann dagegen sinken [175, 181, 188]. Typischerweise werden ab einer gewissen Additiv-Konzentration neben reinen Rußagglomeraten auch reine, oxidische Additiv-Nanopartikel, Rußagglomerate mit adsorbierten Additiv-Nanopartikeln, Rußpartikel mit eingebauten Additiv-Nanopartikeln oder -Kernen, größere, reine Additiv-Agglomerate als auch größere Misch-Agglomerate aus Additiv- und Rußpartikeln gefunden [175-177, 179, 184, 186, 189, 190]. Ein oft erwähnter Mechanismus für Ferrocen beschreibt, dass dieses unter Zersetzung verdampft, der Eisendampf abkühlt und auf bereits vorhandenen Rußvorläufern aufkondensiert. Je nach Sättigungsdampfdruck, Konzentration und Temperatur erfolgt zudem eine homogene Nukleation des Eisens in der Flamme, die entstehenden Partikel können natürlich wiederum mit allen anderen vorliegenden partikulären Systemen koagulieren [179]. Andererseits wurde gezeigt, dass die Eisenpartikel auch deutlich vor den Rußpartikeln nukleieren können, weshalb diese anschließend die Keime bzw. letztendlich die Kerne der Rußpartikel darstellen können [177, 183, 186]. Ce-Additive

führen dagegen meistens lediglich zu Rußpartikeln mit einigen kleineren auf den Oberflächen adsorbierten CeO_2-Nanopartikeln sowie großen, metallischen Agglomeraten, die hauptsächlich aus CeO_2 und wenig Ruß bestehen [181].

Neben den kommerziell eingesetzten Fe- und Ce-Katalysatoren wurden auch weitere metallische Verbindungen, meist Oxide, basierend auf V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ag, Sn, La, Pb, U und vielen weiteren Elementen untersucht, die alle mehr oder weniger aktiv die Rußoxidation katalysieren [44, 45, 191, 192]. Diese Metalle wirken meist dadurch, dass sie die Oxidation durch Einschluss der Metalle in bzw. Adsorption auf den Rußpartikeln beschleunigen [191]. Da die Übergangsmetallverbindungen meist stark toxisch sind, werden seit langem auch Alkali- und Erdalkaliverbindungen untersucht. Die Alkalimetalle können in der Flamme ionisiert werden, fangen andere Ionen ab und erniedrigen dadurch die Nukleation bzw. Koagulation der Rußpartikel oder führen zu einer Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu kleineren Größen, was wiederum in schnellerer Oxidation endet [191, 193, 194]. Die Erdalkalimetalle bilden wahrscheinlich MOH^+-Verbindungen (keine ·OH-Radikale), die schnell Rußvorläufer und Rußpartikel entfernen, v.a. Ba ist hier sehr aktiv; zudem ist auch der für die Alkalimetalle beschriebene Mechanismus möglich [191-195].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden anorganische, preiswerte und möglichst ungiftige Salze auf ihre katalytische Wirkung auf die Rußoxidation hin untersucht. Vielversprechend sind v.a. kaliumhaltige Verbindungen, da bei diesen meist alle der angesprochenen Eigenschaften zutreffen und diese zudem sowohl als Promotor als auch in Reinform eine sehr hohe katalytische Aktivität in der Oxidation von kohlenstoffhaltigen Verbindungen aufweisen [45, 196-200]. Die Aktivität von Alkalimetall- bzw. K-Verbindungen ist seit über 150 Jahren aus der Kohlevergasung bekannt [201], die genaue mechanistische Wirkung allerdings noch immer unklar [202]. Da Alkalimetallverbindungen generell sehr aktiv sind, könnten diese auch zur gezielten Beeinflussung der Verbrennung weiterer Kohlenstoff-basierter Brennstoffe (Biomasse, Biotreibstoffe) oder Holz verwendet werden. Biomasse weist z.B. einen hohen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallen auf, weshalb die Rußoxidation direkt mit den im Brennstoff vorhandenen Verbindungen beeinflusst werden könnte [203-206]. Biodiesel wird bisher so produziert, dass kaum Mineralien bzw. Asche enthalten sind, geringe Mengen an Mineralien könnten jedoch möglicherweise zur Beeinflussung der katalytischen Aktivität genutzt werden [206, 207]. In den 1920er und 1930er Jahren konnte die katalytische Wirkung der Alkalimetalle in der Kohlevergasung zwar nicht aufgeklärt werden, es wurden aber generell eine Reduktion der Alkalimetallsalze durch die Kohle als auch ein dissoziatives Gleichgewicht mit oxidischen und

hydroxidischen Intermediaten diskutiert [208-210]. Die wichtigsten Schlussfolgerungen wurden jedoch bereits damals gezogen – Alkalimetallverbindungen sind katalytisch sehr aktiv, wobei v.a. K_2CO_3 hervortritt [208, 210]. In den 1970er und 1980er Jahren wurden systematisch viele verschiedene Alkali-, Erdalkali- und weitere Salze für verschiedenste Vergasungsprozesse untersucht. Die meisten Veröffentlichungen kommen zu dem Schluss, dass Alkalimetallsalze sowohl zu den katalytisch aktivsten als auch den preiswertesten Salzen zählen, wobei K-Salze häufig herausragten [192, 211-225]. Diese Tatsachen treffen auch auf K-Verbindungen als Promotoren für oxidische Katalysatoren zu [174, 196, 197, 202, 226-231]. Die Reaktivität der Alkalimetallsalze nimmt allgemein innerhalb der Gruppe der Alkalimetalle zu, Rb zeigt allerdings eine ähnliche Aktivität wie K [196-198, 221, 222]. Für manche Typen von Kohle wurde jedoch auch die umgekehrte [232] oder keine eindeutige Reihenfolge gefunden [211]. Die in der deutlichen Mehrzahl der Studien gefundene sehr hohe katalytische Aktivität, die geringe Toxizität als auch der günstige Preis sprechen daher für Kaliumsalze.

Wie bereits erwähnt, ist die genaue mechanistische Wirkungsweise von K-Salzen auf die Rußoxidation noch nicht aufgeklärt, es existiert jedoch eine große Anzahl an vorgeschlagenen Mechanismen in der Literatur, die von stark verallgemeinernden Aussagen bis hin zu sehr spezifischen Prinzipien reichen:

- K bildet Verbindungen mit niedrigen Schmelzpunkten oder eutektische Gemische [198, 231-233]
- K wirkt als Elektronen-Donor, Sauerstoffatome auf der C-Oberfläche stellen Elektronen-Akzeptoren dar (inkl. anschließender Bildung von Phenoxid-Spezies oder gasförmigem K) [192, 213, 230, 231]
- K erniedrigt die Stabilität von Carbonaten auf der C-Oberfläche, was folglich zu niedrigeren Zersetzungstemperaturen der Carbonate führt [199, 231, 234]
- Allgemeiner Diskurs zwischen redoxartigem Sauerstoff- oder Elektronen-Transfer-Mechanismus [192, 211, 216, 217, 221, 222, 226, 235-237], z.T. auch Kombination aus beiden Mechanismen [238]
- K-Verbindungen zeigen eine hohe Mobilität auf der Rußoberfläche bzw. die Möglichkeit als geschmolzenes Salz zu wirken (oft auch als metallischer Film aus K und K_2O beschrieben), was zu sehr gutem Kontakt zwischen Katalysator und Ruß führt [174, 202, 209, 211, 217, 230, 231, 233-235, 237, 239-244]
- K-Verbindungen begünstigen die dissoziative Chemisorption von Sauerstoff auf der C-Oberfläche [192, 226, 231, 235, 242, 243, 245]

- K wird als aktive Phase in K-enthaltenden, oxidischen Katalysatoren diskutiert [200], wobei die aktive Phase entweder aus freien K^+-Ionen [238] und/oder Clustern von Alkalimetallen [154, 243] bestehen kann. Letztere sind durch Alkalimetall-Phenolat-Gruppen auf der C-Oberfläche verankert, wobei die Phenolat-Anker nicht wesentlich zur aktiven Spezies beitragen [213, 221, 236, 242, 243]
- Alkalimetall-Katalysatoren führen zu einer erhöhten Anzahl von aktiven Stellen ohne die Reaktionskinetik deutlich zu beeinflussen [154]
- Es bilden sich höchstwahrscheinlich keine K-Ruß-Interkalate [192, 216, 222, 246, 247]

Der Sauerstoff-Transfer-Mechanismus geht bereits auf das Jahr 1931 (Neumann et al. [208]) zurück. Der Katalysator ist dabei einer redoxartigen Reaktion unterworfen und dient dazu, Sauerstoff aus der Gasphase unter Bildung von Metalloxid-Intermediaten zur Kohlenstoffoberfläche zu transportieren [192, 208]. Der in den Metalloxid-Intermediaten gebundene Sauerstoff adsorbiert unter Reduktion des Katalysators deutlich leichter auf der Kohlenstoffoberfläche als molekularer Sauerstoff, wobei der Katalysator anschließend von in der Atmosphäre vorhandenem Sauerstoff wieder oxidiert wird [192, 208]. Die zweite Theorie, der Elektronen-Transfer-Mechanismus, kam in den 1950er Jahren auf und besteht im Grunde darin, dass Katalysatoren Elektronen an das Kohlenstoffsubstrat abgeben oder von diesem akzeptieren können [192, 248]. Der Elektronen-Transfer resultiert in einer Umverteilung der π-Elektronen im Kohlenstoff, was zu einer Schwächung der C-C-Bindungen an den randständigen Stellen der Graphenschichten führt. Bei der Oxidation resultiert das wiederum in einer Stärkung der intermediären C-O-Bindung im Vergleich zu einer geschwächten, direkt benachbarten C-C-Bindung am Kohlenstoffgerüst, weshalb die Desorption von CO einfacher erfolgen kann [192]. Generell sollte angemerkt werden, dass der Sauerstoff-Transfer-Mechanismus der in der Literatur überwiegend akzeptierte ist, wie bereits oben angedeutet jedoch auch Kombinationen denkbar sind [192, 211, 216, 221, 222, 226, 235-238].

Die Reaktivität der K-Verbindungen in Abhängigkeit der Anionen ist typischerweise folgende: K_2CO_3/KOH > $KHCO_3$ > KNO_3 > K_2SO_4 ≈ KCl [174, 196, 197, 215, 223-225, 231]. KCl ist dabei in nahezu allen Studien das am wenigsten reaktive Salz mit kaum oder gar keiner Aktivität, da zu stabile Salze gebildet werden [215, 217, 223, 226]. Im Gegensatz zu dieser Aussage wird in dieser Arbeit gezeigt werden, dass KCl zwar nicht die höchste, aber dennoch deutliche Aktivität aufweist.

Der plausibelste Reaktionsmechanismus wurde von Hüttinger und Minges vorgeschlagen und besteht im Kern darin, dass alle K-haltigen Vorstufen zu einem Atmosphären-abhängigen Intermediat umgewandelt werden, nämlich einer nicht näher spezifizierbaren, oxidischen K_xO_y-Verbindung, die den Sauerstoff auf das Kohlenstoffsubstrat überträgt [224, 225]. Organische K-Salze werden in Anwesenheit von CO_2 zu K_2CO_3 zersetzt, falls nur O_2 anwesend ist zu oxidischen oder peroxidischen Spezies [224, 225]. Ähnliche Oxidationsmechanismen wurden auch von anderen Autoren ohne detaillierte Studien verschiedener Salzvorstufen vorgeschlagen [192, 212, 216, 217, 222, 223, 226].

2.4 Rußcharakterisierung

2.4.1 Partikelgrößenverteilung

Die Größenverteilung von Aerosolen wird häufig mittels elektrischer Mobilitätsanalyse ermittelt (*scanning mobility particle sizer*, SMPS). Ein SMPS-Aufbau besteht aus zwei Hauptkomponenten, einem differentiellen Mobilitätsanalysator (*differential mobility analyzer*, DMA) sowie einem sich anschließenden Kondensationskernzähler (*condensation particle counter*, CPC) [1]. Der gesamte Aufbau ist schematisch in Abbildung 2.22 gezeigt. Der DMA besteht aus einer zylindrischen Stabelektrode, an die eine Hochspannung angelegt wird, und einer geerdeten, konzentrisch angeordneten, zylindrischen Außenwand. In den Zwischenraum dieser Elektroden wird der Aerosolluftstrom in einem Hüllluftstrom (Verhältnis ca. 1:10) laminar eingeleitet. Die Hochspannung führt, zusätzlich zur Trägheitskraft in Flussrichtung, zu einer Ablenkung in senkrechter Richtung [249]. Die Partikel werden dadurch anhand ihrer elektrischen Mobilität (Durchmesser-zu-Ladungs-Verhältnis) vereinfacht gesprochen ähnlich zu einem Massenspektrometer (Masse-zu-Ladungs-Verhältnis) aufgetrennt. Da das eintretende polydisperse Aerosol vielfach und undefiniert geladen ist, muss zunächst eine gleichmäßige Ladungsverteilung (Boltzmann-Verteilung) erzeugt werden, was beispielsweise durch den Einsatz einer schwach radioaktiven Quelle durch Stöße mit ionisierten Gasmolekülen ermöglicht wird [1]. Wird nun die Hochspannung differentiell durchgestimmt, so lassen sich Partikel mit definierter elektrischer Mobilität selektieren, welche anschließend in den CPC geleitet werden. Im CPC werden die Partikel durch einen Sättiger geleitet, der mit *n*-Butanol oder einer anderen Arbeitsflüssigkeit gesättigt ist. Direkt anschließend treten die Partikel in den Kondensator mit niedriger Temperatur ein, was zu einer Übersättigung des *n*-Butanols und damit zur Aufkondensation

von *n*-Butanol auf die Partikel führt. Diese werden dadurch in den µm-Maßstab vergrößert. Die so vergrößerten Partikel können durch eine Optik detektiert und damit gezählt werden [1].

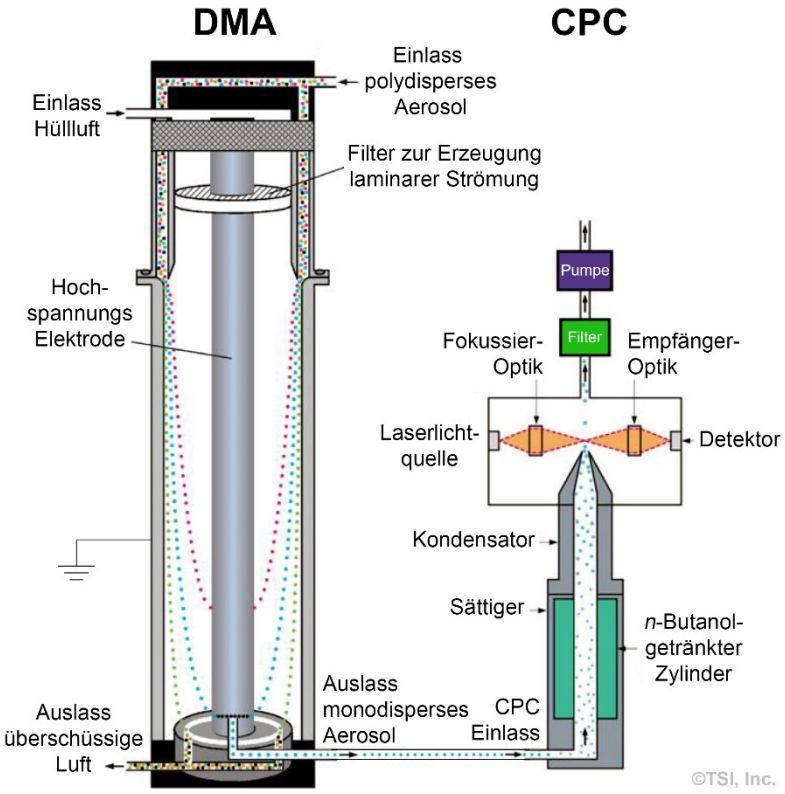


Abbildung 2.22: Schematischer Aufbau eines SMPS-Systems, bestehend aus DMA und CPC. Modifiziert und übersetzt nach [250, 251].

Bezüglich weiterer Möglichkeiten zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen wie z.B. dem ELPI (*electrical low pressure impactor*) oder APS (*aerodynamic particle sizer*) sei auf gängige Literatur verwiesen [1, 252, 253].

2.4.2 Elektronenmikroskopie (REM/HRTEM)

Die Elektronenmikroskopie ermöglicht die Vergrößerung und Visualisierung von Strukturen im Nanometerbereich und dringt damit in Bereiche vor, in denen die konventionelle Lichtmikroskopie prinzipbedingt längst versagt. Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) beruht auf der Wechselwirkung eines beschleunigten, fokussierten Elektronenstrahls mit einer Probe. Der Elektronenstrahl wird zeilenweise über die Probe gefahren („gerastert“), Sekundärelektronen oder rückgestreute Elektronen erzeugen im jeweiligen Detektor ein Stromsignal und bestimmen damit die Intensität der Bildpunkte der REM-Aufnahme [254]. Rußoberflächen erscheinen auf REM-Aufnahmen kontrastreich und visualisieren die porösen Strukturen (vgl. Abbildung 2.17, S. 34). Auch der Einbau bzw. die interne Mischung mit Salzen kann gut verdeutlicht werden

[48]. Rußstrukturen im Maßstab unter 20 nm können mittels REM nur noch schwierig verdeutlicht bzw. interpretiert werden, weshalb hier eher die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) genutzt wird.

In der HRTEM wird die Probe vom Elektronenstrahl durchstrahlt, die Beschleunigungsspannungen sind zudem höher als bei der REM. Da die Probe durchstrahlt wird, muss diese möglichst dünn vorliegen. Die HRTEM weist im Vergleich zur REM eine deutlich höhere Auflösung bis in den atomaren Bereich auf [255]. Der Elektronenstrahl wird durch die Probe gestreut und durch einen optischen Aufbau zum Detektor fokussiert. Neueste CMOS-Detektoren erlauben im Gegensatz zu den älteren CCD-Detektoren eine direkte Detektion des Elektronenstrahls auf dem Detektor und damit nochmals deutlich verbesserte Auflösungen [256]. Graphenschichten sind je nach Ausprägung der graphitischen Struktur als schwarze Linien erkennbar, die eine Auswertung der vorliegenden Nanostruktur erlauben (vgl. Abbildung 2.21, S. 41). Die Messung der Längen der Schichten, der Schichtabstände als auch der vorliegenden Krümmung ermöglicht damit Aussagen über die Rußnanostruktur [165, 257, 258]. Als direkte, bildgebende Methode dient die HRTEM häufig als Referenz für weitere Methoden zur Charakterisierung von Rußstrukturen. Rußstrukturen wurden so beispielsweise mit der Oxidationsreaktivität von Rußen, den Bedingungen bei der Rußentstehung als auch Parametern aus Raman-Messungen in guter Übereinstimmung korreliert [47, 163, 165, 257, 259]. Das größte Problem der HRTEM liegt allerdings im Zeitaufwand und damit im Preis der Messungen, da für sinnvolle Ergebnisse die Aufnahme und Auswertung einer Vielzahl an Aufnahmen nötig sind.

2.4.3 Photoakustische Spektroskopie (PAS)

Die Photoakustische Spektroskopie (PAS) beruht auf einem Prinzip, das in der Literatur bereits 1880 durch Alexander Graham Bell et al. beschrieben wurde [260-262]. Diese fanden heraus, dass metallische Gegenstände sowie Gummi bei Bestrahlung mit gepulstem, fokussiertem Licht für das menschliche Ohr hörbare Töne von sich geben (Abbildung 2.23).

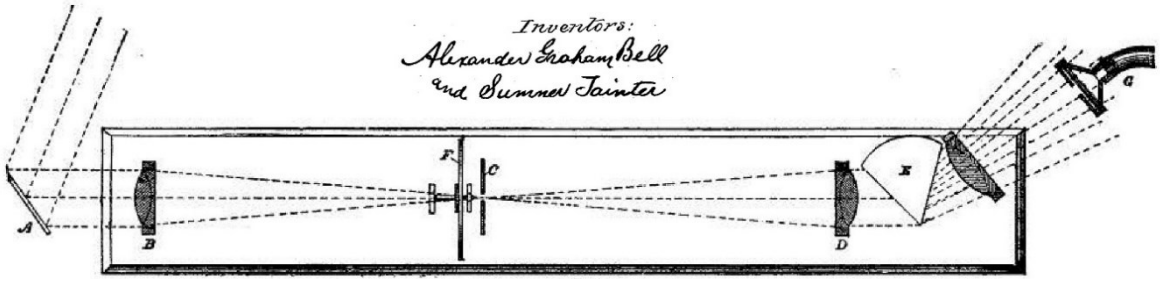


Abbildung 2.23: Die Anfänge der Photoakustik. Schema der Apparatur von Bell/Tainter [262, 263].

Der heutige Stand der Technik zur Bestimmung der Massenkonzentrationen von Rußpartikeln mittels PAS wurde entscheidend am Institut für Wasserchemie entwickelt und basiert auf einer akustischen Resonanzzelle mit Mikrofon, sowie einem modulierten Laser [264-268]. Die absorbierende Rußprobe wird hierzu in die akustische Resonanzzelle eingeleitet, wo sie durch einen optisch fokussierten, modulierten Laserstrahl elektromagnetisch angeregt werden kann. Durch Energieabsorption der Probe wird diese erwärmt, was zu einer lokalen, thermischen Expansion der Probe und des umgebenden Gases führt. Durch die Modulation des Lasers wird diese Ausdehnung (bzw. Kontraktion) des Gases periodisch und führt zur Ausbildung einer Schallwelle. Diese kann in der Resonanzzelle bei passend gewählter Modulationsfrequenz im akustischen Bereich über ein Mikrofon detektiert werden [269, 270]. Die Intensität der Schallwelle ist direkt proportional zum Signal, das von den Rußpartikeln hervorgerufen wird. Über eine passende Kalibrierung kann somit der Rußgehalt der Probe bis in den µg m^{-3}-Bereich detektiert werden [266]. Die Schallwelle wird durch Resonanz verstärkt, da sich in der Resonanzzelle eine stehende Welle ausbildet [271]. Das photoakustische Signal S ist daher wie folgt definiert (Gleichung 2.30) [268]:

$$S(\lambda_w) = F \cdot \alpha(\lambda_w) \cdot P_0(\lambda_w) \quad . \tag{2.30}$$

Hierbei sind α der Rußabsorptionskoeffizient bei einer bestimmten Wellenlänge λ_w, P_0 die eingestrahlte optische Laserleistung und F die Zellkonstante, die die (geometrischen) Eigenschaften einer nicht-resonanten photoakustischen Zelle beschreibt. Im Resonanzfall erhöht sich F um den Qualitätsfaktor Q, der Werte über 1000 erreichen kann und damit eine deutliche Signalverstärkung bewirkt [268]. Die beschriebene Technik ist kommerziell im MSS (*micro soot sensor*, AVL List GmbH, Österreich) umgesetzt (Abbildung 2.24) [265, 267, 272].

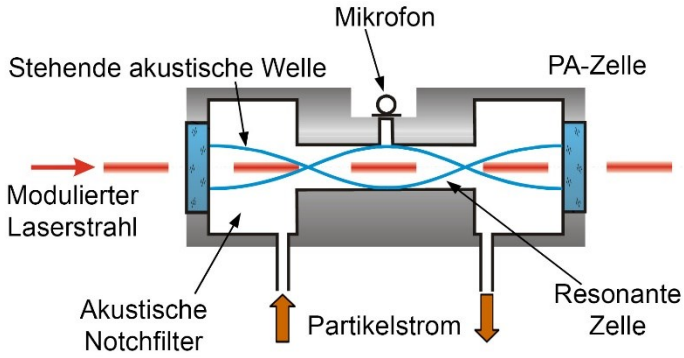


Abbildung 2.24: Photoakustisches Messprinzip/Resonanzzelle des *micro soot sensors* (basierend auf [272]).

Die Photoakustik arbeitet als on-line Verfahren, wodurch die aufwendige Ruß-Probenahme umgangen werden kann. Nebenbei ist zudem von einer genaueren Bestimmung der Messwerte

auszugehen, da äußere Faktoren wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Filterartefakte, Flüchtigkeit, Adsorption von Gasen oder Lagerung der Rußproben an Bedeutung verlieren.

Die PAS kann neben Rußpartikeln für alle Gase oder Verbindungen genutzt werden, die eine signifikante optische Absorption zeigen. So können unter anderem CO_2 in Atemluft, CO, CH_4, NO_x, HCN und N_2O mittels PAS bestimmt werden [267, 268]. Die Möglichkeit, Gase bzw. auch Flüssigkeiten [268, 273] photoakustisch messen zu können, impliziert, dass es bei Rußmessungen zu Wechselwirkungen bzw. Beiträgen durch in der Atmosphäre vorhandene Gase oder Spezies kommen kann. Bestimmte organische Beschichtungen auf Aerosolpartikeln können ebenfalls Einfluss auf die Absorption in der Photoakustik nehmen, hierbei spielen die Dicke als auch der Brechungsindex der Beschichtungen eine Rolle [274, 275]. Beschichtungen können sowohl zu einer vergrößerten Absorption als auch durch die verursachten starken Kapillarkräfte zu einer Zerstörung bestimmter Agglomerate und damit zu verkleinerter Absorption führen [274-278]. Die beschriebenen Wechselwirkungen können jedoch durch die Auswahl geeigneter, spezifischer Wellenlängen weitestgehend minimiert werden, weshalb Dieselabgase seit mehr als drei Jahrzehnten mittels PAS untersucht werden können [279].

2.4.4 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Die Infrarot-Spektroskopie (IR) stellt neben der Raman-Spektroskopie (vgl. Abschnitt 2.4.5) die wichtigste schwingungsspektroskopische Methode dar. Hierbei besteht sowohl die Möglichkeit zur qualitativen als auch quantitativen Analyse. Die IR-Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung von Materie mit Licht im mittleren IR-Bereich ($\lambda_w \approx 2{,}5$ - 25 µm; Wellenzahl $\bar{\nu} \approx 4000$ - 400 cm^{-1}); Ursache der Spektren sind Anregungen von Molekül-Schwingungen und Rotationen, sofern eine Änderung des elektrischen Dipolmoments der Verbindungen eintritt [280]. Zudem muss die zur Anregung verwendete IR-Strahlung die genau passende Energie ΔE zur Schwingungsanregung (vgl. Abbildung 2.26, Abschnitt 2.4.5) aufweisen. Bei Molekülen mit Symmetriezentrum (SZ) kann eine Schwingung aufgrund des Alternativverbots zudem lediglich IR- (antisymmetrisch bzgl. SZ) oder Raman-aktiv (symmetrisch bzgl. SZ) sein [281]. In der IR-Spektroskopie beschreibt das Lambert-Beer'sche Gesetz den Zusammenhang zwischen Stoffkonzentration und absorbiertem Licht, während in der Raman-Spektroskopie ein linearer Zusammenhang zwischen Stoffkonzentration und Intensität der Raman-Banden existiert [282]. Wasser absorbiert IR-Strahlung stark, weswegen die Raman-Spektroskopie für wässrige Proben vorzuziehen ist [281].

Die IR-Spektroskopie wird klassischerweise zur Erkennung von funktionalen, organischen Gruppen oder Molekülen eingesetzt. Aufgrund des deutlich besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und der deutlich schnelleren Aufnahme der Spektren wird mittlerweile hauptsächlich die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) eingesetzt [85]. Kernstück eines FTIR-Spektrometers ist ein Michelson-Interferometer, das schematisch in Abbildung 2.25 gezeigt ist. Der Eingangsstrahl wird durch einen Strahlungsteiler zu einem feststehenden Spiegel sowie zu einem beweglichen Spiegel aufgeteilt. Durch die Bewegung des beweglichen Spiegels wird ein Gangunterschied erzeugt, der zu konstruktiver und destruktiver Interferenz führt, welche dem Strahl überlagert wird [85].

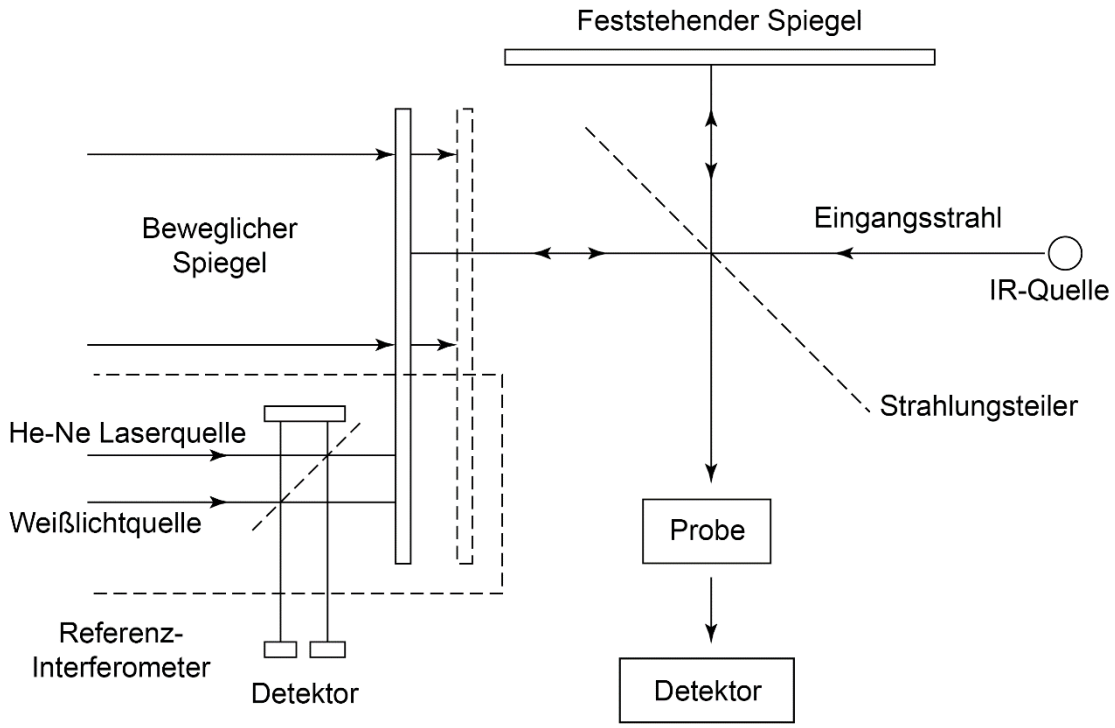


Abbildung 2.25: Vereinfachter, schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers bzw. Michelson-Interferometers, übersetzt aus [283].

Die Position des beweglichen Spiegels wird mittels eines Referenz-Interferometers genau bestimmt, um aus der Weglängendifferenz der beiden Strahlen die benötigte Interferogrammfrequenz (proportional zur optischen Frequenz) abzuleiten [85]. Aus der zeitabhängig aufgenommenen Amplitude wird durch Fourier-Transformation (FT) ein frequenzabhängiges Leistungssignal. Bei Verwendung einer kontinuierlichen IR-Quelle erfolgen die beschriebenen Abläufe simultan für alle Wellenlängen und das IR-Spektrum wird durch FT erhalten [85, 282, 284]. Die Auswertung erfolgt im Verhältnis zu einem zuvor aufgenommenen Hintergrundspektrum.

Der interferierte Strahl kann auch in einen ATR-Kristall geleitet werden, auf den die Probe aufgebracht ist (*attenuated total reflection*, ATR, abgeschwächte Totalreflexion). Abhängig vom Einfallswinkel als auch des Brechungsindex des ATR-Kristalls kommt es zur Totalreflexion, wobei der reflektierte Strahl geringfügig in die auf dem Kristall angepresste Probe eindringt. Durch Absorption des Strahls durch die Probe wird die Reflexion geringfügig abgeschwächt, die Intensität dieses Signals wird anschließend vom Detektor gemessen. Die ATR-Technik eignet sich vor allem für Feststoffe und Pulver [85].

Die IR-Spektroskopie an Rußen gestaltet sich sehr schwierig, da die Spektren durch die kontinuierliche Absorption von freien, delokalisierten Ladungsträgern sehr schwach ausgeprägt sind [285]. Die Spektren müssen daher in allen Fällen basislinienkorrigiert, geglättet und normiert werden, um Informationen über die Ruße zu erhalten, worauf im Experimentalteil (Abschnitt 3.5) näher eingegangen wird. Bei Filterproben können zudem die verwendeten Filtermaterialien oder adsorbierte Verbindungen stören. In der Literatur existieren sowohl Experimente mit IR an Rußen in der Aerosolphase direkt in oder oberhalb von Flammen [286-288] als auch an festen (Filter-)Proben [151, 289-298]. Aufgrund der nötigen mathematischen Korrekturen der Ruß-Rohspektren sollte die Interpretation jedoch lediglich qualitativ erfolgen, falls kein interner oder externer Standard verwendet wird.

2.4.5 Raman-Mikroskopie

Die Raman-Spektroskopie beruht auf der inelastischen Streuung von Licht an einer Probe und wurde erstmals von C. V. Raman und K. S. Krishnan nachgewiesen [299]. Ausgewählte Wechselwirkungsmöglichkeiten von Licht mit Materie sind in Abbildung 2.26 gezeigt. In der Modellvorstellung kann die Energie des Moleküls prinzipiell jeden Wert bzw. Zustand zwischen dem Grundzustand und dem niedrigsten angeregten Zustand annehmen; dies wird als virtueller Zustand bezeichnet [284]. Das Licht wechselwirkt in der Raman-Streuung mit dem Molekül dahingehend, dass es die Elektronenwolke um den Kern stört („polarisiert“) und so einen kurzlebigen virtuellen Zustand bildet. Entscheidend für die Raman-Aktivität ist daher eine mögliche Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls. Der Großteil des eingestrahlten Lichts wird bei der Streuung jedoch ohne Energieänderung ($E = h\nu = const.$) in den gleichen Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands (elastische Streuung) wieder emittiert (Rayleigh-Streuung) [281, 300].

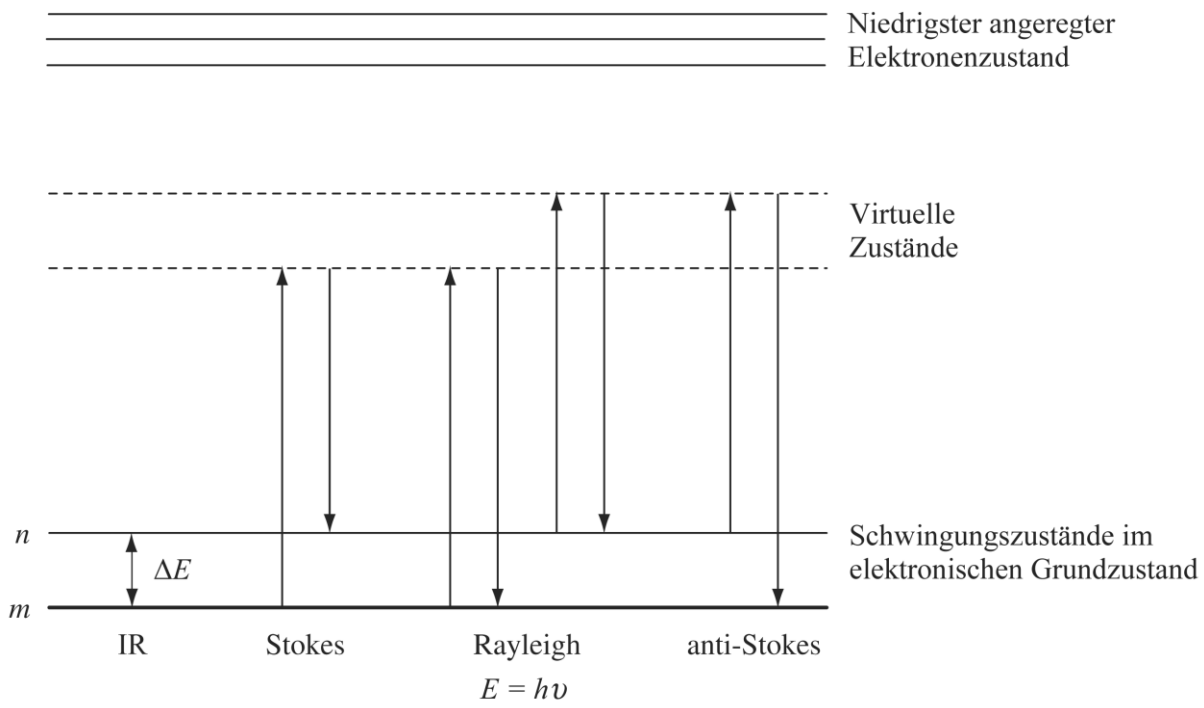


Abbildung 2.26: Ursachen bzw. Energiediagramm der Rayleigh- und Raman-Streuungen sowie der IR-Absorption, basierend auf [281, 284, 300].

Daneben existiert die Möglichkeit, dass die Photonen das Molekül in einen virtuellen Zustand anregen, aber bei der Relaxation eine andere Energie ($E = h\nu \pm \Delta E$) als die Anregungsenergie ($E = h\nu$) freisetzen. Diese Möglichkeit stellt die Grundlage der Raman-Spektroskopie dar, die Energiedifferenz ΔE entspricht der Energiedifferenz zweier Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand. Diese entspricht zudem der Energiedifferenz, die durch IR-Absorption angeregt würde, falls der Analyt auch IR-aktiv ist [281]. Der wahrscheinlichere Prozess ist dabei die Stokes-Streuung, welche durch Anregung in einen virtuellen Zustand und Relaxation auf den nächsthöheren Schwingungszustand (n) des elektronischen Grundzustands entsteht ($E = h\nu - \Delta E$). Bei der Anti-Stokes-Streuung muss das Molekül dagegen bereits in einem angeregten Schwingungszustand (n) des elektronischen Grundzustands vorliegen und relaxiert nach Anregung in den virtuellen Zustand auf den energetisch tieferen Schwingungszustand (m) des elektronischen Grundzustands ($E = h\nu + \Delta E$) [281, 300]. Die Moleküle liegen gemäß der Boltzmann-Verteilung bei Raumtemperatur hauptsächlich im energetisch niedrigsten Schwingungszustand vor, weshalb die Anti-Stokes-Streuung deutlich weniger ausgeprägt ist und hauptsächlich die Stokes-Streuung betrachtet wird [300].

Die Raman-Mikroskopie kombiniert die Raman-Spektroskopie mit der ortsaufgelösten, optischen Mikroskopie. Die größten Vorteile der Raman-Mikroskopie gegenüber anderen ortsauf-

gelösten Methoden wie der Elektronenmikroskopie liegen in der relativ einfachen Probenvorbereitung, der schnellen Messung als auch der Möglichkeit wässrige Proben ohne Störungen zu messen. Die Raman-Mikroskopie kann zur Analyse von Ruß eingesetzt werden, da die Raman-Streuung in Abhängigkeit der Ausprägung der graphitischen Struktur hervorgerufen wird (vgl. dazu [48, 49, 163, 187, 259, 301-307]). Ein typisches Raman-Spektrum von Ruß zeigt zwei intensive Banden, die G- und die D-Bande. In hochgeordnetem Graphit (*highly ordered pyrolytic graphite*, HOPG) oder Graphiteinkristallen tritt nur eine Bande bei ca. 1580 cm^{-1} auf, die direkt aus der graphitischen Schwingungsmode mit E_{2g}-Symmetrie resultiert, weshalb diese Bande auch als graphitische bzw. G-Bande bezeichnet wird [301]. Sobald die ideale Graphitstruktur gestört wird, tritt eine deutliche Bande um 1350 cm^{-1} in Erscheinung, die durch Störungen an den randständigen Stellen der Graphenschichten hervorgerufen wird (A_{1g}-Symmetrie) und zunächst an Graphitpulvern als „Defektbande“ (D-Bande, *disordered band*) beobachtet wurde [301, 308]. Bei genauerer Betrachtung der Spektren von Rußen können noch weitere Banden bzw. in den D-/G-Banden überlagerte Banden betrachtet werden, weswegen die klassische D-Bande bei 1350 cm^{-1} mittlerweile als D1-Bande bezeichnet wird. Eine Übersicht der typischerweise auftretenden Banden, die mittels 5-Banden-Regression betrachtet werden können, ist in Tabelle 2.6 gezeigt [301].

Tabelle 2.6: Raman-Banden erster Ordnung und Schwingungsmoden für Ruß und Graphit (vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach), übersetzt aus [301].

Bande	**Raman-Verschiebung / cm^{-1}**			**Schwingungsmode**
	Ruß	Ungeordn. Graphit	Hochgeordn. Graphit	
G	~1580, s	~1580, s	~1580, s	Ideales graphitisches Gitter (E_{2g}-Symmetrie)
D1	~1350, vs	~1350, m		Ungeordnetes graphitisches Gitter (Graphenkanten, A_{1g}-Symmetrie)
D2	~1620, s	~1620, w		Ungeordnetes graphitisches Gitter (oberflächliche Graphenschichten, E_{2g}-Symmetrie)
D3	~1500, m			Amorpher Kohlenstoff
D4	~1200, w			Ungeordnetes graphitisches Gitter (A_{1g}-Symmetrie), Polyene, ionische Verunreinigungen

Durch die 5-Banden-Regression können diverse Parameter aus den Raman-Spektren abgeleitet werden, die Aussagen über die Rußstrukturen erlauben, wobei vor allem das Verhältnis der

Intensitäten (I) der D- zur G-Bande (I(D)/I(G)) häufig genutzt wird. Daneben können auch aus den Halbwertsbreiten (z.B. der D1-Bande) oder den Verhältnissen der Flächen (A) der Banden (z.B. A(D1)/A(G) oder A(D3)/(A(G)+A(D2)+A(D3)) weitere Aussagen über die Rußstruktur abgeleitet werden [163, 301, 305, 306]. Für die meisten Ruße gilt, je geordneter die Rußstruktur vorliegt (d.h. je „graphitischer" sie ist), desto größer wird der Wert des I(D)/I(G)-Verhältnisses bzw. desto kleiner wird das Flächenverhältnis A(D1)/A(G) und desto geringer werden die Halbwertsbreiten der D- bzw. G-Bande [257, 309-311].

Die aus den Raman-Spektren abgeleiteten Rußstrukturen korrelieren gut mit den aus der TPO abgeleiteten Rußoxidationsreaktivitäten, sofern keine katalytisch aktiven Verbindungen wie Salze, Asche oder Mineralien vorliegen, die die Raman-Spektren von Rußen nicht beeinflussen [48, 49, 163, 305, 306, 312].

2.4.6 Temperatur-programmierte Oxidation (TPO)

Die TPO wird zur Charakterisierung der Rußreaktivität, genauer gesagt der Rußoxidationsreaktivität, eingesetzt. Die Rußproben werden dabei in einer definierten Atmosphäre (z.B. 5 Vol.-% O_2 in N_2) mit einem definierten Temperaturprogramm (z.B. 5 °C min^{-1}) in einem bestimmten Temperaturbereich (z.B. 100 °C bis 700 °C) oxidiert. Der Vorteil der TPO gegenüber verwandten Techniken wie der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) liegt darin, dass die auf Filtern gesammelten Rußproben bei der Oxidation durchströmt werden, wohingegen die Rußproben bei der TGA lediglich in einem Tiegel vorliegen und umströmt werden. Während die TGA die Massenabnahme während der Oxidation betrachtet, werden in der TPO direkt die Emissionen bzw. Oxidationsprodukte mittels FTIR betrachtet. Die TPO ahmt somit die im Rußpartikelfilter vorherrschenden Bedingungen deutlich besser nach als die TGA [44].

Die TPO-Messungen liefern als Ergebnis die temperaturabhängigen Emissionen an CO + CO_2, das sogenannte TPO- oder Temperaturprofil, das Rückschlüsse über die ablaufenden Oxidationsmechanismen zulässt. Das wichtigste Kriterium für die Rußreaktivität ist dabei die Temperatur der maximalen Summenemission von CO und CO_2, kurz T_{max} [48, 49, 304, 307]. Daneben können auch aus dem CO/CO_2-Verhältnis Aussagen über die Oxidation der Ruße getroffen werden [48, 49, 192, 237]. Neben dem bereits als Beispiel genannten Sauerstoff können der Atmosphäre auch weitere Gase wie NO_2 oder Wasserdampf hinzugefügt werden [118, 313], oder die Analyse in reinem Inertgas durchgeführt werden, wobei dann von Temperatur-programmierter Desorption (TPD) gesprochen wird [118, 142, 314-316]. Bei Anwesenheit

weiterer Gase können z.B. die NO_2-, NO- sowie H_2O-Gehalte ebenfalls mit dem FTIR bestimmt werden. Abbildung 2.27 zeigt typische TPO-Profile einiger Ruße sowie von Graphit. Graphit zeigt eine sehr geringe Reaktivität mit einer T_{max} von ca. 760 °C [304]. GFG-Ruß zeigt aufgrund der geringen strukturellen Ordnung eine vergleichsweise hohe Reaktivität mit T_{max} im Bereich von 505 - 550 °C (in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen) [147, 304, 307]. Propanruße als auch Dieselruße liegen typischerweise zwischen diesen Extremen (bei einer Atmosphäre mit 5 Vol.-% O_2) und zeigen TPO-Profile mit einem relativ scharfen Emissionsmaximum. Die Schulter des TPO-Profils von GFG-Ruß zwischen 300 - 400 °C wird stark ungeordneten bzw. amorphen Graphenschichten zugeordnet [304]. Da die Oxidation des GFG-Rußes auch bei 700 °C nicht vollständig abgeschlossen ist, liegt zudem ein geringer Anteil des GFG-Rußes mit hochgeordneter Graphitstruktur vor [304].

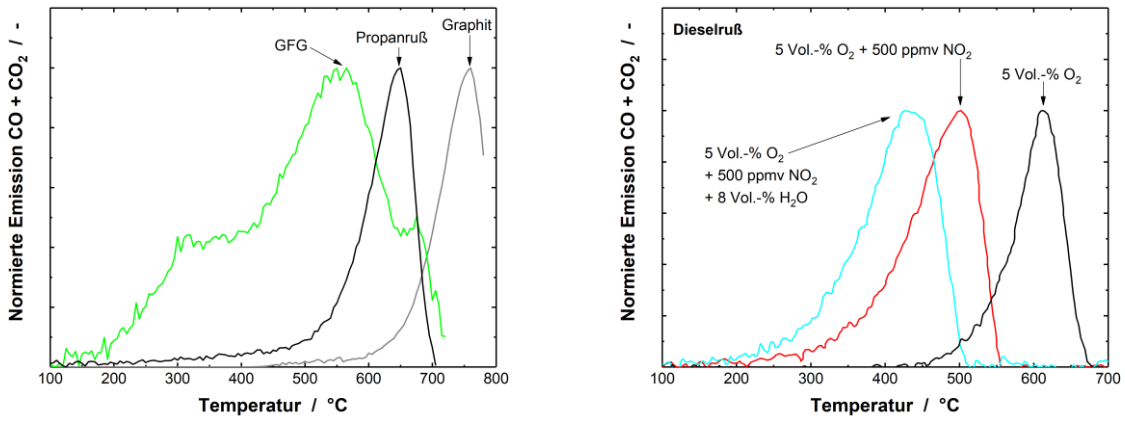


Abbildung 2.27: TPO-Profile von GFG-Ruß, Propanruß (Quelle: eigene Arbeit) und Graphit (Daten aus [304]) (links) sowie TPO-Profile eines Dieselrußes unter Variation der Atmosphäre (rechts, modifiziert aus [118]).

Das rechte Diagramm in Abbildung 2.27 zeigt die entscheidende Rolle der bereits angesprochenen Atmosphäre bzw. der Gaszusammensetzung während der Oxidation. So konnte gezeigt werden, dass in Anwesenheit von O_2, NO_2 und H_2O eine Verringerung von T_{max} um ca. 200 °C für Dieselruße eintreten kann [118]. Neben dem synergistischen Effekt der Gase O_2, NO_2 und H_2O auf die Rußoxidation untersuchten Bladt et al. auch den Einfluss verschiedener intern im Ruß gemischt vorliegender Verbindungen (Fe aus $Fe(CO)_5$, CeO_2 aus $Ce(SO_4)_2$) bzw. Salze (NaCl, Na_2SO_4, $CaSO_4$) auf die Rußoxidation [48, 49, 118]. Die T_{max} sind im Schnitt um maximal ca. 150 °C bis 200 °C niedriger als reiner Propanruß, alle Verbindungen führen also zu einer deutlich messbaren Erhöhung der Rußreaktivität [48, 49, 118]. Die TPO eignet sich daher sehr gut zur Bestimmung der Reaktivitäten verschiedenster, auf Filtern abgeschiedener Ruße unter verschiedensten Messbedingungen.

2.4.7 BET-Analyse

Die Rußoberflächen spielen eine wichtige Rolle in der Rußoxidation. Eine Möglichkeit Oberflächen zu charakterisieren, stellt die BET-Analyse dar. Die nach ihren Erfindern Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller benannte Technik ermöglicht eine Berechnung der spezifischen Oberflächen von porösen Feststoffen anhand der BET-Isothermen [317]. Die Messung von Isothermen macht sich die Prinzipien der Adsorption zu nutze. Als Adsorption wird die Anlagerung von Stoffen (flüssig oder gasförmig, sog. Adsorptiv) an einer Festkörperoberfläche (sog. Adsorbens) bzw. allgemein an einer Phasengrenze bezeichnet [318]. Die auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle werden als Adsorbat bezeichnet. Dabei wird zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Die Physisorption besteht aus schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit geringer Adsorptionsenthalpie im Bereich von Kondensationsenthalpien, während die Chemisorption eher eine kovalente chemische Bindung mit vergleichsweise hohen Adsorptionsenthalpien darstellt [318]. Für alle Arten von Adsorption ist der Belegungsgrad θ die entscheidende Größe [318]:

$$\theta = \frac{Anzahl\ belegter\ Adsorptionsstellen}{Anzahl\ freier\ Adsorptionsstellen} \quad . \tag{2.23}$$

Der Belegungsgrad kann auch in Abhängigkeit des adsorbierten Volumens V angegeben werden, V_m ist hierbei das Volumen des Adsorbats, das durch eine monomolekulare Schicht belegt wäre [318]:

$$\theta = \frac{V}{V_m} \quad . \tag{2.24}$$

Die Veränderung des Belegungsgrads θ und damit die Variation der adsorbierten Menge an Adsorptiv in Abhängigkeit des Drucks bei einer festgelegten, konstanten Temperatur wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet [318]. Die einfachste Art der Isotherme wird vom Langmuir-Modell beschrieben, das auf den Annahmen basiert, dass lediglich eine monomolekulare Schicht adsorbieren kann, alle Stellen für das Adsorptiv äquivalent sind und die Adsorption unabhängig von der Belegung der Nachbarstellen, d.h. ohne Wechselwirkung der Moleküle untereinander, erfolgt [318]. Das bekannteste Modell, das diese sehr vereinfachenden Annahmen weiterentwickelt, ist die BET-Isotherme, welche wie folgt definiert ist [319]:

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad . \tag{2.25}$$

Hierbei sind p/p_0 das relative Druckverhältnis des Adsorptivs, n_m die adsorbierte Menge an Gas in einer monomolekularen Schicht in [mol g^{-1}], n die adsorbierte Menge an Gas in weiteren Schichten, ebenfalls in [mol g^{-1}] und C die BET-Konstante [319]. Neben den molaren Mengen n kann die Gleichung auch in Abhängigkeit des Volumens oder der Masse angegeben werden [318]. Wird Gleichung 2.25 aufgetragen, dann können aus der Steigung bzw. dem Achsenabschnitt die BET-Konstante C sowie die adsorbierte Menge an Gas in einer monomolekularen Schicht n_m ermittelt werden. Typischerweise werden die Werte aus dem linearen Bereich von p/p_0 = 0,05 - 0,30 ermittelt [319]. Anschließend kann die BET-Oberfläche S_{BET} über Gl. 2.26 berechnet werden [320]:

$$S_{BET} = n_m \cdot N_A \cdot A_n(N_2) \quad . \tag{2.26}$$

Hierbei sind N_A die Avogadro-Konstante ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}) und A_n die molekulare Querschnittsfläche, also der Platzbedarf eines (N_2-)Moleküls auf der Adsorbens-Oberfläche ($A_n(N_2)$ = 0.162 nm^2, bei -196 °C) [320]. Auch der BET-Isotherme liegen einige Annahmen zugrunde [321]:

- Das Adsorbens hat eine homogene Oberfläche, auf das Moleküle in mehreren Schichten adsorbieren können
- Moleküle können auf der 2., 3. … Schicht adsorbieren, bevor die unteren Schichten komplett gefüllt sind (es können unendlich viele Schichten adsorbieren)
- Es existieren keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen in einer Schicht (= konstante, gleiche molare Adsorptionsenergie je Schicht ab der 2. Schicht, nur die erste Schicht hat eine andere Adsorptionsenergie)

Trotz dieser Annahmen ist die BET-Oberfläche eine sehr nützliche und häufig auch nahe an der Realität liegende Methode zur Oberflächenbestimmung, obwohl die obigen Annahmen in der Realität meist nicht zutreffen [322]. Es sollte daher eher von BET-Oberflächen gesprochen werden, als von spezifischen Oberflächen [321]. Die Auswertung der Isothermen sollte anhand einiger Kriterien durchgeführt werden, um diese so reproduzierbar wie möglich zu gestalten (z.B. die Nutzung von mindestens fünf Messpunkten im linearen Fit-Bereich). Aufgrund der Vielzahl an Spezialfällen werden hier nur die wichtigsten Kriterien aufgeführt, die vor allem für die Auswertung von mikroporösen Systemen beachtet werden sollten [319, 321]:

- Die BET-Konstante C sollte positiv sein (ist diese negativ, so könnte der Fit-Bereich falsch gewählt sein)

- Die Auswertung sollte nur in dem Bereich erfolgen, in dem $n(1 - p/p_0)$ kontinuierlich mit p/p_0 ansteigt
- Der zu n_m korrespondierende Wert von p/p_0 sollte im gewählten BET-Fit-Bereich liegen.

Für weiterführende Hinweise zur Auswertung der Isothermen sei im Rahmen dieser Arbeit auf die Literatur verwiesen [319, 322, 323]. Wird bei der Isothermenbestimmung auch die Desorption untersucht, so kommt es häufig zu einer Hysterese, die durch Kapillarkondensation verursacht wird und die Desorptionsisotherme geringfügig anders als die Adsorptionsisotherme aussehen lässt. Die am häufigsten vorkommenden Isothermen- und Hysteresetypen sind von der IUPAC definiert und klassifiziert worden und können der Literatur entnommen werden [319].

2.4.8 Elektronenspinresonanz (ESR)

Elektronenspinresonanz-Messungen (ESR) erlauben Aussagen über die elektronische Struktur einer Verbindung. Die ESR-Spektroskopie beruht auf der Messung der resonanten Absorption der magnetischen Momente von Elektronen, also dem Elektronenspin, mit Strahlung im Mikrowellenbereich (typischerweise ~9,5 GHz, X-Band) [324]. Geeignete Proben müssen daher ungepaarte Spins/Elektronen, paramagnetische Zentren oder Radikalstellen aufweisen. Durch das Anlegen eines externen Magnetfelds (meist ca. 0,3 T) ordnen sich die zuvor zufällig orientierten magnetischen Momente (m_s) parallel oder antiparallel an und es kommt zur Aufspaltung der beiden Zustände (s. Abbildung 2.28, links) [324]. Diese Aufspaltung wird Zeeman-Aufspaltung genannt und ist proportional zum *g*-Wert, welcher, vereinfacht gesagt, die Relation der magnetischen Momente bezogen auf den Gesamtdrehimpuls beschreibt [324]. Dem *g*-Wert wird dabei eine ähnliche Rolle wie Kopplungskonstanten in der NMR-Spektroskopie zugeschrieben [318]. Wenn die Energie der eingekoppelten Mikrowellenstrahlung dem Energieunterschied der aufgespaltenen Zustände entspricht ($|\Delta m_s| = 1$), kommt es zur Resonanz und ein Übergang kann erzeugt werden (Gleichung 2.27) [324]:

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B \quad . \tag{2.27}$$

Die Energie des Übergangs wird daher vom *g*-Wert sowie der magnetischen Flussdichte B bestimmt, als Konstante dient das Bohr'sche Magneton μ_B. Wird B ebenfalls konstant gehalten, hängt der Übergang somit nur vom *g*-Wert ab, der daher als charakteristische Größe gilt. Für das freie Elektron beträgt g = 2,0023 [324]. Kommt es zu einer weiteren Wechselwirkung der

Elektronenspins mit Kernspins benachbarter Atomkerne, so können die Zustände weiter aufgespalten werden; man spricht von sog. Hyperfein-Aufspaltung, die sehr komplex werden kann [318].

Abbildung 2.28: ESR-Spektroskopie. Links: Schematisches Prinzip der Zeeman-Aufspaltung [324], Mitte: in dieser Arbeit verwendetes ESR-Messgerät JES-RE2X (Jeol Ltd., Japan), rechts: Beispielspektrum eines Propanrußes.

Der Vorteil der ESR-Spektroskopie an Rußen liegt darin, dass die ESR-Signale weitestgehend durch delokalisierte Elektronen hervorgerufen werden und das ESR-Spektrum somit frei von Feinstruktur ist, was die Auswertung deutlich erleichtert [325]. Ein Beispielspektrum ist in Abbildung 2.28, rechts gezeigt. Die Signalintensität bzw. die Spinkonzentration kann durch Integration des ESR-Signals und anschließende Normierung auf die Probenmasse quantifiziert werden. Eine noch genauere Quantifizierung wird durch Kalibrierung unter Verwendung von Spinstandards wie 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl (DPPH) ermöglicht [325].

2.4.9 Kernspinresonanz (NMR)

Kernspinresonanz-Messungen (*nuclear magnetic resonance*, NMR) erlauben Rückschlüsse auf die chemische (molekulare) Struktur einer Verbindung. In der NMR-Spektroskopie wird die resonante Absorption der magnetischen Momente von Kernspins mit Strahlung im Radiofrequenzbereich (ca. 4 - 900 MHz) betrachtet [284]. Geeignete Proben müssen daher ein magnetisches Moment aufweisen, was bei Proben mit einem Kernspin ungleich null der Fall ist, wobei in den häufigsten Fällen ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{29}Si sowie ^{31}P von Interesse sind [284, 326]. Werden die Proben in ein äußeres Magnetfeld (B_0 ~ 2,4 - 23,5 T) eingebracht, tritt eine Aufspaltung gemäß dem Zeeman-Effekt ein und es können bei passend eingekoppelter Frequenz resonante Übergänge durch Absorption und Relaxation erzeugt werden (Gleichung 2.28) [326]:

$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad . \tag{2.28}$$

Das gyromagnetische Verhältnis γ ist dabei eine kernspezifische Konstante. Die für die NMR-Messungen nötigen magnetischen Momente hängen ebenfalls mit γ zusammen. Rotiert ein Atomkern, so erzeugt dieser ein Feld und das resultierende magnetische Moment μ präzediert entlang der Drehachse (und damit proportional zum Drehimpuls p_d), wobei $\mu = \gamma p_d$ gilt [284, 326]. Die durch Absorption der resonant eingekoppelten Strahlung aufgenommene Energie wird durch Relaxation vom höheren ins tiefere Besetzungsniveau wieder freigegeben. Hierbei treten verschiedene Relaxationsbedingungen (Spin-Gitter bzw. Spin-Spin-Relaxation) mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten (T_1, longitudinale Relaxationszeit bzw. T_2, transversale Relaxationszeit) auf [326]. Die exakte Resonanzfrequenz ν hängt von der chemischen Umgebung des Kerns ab und ist über die Abschirmungskonstante gegenüber B_0 reduziert, weshalb die Lage der Kernresonanz-Absorption nicht absolut, sondern gegenüber einem Standard angegeben wird. Diese Lage wird als chemische Verschiebung δ bezeichnet und bezieht sich für ^{1}H und ^{13}C üblicherweise auf Tetramethylsilan (TMS, $Si(CH_3)_4$) [326]. Festkörperspektren waren lange Zeit aufgrund verschiedener Linienverbreiterungen nicht nutzbar, diese können jedoch durch verschiedene Techniken behoben werden [284]. Zum einen muss bei ^{13}C-Spektren die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen ^{13}C- und ^{1}H- oder anderen Spins in der Kernumgebung entkoppelt werden. Dies geschieht üblicherweise durch zusätzliche Einstrahlung einer für ^{1}H-resonanten Frequenz und wird als HPDEC (*high power decoupling*) bezeichnet [327]. Zum anderen muss in Festkörperspektren die Anisotropie der ^{13}C-Abschirmungstensoren berücksichtigt werden, die sich auf die chemische Verschiebung δ wie folgt auswirkt (Gl. 2.29):

$$\delta = \Delta_\chi (3cos^2\theta_{NMR} - 1)/R^3 \quad . \tag{2.29}$$

Hierbei sind θ_{NMR} der Winkel zwischen Doppelbindung und angelegtem magnetischen Feld, Δ_χ die Differenz der magnetischen Suszeptibilitäten zwischen der parallelen und senkrechten Orientierung der Doppelbindung und R der Abstand zwischen der anisotropen funktionellen Gruppe und dem betrachteten Kern [284]. Um diese Anisotropie auszumitteln, muss der Term $3cos^2\theta_{NMR} - 1 = 0$ werden, was bei einem Winkel von 54,74° eintritt [327]. Die untersuchte Festkörperprobe muss daher in genau diesem Winkel sehr schnell rotiert werden, um die Anisotropie auszumitteln, wobei hier von MAS (*magic angle spinning*) gesprochen wird [284, 327]. Daneben existieren noch weitere störende Effekte. Unter anderem sind die Spin-Gitter-Relaxationszeiten angeregter ^{13}C-Kerne relativ lang, so dass bis zur nächsten Anregung einige Zeit gewartet werden muss, was wiederum zu sehr langen Messzeiten für Spektren führt (mehrere Stunden bis Tage) [284]. Trotz all dieser Nachteile kann die NMR-Spektroskopie wertvolle Informationen über die chemische Struktur einer Verbindung liefern.

So erlaubt die ^{13}C-Festkörper-NMR zum Beispiel Aussagen über die vorliegende organische Struktur von Huminstoffen bzw. Erdproben [328, 329]. Auch Fullerene können gut mittels ^{13}C-NMR untersucht werden [330]. In Rußen und Kohlen wurde mittels ^{13}C-Festkörper-NMR die Aromatizität bestimmt [302, 331]. Dies kann unter anderem zur Unterscheidung von Ruß und Kohle in Umweltproben genutzt werden, wobei Ruß eine verdichtetere Graphitstruktur zeigte [332]. Dieselruße bzw. Ruße aus fossilen Kraftstoffen zeigen in den NMR-Spektren insgesamt eine graphitischere Struktur als Ruße, die aus der Verbrennung von Biomasse entstehen, allerdings weisen letztere geringe Anteile mit hoch-graphitischen Strukturen auf [333].

3. Experimenteller Teil

3.1 Rußherstellung und Probenahme

3.1.1 Propanruße

Propanruße wurden unter Verwendung eines von der Werkstatt des Instituts für Wasserchemie gebauten Diffusionsbrenners erzeugt. Propan (nach DIN 51622/UN 1965, Linde AG, Deutschland; MFC: IntelliFlow Digital Flow Controller, Brooks Instrument, LLC, USA) wurde durch eine Düse mit einem Durchmesser von 1 mm unten in den Diffusionsbrenner eingeleitet und konzentrisch von Druckluft (Hausleitung; MFC: MKS 1259B, MKS Instruments Inc., USA) umströmt. Die Zündung erfolgt durch eine verschließbare Öffnung im Brenner ca. 4 cm oberhalb der Düse. Die Flamme kann ca. 6 cm oberhalb der Düse durch einen senkrecht, direkt in die Flamme eintretenden Stickstoffstrom (erzeugt aus Flüssigstickstoff, Westfalen AG, Deutschland; MFC: IntelliFlow Digital Flow Controller, Brooks Instrument, LLC, USA) abgelöscht und/oder mit Salzen versetzt werden. Alle Gasflüsse wurden dabei durch Massendurchflussregler (MFCs) eingestellt und geregelt. Der verwendete Aufbau ist in Abbildung 3.1 schematisch gezeigt.

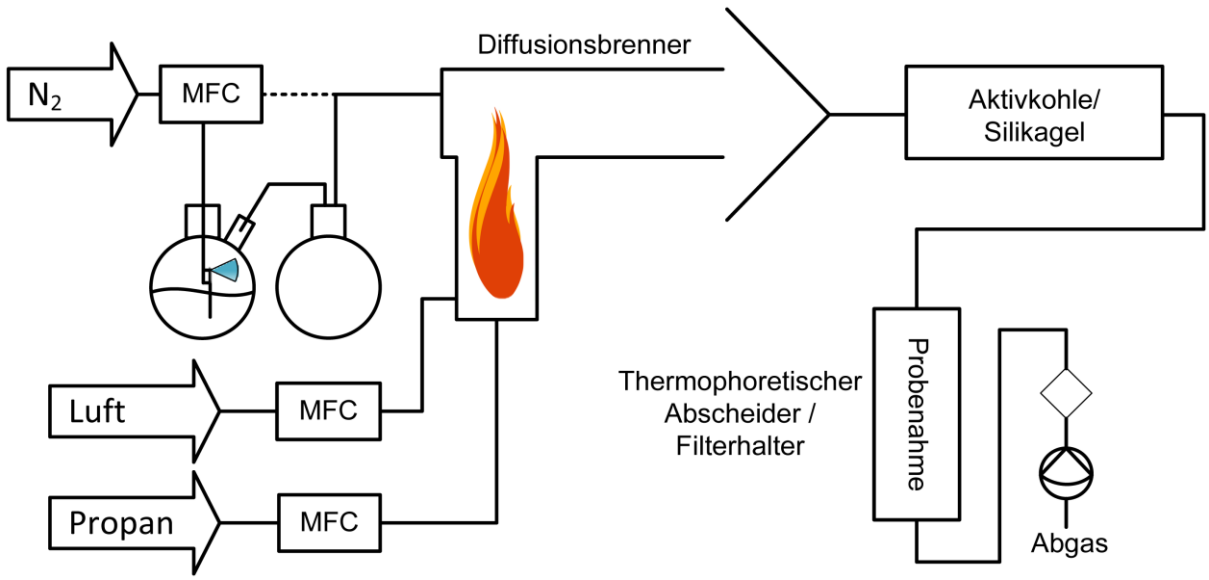


Abbildung 3.1: Schema des verwendeten Aufbaus.

Zur Erzeugung intern mit Salzen vermischter Ruße wurde der Stickstoffstrom durch einen Cross-Flow-Zerstäuber geleitet, um ein salzhaltiges Aerosol zu erzeugen, welches daraufhin direkt in die Flamme geleitet wurde. Durch Veränderung der Salzkonzentration in der vorgelegten wässrigen Lösung können die Salzgehalte im Ruß bis zu einem gewissen Grad verändert werden. Die salzhaltigen Aerosole wurden dabei unter Verwendung verschiedenster Salze

erzeugt, die mindestens in p.a. oder ACS-Qualität (>99 % Reinheit) vorlagen. Hauptsächlich wurden K_2CO_3, K_2SO_4, KNO_3 (Merck KGaA, Deutschland), KCl, K-Formiat, K-Tartrat (SigmaAldrich Chemie GmbH, Deutschland), K-Citrat sowie K-Acetat (Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland) verwendet. Alle Salze wurden in Reinstwasser (Milli-Q, Merck KGaA, Deutschland) gelöst. Bei allen Experimenten mit salzhaltigen Rußen wurde zusätzlich Reinstwasser vernebelt und direkt in die Flamme geleitet, um einen Vergleichs-Propanruß ohne Salz zu erzeugen. Nach der Rußerzeugung wurde der Ruß durch einen Trichter sowie Diffusionstrockner geleitet und anschließend entweder thermophoretisch (nach Messerer et al. [334]) oder auf Quarzfaserfiltern gesammelt (vgl. Abschnitt 3.1.4). Die Diffusionstrockner waren zum einen mit Aktivkohle (ca. 3 mm, dampfaktiviert, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland) zur Entfernung flüchtiger, nicht verbrannter organischer Rückstände sowie mit Silikagel (ca. 2 - 5 mm, mit Indikator, Perlform, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland) zur Entfernung des bei der Verbrennung entstehenden und des durch die wässrigen Salzaerosole zusätzlich eingebrachten Wassers gefüllt. Die nötigen Volumenströme wurden durch eine Vakuumpumpe (N035 AN.18, KNF Neuberger GmbH, Deutschland) erzeugt und mittels Gilibrator 2 (Sensidyne, LP, USA) überprüft.

Der Einsatz von Massendurchflussreglern (MFCs) ermöglicht eine reproduzierbare Herstellung der Propanrußе. In den durchgeführten Versuchen wurden hauptsächlich zwei Einstellungen verwendet (Tabelle 3.1). Die C/O-Verhältnisse und Äquivalenzverhältnisse Ø wurden nach den in Kapitel 2.2 angegebenen Gleichungen 2.14 und 2.16 (S. 31) berechnet.

Tabelle 3.1: Hauptsächlich verwendete Flammenparameter.

Einstellung	Propan [L min^{-1}]	Luft [L min^{-1}]	N_2 [L min^{-1}]	C/O [-]	Ø [-]
1	0,1	2,3	5,0	0,31	1,04
2	0,08	2,3	5,0	0,26	0,85

Die vergleichsweise hohen Stickstoffvolumenströme sind durch eine reproduzierbarere Erzeugung der salzhaltigen Aerosole im Cross-Flow-Zerstäuber bedingt.

3.1.2 Graphitfunkenruß

Graphitfunkenruß (GFG-Ruß) weist typischerweise eine geringe strukturelle Ordnung mit amorpher Struktur und erhöhter Oxidationsreaktivität auf und wird oft als Modell für Dieselruß verwendet [147, 163]. GFG-Ruß wurde mittels eines Graphitfunkengenerators (GFG 1000, Palas GmbH, Deutschland) erzeugt. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Zur Rußerzeugung wird in einer isolierten Kunststoffkammer zwischen zwei zylindrischen Graphitelektroden (Durchmesser 6,15 mm, 99,9995 % Kohlenstoff, Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Deutschland) eine Hochspannung angelegt und in Folge davon ein Spannungs- bzw. Funkenüberschlag erzeugt.

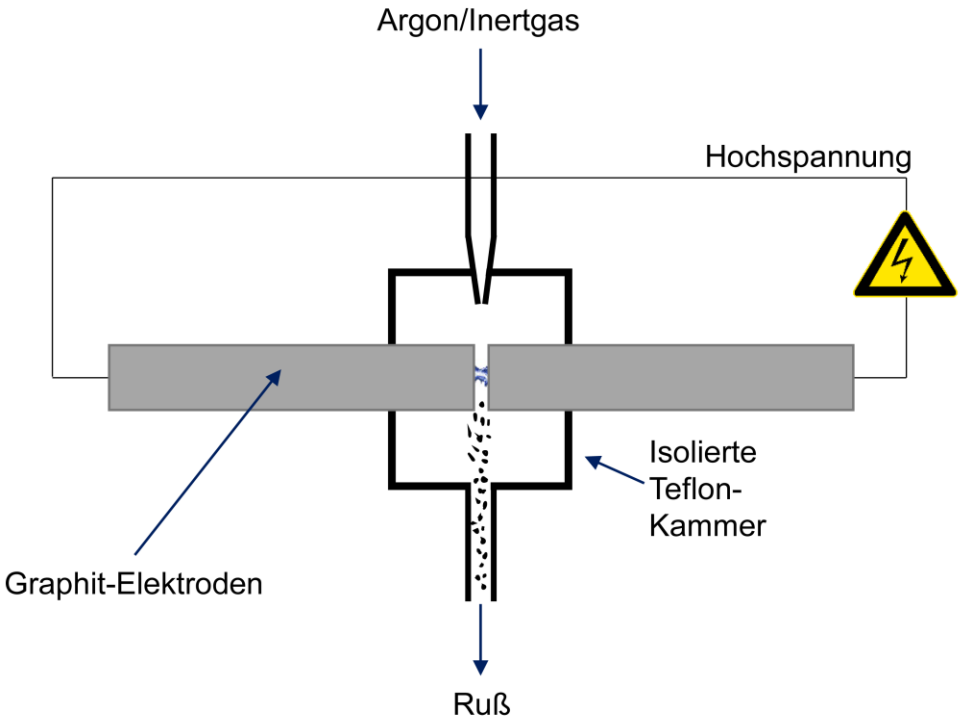


Abbildung 3.2: Vereinfachter, schematischer Aufbau eines Graphitfunkengenerators.

Die beiden flachen Endseiten der Elektroden werden dabei lokal in sehr kurzer Zeit stark erhitzt, wodurch Elektrodenmaterial verdampft, welches anschließend durch rasche Abkühlung kondensiert und somit das Rußaerosol bildet. Das senkrecht zu den Elektroden strömende Inertgas transportiert das entstehende Aerosol aus der Kammer ab und verhindert eine Oxidation der Elektroden bzw. des Aerosols. Die zunächst entstehenden sphärischen Rußprimärpartikel (ca. 5 nm) bilden anschließend durch Koagulation Fraktale bzw. kettenartige Agglomerate mit typischen Durchmessern zwischen 50 nm und 200 nm [335]. Wichtig für eine konstante Erzeugung des GFG-Rußes ist dabei der Abstand zwischen den beiden Graphitelektroden. Dieser

beträgt ca. 1 - 2 mm und wird durch kleine Motoren nachgeregelt, da durch die Funkenüberschläge konstant Elektrodenmaterial abgetragen wird. Die Größenverteilung des entstehenden Rußaerosols kann durch eine Erhöhung des Argonvordrucks bzw. -volumenstroms sowie durch Vermischung mit Druckluft zu kleineren Größen hin verschoben werden [335]. Die Anzahlkonzentration des Rußaerosols wird hauptsächlich durch die Frequenz der Funkenentladung und die verwendete Stromstärke bestimmt [336]. In dieser Arbeit wurde in der Regel ein Argonvordruck von 1,35 bar sowie eine Entladungsfrequenz von 300 Hz verwendet. Eine Vermischung mit Druckluft wurde nicht verwendet.

3.1.3 Industrieruße

Zum Vergleich wurden industriell hergestellte Ruße vermessen. Hierbei kamen folgende Industrieruße zum Einsatz:

Tabelle 3.2: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Industrieruße [337, 338]. Die Industrieruße von Degussa bzw. Evonik sind seit 2011 von der Firma Orion Engineered Carbons S.A., Luxemburg, erhältlich. Zur besseren Nachvollziehbarkeit ist der Hersteller wie auf dem Etikett der verwendeten Industrieruße angegeben.

Ruß	Typ	Hersteller	Mittlere Partikelgröße / nm
Flammruß 101	Flammruß	Evonik Carbon Black	95
Graphit	Graphit	SigmaAldrich	< 20 µm
Printex 30	Ofenruß	Evonik Degussa	27
Printex U	Gasruß	Evonik Carbon Black	25
Printex XE-2	Hoch-Leitfähigkeitsruß	Degussa	30-35
Spezialschwarz 4	Gasruß	Evonik Degussa	25
Spezialschwarz 6	Gasruß	Evonik Degussa	17

Für Filterproben wurden die Industrieruße mit einem Plastikspatel auf Quarzfaserfiltern verteilt und eine ähnliche Beladung wie unter Verwendung der Propanruße und GFG-Ruße hergestellt (ca. 3 - 4 mg). Zur besseren Handhabung wurde der Filter dabei von der Mitte aus bis ca. 5 mm vom Rand entfernt beladen.

3.1.4 Probenahme

Die Sammlung der hergestellten Ruße erfolgte entweder thermophoretisch oder auf Quarzfaserfiltern. Der Vorteil der thermophoretischen Sammlung liegt darin, dass die Ruße als Pulver und damit frei von möglichen Filterartefakten gesammelt werden können. Abbildung 3.3 zeigt den verwendeten thermophoretischen Abscheider.

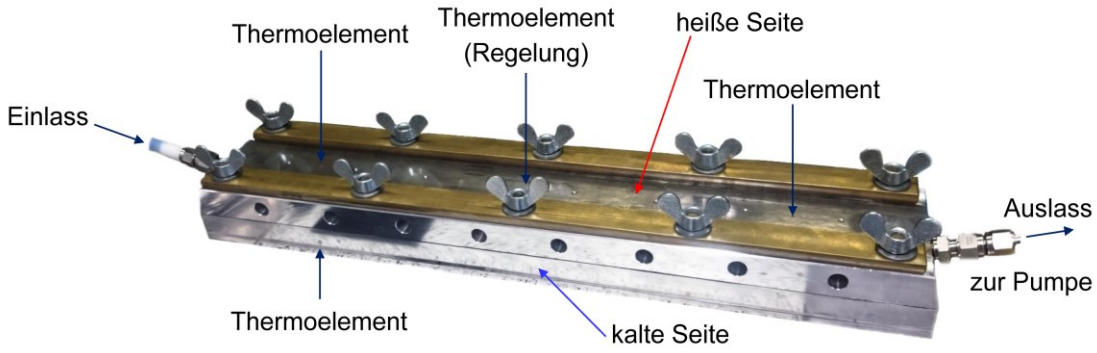


Abbildung 3.3: Verwendeter thermophoretischer Abscheider.

Die obere Edelstahlplatte des Abscheiders wird beheizt (T = 160 °C), während die untere Aluminiumplatte gekühlt wird (T = 20 °C). Die beiden Platten sind durch eine Kautschukdichtung (Viton, Sahlberg GmbH, Deutschland) mit einer Höhe von 0,45 mm getrennt. Die Regelung der Heizpatronen (8 × 200 W, Länge: 50 mm, Durchmesser: 10 mm, HS Heizelemente, Heinz Stegmeier GmbH, Deutschland) erfolgt über einen Heizregler (HT40, Hillesheim GmbH, Deutschland) und das Thermoelement in der Mitte des Abscheiders. Die Kühlung erfolgt durch Wasserkühlung (KryoThermat 140 Aggregat, Haake/ThermoFisher Scientific GmbH, Deutschland). Bei allen Thermoelementen handelt es sich um Typ K Temperaturfühler (Omega Engineering GmbH, Deutschland), die über passende Bohrungen direkten Kontakt mit den beiden Platten des Abscheiders haben. Durch eine Vakuumpumpe (N035 AN.18, KNF Neuberger GmbH, Deutschland) werden die Rußaerosole in den Abscheider gezogen und die Partikel aufgrund des thermophoretischen Effekts in Richtung der kälteren Platte gelenkt [334]. Bei einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 140$ °C und einem Volumenstrom von 5 L min^{-1} können mit diesem Abscheider typischerweise 20 - 30 mg Propanruß pro Stunde abgeschieden werden.

Zusätzlich wurden Rußproben auf Quarzfaserfiltern (QR-100, 47 mm Durchmesser, bindemittelfrei, Advantec Toyo Roshi Kaisha, Ltd., Japan) gesammelt. Die Quarzfaserfilter wurden zuvor in einem Muffelofen (MR 170 E, Heraeus Holding GmbH, Deutschland) bei 500 °C für 24 h in Luft ausgeheizt. Das Gewicht der Quarzfaserfilter wurde vor und nach der Probenahme dreifach bestimmt. Die Probenahme erfolgt in Filterhaltern, die von 10 mm Rohrdurchmesser

konisch auf die nötigen 47 mm für die Quarzfaserfilter aufgehen und danach in einer zweiten Hälfte wieder verengt werden. Die Quarzfaserfilter werden auf einem grobmaschigen Edelstahlgitter eingelegt und mit einem Edelstahl-Abstandsring beschwert, so dass am Filterrand ein Ring von ca. 4 mm zur besseren Handhabung unbeladen bleibt. Die zwei Hälften des Filterhalters werden mit Kupferdichtringen abgedichtet. Alle Filter und Rußproben wurden bei Raumtemperatur in Exsikkatoren über Silikagel (= trockene Atmosphäre) gelagert.

3.2 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Der Salzgehalt in den Rußproben wurde mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS, AAS-3300, flammenbasiert, PerkinElmer GmbH, Deutschland) bestimmt. Das Gerät wurde mit einer Kaliumstandardlösung (CertiPur, 1000 mg L^{-1}, Merck KGaA, Deutschland) kalibriert. Die Proben werden bei der flammenbasierten AAS fein zerstäubt, mit dem Oxidationsgas Luft und dem Brenngas Acetylen vermischt und darauf in der Flamme atomisiert [280]. Aus der Schwächung des eingestrahlten Lichts werden gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz Elementkonzentrationen abgeleitet [280, 282, 284]. Für die Analysen wurden jeweils 4 mg Ruß bei 150 °C in Luft ausgeheizt, um eventuell die Messungen störende, flüchtige, organische Komponenten zu entfernen. Die ausgeheizten Proben wurden mit 20 mL Reinstwasser (Milli-Q, Merck KGaA, Deutschland) versetzt, 30 min im Ultraschallbad platziert, drei Tage extrahiert und danach nochmals 30 min im Ultraschallbad platziert. Die so hergestellten Lösungen wurden durch Spritzenvorsatzfilter (Cellulose, Porengröße 0,20 µm, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland) filtriert, um die größeren Rußagglomerate zu entfernen. Die Salzgehalte wurden aus den entsprechenden K-Gehalten berechnet und als Prozentzahl relativ zur Gesamtmasse an Ruß in % (Masse/Masse) angegeben.

3.3 Temperatur-programmierte Oxidation (TPO)

Bei der TPO wird Ruß in einer definierten Atmosphäre mit einem definierten Temperaturprogramm oxidiert, um Aussagen über die Rußoxidationsreaktivität zu treffen. Der verwendete Aufbau (Abbildung 3.4) simuliert ein Diesel-Abgasnachbehandlungssystem, weshalb mit Ruß beladene Filter in einem beheizten Filterhalter in Durchfluss-bzw. Strömungsrichtung platziert werden. Da der Aufbau über mehrere Jahre am Institut für Wasserchemie optimiert wurde, wird

für eine detailliertere Beschreibung der spezifischen konstruktiven Details auf die Literatur verwiesen [118, 339-341].

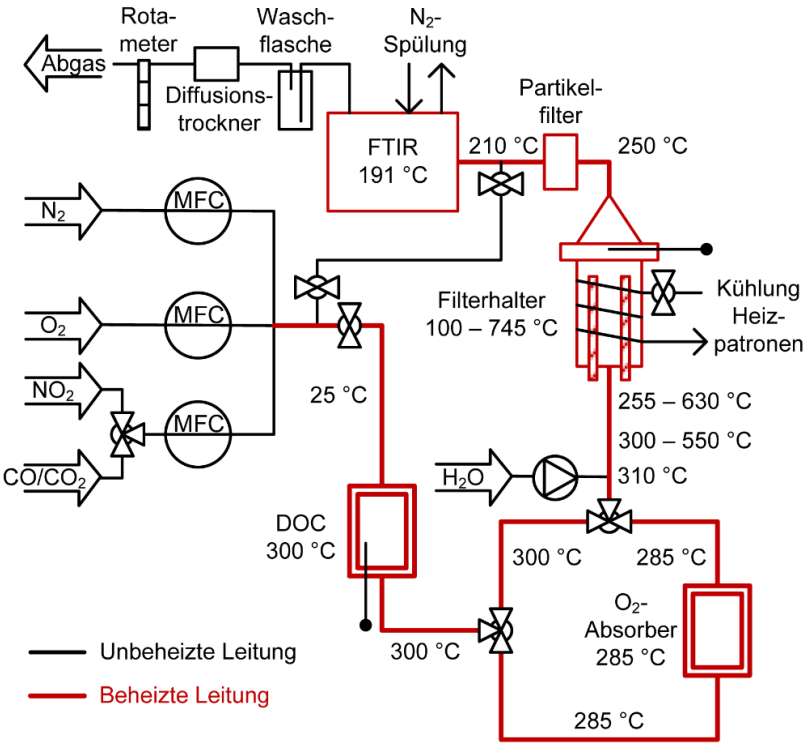


Abbildung 3.4: Schema des verwendeten TPO-Aufbaus (MFC: Massendurchflussregler, DOC: Dieseloxidationskatalysator, FTIR: Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer), modifiziert nach [118].

In dieser Arbeit wurde vorwiegend ein Temperaturprogramm von 5 °C min^{-1} von 100 - 700 °C sowie eine Atmosphäre von 5 Vol.-% O_2 (99,9990 %, Westfalen AG, Deutschland) in N_2 (aus Flüssigstickstoff, Westfalen AG, Deutschland) verwendet (Gesamtvolumenstrom 3,0 L min^{-1}). Die Quarzfaserfilter, die in den Filterhalter eingesetzt wurden, hatten eine typische Beladung von 3 - 4 mg. Die TPO-Profile zeigen die temperaturabhängigen Summenemissionen von CO + CO_2, welche durch ein FTIR-Spektrometer (MultiGas 2030, MKS Instruments Inc., USA) gemessen wurden.

Das FTIR wurde mit einer Gasmesszellentemperatur von 191 °C betrieben und ist mit einem mit Flüssigstickstoff gekühlten MCT-Detektor zur Minimierung des thermischen Rauschens ausgestattet. Die Konzentrationen wurden mit Hilfe einer speziellen Kalibrierung für Dieselabgase („Diesel method 191C“) in der Software MG2000 (Version 7.3.3, MKS Instruments Inc., USA) berechnet. Als Maß für die Oxidationsreaktivität der Ruße dient die Temperatur der maximalen (CO + CO_2)-Emissionen, T_{max}.

3.4 Raman-Mikroskopie

Die Raman-Spektren der Rußproben wurden mit einem LabRAM HR System (Horiba Jobin Yvon, Ltd., Japan) aufgenommen. Für alle Proben wurde ein grüner Nd:YAG Laser (Anregungswellenlänge: 532 nm, Ausgangslaserleistung: 150 mW, Laser Quantum Ltd., Vereinigtes Königreich) mit einem 50× Vergrößerungsobjektiv und Kantenfilter verwendet. Die Spektren wurden im Bereich von 50 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} mit einem optischen Gitter mit 600 Linien mm^{-1} sowie mit einer reduzierten Laserleistung von 1 % an der Probe aufgenommen. Zusätzlich wurden die Proben in einem Bereich von 10 µm × 10 µm abgerastert (DuoScan-Technik), um ein Abbrennen der Proben durch einen zu stark fokussierten Laser und zu hohe Laserleistung zu vermeiden. Alle Spektren wurden auf die charakteristische Silicium-Phononenbande erster Ordnung eines Siliciumwafers bei 520 cm^{-1} kalibriert und mit der Software LabSpec 6.4.2.4 (Horiba Jobin Yvon, Ltd., Japan) aufgenommen. Jede Probe wurde an mindestens drei verschiedenen, zufällig auf der Probe verteilten Positionen je zehn Mal mit einer Integrationszeit von 10 s vermessen. Die so erzielten Spektren wurden gemittelt, um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Alle Spektren wurden gemäß Schmid et al. in Matlab R2016a (TheMathWorks Inc., USA) basislinienkorrigiert, auf die Intensität der G-Bande normiert ($\tilde{\nu} \sim 1600\ cm^{-1}$) und gemittelt, da die einzelnen Positionen keine signifikanten Unterschiede zeigten [304].

3.5 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die Infrarotspektren wurden mit einem Nicolet 6700 FTIR (ThermoFisher Scientific GmbH, Deutschland) mit ATR-Einheit (Smart iTR, ThermoFisher Scientific GmbH, Deutschland) im Bereich von 4000 cm^{-1} - 650 cm^{-1} und einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Für jede Messung wurden 100 Aufnahmen (je 1,5 s) gemittelt. Die Software OMNIC 8.0.342 (ThermoFisher Scientific Inc., USA) korrigierte die aufgenommenen Spektren automatisch um das gegen Luft aufgenommene Hintergrundspektrum. Jeweils drei Rußproben wurden auf diese Art gemessen und zu einem finalen Spektrum gemittelt. Die Rußproben wurden als Suspension in Isopropanol (typ. Konzentration 17±1 mg mL^{-1}) mit einer Spritze mit Kanüle (Durchmesser 0,8 mm) mittig auf den ATR-Kristall aufgebracht und nach Eintrocknung ($t \geq 2$ min) vermessen. Dieses Vorgehen lieferte im Vergleich zu der direkten Aufbringung von pulverförmigen Rußproben höhere Signalintensitäten für die Propanruße, für die Industrieruße und GFG-Ruß

waren die Unterschiede nicht signifikant ausgeprägt. Alle Spektren wurden mittels eines Skriptes in Matlab R2017a (TheMathWorks Inc., USA) basislinienkorrigiert, geglättet, gemittelt und normiert. Das Skript ermöglicht eine automatisierte und reproduzierbare Basislinienkorrektur von IR-Spektren unter Verwendung der gleichen Algorithmen, die in der OMNIC Software zur manuellen Basislinienkorrektur integriert sind. Die Basislinienkorrektur erfolgt unter Verwendung eines zuvor festgelegten, spektrenabhängigen Stützpunktsatzes und einer Nachbildung der Basislinie als kubischen Spline. Die Glättung erfolgt mittels Savitzky-Golay-Filter zweiter Ordnung und 71 Glättungspunkten, welche einen Kompromiss zwischen der Verminderung von Störsignalen bzw. dem Informationserhalt der Banden darstellen.

3.6 Brunauer-Emmett-Teller-Analyse (BET)

Die Analyse der Rußoberflächen erfolgte gemäß Brunauer-Emmett-Teller-Analyse (BET). Die BET-Analyse erlaubt Aussagen über die Oberflächen basierend auf Gasadsorption [317, 320]. Die BET-Oberflächen wurden durch Physisorption von N_2 bei -196 °C mit einem PMI Automated BET Sorptometer (Porous Materials, Inc., USA) am Lehrstuhl für Technische Chemie II (Prof. Dr. Lercher, TUM) bestimmt. Das Gerät wurde auf einen zertifizierten γ-Al_2O_3-Standard (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Deutschland) kalibriert. Alle Proben wurden vor der Messung bei 100 °C im Vakuum ausgegast. Die erhaltenen Isothermen wurden nach den aktuellsten IUPAC-Vorgaben verarbeitet [319].

3.7 Partikelanzahlgrößenverteilung (SMPS)

Die Größenverteilungen der Partikelanzahlen wurden mit einem Aufbau zur elektrischen Mobilitätsanalyse ermittelt (*scanning mobility particle sizer*, SMPS). Der SMPS-Aufbau besteht aus einem differentiellen Mobilitätsanalysator 3071 (*differential mobility analyzer*, DMA, TSI GmbH, Deutschland), der mit einer radioaktiven ^{85}Kr-Quelle zur Erzeugung eines bipolaren Ladungsgleichgewichts (Boltzmann-Verteilung) ausgestattet ist, sowie einem Kondensationskernzähler 3775 (*condensation particle counter*, CPC, TSI GmbH, Deutschland). Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 2.22 (Abschnitt 2.4.1, S. 48) gezeigt. Vor dem SMPS-Aufbau wurden die Aerosole 1:10 mit einem VKL 10-Verdünnungssystem (Palas GmbH, Deutschland) verdünnt. Der DMA wurde mit einem Hüllluftvolumenstrom von 3,0 L min^{-1} betrieben, der

CPC im *low-flow*-Modus mit 0,3 L min^{-1}. Die Aufnahme der Größenverteilungen erfolgte mit der Software Aerosol Instrument Manager 9.0 (TSI Inc., USA).

3.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Sigma 300 VP (Zeiss Gemini, Carl Zeiss AG, Deutschland) mit Feldemissionskathode aufgenommen. Die Rußproben wurden auf einen Probenhalter mit beidseitig klebendem Kohlenstoffklebeband aufgebracht und bei niedrigen Arbeitsabständen sowie niedrigen Spannungen (1 - 5 kV) analysiert, um Aufladungen möglichst zu vermeiden. Die Detektion erfolgte mit dem eingebauten *InLens*-Sekundärelektronendetektor oder dem QBSD-Detektor für rückgestreute Elektronen. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (*energy dispersive x-ray spectroscopy*, EDX) wurde mit dem Quantax EDS-Detektor (Bruker Corp., USA) durchgeführt. Die Durchmesser unterscheidbarer Primärpartikel wurden mit der Software Illustrator CS3 (Adobe Systems Incorporated, USA) vermessen.

3.9 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)

Die HRTEM-Aufnahmen in dieser Arbeit wurden mit einem JEM-ARM200F (Jeol Ltd., Japan) mit Feldemissionskathode und sphärischer Aberrationskorrektur im Arbeitskreis von Prof. Yasuda (*Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering*) an der Kyushu Universität in Japan aufgenommen. Die Rußproben wurden über TEM-Gitter gerieselt und ohne weitere Vorbehandlung direkt in das Mikroskop eingebracht. Die Aufnahmen wurden bei einer Spannung von 80 kV mit einer Vergrößerung von 500000× aufgenommen. Die Aufnahmen wurden in einer modifizierten Prozedur nach *Van der Wal* [258] in Photoshop CS3 bzw. Illustrator CS3 (Adobe Systems Incorporated, USA) ausgewertet. Die Aufnahmen wurden dazu invertiert, der Kontrast erhöht (+100 %), Rauschen reduziert (Filtereinstellungen: Stärke: 5, Details erhalten: 80 %, Farbstörung reduzieren: 40 %, Details scharfzeichnen: 60 %) und in Binärbilder konvertiert. Der Schwellenwert wurde dabei auf 50 % des Maximums festgelegt. Danach wurden die effektiven Kantenlängen, die direkten Verbindungen der Endpunkte der Graphenschichten (mathematisch: Sehne) sowie die Schichtabstände gemessen. Die Tortuosität, ein Maß für die Gewundenheit der Schichten, wurde aus dem Verhältnis der effektiven Kantenlängen/Sehnen berechnet.

3.10 Elektronenspinresonanz (ESR)

Die elektronische Struktur der Ruße wurde mittels Elektronenspinresonanz-Messungen (ESR) untersucht. Die ESR-Messungen wurden im Fachbereich Anorganische Chemie (Prof. Dr. Köhler, TUM) von Dr. Carmen Haeßner durchgeführt. Für die Messungen wurden thermophoretisch gesammelte Rußproben (3±0,5 mg) in ESR-Röhrchen (707-SQ-250M, Wilmad-Labglass, SP Industries, Inc., USA) überführt. Die ESR-Spektren wurden mit einem JES-RE2X (Jeol Ltd., Japan) bei Raumtemperatur aufgenommen (Mikrowellenfrequenz: 9,26 GHz; Mikrowellenleistung: 5 mW; Amplitude der Modulation: 0,4 mT; Aufnahmezeit: 4 min; Aufnahmebreite: 30 mT; Zeitkonstante: 0,1 s; Frequenz der Modulation: 100 kHz). Die Mikrowellenfrequenzen wurden mit einem R5372 Mikrowellen-Frequenzzähler (Advantest Corp., Japan) gemessen. Die Temperaturen wurden mit einem ES DVT2 Temperaturregler (Jeol Ltd., Japan) mit kalibriertem Thermoelement überprüft und geregelt. Die *g*-Werte wurden über einen Mn^{2+}-Standard (Kernspin $I = 5/2$), eingebettet in MgO, bestimmt (4. Niederfeldlinie: $g = 1{,}981$). Die gemessenen ESR-Spektren wurden durch zweifache numerische Integration der Signalflächen ausgewertet und auf die Probenmasse normiert.

3.11 Kernspinresonanz (NMR)

Die NMR-Messungen wurden an einem Avance 300 (Bruker GmbH, Deutschland) am Lehrstuhl für Anorganische und Metallorganische Chemie (Prof. Dr. Fischer, TUM) von Dr. Gabriele Raudaschl-Sieber durchgeführt. Die Messfrequenzen betragen 300,130 MHz für ^{1}H bzw. 75,468 MHz für ^{13}C. Die thermophoretisch gesammelten Rußproben wurden in ZrO_2-Rotoren (Durchmesser: 4 mm) überführt und an einem MAS-Probenkopf (Durchmesser: 4 mm) bei einer Rotationsfrequenz von 10 kHz mit HPDEC (*high power decoupling*) im magischen Winkel (54,74°) gemessen. Zur Referenzierung der ^{13}C-Messungen wurde als externer, sekundärer Standard Adamantan eingesetzt (chemische Verschiebung des rechten Signals: 29,472 ppm gegen Trimethylsilan, TMS).

3.12 Aufbau zur Bestimmung der on-line Rußreaktivität

Da Aussagen über die Rußoxidationsreaktivität ohne das Sammeln von Rußproben auf Filtern nach unserem Wissen bisher nicht möglich waren, wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, Rußoxidationsreaktivitäten on-line, aber in Analogie zur TPO zu bestimmen. Ziel war es daher, eine Methode zu entwickeln, die direkt Aussagen über die Rußreaktivität im Aerosolstrom ermöglicht.

Nach diversen Vorversuchen wurde von der Werkstatt des Instituts für Wasserchemie ein Ofen gebaut, der aus einem geheizten Teil sowie einem nicht-geheizten Teil zur Referenzmessung besteht. Der Ofen besteht aus zwei identischen Rohrwendeln (Rohraußendurchmesser: 6 mm, Rohrinnendurchmesser: 4,7 mm, Länge: 6 m), die jeweils um einen Edelstahl-Heizblock (Durchmesser: 70 mm, Länge: 140 mm) gewickelt sind. Der Heizblock der geheizten Seite wird mittels vier Heizpatronen (je 500 W, Länge: 125 mm, Durchmesser: 10 mm, RS Components GmbH, Deutschland) und Heizregler (HT40, Hillesheim GmbH, Deutschland) geheizt. Die Verweilzeit kann durch unterschiedliche Rohrlängen und Volumenströme beeinflusst werden. In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass sehr kurze Verweilzeiten (0,6 s, 1,6 s, 2,5 s) nicht ausreichend sind, um signifikante Oxidationseffekte zu erkennen, während längere Verweilzeiten (6 s, 38 s) diffusionsbedingte Rückvermischung zeigen und somit zu niedrigen Rußkonzentrationen bei niedrigen Temperaturen führen, da konstante Verweilzeiten nicht für alle Partikel sichergestellt werden können. Die für die Hauptversuche gewählte Verweilzeit beträgt 3,2 s und stellt einen Kompromiss zwischen schnellen on-line Messungen und nötiger Oxidationszeit dar (Volumenstrom: 2 L min^{-1} pro Rohrwendel).

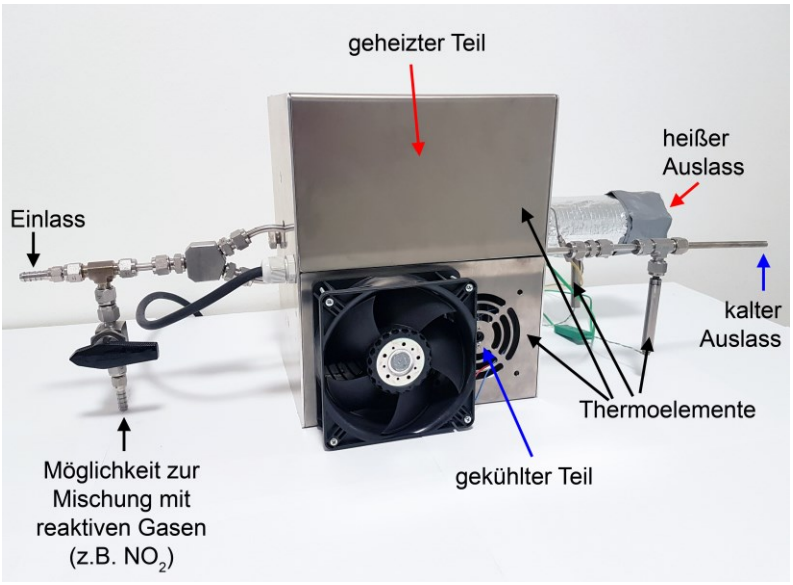


Abbildung 3.5: Verwendeter on-line Ofen.

Nach dem Ofen wurden die Aerosolströme 1:10 mittels VKL10 Verdünnungssystemen (Palas GmbH, Deutschland) verdünnt und in die jeweiligen Messgeräte geleitet. Der verwendete Ofen ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Die Regelung der Temperatur erfolgt über das im oberen Heizblock integrierte Thermoelement. Bei Bedarf können zudem z.B. die Umgebungslufttemperaturen in den beiden Hälften gemessen werden. Die Temperatur des kalten Heizblocks betrug dabei in allen Versuchen 24 °C bis maximal 35 °C, die Umgebungslufttemperatur im kalten Heizblock ebenfalls maximal 35 °C. An den kalten oder heißen Auslass können die gewünschten Messgeräte nach Verdünnung oder direkt angeschlossen werden, sodass beispielsweise Partikelanzahlgrößenverteilungen oder Rußmassenkonzentrationen parallel gemessen werden können.

Die Bestimmung der Partikelanzahlgrößenverteilungen wurde wie in Abschnitt 3.7 beschrieben durchgeführt, die Messungen unter Verwendung von Temperaturprogrammen wurden dabei jeweils eine Minute vor der Zieltemperatur gestartet, sodass die dort angegebenen Temperaturen auf ±5 °C genau sind. Alle Messungen wurden bezogen auf die Messungen bei 100 °C normiert. Geringe Schwankungen in den Messungen des kalten Kanals wurden ebenfalls durch Normierung auf die Messungen bei 100 °C berücksichtigt.

3.13 Photoakustische Spektroskopie (PAS)

In dieser Arbeit wurden zwei photoakustische Instrumente zur Bestimmung von Rußmassenkonzentrationen verwendet. Zum einen wurde der kommerziell erhältliche Micro Soot Sensor mit dazugehöriger Verdünnungseinheit (MSS, AVL List GmbH, Österreich) eingesetzt, welcher, wenn nicht anders angegeben, mit einer Verdünnung von 2,0 betrieben wurde. Zusätzlich wurden Messungen mit dem am Institut für Wasserchemie gebauten QuadPASS-System durchgeführt, das mit vier identischen, photoakustischen Resonanzzellen und zwei Diodenlasern (λ_w = 445 nm bzw. 806 nm) ausgestattet ist. Dieses wurde insbesondere für die parallelen Messungen an den geheizten und nicht-geheizten Kanälen bei den on-line Messungen verwendet. Die Kalibrierung des QuadPASS zeigte gegenüber dem MSS gute Übereinstimmung (Laser 806 nm: $R^2_{\text{Zelle R1}}$: 0,9992 (Datenpaare N = 20), $R^2_{\text{Zelle R2}}$: 0,9998 (N = 20); Laser 445 nm: $R^2_{\text{Zelle B1}}$: 0,9996 (N = 20) bzw. $R^2_{\text{Zelle B2}}$: 0,9964 (N = 16)). Das QuadPASS-System ist in der Literatur eingehend beschrieben [266-268]. Die Ergebnisse der Messungen mit Temperaturprogrammen wurden in Origin 2017 (OriginLab Corp., USA) mit einem Savitzky-Golay-Filter (25 Punkte, zweite Ordnung) geglättet.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bestimmung der Salzgehalte im Ruß (AAS)

In Abbildung 4.1 wird der Salzgehalt im Ruß in Abhängigkeit der Konzentrationen der vorgelegten Salzlösungen im Zerstäuber gezeigt.

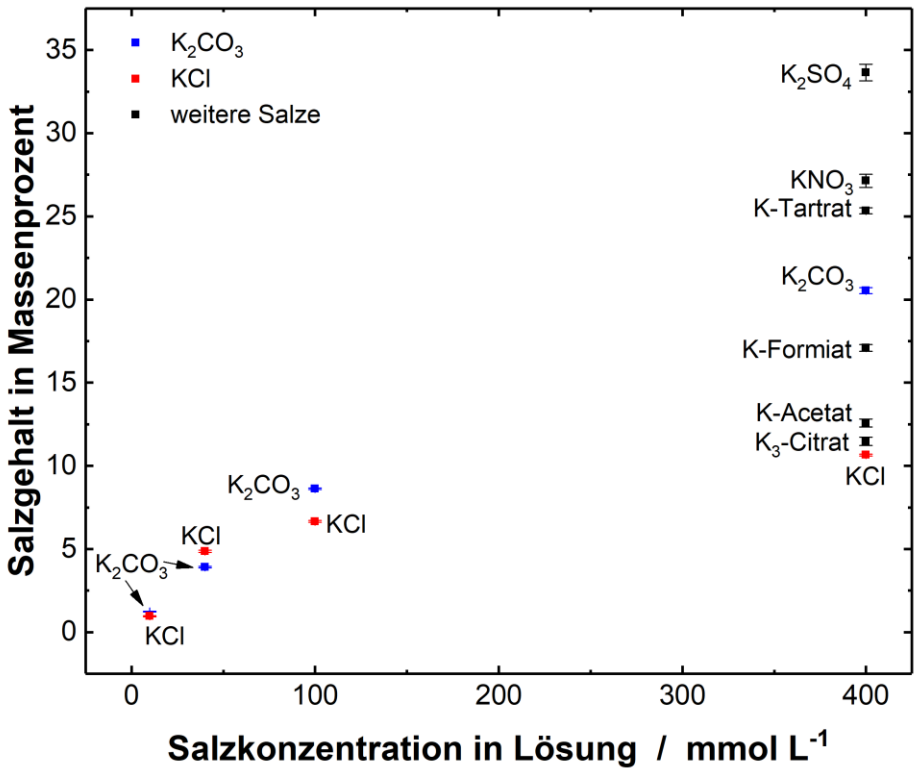


Abbildung 4.1: Salzgehalt im Ruß in Massenprozent (AAS, n = 3) in Abhängigkeit der Stoffmengenkonzentrationen der vorgelegten Salzlösungen.

Eine zunehmende Stoffmengenkonzentration der vorgelegten KCl- bzw. K_2CO_3-Lösung im Zerstäuber lässt auch die Salzgehalte im Ruß steigen. Die Salzkonzentration im Ruß ist dabei stark von der vorgelegten Salzspezies abhängig. Die mit einer Konzentration von 400 mM vorgelegten Salze verdeutlichen dies. Während eine 400 mM KCl-Lösung zu lediglich 11 % Salz im Ruß führt, führt eine 400 mM K_2SO_4-Lösung zu einem Salzgehalt von knapp 34 %. Alle Salzlösungen wurden auf ±0,02 % genau eingewogen, weshalb Abweichungen durch Einwaagefehler nahezu ausgeschlossen werden können.

Zur weiteren Übersicht ist in Abbildung 4.2 der Salzgehalt im Ruß in Abhängigkeit der Massenkonzentrationen der vorgelegten Salzlösungen im Zerstäuber gezeigt.

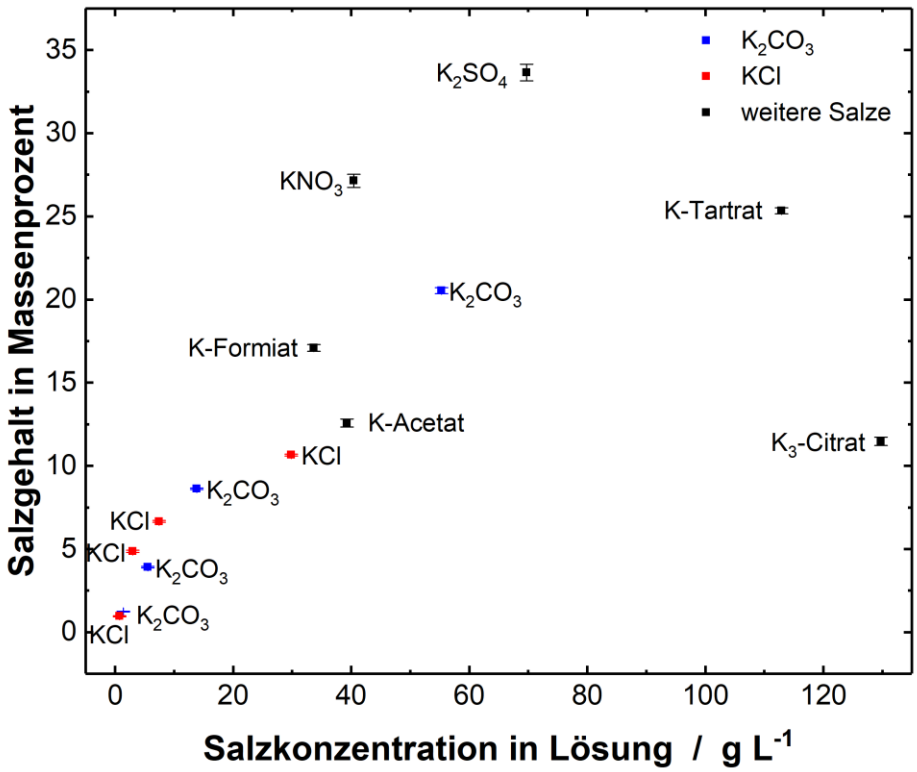


Abbildung 4.2: Salzgehalt im Ruß in Massenprozent (AAS, n = 3) in Abhängigkeit der Massenkonzentrationen der vorgelegten Salzlösungen.

Der Salzgehalt im Ruß nimmt mit zunehmender Salzkonzentration in der vorgelegten Lösung generell zu, ist jedoch stark von der jeweiligen Salzspezies abhängig (vgl. z.B. höchstkonzentrierte KCl, K-Acetat, K-Formiat). Besonders deutlich wird der Zusammenhang z.B. bei K_2SO_4 oder K_3-Citrat, die zu 35 % bzw. 11 % Salzgehalt im Ruß führen. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits in einer vorangegangenen Arbeit für andere Salze gefunden [48], weshalb davon ausgegangen werden kann, dass der Salzgehalt im Ruß nicht direkt proportional zur vorgelegten Salzkonzentration ist, sondern stark vom jeweiligen Salz abhängt. Werden die gleichen Salzspezies betrachtet (KCl, K_2CO_3), so führen höhere Salzkonzentrationen tendenziell auch zu höheren Salzgehalten im Ruß. Eine Erklärung für die obigen Zusammenhänge ist in der Literatur nicht bekannt, es könnte jedoch darüber spekuliert werden, dass entweder die Einbringung in die Aerosolphase unterschiedlich gut erfolgt, die Salze in der Flamme unterschiedlich verdampfen oder diese auf dem Weg bis zur Rußprobenahme im System auskristallisieren und somit im Ruß nicht wiedergefunden werden können.

4.2 Rußreaktivitätsbestimmung mittels Temperatur-programmierter Oxidation (TPO)

Propanruße zeigen typischerweise Temperaturprofile, die ein klares Maximum (sowohl mit als auch ohne Salzzusatz) aufweisen (Abbildung 4.3). Eine Ausnahme bildet der Zusatz des kommerziellen Additivs Satacen® 3, welches auf Ferrocen-Verbindungen basiert [342]. Dieses führt zu einem deutlich weiteren Bereich der maximalen Emission, was einen breiten Anwendungsbereich ermöglicht. Vorherige Versuche mit $Fe(CO)_5$ bzw. Fe(0) im Ruß zeigten dagegen ebenfalls Profile mit definierteren Maxima [49]. GFG-Ruß weist gegenüber den Propanrußen ein Temperaturprofil mit höherem Rauschen auf, zudem fallen die CO bzw. CO_2-Emissionen bis 700 °C nicht komplett auf null ab, was auf das Vorhandensein stark graphitischer Anteile hinweist. Die wichtigsten Kriterien zur Beurteilung der Rußreaktivität, T_{max} sowie das CO/CO_2-Verhältnis (s. Abschnitt 2.4.6), sind in Tabelle 4.1 für die gezeigten Temperaturprofile aufgeführt. Das CO-Profil verläuft in den meisten Fällen sehr ähnlich zum CO_2-Profil und unterscheidet sich nur in der absoluten Konzentration, weshalb in der TPO die Summenemissionen an CO + CO_2 betrachtet werden.

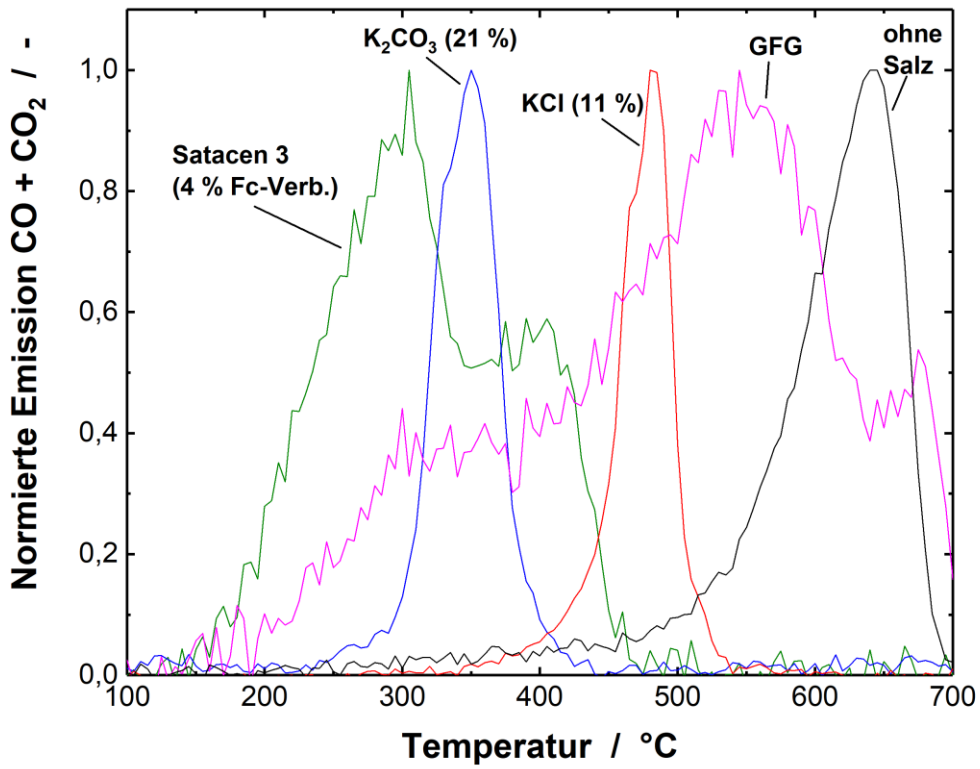


Abbildung 4.3: TPO-Profile diverser Propanruße (Satacen®3-, K_2CO_3-, KCl-haltig sowie ohne Salz) und GFG-Ruß.

Tabelle 4.1: Temperaturen der maximalen (CO + CO_2)-Emissionen (T_{max}) sowie CO/CO_2-Verhältnisse.

	Satacen® 3	K_2CO_3 (21 %)	KCl (11 %)	GFG	ohne Salz
T_{max} / °C	305	350	480	545	645
CO/CO_2 / -	0,15	0,06	0,15	1,03	1,61

Der Zusatz von Additiven oder Salzen führt zu deutlich niedrigeren T_{max} als auch CO/CO_2-Verhältnissen, welche somit als Indikatoren für das Vorhandensein von Salzen, Asche und Mineralien und somit für die Reaktivität der Ruße genutzt werden können.

In Abbildung 4.4 werden die TPO-Profile verschiedener KCl- und K_2CO_3-haltiger Ruße gezeigt, in der Legende sind in Klammern die jeweiligen T_{max} angegeben.

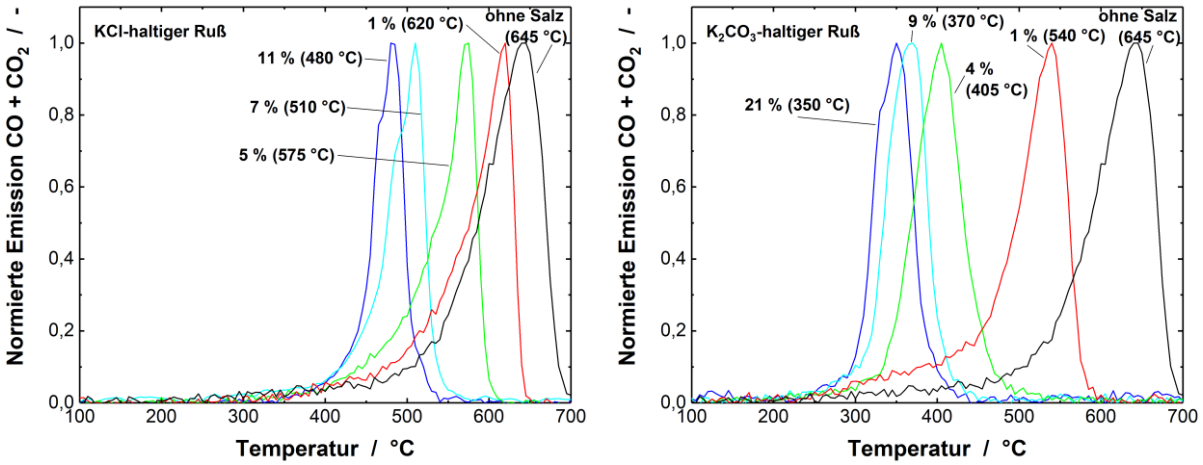


Abbildung 4.4: TPO-Profile KCl- und K_2CO_3-haltiger Ruße. Die Legende zeigt den Salzgehalt in Massenprozent und in Klammern die Temperatur der maximalen (CO + CO_2)-Emission (T_{max}).

T_{max} sinkt mit steigendem Salzgehalt. Der Zusatz von K_2CO_3 senkt T_{max} zudem signifikant weiter ab als KCl. Die niedrigste durch den Zusatz von K_2CO_3 (400 mM; 21 %) erreichbare T_{max} ist 350 °C, während der Zusatz von KCl (400 mM; 11 %) eine T_{max} von 480 °C erreicht. Selbst bei ähnlichem Salzgehalt (9 % K_2CO_3 gegenüber 11 % KCl) zeigt K_2CO_3-haltiger Ruß eine um mehr als 100 °C niedrigere T_{max} gegenüber KCl-haltigem Ruß. Unterschiede in den maximal erreichbaren T_{max} wurden bereits in vorherigen Arbeiten gefunden, jedoch nicht in solchem Ausmaß [48]. Es wurde daher der Einfluss weiterer K-Salze untersucht, die Ergebnisse sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

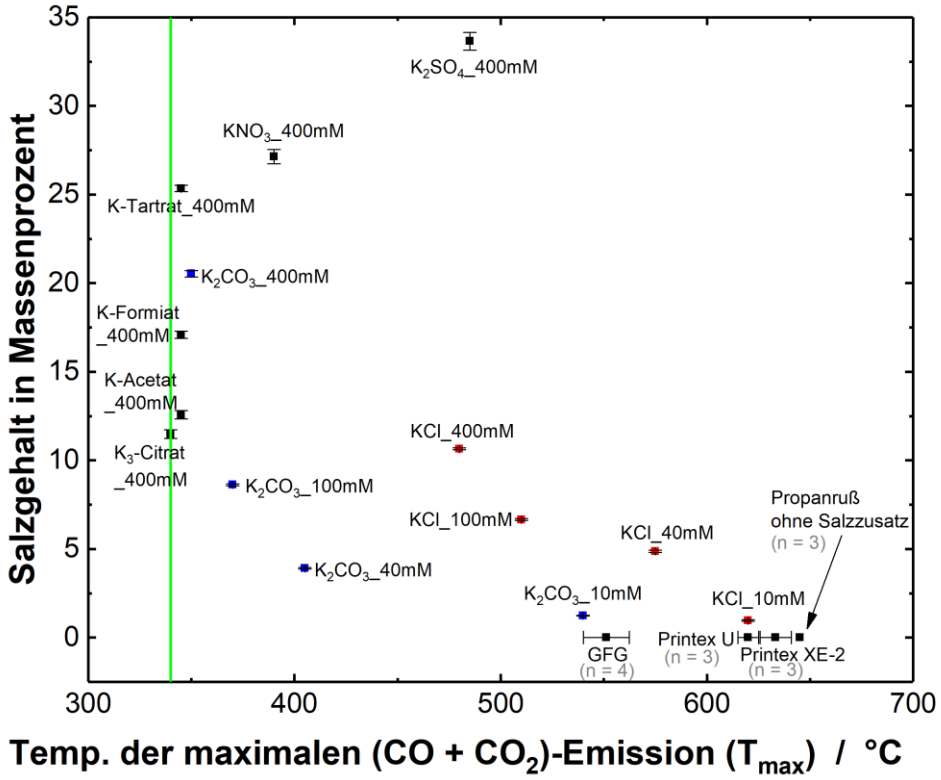


Abbildung 4.5: Salzgehalt im Ruß in Massenprozent gegen die Temperatur der maximalen (CO + CO_2)-Emission (T_{max}) in °C. Rot: KCl-haltige Ruße, blau: K_2CO_3-haltige Ruße, grün: niedrigste Temperaturen.

Alle zugegebenen Salze reduzieren T_{max} in Abhängigkeit vom Salzgehalt im Ruß sowie der vorliegenden Salzspezies. Beispielsweise führen 34 % K_2SO_4 im Ruß zu einer vergleichbaren Temperatur wie 11 % KCl. Bei gleichen Salzspezies in verschiedener Konzentration führen höhere Salzgehalte zu niedrigeren T_{max} (KCl: rot, K_2CO_3: blau; vgl. auch Abbildung 4.4). Die niedrigsten für K-Salze beobachteten T_{max} liegen bei 340 °C. K-Salze zeigen eine extrem gute Wirksamkeit im Vergleich zu vorherigen Versuchen, da die T_{max} bei geringerem Salzgehalt im Ruß nochmals deutlich erniedrigt werden konnten (z.B. um 75 °C bis 100 °C im Vergleich zu $CaSO_4$ oder NaCl [48]). Das kommerzielle Additiv Satacen® 3 (4 % Ferrocen-Verb. im Ruß) zeigt mit 305 °C die niedrigste T_{max}. Hier muss trotz ähnlicher Rußherstellungsbedingungen angemerkt werden, dass die Ferrocen-Verbindung in einem iso-paraffinischen Lösungsmittel vorliegt, welches sich in der Flamme selbst zu reaktiveren Rußbestandteilen zersetzen kann [342]. Da Ferrocen-Verbindungen in wässriger Phase praktisch unlöslich sind, ließ sich kein Versuch mit wässriger Ferrocen-Lösung durchführen [343]. Weiterhin könnten auch die Cyclopentadienyl-Ringsysteme des Ferrocens selbst zu reaktiven Rußvorläufern und Rußbausteinen zersetzt werden.

Die bereits angesprochenen CO/CO_2-Verhältnisse lassen sich ebenfalls gegen den Salzgehalt auftragen (Abbildung 4.6).

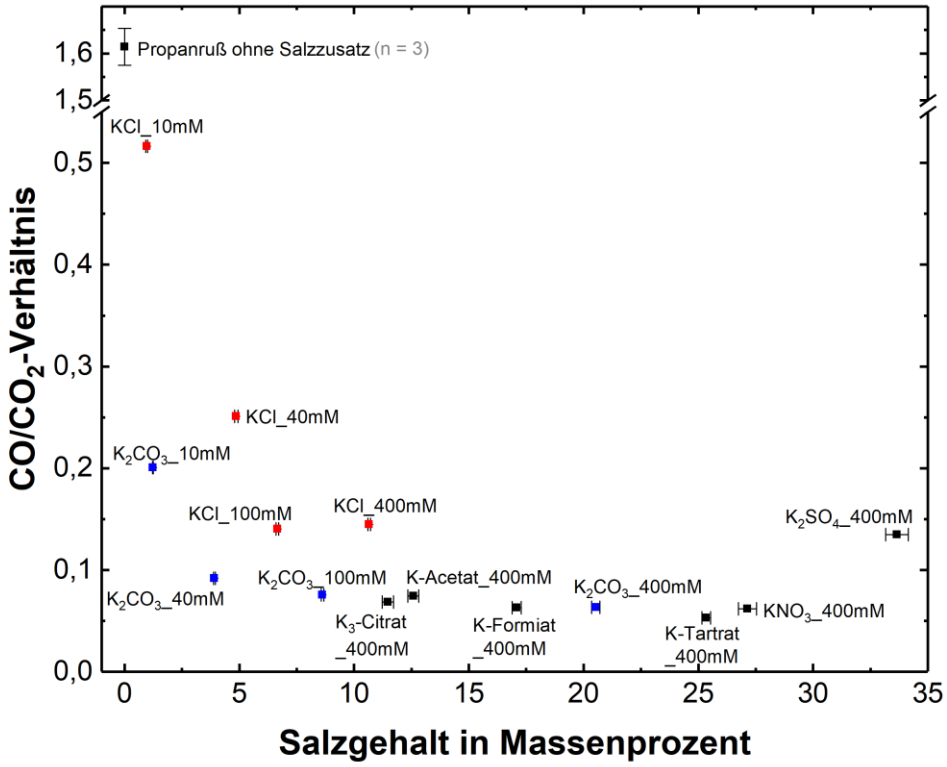


Abbildung 4.6: CO/CO_2-Verhältnis gegen den Salzgehalt im Ruß in Massenprozent. Rot: KCl-haltige Rußе, blau: K_2CO_3-haltige Rußе.

Die CO/CO_2-Verhältnisse sinken mit steigendem Salzgehalt im Ruß, was Literaturergebnisse bestätigt [46, 48, 49]. Propanruß ohne Salz weist ein signifikant höheres CO/CO_2-Verhältnis als die salzhaltigen Rußе auf. Dies bedeutet, dass durch Salzzusatz deutlich mehr CO_2 als CO freigesetzt wird. Werden die gleichen Salzspezies mit unterschiedlichem Salzgehalt verglichen (KCl: rot, K_2CO_3: blau), so ergeben sich fallende CO/CO_2-Verhältnisse mit steigendem Salzgehalt. Die niedrigsten beobachteten CO/CO_2-Verhältnisse liegen für alle K-haltigen Rußе bei ca. 0,05. Der Trend ist jedoch – wie bei den T_{max} – nicht nur vom Salzgehalt im Ruß abhängig, sondern auch von der jeweiligen Salzspezies, was z.B. durch das CO/CO_2-Verhältnis des K_2SO_4-haltigen Rußes verdeutlicht wird. Um eine Beeinflussung des CO/CO_2-Verhältnisses lediglich durch die niedrigeren Temperaturen auszuschließen, ist dieses in Abbildung 4.7 gegen die jeweiligen T_{max} gezeigt.

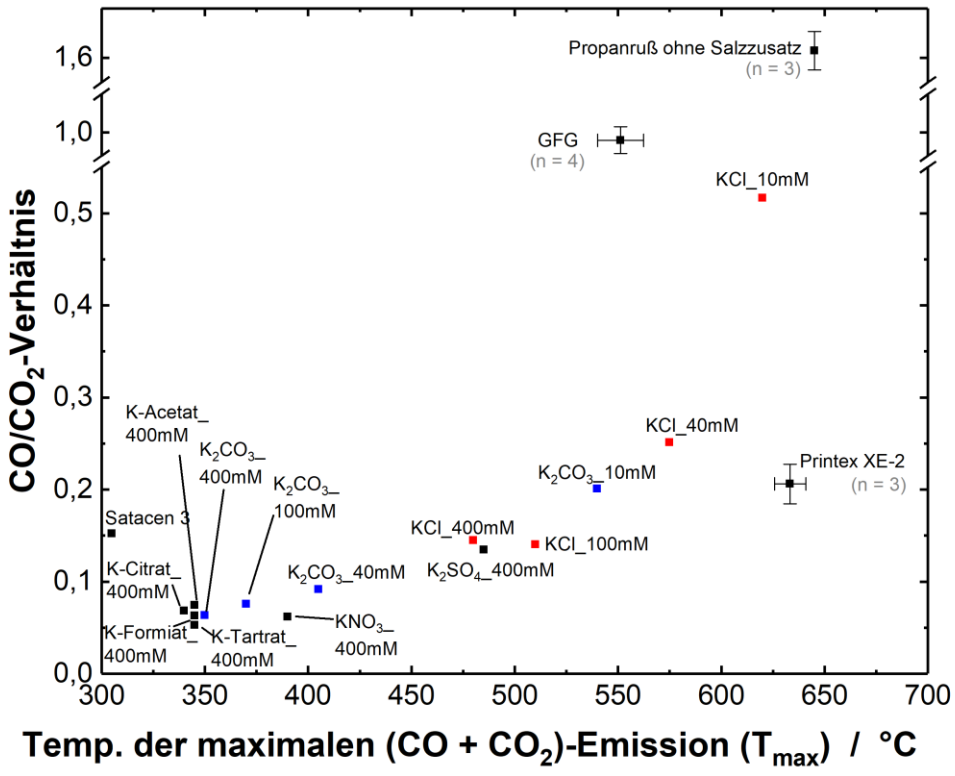


Abbildung 4.7: CO/CO_2-Verhältnis gegen die Temperatur der maximalen ($CO + CO_2$)-Emission in °C. Rot: KCl-haltige Ruße, blau: K_2CO_3-haltige Ruße.

Die zum Vergleich eingezeichneten Werte von GFG-Ruß und dem Industrieruß Printex XE-2 zeigen, dass auch bei höheren Temperaturen eine breite Spanne im CO/CO_2-Verhältnis (0,2 bis 1,7) möglich ist. Im Vergleich mit Satacen® 3 zeigen die Kaliumsalze eine noch stärkere Reduktion der CO/CO_2-Verhältnisse. Dieser Zusammenhang gilt allgemein für Alkali- und Erdalkalimetalle in Ruß und Kohle und untermauert damit Literaturergebnisse [48, 225, 237].

Abbildung 4.8 zeigt die Ergebnisse der Temperatur-programmierten Desorption (TPD) von Propanruß ohne Salzzusatz, sowie mit 11 % KCl bzw. 21 % K_2CO_3. Es wird deutlich, dass lediglich vom K_2CO_3-haltigen Ruß geringfügig CO_2 freigesetzt wird. Im KCl-haltigen Ruß liegen die CO_2-Emissionen um 2 ppm und damit in der normalen Schwankung des CO_2-Hintergrunds von ca. 4 ppm. Die CO_2-Emissionen von Propanruß ohne Salzzusatz schwanken ebenfalls im Hintergrundrauschen um 0 ppm. Die CO-Emissionen steigen für Propanruß ohne Salzzusatz minimal ab 600 °C an, für den KCl- als auch den K_2CO_3-haltigen Ruß etwas stärker, bleiben jedoch ebenfalls sehr niedrig (< 3 ppm). Die absoluten Emissionen sind für die drei Proben gut vergleichbar, da Filter mit annähernd gleicher Beladung von 4±0,1 mg genutzt wurden.

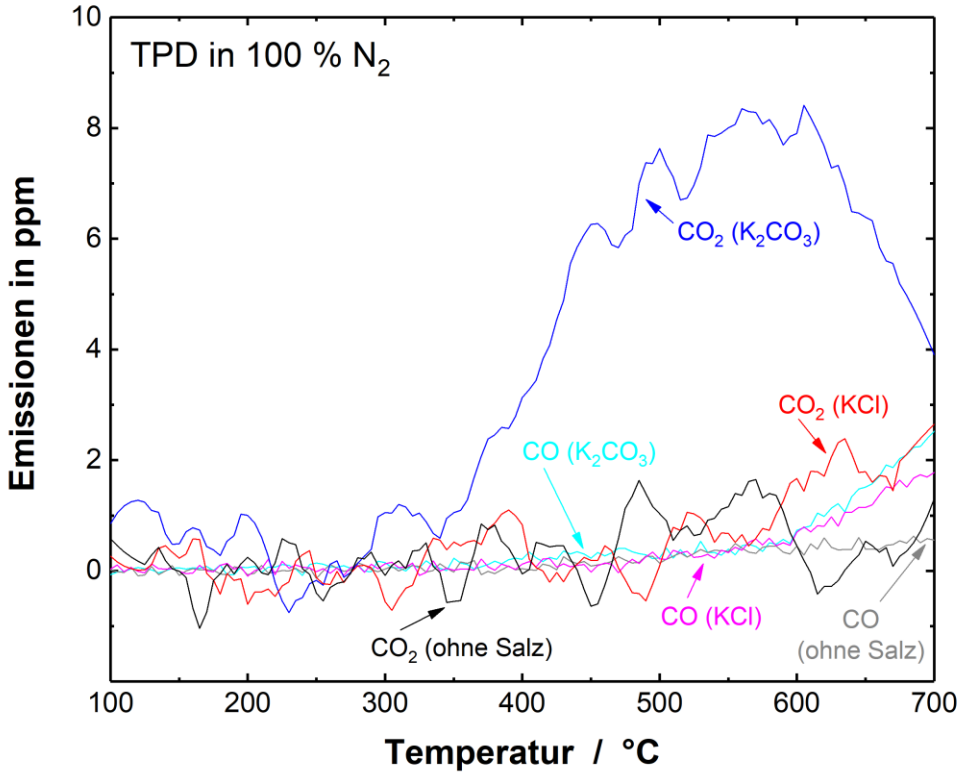


Abbildung 4.8: TPD-Profile von Propanruß ohne Salz, mit 11 % KCl bzw. 21 % K_2CO_3 (CO_2-Emissionen geglättet mit Savitzky-Golay-Filter, 2. Ordnung, 11 Punkte).

Die TPD-Messungen lassen darauf schließen, dass es lediglich im K_2CO_3-haltigen Ruß zur rein thermisch bedingten Freisetzung von CO_2 kommt. Ob dieses CO_2 aus dem K_2CO_3-Zusatz oder aus dem Ruß stammt und nur durch die Anwesenheit von K_2CO_3 freigesetzt wird, könnte beispielsweise durch isotopenmarkiertes K_2CO_3 geprüft werden. Daneben besteht die Möglichkeit, dass auf der Rußoberfläche adsorbierter Sauerstoff und/oder Sauerstoff aus dem K_2CO_3 thermisch freigesetzt wird und anschließend den Ruß geringfügig oxidiert. K_2CO_3 könnte des Weiteren unter Reduktion CO_2 freisetzen, welches wiederum ein schwaches Oxidationsmittel darstellt und somit selbst weiteres CO_2 freisetzen könnte. Im Vergleich zu den absoluten CO_2-Emissionen in den TPO-Messungen (typische Spitzenkonzentrationen von 130 ppm bis 180 ppm für die K_2CO_3- bzw. KCl-haltigen Rußе) sind die in der TPD auftretenden CO_2-Emissionen (Spitzenwerte < 8 ppm) jedoch äußerst gering, aber signifikant über dem Hintergrundrauschen.

4.3 Analyse der Rußstruktur mittels Raman-Mikroskopie

Abbildung 4.9 zeigt die Raman-Spektren der KCl- sowie K_2CO_3-haltigen Ruße. Die Ruße wurden unter gleichen Bedingungen hergestellt, es wurden lediglich die Konzentrationen der Salzlösungen variiert. Aus den Spektren können zwei grundlegende Erkenntnisse abgeleitet werden. Zum einen ändern sich die Spektren unter Salzzugabe kaum, zum anderen sind bei den K_2CO_3-haltigen Rußen keinerlei charakteristische Banden von K_2CO_3 zu erkennen. K_2CO_3 zeigt in reiner Form eine sehr stark ausgeprägte Bande bei ca. 1063 cm^{-1} (vgl. Abbildung 4.11, [344]), die in den Spektren der K_2CO_3-haltigen Ruße komplett fehlt. KCl ist Raman-inaktiv, eine Veränderung der Rußspektren durch den Einbau von KCl war jedoch nicht von Beginn an auszuschließen. Auch die Ergebnisse der jeweiligen 5-Banden-Fits zeigen keine Änderungen hinsichtlich der Positionen bzw. Intensitäten der Banden, Halbwertsbreiten, Flächen oder I(D)/I(G)-Verhältnisse und werden daher nicht weiter betrachtet.

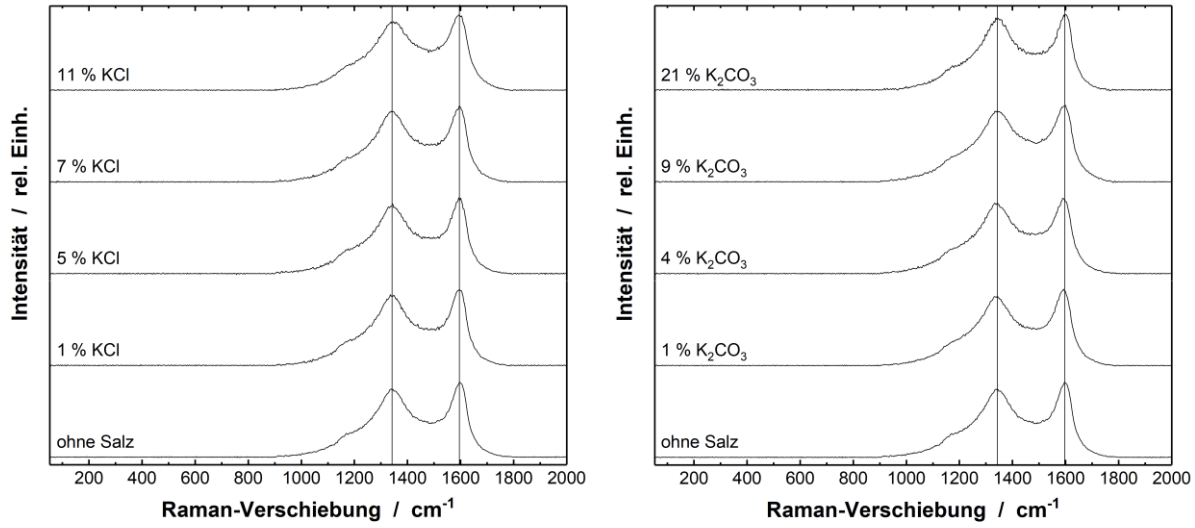


Abbildung 4.9: Raman-Spektren der KCl- bzw. K_2CO_3-haltigen Ruße (Mittelwerte aus jeweils drei Proben).

Abbildung 4.10 zeigt zum Vergleich die Raman-Spektren der aus 400 mM Salzlösungen hergestellten Ruße. Die Spektren wurden mit den gleichen Bedingungen wie die KCl- und K_2CO_3-haltigen Ruße aufgenommen. Die Änderungen zwischen den einzelnen Rußspektren sind dabei nicht signifikant. Selbst bei 34 % K_2SO_4 im Ruß kann kein signifikanter Unterschied zum Rußspektrum ohne Salzzusatz festgestellt werden. Auch hier zeigen die jeweiligen 5-Banden-Fits keine signifikanten Änderungen und werden daher nicht weiter betrachtet.

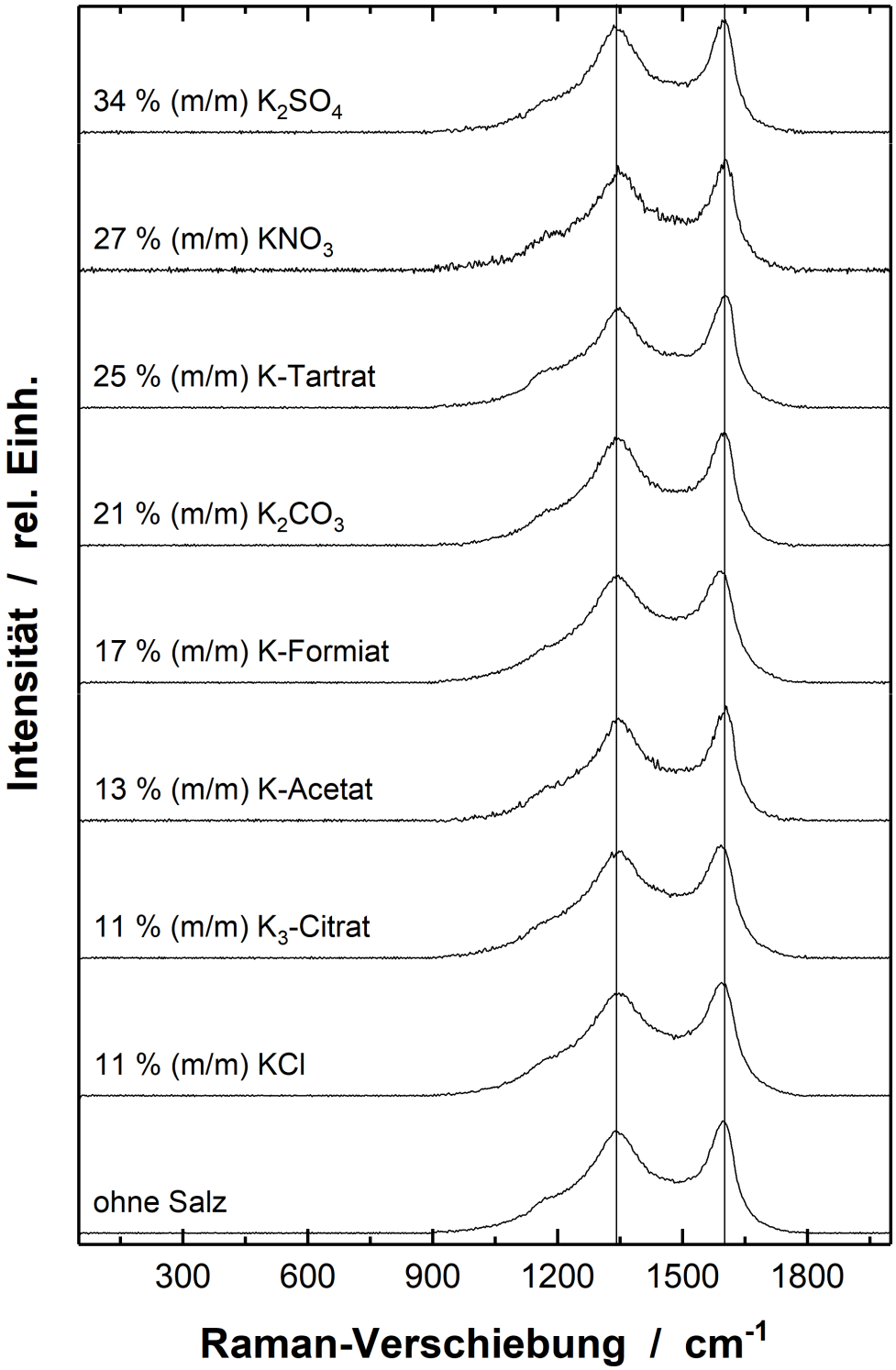


Abbildung 4.10: Raman-Spektren der Ruße, die unter Zugabe von 400 mM Salzlösungen hergestellt wurden.

In Abbildung 4.11 sind die Raman-Spektren der Salze, die zur Herstellung der im Zerstäuber vorgelegten Salzlösungen verwendet wurden, gezeigt. Bis auf KCl zeigen alle Salze mindestens eine sehr charakteristische und intensive Bande. Keine dieser charakteristischen Banden kann in den salzhaltigen Rußen nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 4.10). Wie in der Literatur diskutiert [48], bleiben Salze nach thermischer Oxidation des Rußes erhalten, wenn sie nicht im betrachteten Temperaturbereich zersetzt werden. Auch wenn die Salze im Ruß nicht kristallin, sondern amorph vorliegen, müssten zumindest Schultern oder schwache, breite Banden erscheinen.

Es kann daher geschlossen werden, dass die aus der Raman-Mikroskopie abgeleitete Rußstruktur durch die betrachteten Salze nicht verändert wird, was vorherige Ergebnisse bestätigt [48, 49]. In Anbetracht weiterer Literatur, die die Oxidationsreaktivität von Rußen mit deren Struktur verknüpft [163, 259, 304-306], bedeutet dies, dass die Raman-Mikroskopie nicht geeignet ist, um salz-, mineral- oder aschehaltige Rußproben hinsichtlich ihrer Oxidationsreaktivität ausreichend zu charakterisieren. Da die Salze die Oxidationsreaktivität der Ruße aber definitiv beeinflussen (vgl. Abschnitt 4.2), muss die Beeinflussung in einer Art und Weise erfolgen, für die die Raman-Mikroskopie nicht die nötige räumliche Auflösung liefert.

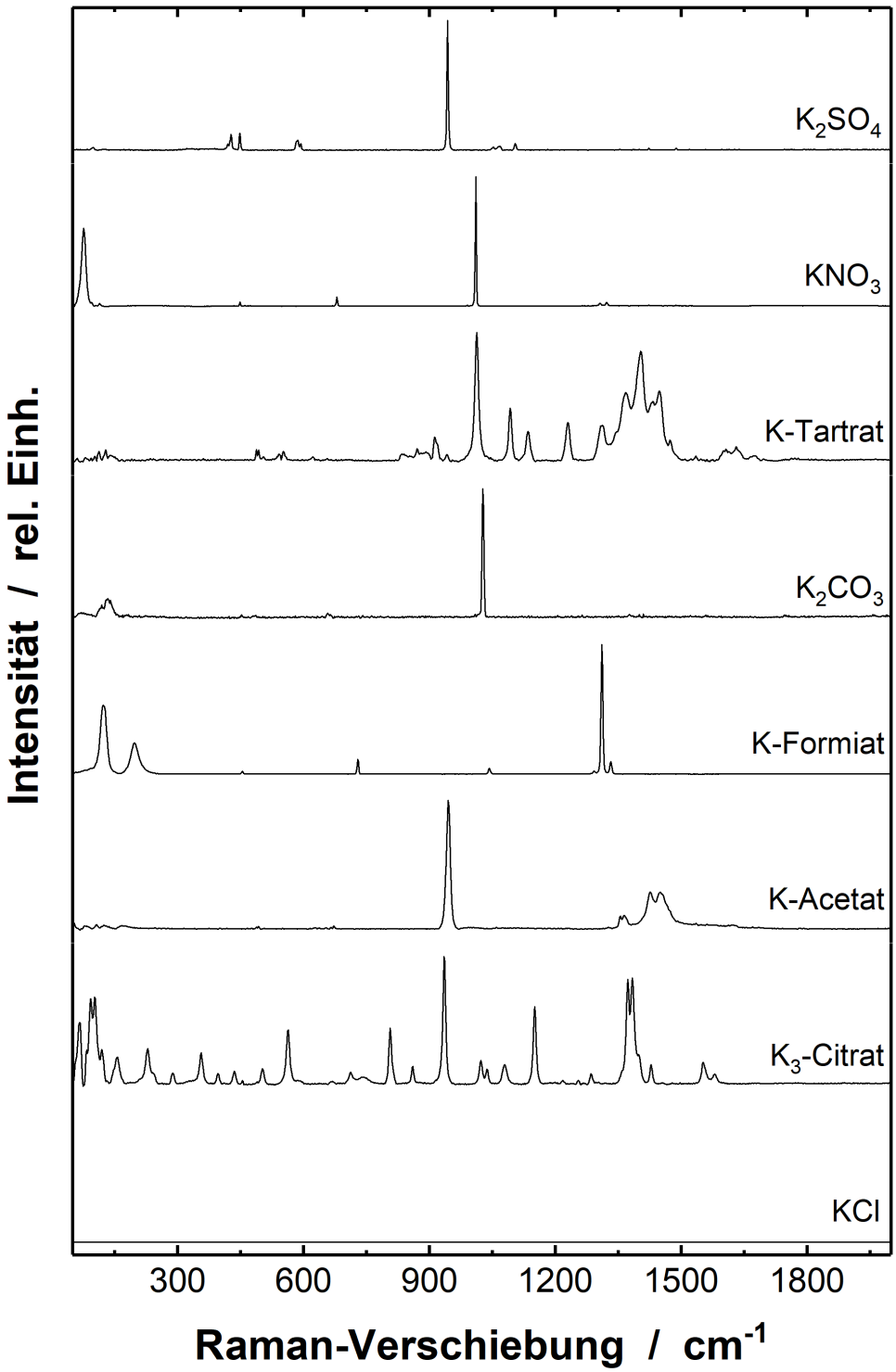


Abbildung 4.11: Raman-Spektren der Salze, die zur Herstellung der später vernebelten Salzlösungen verwendet wurden.

Abbildung 4.12 zeigt die Raman-Spektren verschiedener Industrieruße, von GFG-Ruß sowie von Propanruß ohne Salz.

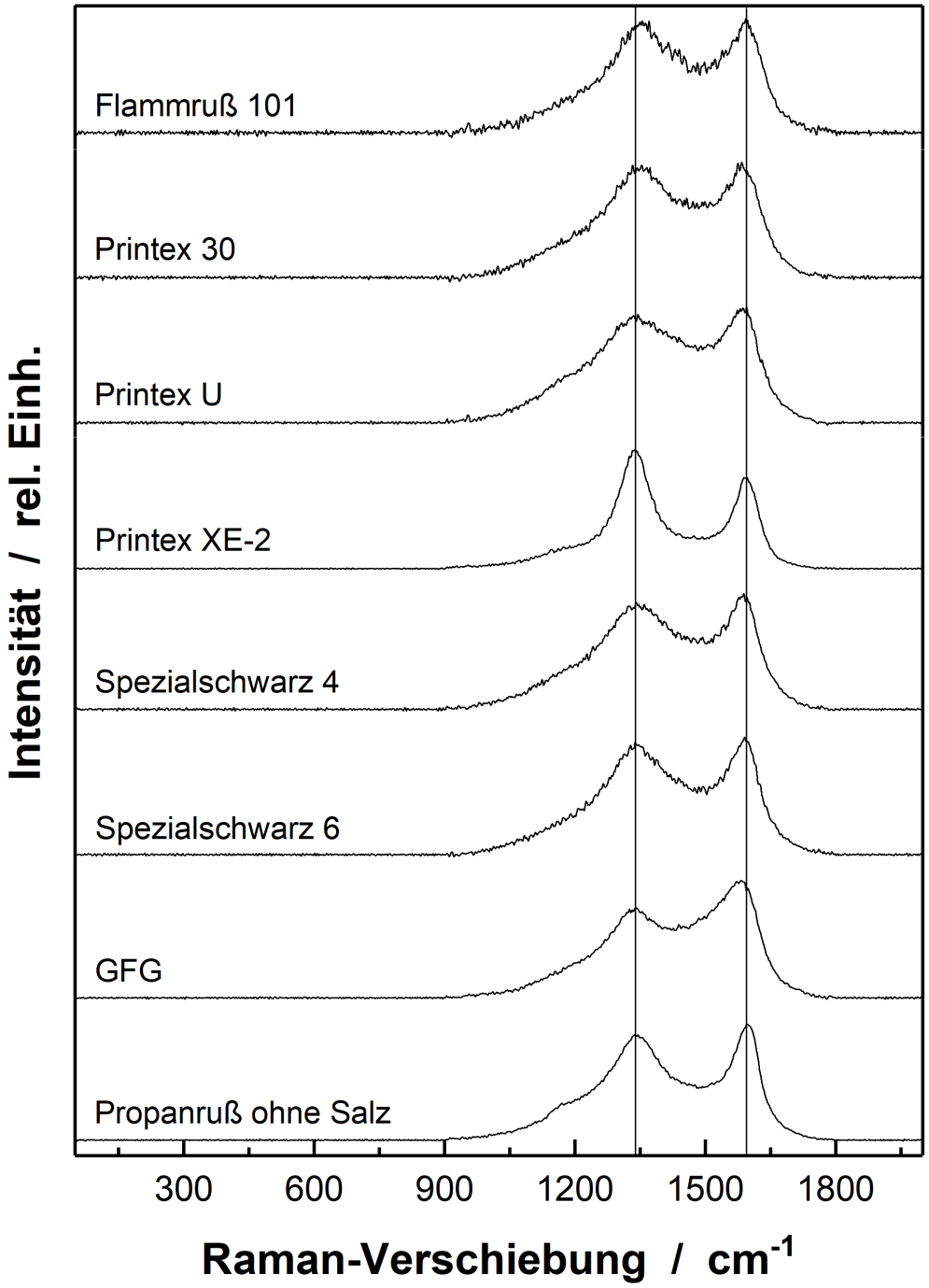


Abbildung 4.12: Raman-Spektren einiger Industrieruße sowie von GFG-Ruß und Propanruß ohne Salz.

Anders als bei den bereits besprochenen Propanrußen zeigen die Industrieruße signifikante Unterschiede, die auf verschiedene Rußstrukturen hindeuten. Während sich die Positionen der Rußbanden kaum verändern, zeigen diese verschiedene Halbwertsbreiten (FWHM) als auch Intensitätsverhältnisse zueinander (Tabelle 4.2). Die I(D)/I(G)-Verhältnisse der meisten Ruße

liegen um 1, GFG-Ruß zeigt aber z.B. eine deutlich intensivere G-Bande und größere FWHM, wogegen Printex XE-2 eine intensivere D-Bande und kleinere FWHM zeigt. Printex XE-2 zeigt daher vergleichsweise hohe strukturelle Ordnung, während GFG-Ruß wenig graphitisiert und damit eher amorph vorliegt, was sowohl durch die IR-Spektren als auch durch die Oxidationsreaktivität dieser Ruße untermauert wird (vgl. Abschnitt 4.4 sowie 4.2). Die Spektren der Industrieruße als auch die Ergebnisse der 5-Banden-Fits stimmen sehr gut mit bekannten Literaturwerten überein und werden daher im Rahmen dieser Arbeit nicht eingehender diskutiert [163, 301].

Tabelle 4.2: I(D)/I(G)-Verhältnisse und FWHM der D1-Bande der Industrieruße sowie von GFG und Propanruß ohne Salz (n = 3).

Ruß	**I(D)/I(G)**	**FWHM (D1)**
Flammruß 101	0,97±0,05	161±35
Printex 30	0,98±0,03	192±13
Printex U	0,93±0,02	180±9
Printex XE-2	1,31±0,04	93±1
Spezialschwarz 4	0,92±0,02	212±6
Spezialschwarz 6	0,95±0,02	168±8
GFG	0,75±0,01	167±10
Propanruß ohne Salz	0,90±0,01	156±5

4.4 Analyse der Rußstruktur mittels Infrarotspektroskopie

Die IR erlaubt eine Charakterisierung der funktionellen organischen Gruppen im Ruß. Wie bereits bei der Raman-Mikroskopie werden die verschiedenen KCl- und K_2CO_3-haltigen Rußе genauer betrachtet. Abbildung 4.13 zeigt die Infrarotspektren der KCl-haltigen Rußе (normiert auf die Intensität der Bande bei 1020 cm^{-1}).

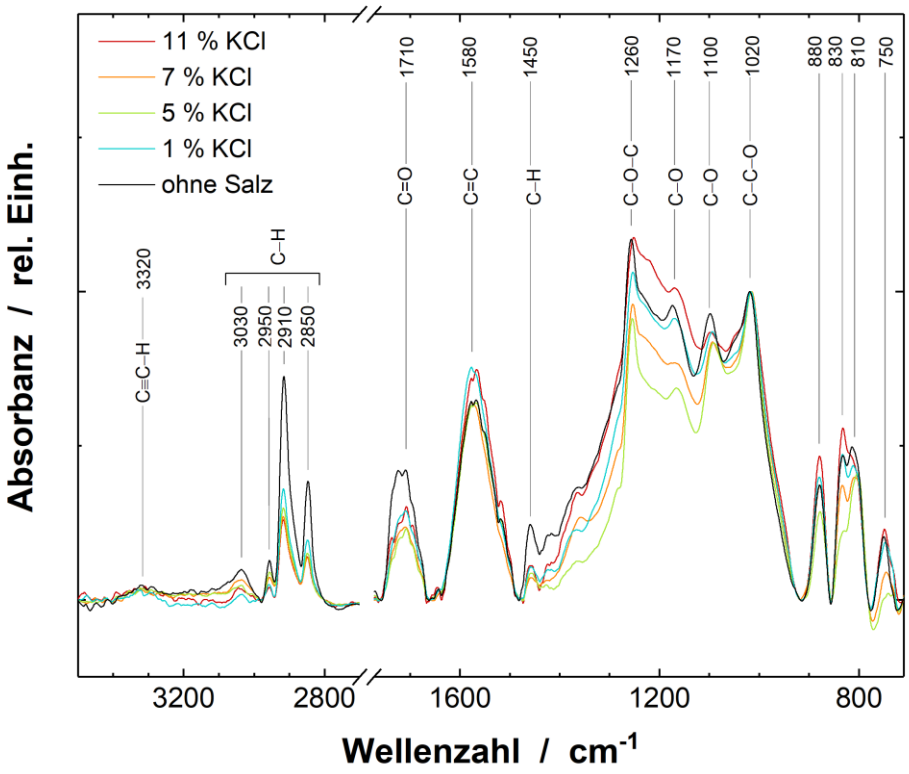


Abbildung 4.13: IR-Spektren der KCl-haltigen Rußе.

Die IR-Spektren der KCl-haltigen Rußе zeigen trotz der erhöhten Oxidationsreaktivität (vgl. Abschnitt 4.2) keine nennenswerte Veränderung gegenüber dem reinen Propanruß. Da die IR-Spektren deutlich von der Basislinienkorrektur sowie der Normierung abhängen und ohne zusätzlichen Standard vermessen wurden, sollten lediglich aus dem Auftreten von Banden und nicht aus den Verhältnissen der Intensitäten einzelner Banden zueinander Schlussfolgerungen gezogen werden. Die Signalzuordnung der funktionellen Gruppen erfolgte anhand von bekannten Zuordnungen aus der Literatur [151, 290-292, 345, 346]. Die Rußproben weisen folgende funktionelle Gruppen auf (Tabelle 4.3), KCl selbst ist IR-inaktiv:

Tabelle 4.3: Aus den IR-Spektren abgeleitete funktion. Gruppen, zugeordnet nach [151, 290-292, 345, 346].

Bande [cm^{-1}]	Funktionelle Gruppe
3320	C-H-Streckschwingung (Acetylen-Gruppen)
3030	C-H-Streckschwingung (Aromaten/Alkene)
2950	C-H-Streckschwingung, asymmetrisch (Methylgruppen)
2910	C-H-Streckschwingung, asymmetrisch (Methylengruppen)
2850	C-H-Streckschwingung, symmetrisch/asymmetrisch (Methyl(en)gruppen)
1710	C=O-Streckschwingung (Carbonylgruppen)
1580	C=C-Schwingung / Graphitbande (Aromaten)
1450	C-H-Streckschwingung (Alkengruppen) / Scherschwingung (aliphat. Gr.)
1260	C-O-C-Streckschwingung (Ether/Ester/-O-H u.a.)
1170	C-O-Streckschwingung (Ether/Ester/-O-H u.a.)
1100	C-O-Streckschwingung (Ether/Ester/-O-H u.a.)
1020	C-C-O-Streckschwingung (Hydroxygruppen, ungesättigt) / C-H-Schwingungen in der Ebene („in-plane“)
880 - 750	C-H-Schwingungen aus der Ebene heraus („out-of-plane“)

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Raman- und IR-Spektren zeigen die IR-Spektren K_2CO_3-haltiger Ruße deutlichere Unterschiede. Diese Spektren sowie das Spektrum von reinem K_2CO_3 sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Spektren sind dabei zur besseren Vergleichbarkeit mit den KCl-haltigen Rußen ebenfalls auf die Intensität der Bande bei 1020 cm^{-1} normiert, obwohl diese hier deutlich weniger ausgeprägt ist. Der Einfluss dieser nicht optimalen Normierung tritt vor allem beim Spektrum des 9 % K_2CO_3-haltigen Rußes hervor. Da dort die Bande bei 1020 cm^{-1} sehr schwach ausgeprägt ist, werden die übrigen Banden umso deutlicher hervorgehoben. Wie bereits erwähnt, sollten die Intensitäten daher nicht direkt miteinander verglichen werden. Viel wichtiger ist, dass in den K_2CO_3-haltigen Rußen Banden durch das enthaltene K_2CO_3 hervorgerufen werden und damit im Gegensatz zur Raman-Mikroskopie Änderungen an der Rußstruktur sichtbar werden.

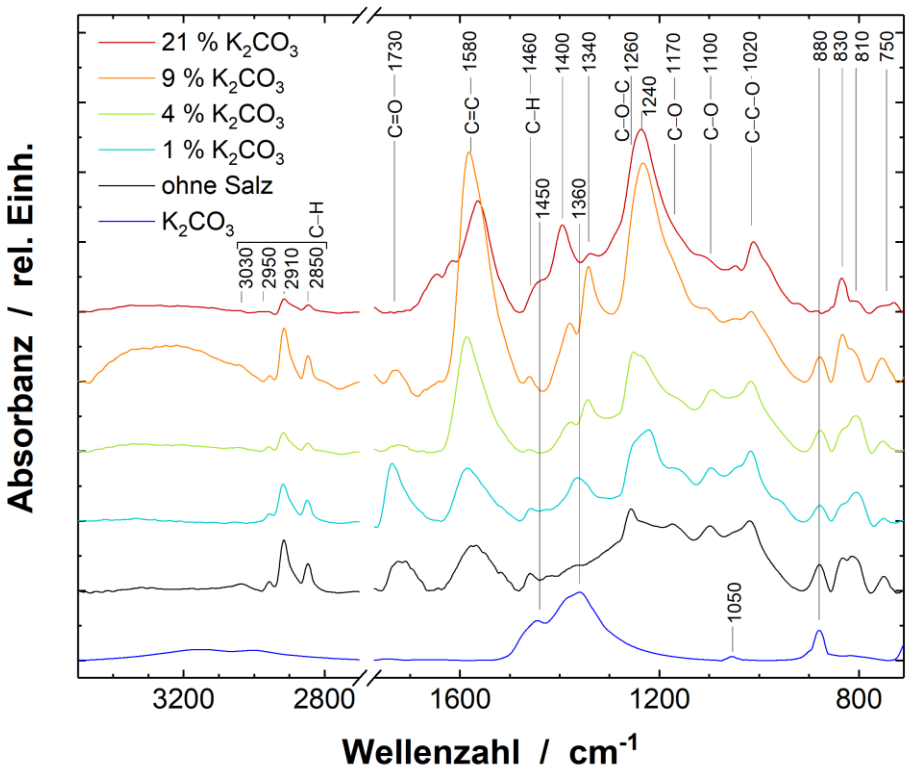


Abbildung 4.14: IR-Spektren der K_2CO_3-haltigen Ruße sowie von reinem K_2CO_3.

Reines K_2CO_3 zeigt mehrere deutliche Banden, v.a. die Banden bei 1450 cm^{-1} sowie 1360 cm^{-1} [347]. In den untersuchten salzhaltigen Rußen treten in diesem Bereich ebenfalls neue Banden auf (1400 cm^{-1} bzw. 1340 cm^{-1}), die im reinen Propanruß ohne Salz nicht auftreten. Weitere Banden des K_2CO_3 sind aufgrund von Überlagerungen durch Rußbanden nicht deutlich erkennbar. Die auftretenden Rußbanden entsprechen ansonsten den bei reinem Propanruß auftretenden Banden. Ein weiterer Effekt, der durch K_2CO_3 hervorgerufen wird, besteht darin, dass die in den Rußspektren auftretenden Banden des K_2CO_3 die übrigen Banden dominieren bzw. unterdrücken, weshalb Aussagen über fehlende bzw. wenig ausgeprägte Banden besonders in den Spektren mit hohen K_2CO_3-Gehalten schwierig sind. Eine weitere interessante Bande stellt die Bande bei 1240 cm^{-1} dar. Diese fehlt im reinen Propanruß sowie bei den KCl-haltigen Rußen und könnte sowohl durch eine Änderung der Rußstruktur im Bereich der Ester/Ether/-O-H-Banden (z.B. durch teilweisen Einbau der Carbonat-/Carboxylstruktur) als auch durch mögliche K_xO_y-Spezies hervorgerufen werden. Das wichtigste Ergebnis der IR-Untersuchungen an den K_2CO_3-haltigen Rußen ist daher, dass neue Banden im Ruß durch K_2CO_3 hervorgerufen werden.

Abbildung 4.15 zeigt die erzielten IR-Spektren verschiedener Industrieruße sowie von GFG-Ruß und Propanruß ohne Salz (normiert auf die jeweils intensivste Bande). Die Markierungen zeigen diverse intensivere Banden, die allerdings nicht in allen Spektren vorhanden sind.

Die Industrieruße zeigen ähnliche Banden wie Propanruß, jedoch in deutlich geringerer Intensität. Die Hauptbanden sind die Carbonylbande (~1710 cm^{-1}) und die aromatische Bande (~1550 cm^{-1}). Die aromatischen Banden der Industrieruße deuten auf eine ausgeprägte, graphitische Struktur und damit geringe Oxidationsreaktivitäten hin. Die Carbonylbanden deuten hingegen auf eventuelle oxidative Nachbehandlungen oder teilweise oxidierte Rußproben hin. Die C-H-Streckschwingungen im Bereich um 3000 cm^{-1} sind aufgrund der geringen Intensitäten kaum erkennbar.

GFG-Ruß zeigt im Vergleich zum Propanruß deutlich intensivere Carbonylbanden, was auf eine geringfügige Oxidation durch die hohe Reaktivität hindeutet. Die Oxidation könnte sowohl während der Rußerzeugung durch Sauerstoff-Verunreinigungen im Argon oder den Graphitelektroden, durch eine leicht undichte GFG-Kammer, als auch durch Lagerungseffekte und aufgrund der hohen Oberfläche (vgl. Abschnitt 4.5) erfolgt sein [290, 348, 349]. Die im Vergleich zum Propanruß ausgeprägte Bande bei 1380 cm^{-1} deutet auf einen größeren Anteil an Alkanen oder Alkylgruppen hin, allerdings kann diese Bande auch Heteroaromaten zugeordnet werden [345, 346]. Zudem ist eine weitere C-H-Schwingung aus der Ebene heraus bei ca. 910 cm^{-1} zu erkennen, während die anderen C-H-Schwingungen in diesem Bereich fast nicht ausgeprägt sind. Die getroffenen Schlussfolgerungen werden sowohl durch die Raman-Spektren als auch die Oxidationsreaktivitäten untermauert (vgl. Abschnitte 4.2 sowie 4.3).

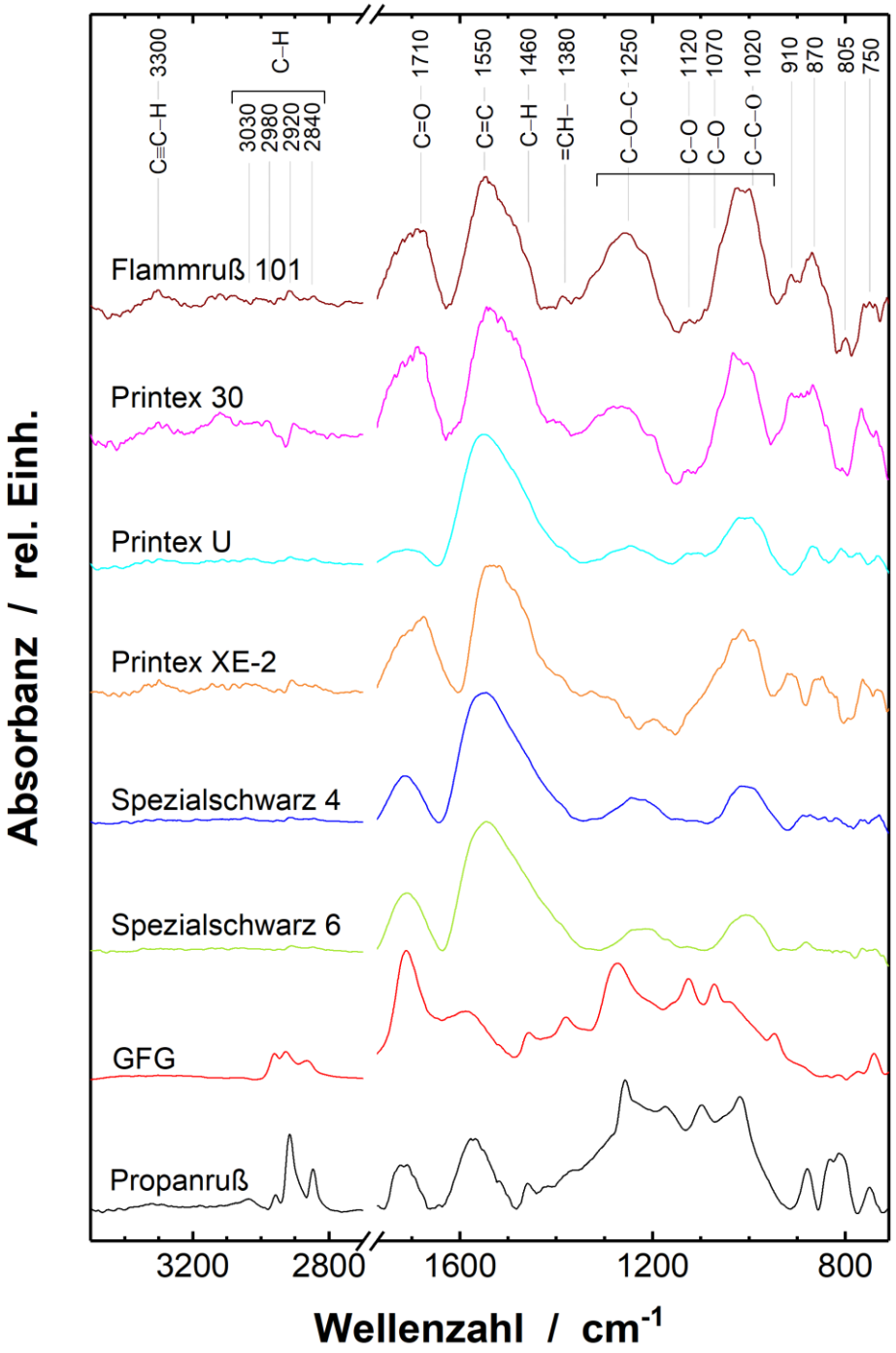


Abbildung 4.15: IR-Spektren einiger Industrieruße sowie von GFG-Ruß und Propanruß ohne Salz.

4.5 Bestimmung der Rußoberflächen mittels BET-Analyse

Die Isothermen aller untersuchten Ruße verlaufen sehr ähnlich gemäß der BET Typ II-Klassifizierung mit leichter Hysterese vom Typ H3 oder H4. Die Adsorptionsisotherme ist dabei die jeweils niedriger liegende Kurve, die Desorptionsisotherme der höher liegende Teil. Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 4.16 ausgewählte Isothermen der Propanruße gezeigt.

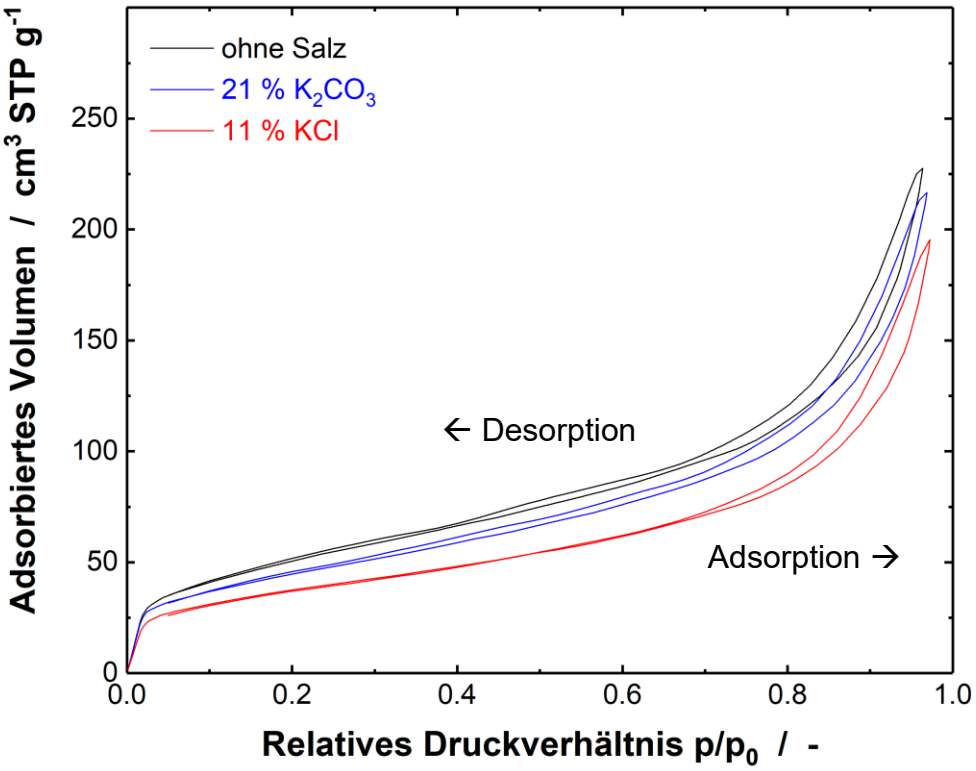


Abbildung 4.16: Ausgewählte N_2-Sorptionsisothermen der Propanruße.

Typ II-Isothermen deuten im Allgemeinen auf nichtporöse oder makroporöse Adsorbentien hin und damit auf Einzelschicht- und Mehrschicht-Adsorption [319]. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass der Anteil an Mikro- und Mesoporen relativ gering ist. Der Hysteresetyp H3 wird meist bei beweglichen Aggregaten oder Plättchen gefunden, zudem kann er auftreten, wenn Makroporen vorhanden, aber nicht gänzlich gefüllt sind. Der Hysteresetyp H4 ist ähnlich zu H3, deutet auf die Füllung von Mikroporen und wird häufig bei Zeolithen sowie mikro- bis mesoporösen Kohlenstoffverbindungen beobachtet [319]. Letzteres widerspricht der Interpretation der klassischen Typ II-Isotherme; die Hysterese ist jedoch nur sehr schwach ausgeprägt. Abbildung 4.17 zeigt die Isothermen einiger Industrieruße.

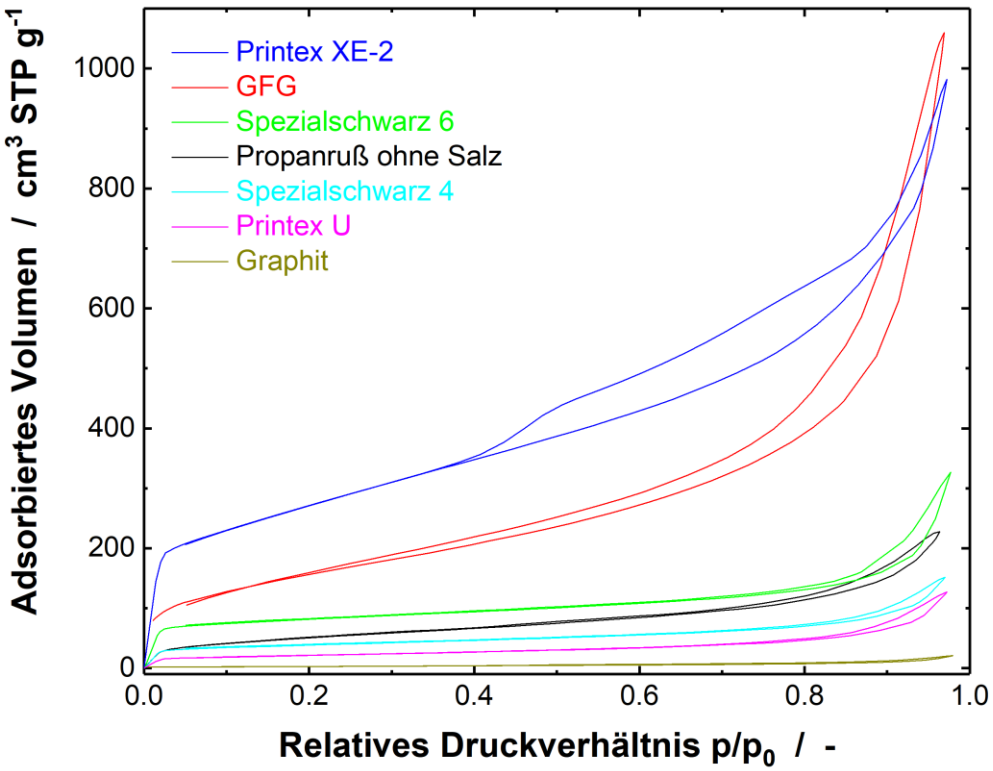


Abbildung 4.17: N_2-Sorptionsisothermen einiger Industrieruße sowie des Propanrußes ohne Salzzusatz.

Für die Industrieruße und Graphit liegen ebenfalls Typ II-Isothermen vor. Zudem wird bei Printex XE-2, GFG und Graphit eine ausgeprägte Hysterese vom Typ H3 beobachtet; bei den anderen Rußen ist die Hysterese weniger deutlich ausgeprägt. Graphit zeigt nur sehr geringe Adsorption, während Printex XE-2 sowie GFG starke Adsorption zeigen. Die Isothermen der selbst hergestellten Propanruße liegen im Bereich zwischen Spezialschwarz 6 und Spezialschwarz 4.

Tabelle 4.4 fasst die aus den Isothermen berechneten BET-Oberflächen und die zugehörigen BET-Parameter zusammen (C-Wert: BET-Konstante, V_m: Volumen der adsorbierten Einzelschicht).

Tabelle 4.4: Übersicht der BET-Oberflächen und BET-Parameter (Industrieruße und Propanruße). Punkte: Anzahl der Punkte im linearen Bereich. Die Werte der Bestimmtheitsmaße R^2 und linearen Bereiche der mehrfach gemessenen Proben unterscheiden sich nicht signifikant.

Ruß	BET-Oberfläche	C-Wert	V_m	R^2	Punkte	Linearer Bereich p/p_0	
	$m^2\ g^{-1}$	-	$cm^3\ STP\ g^{-1}$			von	bis
Printex XE-2	**969**	141	223	1,0000	7	0,05	0,26
GFG (*n = 2*)	**590±22**	73±7	136±5	0,9999	6;6	0,05	0,26
Spezialschwarz 6	**296**	771	68	1,0000	8	0,02	0,10
Spezialschwarz 4	**137**	394	31	1,0000	7	0,03	0,15
Printex U	**75**	275	17	1,0000	11	0,03	0,23
Printex 30	**74**	254	17	1,0000	7	0,04	0,24
Flammruß 101	**18**	472	4	0,9998	6	0,01	0,05
Graphit (*n = 5*)	**10±0,5**	41±11	2±0.1	0,9992	11;8;7;7;10	0,06	0,36
Propanruß (*n = 3*)	**197±6,2**	73±8	45±1	0,9999	8;10;6	0,05	0,26
KCl (1 %)	**185**	45	42	0,9999	8	0,05	0,33
KCl (5 %)	**188**	55	43	0,9999	8	0,05	0,30
KCl (7 %)	**183**	59	42	0,9999	9	0,04	0,31
KCl (11 %)	**136**	91	31	1,0000	10	0,03	0,25
K_2CO_3 (1 %)	**156**	49	36	0,9999	10	0,04	0,31
K_2CO_3 (4 %)	**174**	63	40	0,9999	9	0,04	0,31
K_2CO_3 (9 %)	**169**	53	39	0,9999	6	0,06	0,25
K_2CO_3 (21 %)	**163**	74	38	0,9999	7	0,05	0,26
K_2SO_4 (34 %)	**135**	49	31	0,9999	8	0,06	0,33
KNO_3 (27 %)	**117**	38	27	0,9998	7	0,06	0,31
K-Tartrat (25 %)	**138**	56	32	0,9999	7	0,05	0,26
K-Formiat (17 %)	**162**	52	37	0,9999	7	0,05	0,32
K-Acetat (13 %)	**163**	65	38	0,9999	9	0,04	0,30

Die aus den Isothermen abgeleiteten BET-Oberflächen der Industrie- und Propanruße unterscheiden sich deutlich. Die Industrieruße zeigen dabei stark unterschiedliche BET-Oberflächen. Printex XE-2 weist die größte Oberfläche auf, die zudem gut mit Literaturwerten übereinstimmt [350, 351]. Es handelt sich um einen Hochleitfähigkeitsruß mit sehr kleinen Primärpartikeln, die in einer komplexen, hochverzweigten Struktur aggregiert vorliegen und somit zu einem

Pulver mit geringer Dichte führen, welches ein im Vergleich zu anderen Rußen extrem hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis aufweist [352]. Die Strukturen entstehen meist durch komplizierte Nachbehandlungsverfahren in stark überhitztem Wasserdampf [353]. Die BET-Oberflächen der weiteren Industrieruße stimmen allesamt sehr gut mit Literaturwerten überein [337, 353]. Für Graphit wurde eine 5-fach-Messung durchgeführt, um die Standardabweichung des Messgeräts zu bestimmen; diese liegt bei 4,9 %. Auch die anderen mehrfach gemessenen Proben liegen innerhalb dieser Standardabweichung (Propanruß (n = 3): ±3,2 %, GFG (n = 2): ±3,8 %).

Mit Blick auf die BET-Oberflächen der salzhaltigen Propanruße wird ersichtlich, dass ein Vergleich der BET-Oberflächen lediglich innerhalb des gleichen Rußtyps sinnvoll ist, da die Unterschiede gegenüber den breit gestreuten BET-Oberflächen der Industrieruße nur gering sind. Ein Vergleich mit den Industrierußen ist zudem schwierig, da die Herstellungsbedingungen und Nachbehandlungsverfahren zumeist nicht öffentlich sind. Aus diesen Gründen werden im Folgenden nur die Propanruße diskutiert. Abbildung 4.18 zeigt die BET-Oberflächen der salzhaltigen Propanruße mit dem maximalen Standardfehler von 4,9 % in Abhängigkeit des Salzgehalts im Ruß.

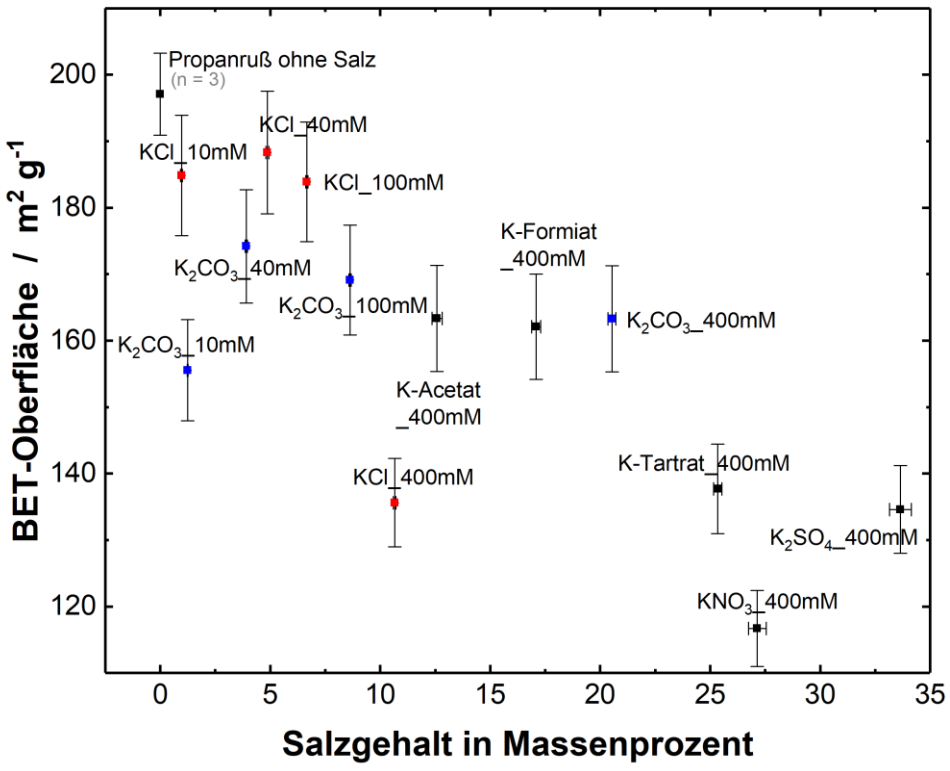


Abbildung 4.18: BET-Oberflächen der salzhaltigen Propanruße (rot: KCl-haltig, blau: K_2CO_3-haltig).

Die BET-Oberflächen nehmen mit steigendem Salzgehalt ab. Während die KCl-haltigen Ruße bis ca. 7 % Salzgehalt noch in einem vergleichbaren Bereich liegen, zeigt der 11 %ige KCl-Ruß eine deutlich niedrigere BET-Oberfläche. Für die K_2CO_3-haltigen Ruße ist der Trend nicht eindeutig, da bereits ein Salzgehalt von 1 % zu einer deutlichen Reduktion der BET-Oberfläche führt. Mit dieser Ausnahme existiert auch hier ein leichter Trend zu abnehmender BET-Oberfläche mit steigendem Salzgehalt. Besonders stark erniedrigte BET-Oberflächen zeigen die Ruße mit hohem Gehalt an KCl, K-Tartrat, KNO_3 sowie K_2SO_4. Bevor auf mögliche Gründe für die niedrigeren BET-Oberflächen eingegangen wird, soll der Zusammenhang auch in Abhängigkeit der die jeweiligen T_{max} (TPO) betrachtet werden (Abbildung 4.19).

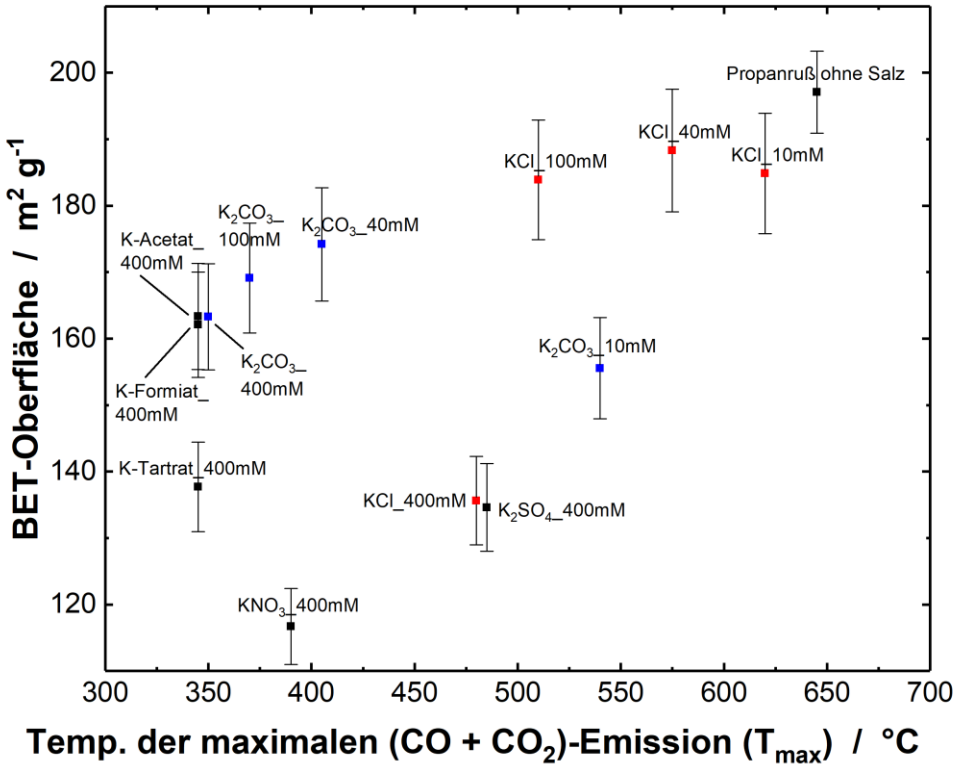


Abbildung 4.19: BET-Oberflächen gegen T_{max} (TPO) in °C (rot: KCl-haltig, blau: K_2CO_3-haltig).

Die BET-Oberflächen sind bei niedrigeren T_{max} tendenziell ebenfalls niedriger, der Zusammenhang kann jedoch nicht abschließend geklärt werden, da besonders niedrige BET-Oberflächen (z.B. KCl_400mM, K_2SO_4, KNO_3) nicht zwangsläufig zu den niedrigsten T_{max} (z.B. K-Acetat, K-Formiat, K_2CO_3_400mM) führen.

Im vorliegenden Fall scheinen höhere Reaktivitäten mit niedrigeren Oberflächen einherzugehen. Eine mögliche Erklärung stellt die häufig nachgewiesene Mobilität von K-Salzen dar

[202, 216, 217, 233-235, 237]. Die K-Salze könnten zu Beginn in den Poren der Ruße sitzen oder Oberflächen partiell belegen und damit die für die BET-Messung verfügbare Oberfläche verringern. Bei Start der TPO bzw. bei Überschreiten der Tammann-Temperatur ($T_T = 0{,}52 \cdot T_s$), ab der die Mobilität einsetzt [192, 354], können die K-Salze die Poren wieder freigeben und sich dank ihrer hohen Mobilität auf der Rußoberfläche sehr schnell zu den jeweiligen Oxidationszentren bewegen. Eine Übersicht der T_{max} in Bezug auf die Schmelzpunkte der Salze (T_s) und die zugehörigen Tammann-Temperaturen (T_T) ist in Tabelle 4.5 gezeigt.

Tabelle 4.5: T_{max}, Schmelzpunkte der Salze (T_s; dec = Zersetzung) und Tammann-Temperaturen (T_T)

Ruß	BET / m² g^{-1}	T_{max} / °C	T_s / °C	T_T / °C	Quelle
Propanruß ohne Salz	197	**645**			
K_2SO_4 (34 %)	163	**485**	1069	425	[355]
KCl (11 %)	136	**480**	771	270	[355]
KNO_3 (27 %)	117	**390**	334	43	[355]
K_2CO_3 (21 %)	163	**350**	899 (dec)	336	[355]
K-Tartrat (25 %)	138	**345**	70 (dec)	-95	[355]
K-Formiat (17 %)	162	**345**	167	-44	[355]
K-Acetat (13 %)	163	**345**	309	30	[355]
K_3-Citrat (11 %)		**340**	180 (dec)	-38	[355]
K_2O			350 (dec)	51	[356]
K_2O_2			490	124	[355]
KO_2			380	66	[355]
K			64	-98	[355]

Weder die BET-Oberflächen noch T_{max} zeigen einen direkten Zusammenhang mit den jeweiligen Tammann-Temperaturen. Mit Ausnahme von KCl (zu niedrige T_T) bzw. K_2CO_3 (zu hohe T_T) treten für niedrige Tammann-Temperaturen auch niedrigere T_{max} und damit niedrigere Rußoxidationstemperaturen auf. Für die Untersuchung zukünftiger Katalysatoren sollte diese Information daher mit einbezogen werden. Generell könnten allerdings spezifische Stellen, d.h. reaktive Zentren, oder exponierte Flächen der Ruße wichtiger für die Rußreaktivität als die BET-Oberflächen sein.

In Tabelle 4.5 sind zum Vergleich auch die Schmelzpunkte relevanter K-Oxide eingetragen, welche alle im Bereich der gemessenen T_{max} liegen. Dieser Zusammenhang passt gut zu Mechanismen, die postulieren, dass die Salze während der Reaktion zu einer reaktiven, oxidischen Zwischenstufe (K_xO_y) umgewandelt werden [192, 223-225]. Nach der Oxidation können sich die K^+-Ionen wieder mit den Anionen verbinden und verbleiben somit als Salze. Um die in diesem Abschnitt betrachteten Zusammenhänge zu verdeutlichen, sind die jeweiligen T_{max} in Abhängigkeit der BET-Oberflächen sowie der entsprechenden Salzgehalte in Abbildung 4.20 gezeigt.

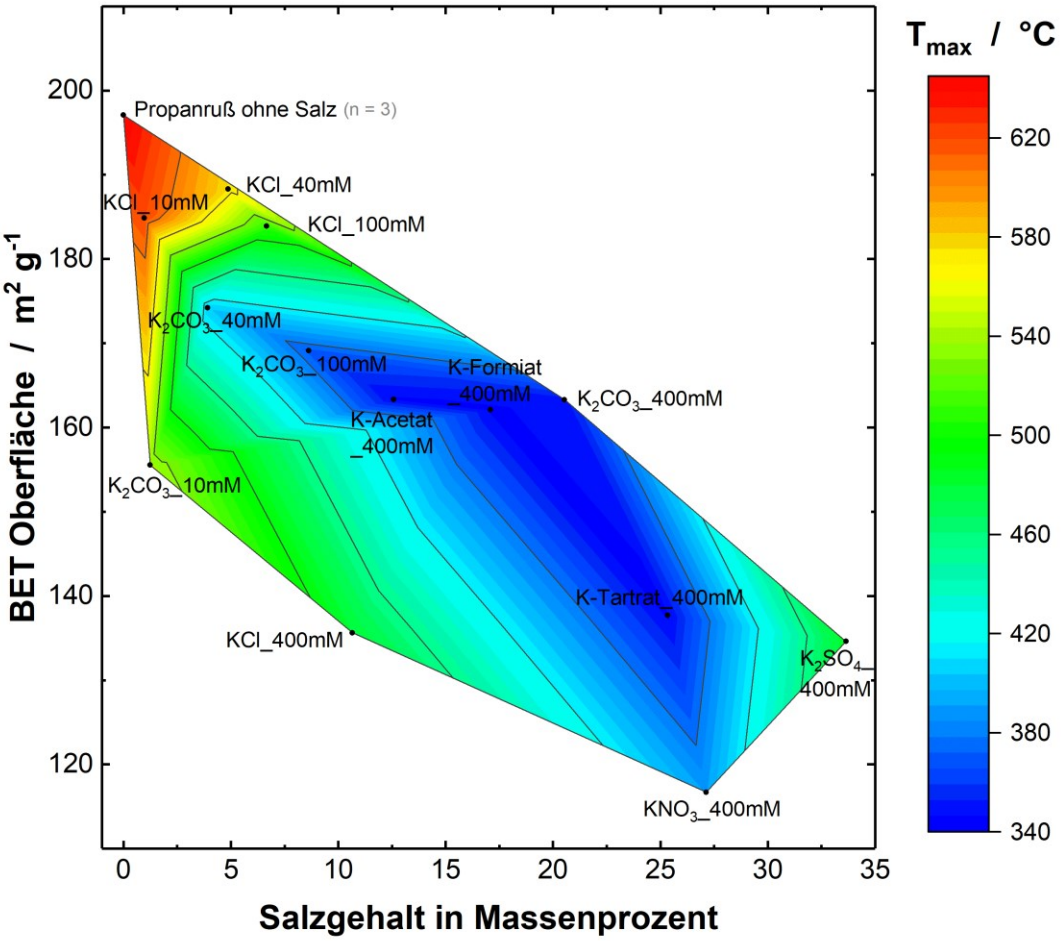


Abbildung 4.20: Konturdarstellung von T_{max} in Abhängigkeit der BET-Oberflächen sowie der Salzgehalte.

Aus der Konturdarstellung können diverse Schlussfolgerungen gezogen werden. Hohe Salzgehalte entsprechen nicht zwingend den niedrigsten T_{max} oder den niedrigsten BET-Oberflächen; tendenziell zeigen höhere Salzgehalte jedoch sowohl niedrigere BET-Oberflächen als auch niedrigere T_{max}. Niedrigere BET-Oberflächen entsprechen allerdings nicht immer niedrigeren T_{max}. Die BET-Oberflächen sind daher nicht als direktes Kriterium zur Beurteilung der Oxidationsreaktivität von Rußen geeignet, sondern spiegeln lediglich Tendenzen wider. Zudem

können aus den BET-Oberflächen keine definitiven Rückschlüsse auf den Einbau der Salze bzw. deren Wirkung auf die Rußoxidation gezogen werden. Auch andere Adsorptionsmittel wie Argon oder CO_2 werden vermutlich zu ähnlichen Ergebnissen führen [357]. Um Änderungen in den Größen der Ruß-Primärpartikel zu betrachten, die sich auf die BET-Oberflächen auswirken können, werden im nächsten Abschnitt die Partikelgrößenverteilungen der Ruße betrachtet.

4.6 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung ermöglicht u.a. Rückschlüsse auf den Einfluss der Salze auf die Primärpartikel der untersuchten Propanruße. Abbildung 4.21 zeigt die mit dem SMPS-Aufbau gemessenen Partikelanzahlgrößenverteilungen in Abhängigkeit der Partikelgröße.

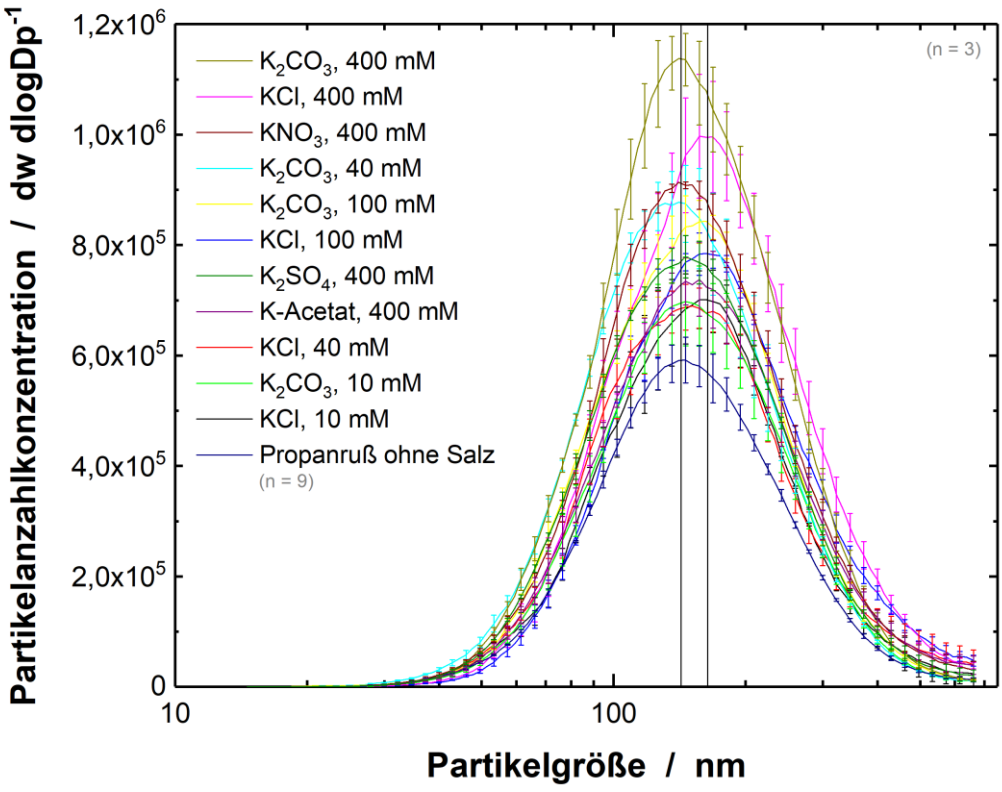


Abbildung 4.21: Partikelgrößenverteilung der untersuchten Propanruße (n = 3; ohne Salzzusatz: n = 9).

Propanruß ohne Salzzusatz zeigt niedrigere Maxima in der Partikelanzahlkonzentration als mit Salzen. Die Maxima nehmen mit steigendem Salzgehalt leicht zu (für genauere Betrachtung s. Abbildung 4.22), die Position der Maxima aller betrachteten Ruße liegt im Bereich zwischen

141 nm und 162 nm. Dies bedeutet, dass die Salze die durchschnittlichen Partikelgrößen nicht signifikant beeinflussen, weshalb auch ein Einfluss auf die gesamte Oberfläche eher klein ausfallen muss.

Dieses Ergebnis ist von großer Bedeutung, da in der Literatur (z.B. [191, 358]) öfter postuliert wird, dass der Zusatz von Alkali- und Erdalkalimetallen die Partikelgrößenverteilungen zu kleineren Größen verschiebt und deshalb eine erhöhte Oxidationsreaktivität verursacht wird. Auf der Grundlage der in dieser Arbeit gemessenen Partikelgrößenverteilungen kann davon ausgegangen werden, dass die zitierten, postulierten Mechanismen zumindest für K-Salze partiell nicht zutreffen.

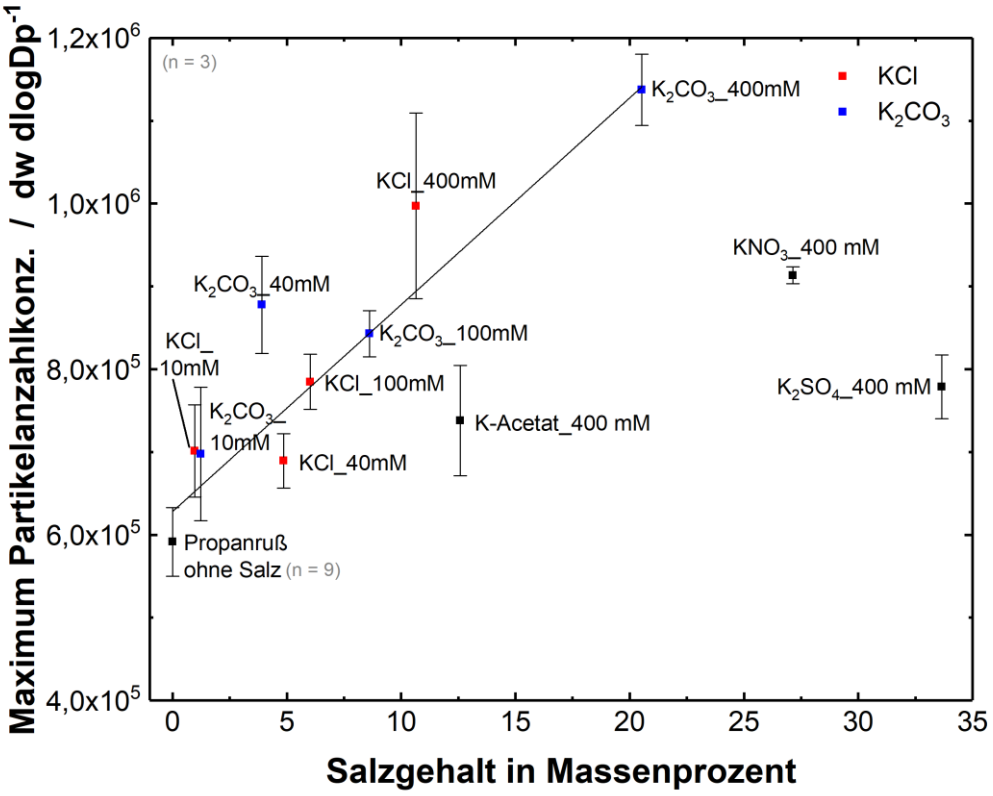


Abbildung 4.22: Maxima der Partikelanzahlkonzentrationen (n = 3; ohne Salzzusatz: n = 9) in Abhängigkeit des jeweiligen Salzgehalts im Ruß (rot: KCl-haltig, blau: K_2CO_3-haltig).

Abbildung 4.22 zeigt nochmals vergrößert den tendenziellen, leichten Anstieg der Maxima der Partikelanzahlkonzentrationen mit zunehmendem Salzgehalt. Wie bereits bei den T_{max} und BET-Oberflächen beobachtet, ist der Zusammenhang zwischen Salzgehalt im Ruß und der y-Variable, hier dem Maximum der Partikelanzahlkonzentration, nicht direkt gegeben. So zeigt z.B. der 34 %ige K_2SO_4-Ruß ein vergleichbares Maximum wie der 7 %ige KCl-Ruß. Auch innerhalb der Reihe der gleichen Salzspezies (KCl bzw. K_2CO_3) ist der Zusammenhang zwar

tendenziell linear, jedoch nicht durchgängig. Abbildung 4.23 zeigt die Maxima der Partikelanzahlkonzentrationen in Abhängigkeit von T_{max}.

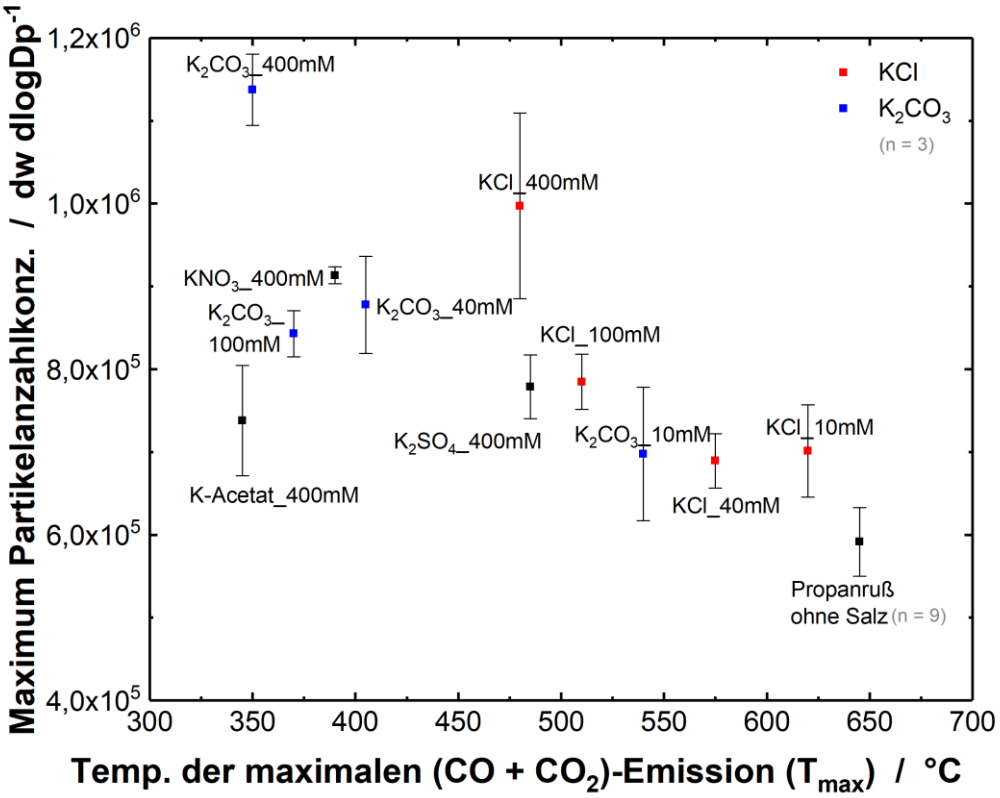


Abbildung 4.23: Maxima der Partikelanzahlkonzentrationen (n = 3; ohne Salzzusatz: n = 9) in Abhängigkeit von T_{max} in °C (rot: KCl-haltig, blau: K_2CO_3-haltig).

Lediglich K_2CO_3_400mM und KCl_400mM liegen signifikant über den mittleren Maxima der anderen salzhaltigen Ruße. Es ist daher davon auszugehen, dass keine Korrelation zwischen den Maxima der Partikelanzahlkonzentrationen und den T_{max} besteht.

Das wichtigste Ergebnis der gemessenen Partikelgrößenverteilungen bleibt daher, dass Salze die durchschnittlichen Partikelgrößen der Propanruße nicht signifikant beeinflussen. Da die BET-Oberfläche auch von der Partikelgröße abhängt [322], stellt sich die Frage, ob die Änderungen der BET-Oberflächen aus den gemessenen maximalen Partikelgrößen abgeleitet werden können. Abbildung 4.24 zeigt hierzu die BET-Oberflächen in Abhängigkeit der Partikelgrößen am Maximum der Partikelanzahlkonzentration. Alle gemessenen Partikelgrößen führen zu stark verschiedenen BET-Oberflächen. Ein direkter Zusammenhang zwischen BET-Oberflächen und Partikelgrößen am Maximum der Partikelanzahlkonzentrationen besteht somit nicht.

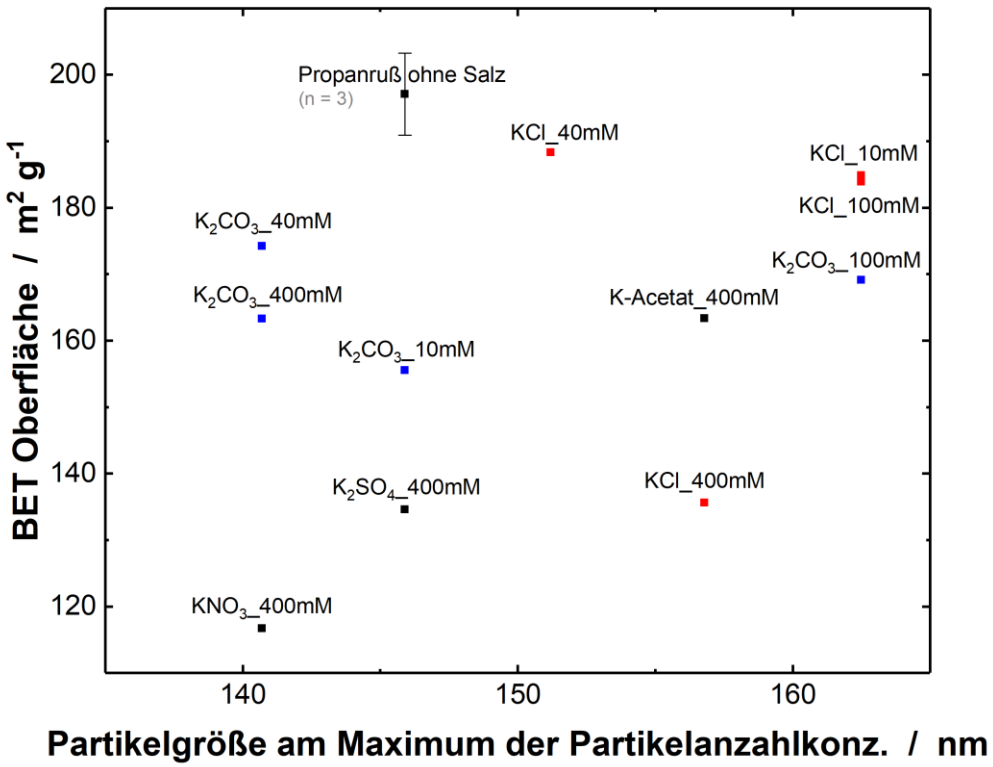


Abbildung 4.24: BET-Oberflächen gegen die Partikelgrößen am Maximum der Partikelanzahlkonzentration (rot: KCl-haltig, blau: K_2CO_3-haltig).

Im Falle von sphärischen Partikeln kann die BET-Oberfläche $a(BET)$ aus dem durchschnittlichen Partikeldurchmesser d und der Dichte ρ abgeschätzt werden ($a(BET) = 6/(\rho \cdot d)$) [322]. Zum einen liegen im Falle von Rußen aber keine sphärischen Partikel, sondern stark verzweigte Aggregate und Agglomerate vor, zum anderen ist die Dichte der Ruße nicht bekannt. Typische Dichten von Industrierußen können nicht verwendet werden, da diese nachträglich verdichtet bzw. nachbehandelt werden [353]. Zudem kann der aus den BET-Oberflächen berechnete Durchmesser nicht dem gemessenen Durchmesser entsprechen, da das SMPS einen auf der elektrischen Mobilität basierenden aerodynamischen Durchmesser misst. Die Berechnungen gemäß obiger Formel werden daher hier nicht aufgeführt, da sie nur stark fehlerbehaftete Abschätzungen zulassen.

4.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Um weitere Aussagen bezüglich der Struktur der salzhaltigen Ruße treffen zu können, wurden KCl- bzw. K_2CO_3-haltige Proben unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) analysiert. Zur Prüfung des Einflusses der Salze wurden neben einer Rußprobe ohne Salz je eine Probe mit niedrigem (5 % bzw. 4 %) und eine Probe mit hohem Salzgehalt (11 % bzw. 21 %) analysiert.

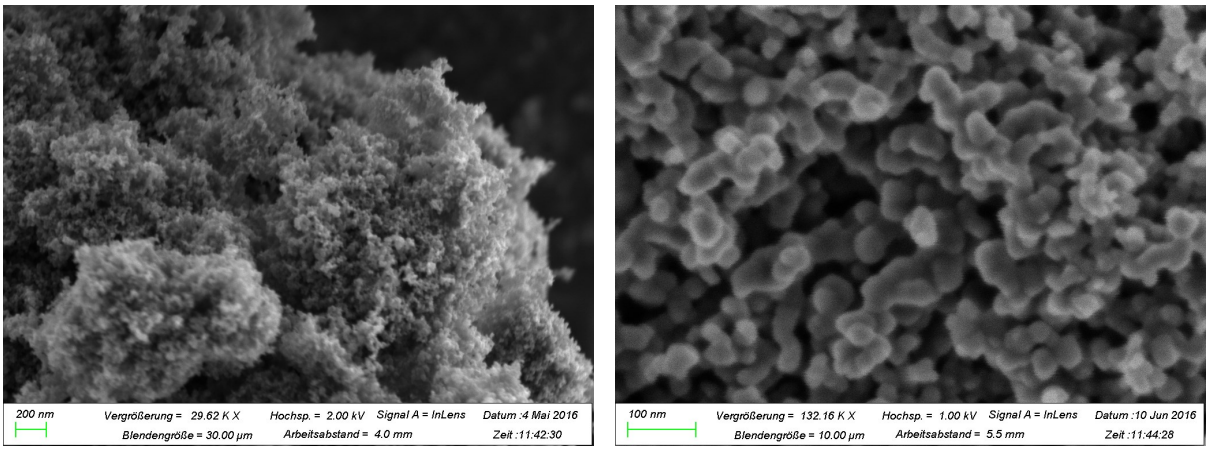
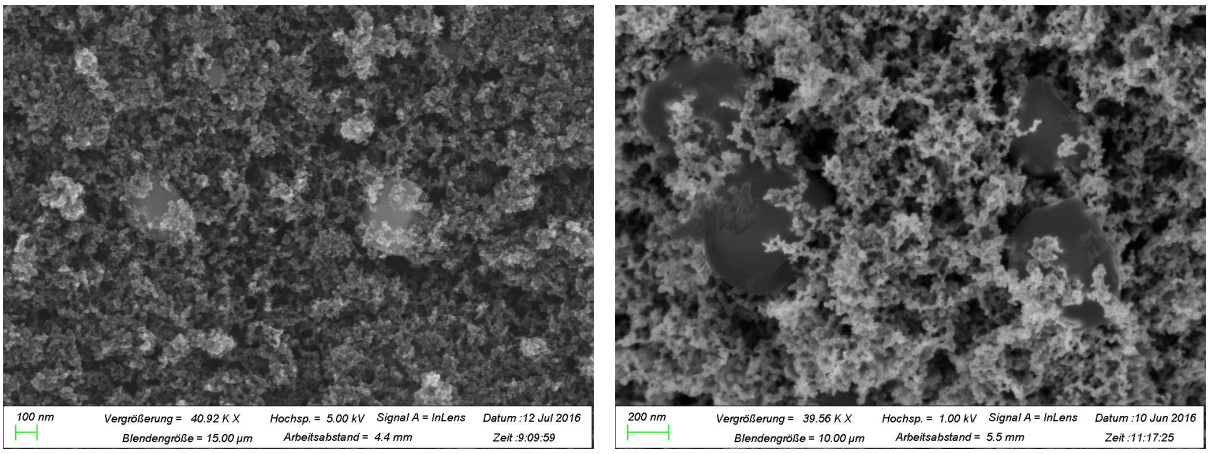


Abbildung 4.25: REM-Aufnahmen von Ruß ohne Salzzusatz.



5 % KCl **11 % KCl**

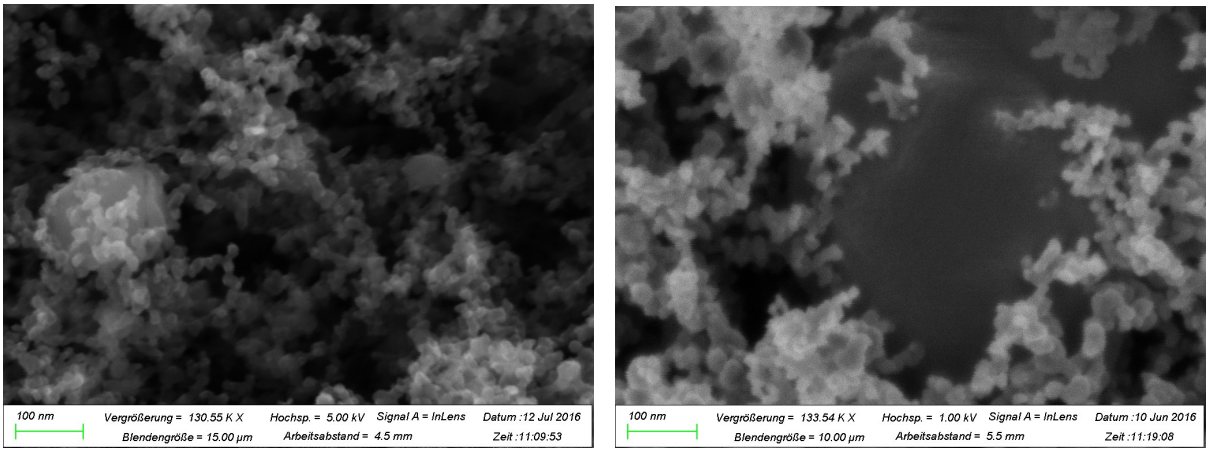


Abbildung 4.26: REM-Aufnahmen KCl-haltiger Ruße; geringe (oben) bzw. hohe Vergrößerung (unten).

Unter dem REM kann die typische Morphologie von Rußaggregaten betrachtet werden (Abbildung 4.25). Die von den aggregierten Partikeln unterscheidbaren Rußprimärpartikel zeigen typische Durchmesser im Bereich von 30±7 nm (n = 92). Um genauere Aussagen treffen zu können, sind jedoch Methoden mit höherer Auflösung nötig, weshalb die Proben zusätzlich mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) untersucht wurden (vgl. Abschnitt 4.8).

Werden Salze zugesetzt, so treten in der Rußmatrix Salzkristalle auf (Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27). Aus den jeweiligen oberen, wenig vergrößerten REM-Aufnahmen wird deutlich, dass die Anzahl der Kristalle in der Rußmatrix mit zunehmender Salzkonzentration steigt.

Aus den unteren, stark vergrößerten REM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass die Abmessungen der auftretenden Kristalle dabei im selben Größenbereich liegen, zum Teil werden auch größere, zusammengewachsene Kristalle beobachtet. Im Allgemeinen nimmt durch erhöhte Salzkonzentration hauptsächlich die Anzahl der Kristalle zu.

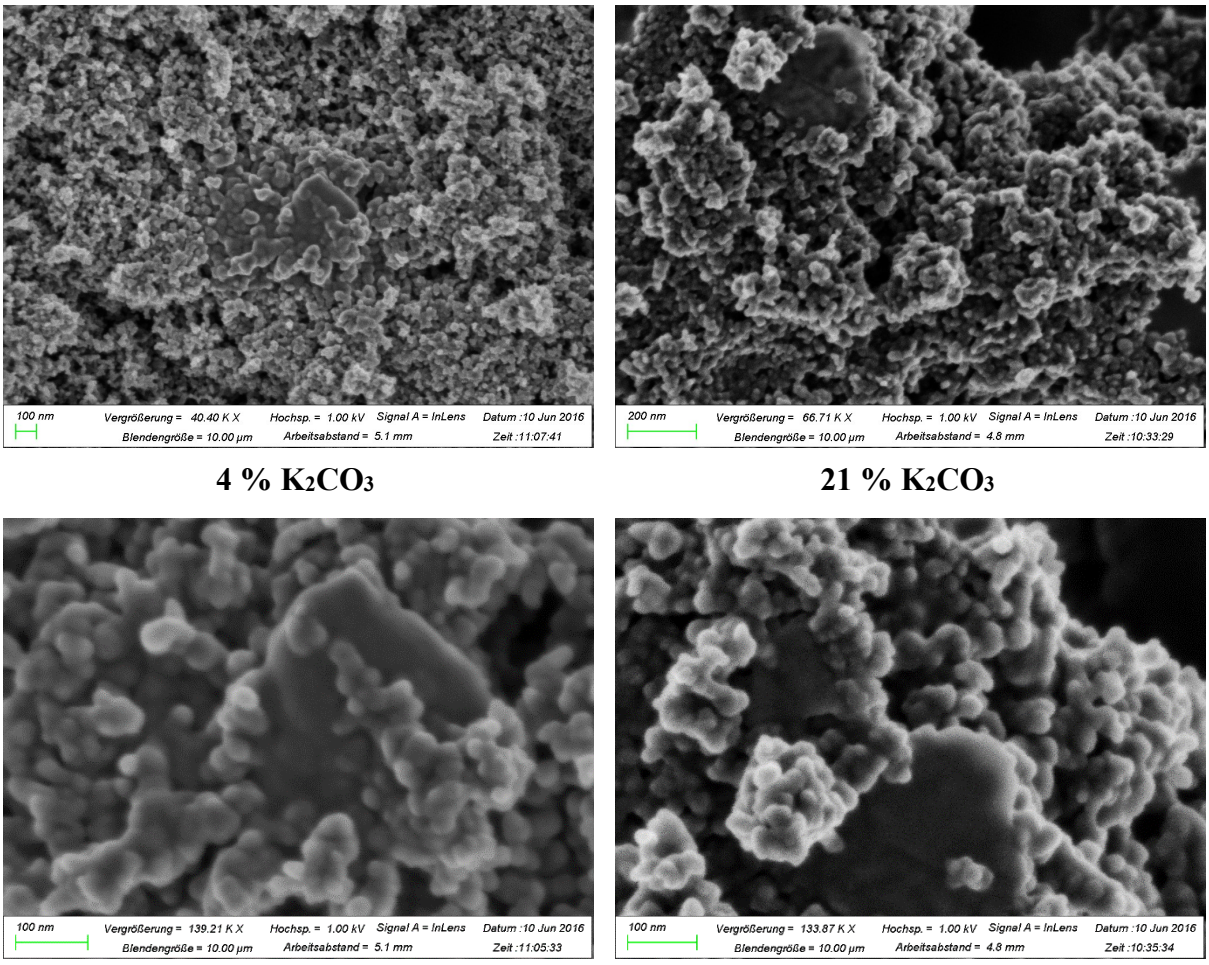


Abbildung 4.27: REM-Aufnahmen K_2CO_3-haltiger Ruße; geringe (oben) bzw. hohe Vergrößerung (unten).

Werden für die salzhaltigen Ruße die Rußprimärpartikel vermessen, so ergeben sich für KCl Durchmesser im Bereich von 28±4 nm und für K_2CO_3 Durchmesser im Bereich von 29±5 nm (Abbildung 4.28). Diese liegen sehr nahe an den typischen Durchmessern der Rußpartikel ohne Salzzusatz (30±7 nm) und innerhalb deren Standardabweichung, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Salze die Abmessungen der Rußprimärpartikel nicht signifikant beeinflussen.

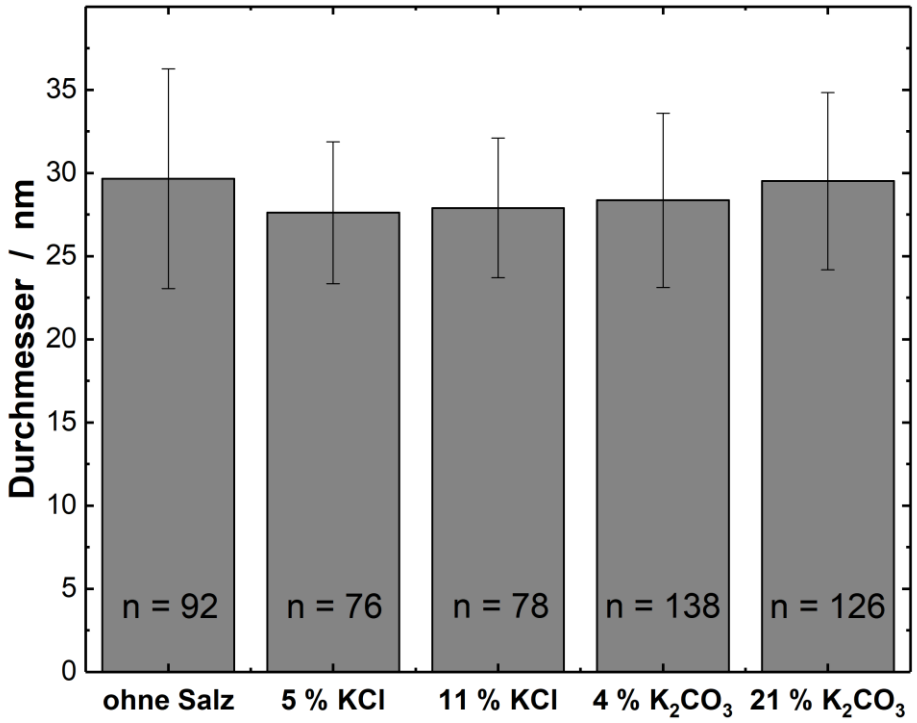


Abbildung 4.28: Übersicht der Rußprimärpartikel-Durchmesser.

Bei geringen Salzkonzentrationen und geringen Vergrößerungen ist es teilweise schwierig, die Salzkristalle von der Rußmatrix zu unterscheiden. Dies kann durch die Detektion von rückgestreuten Elektronen (*backscattered electrons*, BSE) verbessert werden, da Elemente mit höheren Ordnungszahlen zu stärkerer Rückstreuung der Primärelektronen führen und daher diese Bereiche heller erscheinen. Ein Beispiel für K_2CO_3 ist in Abbildung 4.29 gezeigt.

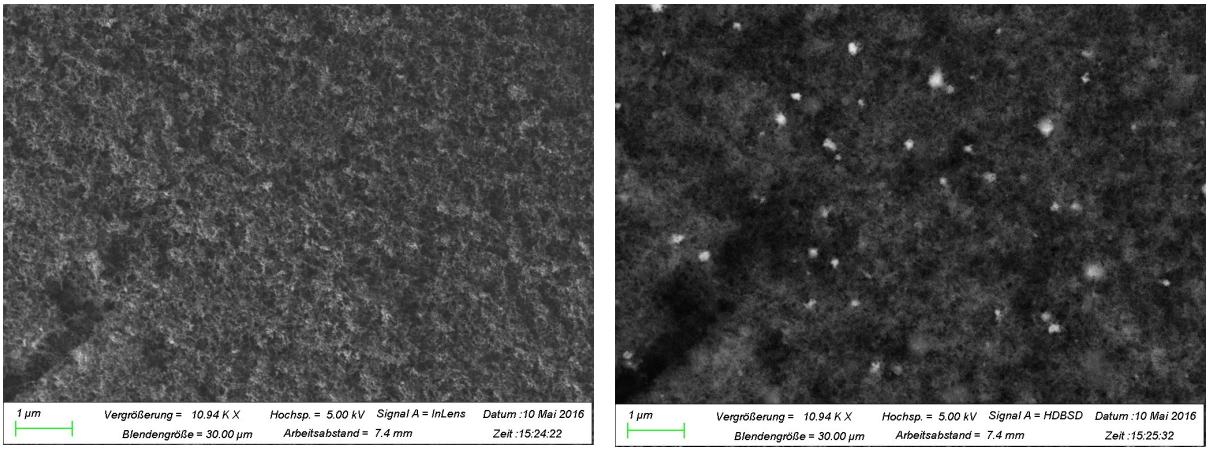


Abbildung 4.29: REM-Aufnahmen von 4 % K_2CO_3-haltigem Ruß (links: Sekundärelektronen-, rechts: Rückstreuelektronendetektor).

Eine weitere Frage, die sich aus Abbildung 4.29 ergibt, ist, ob die Salze gehäuft an bestimmten Positionen oder statistisch verteilt in der Rußmatrix vorliegen. Diese Frage lässt sich mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) und anschließender Darstellung der Elementverteilung auf der REM-Aufnahme (*mapping*) klären. Die Elementverteilung einer KCl-haltigen Rußprobe ist in Abbildung 4.30 gezeigt.

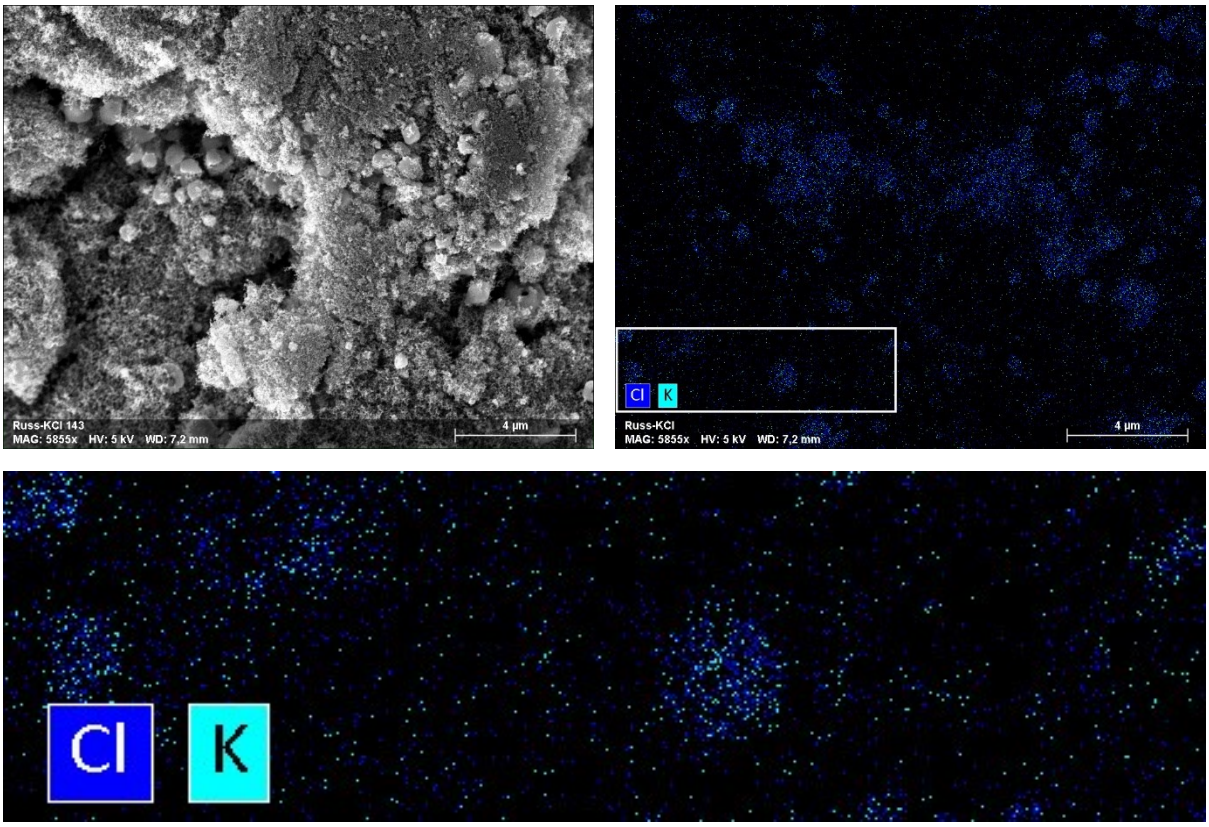


Abbildung 4.30: Elementverteilung auf 11 % KCl-haltiger Rußprobe (oben: REM-Aufnahme und Elementverteilung, unten: vergrößerter Ausschnitt der Elementverteilung).

KCl liegt statistisch verteilt in der Rußmatrix vor. K_2CO_3 liegt ebenfalls statistisch verteilt vor, die Elementverteilung ist in Abbildung 4.31 gezeigt. Zur besseren Unterscheidbarkeit von der Rußmatrix sind lediglich die K-Anteile eingefärbt.

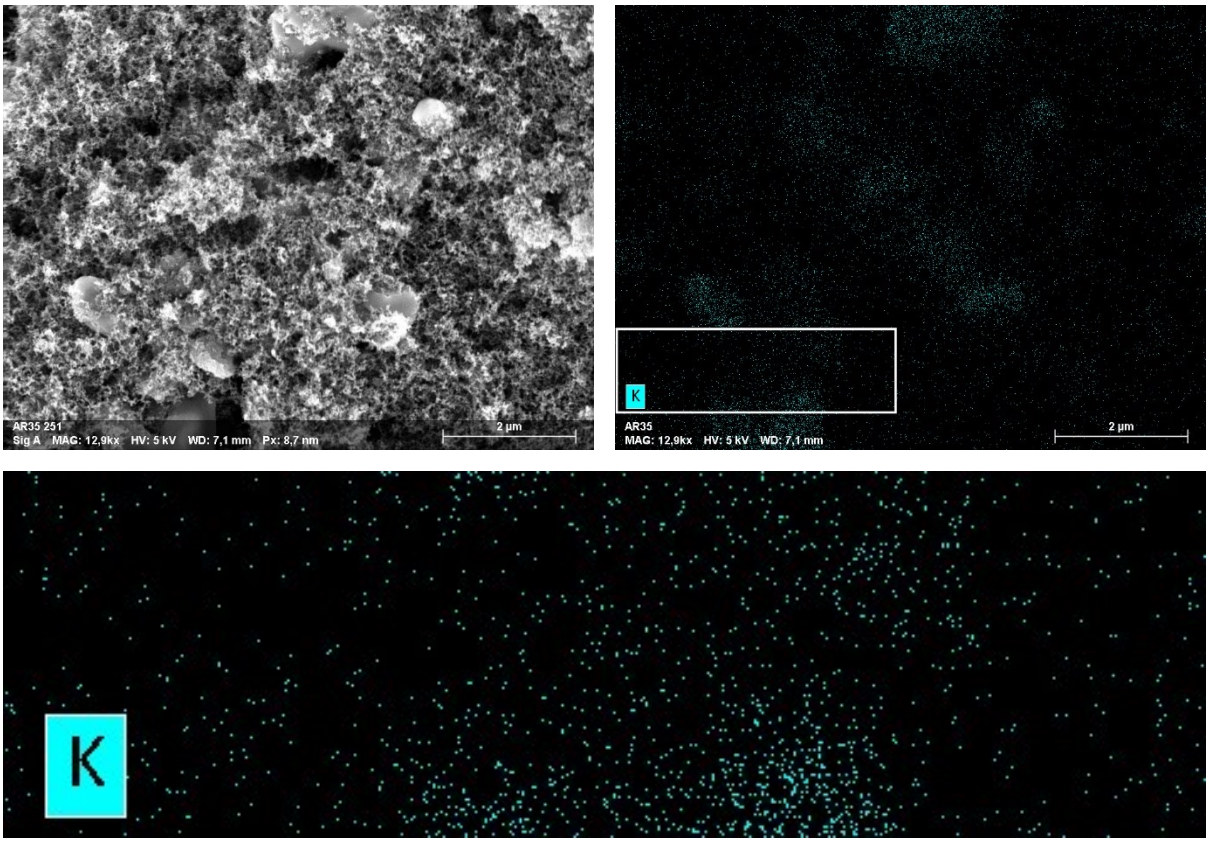


Abbildung 4.31: Elementverteilung auf 21 % K_2CO_3-haltiger Rußprobe (oben: REM-Aufnahme und Elementverteilung, unten: vergrößerter Ausschnitt der Elementverteilung).

Eine genauere Untersuchung der Zusammenhänge im Maßstab um 1 nm und damit auf atomarer Ebene kann durch HRTEM-Aufnahmen erfolgen, worauf im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird.

4.8 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)

Um höchstmögliche Auflösung und Signale zu gewährleisten, wurde die HRTEM-Analyse in Kooperation mit dem *Ultramicroscopy Research Center* an der Kyushu Universität in Japan durchgeführt. Zunächst wurde mittels EDX-Messungen die Natur der vorliegenden Salze geklärt. Abbildung 4.32 zeigt die Elementverteilungen der HRTEM-EDX-Messungen an den KCl-haltigen Propanrußen.

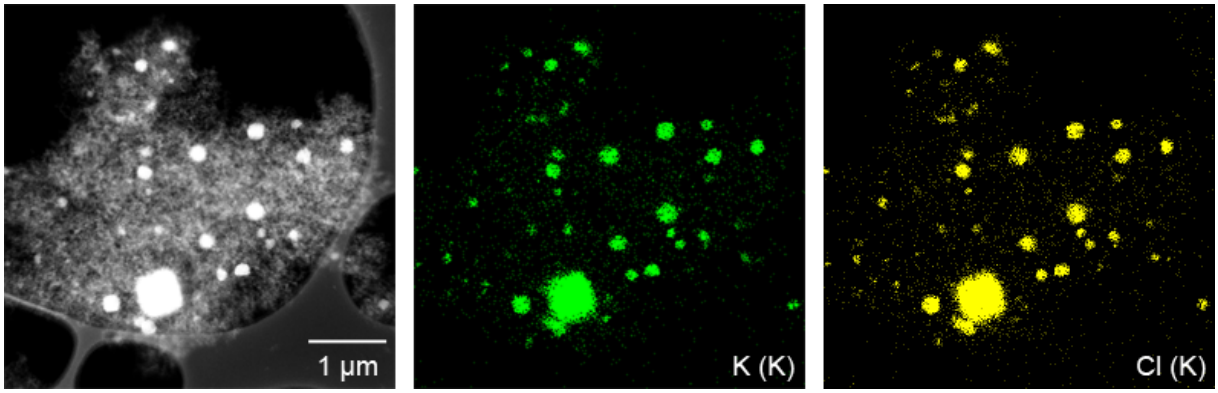


Abbildung 4.32: HRTEM-EDX-Elementverteilungen auf 11 % KCl-haltiger Rußprobe.

Auch unter dem HRTEM werden einige größere Salzkristalle deutlich, zusätzlich ist wie unter dem REM erkennbar, dass die Salze gut in der Rußprobe verteilt vorliegen. Die EDX-Untersuchungen der salzhaltigen Ruße zeigen quantitativ anhand der stöchiometrischen Verteilungen, dass KCl als KCl verbleibt, wohingegen für K_2CO_3 (Abbildung 4.33) keine eindeutige Zuordnung vorgenommen werden kann. K_2CO_3 wird zu einer nicht näher spezifizierbaren oxidischen, nicht-stöchiometrischen K-Verbindung umgewandelt, was Mechanismen untermauert, die ein K_xO_y-Intermediat postulieren [192, 212, 215, 216, 224, 225, 236, 238].

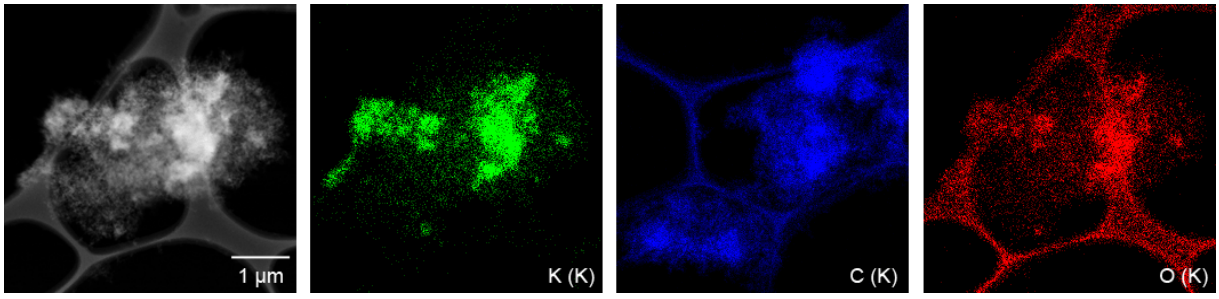


Abbildung 4.33: HRTEM-EDX-Elementverteilungen auf 21 % K_2CO_3-haltiger Rußprobe.

Abbildung 4.34 zeigt einige der erzielten HRTEM-Aufnahmen sowie überlagert die gemessenen effektiven Kantenlängen der Graphenschichten.

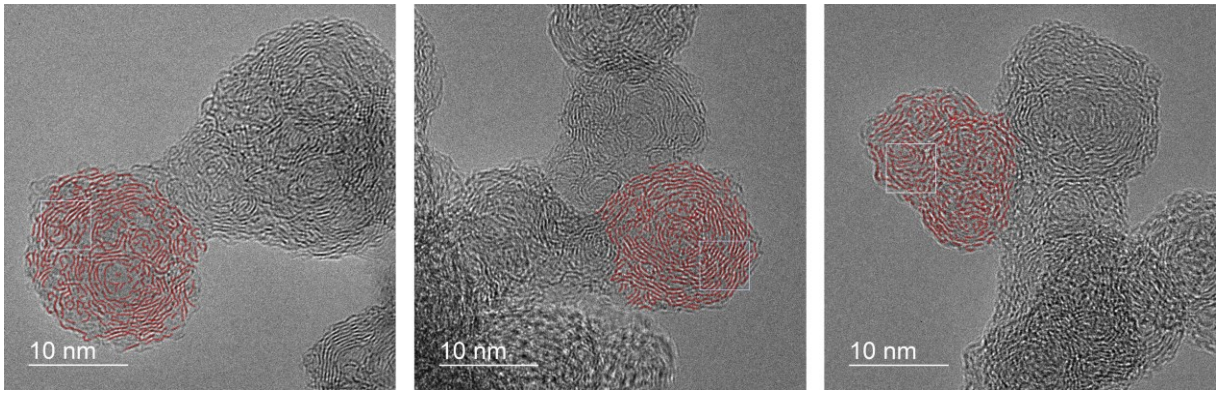


Abbildung 4.34: HRTEM-Aufnahmen von Propanruß ohne Salz (links), mit 11 % KCl (Mitte) sowie mit 21 % K_2CO_3 (rechts). Rot markiert sind die gemessenen effektiven Kantenlängen, die weiß markierten Ausschnitte sind in Abbildung 4.35 vergrößert dargestellt.

Die HRTEM-Aufnahmen liefern typische Rußstrukturen, die in Kapitel 2.2 bereits eingehend besprochen wurden. Die Zugabe von Salzen scheint zu einer Störung der Graphenschichten zu führen, was durch die vergrößerten Ausschnitte in Abbildung 4.35 verdeutlicht wird. Die Störung der Graphenschichten stellt eine mögliche Erklärung für die erhöhte Oxidationsreaktivität der salzhaltigen Propanruße dar und konnte aus Messungen der Kantenlängen abgeleitet werden. Sie äußert sich in verkürzten Graphenschichten, die gemessenen Längen sind zur besseren Übersicht in Tabelle 4.6 gezeigt.

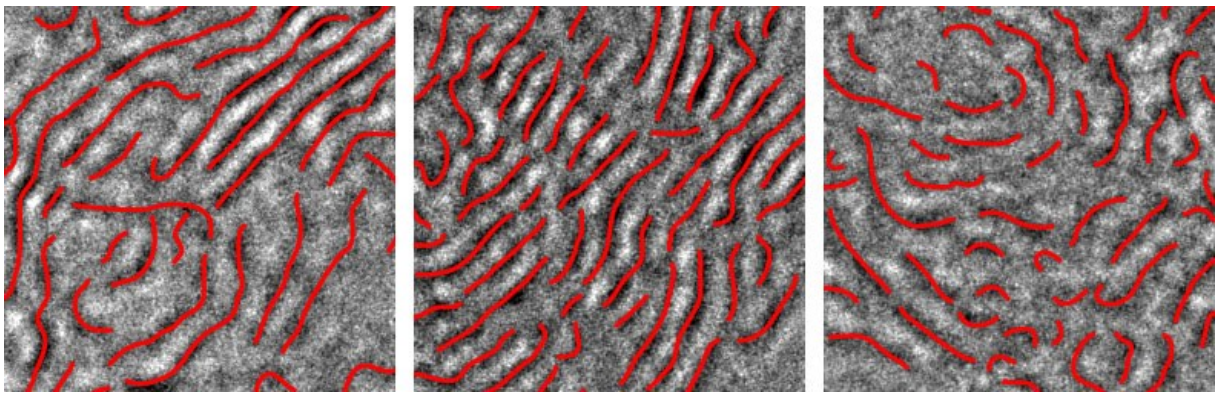


Abbildung 4.35: Vergrößerte Ausschnitte (5 nm × 5 nm) der in Abbildung 4.34 gezeigten HRTEM-Aufnahmen von Propanruß ohne Salz (links), mit 11 % KCl (Mitte) sowie mit 21 % K_2CO_3 (rechts). Rot markiert sind die gemessenen effektiven Kantenlängen.

Tabelle 4.6: Gemessene Kantenlängen der untersuchten Ruße, Schichtabstände konnten nicht in allen Fällen gemessen werden.

Ruß	Effektive Kantenlänge nm	Sehne nm	n	Schicht-abstand nm	n	Tortuosität -
ohne Salz	2.1±1.3	1.8±1.5	1015	0.4±0.4	966	1.2±1.1
11 % KCl	1.3±1.1	1.1±1.0	1012	0.4±0.4	855	1.2±1.1
21 % K_2CO_3	0.9±0.8	0.7±0.6	1170	0.4±0.4	1038	1.3±1.1

Werden die effektiven Kantenlängen sowie die direkten Verbindungen der Endpunkte einer Graphenschicht (Sehnen) betrachtet, so ist ein Trend hin zu kürzeren Kantenlängen durch Salzzusatz erkennbar. Die Abstände zwischen zwei Graphenschichten scheinen dagegen konstant zu bleiben, weshalb Interkalate nahezu ausgeschlossen werden können, was theoretische Überlegungen und vorhergehende Untersuchungen bestätigt [246, 247]. Die K^+-Ionen könnten beispielsweise am Ende der Graphenschichten sitzen und daher die Rußbildung in der Ebene vermindern, was die verkürzten Graphenschichten erklären würde. Die Tortuosität, ein Maß für die „Gewundenheit“ der Graphenschichten, ist lediglich für den K_2CO_3-haltigen Ruß minimal erhöht. Eine wichtige Feststellung besteht jedoch darin, dass die Standardabweichungen der Mittelwerte in allen Fällen relativ hoch sind. Neben den Mittelwerten wurden daher die relativen Häufigkeiten der effektiven Kantenlängen näher betrachtet (Abbildung 4.36).

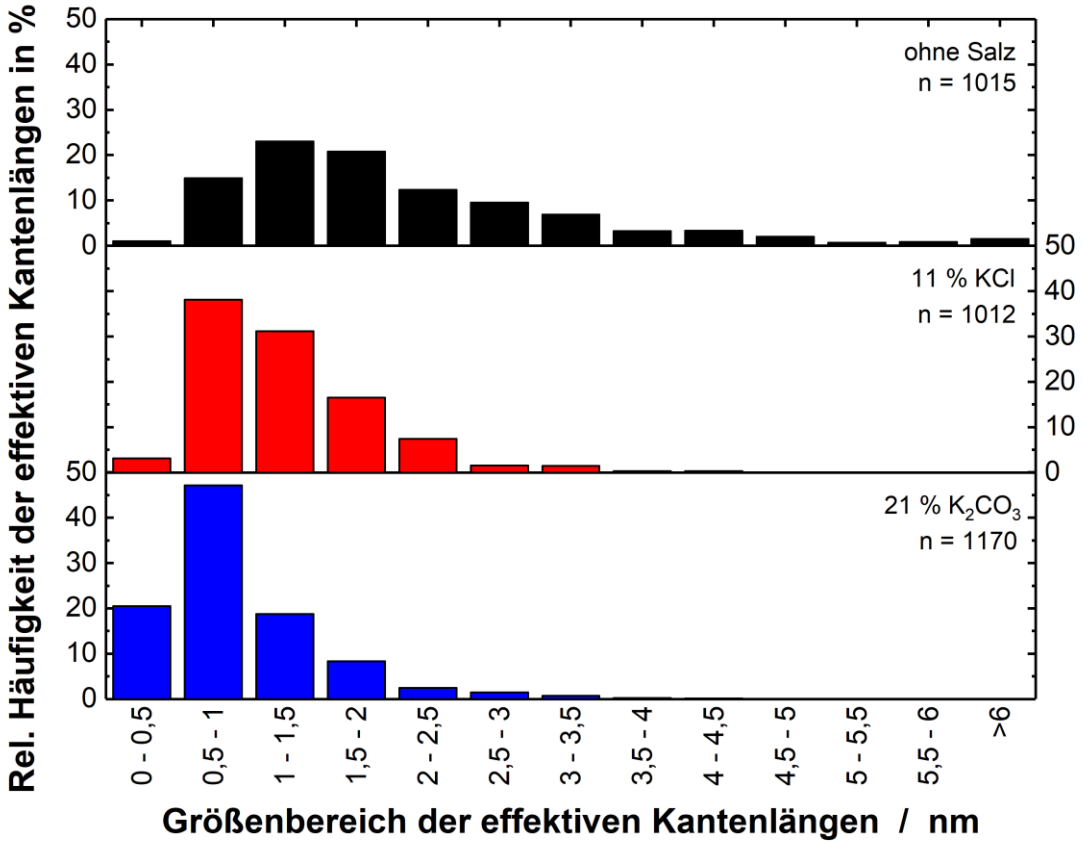


Abbildung 4.36: Relative Häufigkeit der effektiven Kantenlängen im jeweiligen Größenbereich.

Aus dieser Auftragung wird ein klarer Trend ersichtlich. Die Zugabe von Salzen führt zu einer Verschiebung des Schwerpunkts hin zu kürzeren Längen, vor allem im Falle von K_2CO_3. Propanruß ohne Salz zeigt eine breite Verteilung bis hin zu hohen Größenbereichen. KCl führt hauptsächlich zu effektiven Kantenlängen unter 2 nm, wobei 38 % der Kantenlängen zwischen 0,5 nm und 1 nm liegen. K_2CO_3 führt zu noch kleineren Größenbereichen, 47 % der Kantenlängen liegen zwischen 0,5 nm und 1 nm und 20 % sind kürzer als 0,5 nm. Das Hauptergebnis der HRTEM-Messungen ist daher, dass die Salze zu verkürzten Kantenlängen führen können, die eventuell nicht eindeutig aus den Mittelwerten ablesbar sind. Die Betrachtung der relativen Häufigkeiten liefert dagegen deutlichere Aussagen. Da die Rußreaktivität generell auf der intrinsischen Rußreaktivität als auch auf der Morphologie, Funktionalisierung und Kristallinität beruht, ist dies ein wichtiges zusätzliches Ergebnis [147, 159, 163, 166, 359, 360].

Zudem liefern die oben getroffenen Aussagen eine mögliche Erklärung dafür, dass die Raman-Mikroskopie keine ausreichende Charakterisierung der salzhaltigen Propanruße hinsichtlich der Oxidationsreaktivität ermöglichte. Wenn die Mittelwerte der Kantenlängen oder auch die für die Raman-Mikroskopie sichtbare Struktur zu ähnlich sind, könnte dies dazu führen, dass im

Raman-Spektrum keine signifikanten Unterschiede zu sehen sind. Die Ergebnisse der HRTEM-Messungen ermöglichen daher genauere Aussagen über lokale Bereiche der Ruße.

Eine weitere interessante Tatsache stellt die hohe Anzahl sehr kurzer Längen im K_2CO_3-haltigen Ruß dar. Eine hohe Anzahl an kurzen Graphenschichten sollte zu einer höheren Anzahl an Defekten führen und damit auch einen Einfluss auf die elektronische Struktur der Ruße nehmen. Diese These wurde mittels Elektronenspinresonanz-Messungen (ESR) überprüft und wird im nächsten Kapitel näher betrachtet.

4.9 Elektronenspinresonanz (ESR)

Die Intensität von ESR-Signalen lässt Aussagen über die Anzahl an ungepaarten Spins, z.B. von ungepaarten Elektronen oder Radikalen, zu. Eine größere Anzahl an ungepaarten Spins sollte daher eine größere Signalintensität bewirken. Die Rußproben wurden bei 150 °C für 30 min getrocknet, um Einflüsse durch Luftfeuchtigkeit oder Wasser auszuschließen. In den Messungen wurde kein signifikanter Einfluss durch Trocknung in Luft oder Stickstoff gefunden. Die doppelt integrierten und auf eine Probenmasse von 2,5 mg normierten Signalflächen der unter Stickstoff getrockneten Rußproben ohne Salz, mit 11 % KCl sowie mit 21 % K_2CO_3 sind in Abbildung 4.37 gezeigt.

Es wird ersichtlich, dass die ESR-Flächen durch Salzzusatz abnehmen, wobei vor allem der K_2CO_3-haltige Propanruß ein signifikant niedrigeres Signal zeigt. Das heißt, dass die Salze bzw. wahrscheinlich die K^+-Ionen in Abhängigkeit der Anionen zu einer Abnahme der ungepaarten Spins und daher zu weniger Radikalstellen oder ungepaarten Elektronen führen. Dieser Befund ist sehr überraschend, da eine höhere Reaktivität generell mit einer größeren Anzahl an Radikalstellen auf der Rußoberfläche bzw. Defekten in der Rußstruktur einhergeht [147, 325, 361-363]. Das Ergebnis würde daher bedeuten, dass die salzhaltigen Ruße weniger Defekte in der Rußstruktur aufweisen, als der reine Propanruß ohne Salz. Eine glaubwürdigere Erklärung ist, dass die K^+-Ionen oder eine K_x^+-Spezies möglicherweise das ESR-Signal bei Raumtemperatur durch eine partielle Bindung zu den Radikalstellen oder freien Elektronen in Abhängigkeit der K^+-Anionen-Bindungsstärke vermindern können.

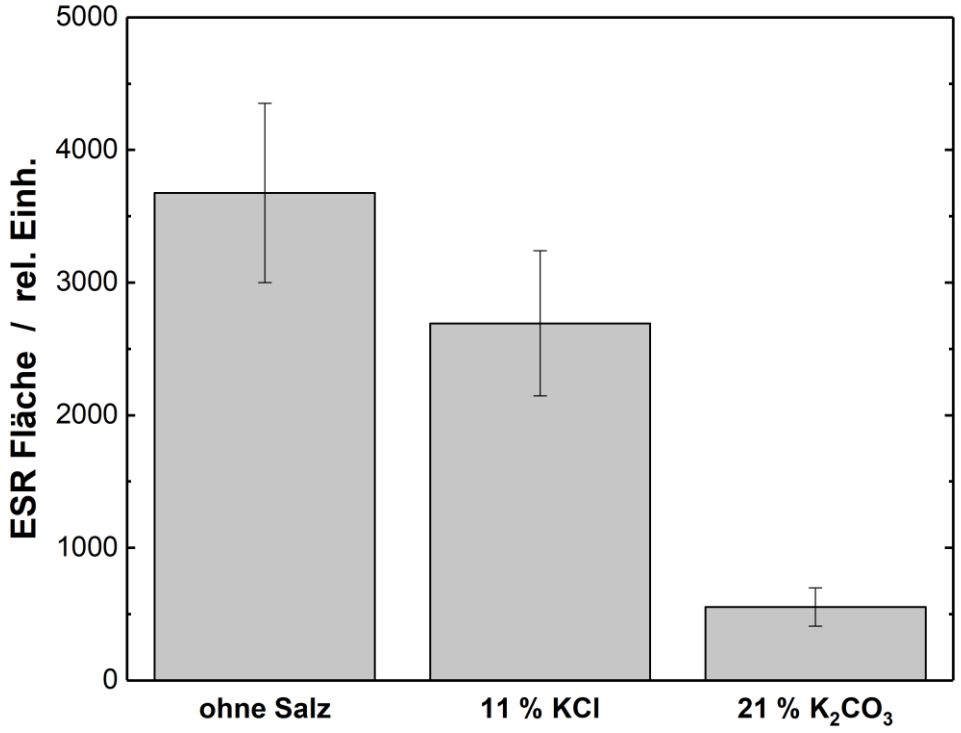


Abbildung 4.37: Doppelt integrierte Signalflächen von Propanruß ohne Salz, mit 11 % KCl, sowie mit 21 % K_2CO_3, normiert auf eine Probenmasse von jeweils 2,5 mg.

Diese Bindungen würden zu einer homogenen Verteilung der K^+-Ionen oder K_x^+-Spezies auf der Rußoberfläche führen und daher ein temperaturabhängiges chemisches Gleichgewicht zwischen thermodynamischer und kinetischer Kontrolle ermöglichen. Bestimmte Zwischenzustände bis zur vollständigen Rußoxidation könnten in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen durch die Wirkung der Salze kinetisch schneller erreicht werden als beispielsweise der thermodynamisch stabilste Endzustand CO_2. Dieses Gleichgewicht würde die plötzliche Freisetzung vieler Radikalstellen bei einer definierten, salzabhängigen Temperatur während der TPO erlauben und stellt damit eine mögliche Erklärung für die hohe Oxidationsreaktivität der K_2CO_3-haltigen Propanruße dar. Es würde zudem erklären, warum einige Gruppen keine erhöhte Oxidationsreaktivität für KCl-haltige Ruße gefunden haben, da die Bindungsstärke der KCl-haltigen Ruße in manchen Systemen zu hoch sein könnte, um einen deutlichen Effekt zu zeigen. Diese Schlussfolgerungen stellen eine zusätzliche Erklärung für den katalytischen Effekt der Kaliumsalze dar und untermauern damit Elektronentransfer-Mechanismen.

Neben den Signalintensitäten können aus den ESR-Messungen auch die *g*-Werte abgeleitet werden, die das magnetische Moment eines Elektrons oder Atoms in Relation zu dessen

Gesamtdrehmoment setzen. Die berechneten Werte für den Propanruß ohne Salz betragen $g = 2{,}00332$, für den 11 % KCl-haltigen Ruß $g = 2{,}00321$ und für den 21 % K_2CO_3-haltigen Ruß $g = 2{,}00322$. Die berechneten Werte sind typisch für Ruße und liegen sehr nahe am g-Wert für das freie Elektron ($g = 2{,}0023$ [324, 364]). Zudem sind sie in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturwerten (Ethanolruß: $g = 2{,}003$ [362], Graphit (gemahlen in einer Kugelmühle): $g = 2{,}0035$ [365], GFG-Ruß: $g = 2{,}0035$ [325]). Dieselruß zeigt ebenfalls g-Werte in diesem Bereich, welche manchmal durch ein weiteres Signal bei $g = 2{,}1$ überlagert sind [325, 362]. Dieses Signal trat in keiner der mit den Propanrußen durchgeführten Messungen auf.

Aufgrund der begrenzten Messzeit am ESR-Spektrometer werden die Änderungen der g-Werte in der vierten Dezimalstelle nicht als signifikant angesehen, um diese strukturellen Änderungen zuzuschreiben. Es sei allerdings darauf verwiesen, dass Studien existieren, die auch sehr kleine g-Wert Änderungen zu verschiedenen Kohlenstoffstrukturen zuordnen [366].

Zusätzlich wurden ESR-Messungen unter Temperaturvariation durchgeführt. Gerätebedingt waren die Messungen dabei auf eine Höchsttemperatur von 185 °C limitiert, dennoch erlauben die durchgeführten Messungen weitere Rückschlüsse auf den Einfluss der Salze auf die Rußoxidation. Abbildung 4.38 zeigt die integrierten Signalflächen der untersuchten Ruße bei verschiedenen Temperaturen (links) sowie die Zunahme der Signalflächen bezogen auf die niedrigste Temperatur (-100 °C, rechts).

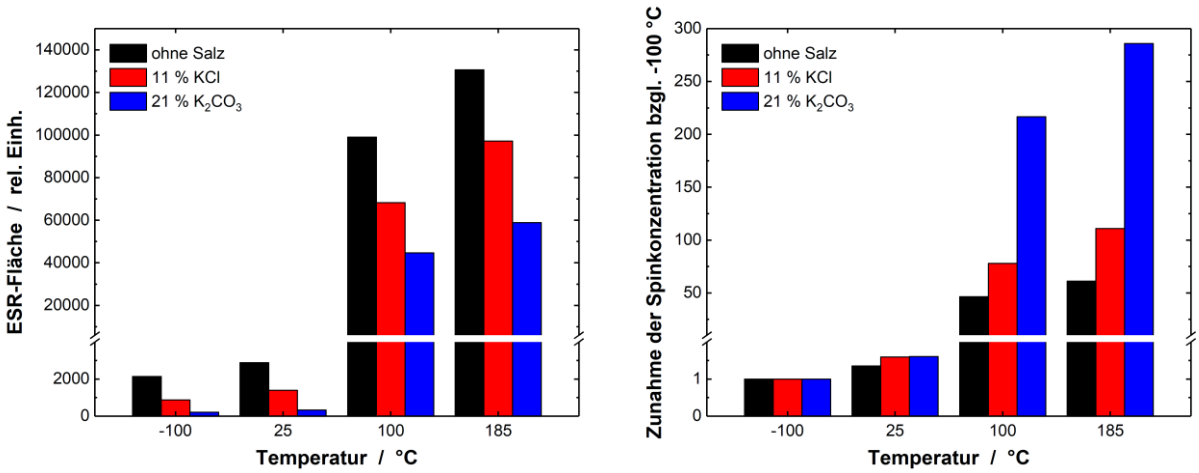


Abbildung 4.38: Temperaturabhängige, doppelt integrierte Signalflächen von Propanruß ohne Salz, mit 11 % KCl, sowie mit 21 % K_2CO_3, normiert auf eine Probenmasse von jeweils 2,5 mg (links), sowie Zunahme der Spin-Konzentrationen bzgl. -100 °C (rechts).

Die Temperaturerhöhung führt zu einer deutlichen Zunahme der Spin-Konzentrationen, wobei die geringeren Intensitäten unter Salzzusatz auch temperaturabhängig bestehen bleiben und somit nochmals bestätigt werden konnten (Abbildung 4.38, links). Erstaunlich ist zudem, dass mit steigender Temperatur zusätzliche, neue Spezies entstehen, und diese durch Salzzusatz

noch beschleunigt entstehen (Abbildung 4.38, rechts). Dieser Effekt wird besonders für K_2CO_3 deutlich und lässt sich dadurch erklären, dass die Graphenschichten durch den Salzzusatz aufge- oder zerbrochen werden und deshalb neue Spins bzw. Spinspezies freigesetzt werden. Dieser Befund korreliert sehr gut mit den HRTEM-Messungen, da K_2CO_3 zu einer deutlich höheren Anzahl an kurzen Graphenschichten führt und liefert zudem eine zusätzliche Erklärung für die sehr hohe Reaktivität in den TPO-Messungen. Experimente von Chen et al. [367] unterstützen diese Aussagen, da diese zeigten, dass die graphitische Struktur von Rußen nach partieller, 50-%iger Oxidation in Anwesenheit von Alkalimetallchloriden deutlich stärker zerstört wird als ohne diese. Weiterhin bestätigten diese über XPS-Messungen die obige Feststellung, dass die Spinkonzentration bzw. die Anzahl der Radikale in Abhängigkeit der K^+-Anionen-Bindungsstärke abnimmt, und führten dies auf das Dipolmoment der Alkalimetallchloride zurück. Ein größeres Dipolmoment führte zu stärkeren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit den C-O-Gruppen auf der Rußoberfläche und erleichtert deshalb den Elektronentransfer bei der Oxidation.

4.10 Kernspinresonanz (NMR)

Im Gegensatz zur ESR-Spektroskopie werden in der NMR-Spektroskopie keine Elektronenspins, sondern Kernspins im Magnetfeld betrachtet. Abbildung 4.39 zeigt ^{13}C-Festkörper-NMR-Spektren von Propanruß ohne Salz sowie mit 11 % KCl und 21 % K_2CO_3.

Die NMR-Spektren der Ruße werden vom starken Signal der aromatischen Kohlenstoffe im Bereich um 120 ppm dominiert [326, 333]. Daneben treten kaum signifikante Signale auf. Im KCl-haltigen Ruß könnte ein Signal bei ca. 70 ppm auf chlorierte, einfach gebundene Kohlenstoffe hinweisen; im gleichen Signalbereich liegen jedoch auch verschiedene Ethergruppen und Ethinreste vor, so dass hier keine definitive Aussage getroffen werden kann [326]. Im K_2CO_3-haltigen Ruß treten zwei weitere signifikante Signale auf. Das Signal bei 25 ppm lässt auf vorhandene aliphatische Kohlenstoffe, wie z.B. Alkane, endständige Methylgruppen ($-CH_3$) bzw. R_3C-H schließen [326]. Das Signal bei 180 ppm tritt typischerweise bei Carbonylgruppen, Estern oder Carbonsäuren bzw. negativ geladenen Carboxylatgruppen auf [326]. Diese Gruppen stellen somit mögliche Bindestellen für die K^+-Ionen dar. Das Auftauchen dieses Signals ist zudem in guter Übereinstimmung mit der unter K_2CO_3-Zusatz intensiver auftauchenden Esterbande in den FTIR-Spektren (vgl. Abschnitt 4.4). Weiterhin könnte dieses Signal darauf

hindeuten, dass K_2CO_3 zumindest geringfügig in Form der eben genannten Carboxyl- oder Carbonsäuregruppen in den Ruß eingebaut oder angebunden werden könnte.

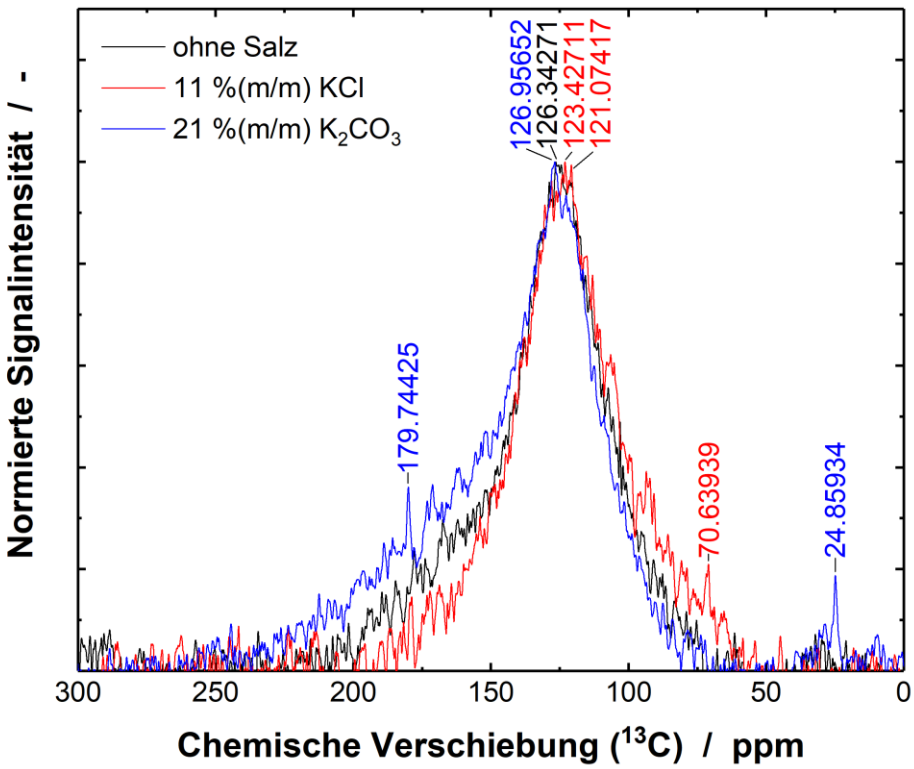


Abbildung 4.39: ^{13}C-MAS-HPDEC-NMR-Festkörperspektren von Propanruß ohne Salz (61880 Abtastungen), mit 11 % KCl (48320 Abtastungen) und 21 % K_2CO_3 (77600 Abtastungen).

Die NMR liefert weitere Hinweise für die Wechselwirkung der Salze mit Rußen, jedoch in Anbetracht der dominierenden aromatischen Kohlenstoff-Signale keine tiefergehenden Aussagen.

4.11 On-line Rußreaktivität

4.11.1 Prinzipielle Charakterisierung des Aufbaus

Die Versuche zur on-line Bestimmung der Rußreaktivität wurden mit dem im Experimentalteil (vgl. Abschnitt 3.12) beschriebenen Aufbau durchgeführt. Abbildung 4.40 zeigt einen Vergleich der mittleren Partikeldurchmesser, die mittels SMPS-Aufbau parallel am heißen bzw. kalten Kanal gemessen wurden.

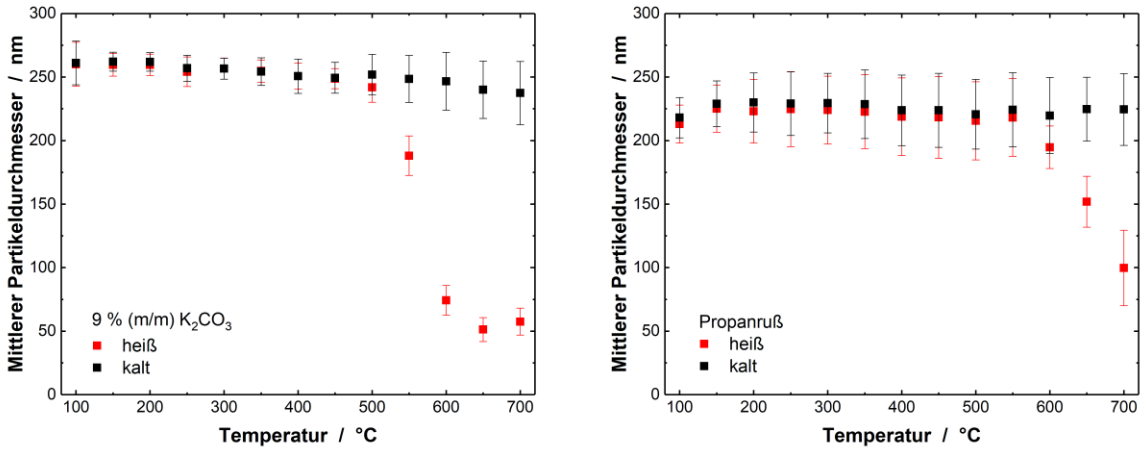


Abbildung 4.40: Verlauf der mittleren Partikeldurchmesser der Rußpartikel mit 9 % K_2CO_3 (links) sowie von reinem Propanruß (rechts) nach dem heißen (rot) bzw. kalten (schwarz) Kanal des Ofens (n = 3). Die Temperaturen, die für den kalten Kanal angegeben sind, entsprechen den Messzeitpunkten bei den entsprechenden Temperaturen des heißen Kanals.

Während des Temperaturprogramms wurde parallel eine Referenzmessung durchgeführt (kalter Kanal), wie erwartet verändern sich die mittleren Partikeldurchmesser hier kaum. Der 9 % K_2CO_3-haltige Ruß zeigt im Temperaturprogramm bereits ab 500 °C eine signifikante Veränderung hin zu kleineren mittleren Partikeldurchmessern. Für den reinen Propanruß ist dies erst über 600 °C erkennbar. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen der TPO, wo K-haltige Ruße ebenfalls bei niedrigeren Temperaturen oxidiert werden (vgl. Abschnitt 4.2). Die unterschiedliche Rußreaktivität wird also bereits aus der Änderung der mittleren Partikeldurchmesser deutlich. Es muss allerdings angemerkt werden, dass die Größenverteilungen zwar ihre Formen nicht ändern, aber die Gesamtpartikelanzahl nach dem heißen Kanal um bis zu 60 % abfällt. Dies ist möglicherweise auf Diffusionsverluste durch Heizen im Ofen und Kühlen hinter dem Ofen zurückzuführen. Über 650 °C sind die absoluten Gesamtpartikelanzahlen bei der gleichen Temperatur für den K_2CO_3-haltigen Ruß deutlich geringer ($<1 \cdot 10^5$ cm^{-3}) als für den reinen Propanruß ($4 \cdot 10^5$ cm^{-3}).

Die Veränderungen hin zu kleineren Partikeldurchmessern können dadurch erklärt werden, dass die Oxidation an den Partikeloberflächen einsetzt, wodurch die Partikelgrößen reduziert werden. Kleine Partikel können ab einer bestimmten Temperatur komplett oxidiert werden, was zu einer geringeren Gesamtpartikelanzahl führt.

Die SMPS-Messungen sind prinzipiell zur Charakterisierung von Rußen anwendbar, jedoch nicht direkt für on-line Messungen der Oxidationsreaktivitäten geeignet. Gründe hierfür sind die Messzeiten (typischerweise ~ 2 min) und die langen, partikelanzahlabhängigen Wartezeiten bevor die nächsten Messungen gestartet werden können (typischerweise ~3 - 8 min). Diese Probleme können durch die Verwendung der photoakustischen Spektroskopie (PAS) umgangen werden. Da die PAS direkt Massenkonzentrationen und damit im hier genutzten Aufbau direkt die Masse des oxidierten Rußes bestimmen kann, eignet sich diese optimal für die gewünschten Aussagen über die Rußreaktivität. Abbildung 4.41 zeigt die Temperatur-abhängigen Rußmassenkonzentrationen des K_2CO_3-haltigen Rußes sowie von reinem Propanruß nach dem heißen bzw. kalten Kanal (links) sowie die negativen ersten Ableitungen der entsprechenden Heiß/kalt-Verhältnisse (rechts).

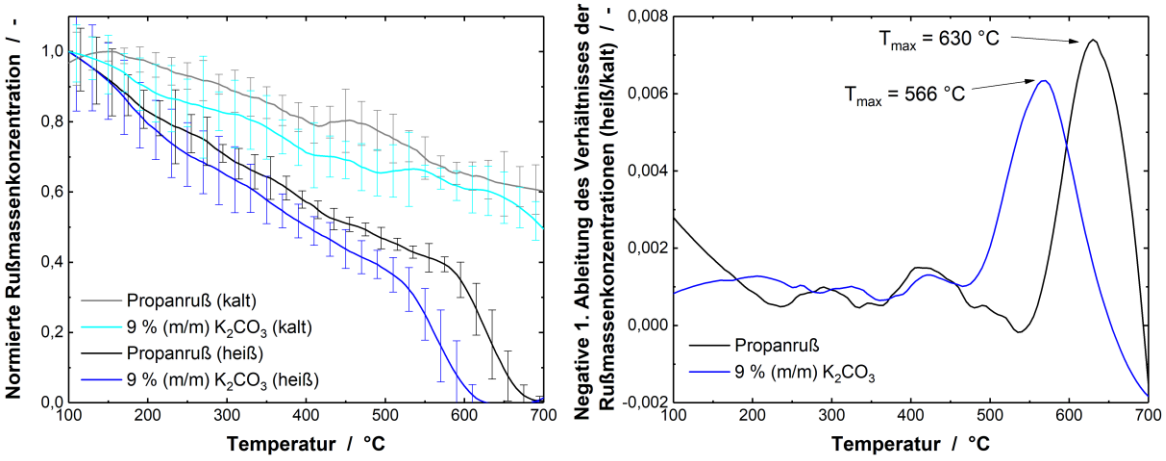


Abbildung 4.41: Normierte Rußmassenkonzentrationen von 9 % K_2CO_3-haltigem Ruß (n = 5; blau/türkis) und reinem Propanruß (n = 4; schwarz/grau) nach dem heißen bzw. kalten Kanal unter Verwendung des Temperaturprogramms (links). Rechts sind die negativen ersten Ableitungen der entsprechenden Heiß/kalt-Verhältnisse gezeigt. Die Messungen wurden unter Verwendung des Micro Soot Sensors (MSS, AVL List GmbH, Österreich) durchgeführt.

Es wird deutlich, dass der K_2CO_3-haltige Ruß reproduzierbare Massenverluste bei niedrigeren Temperaturen als der reine Propanruß zeigt. Die Ableitung des Verhältnisses des heißen-zum-kalten Kanal berücksichtigt zum einen Diffusionsverluste im kalten Kanal und ermöglicht eine quantitative Auswertung in Analogie zur TPO. Der K_2CO_3-haltige Ruß zeigt maximalen Massenverlust bei T_{max} = 566 °C (vs. T_{max}(TPO) = 370 °C, vgl. Abschnitt 4.2), wohingegen der

reine Propanruß ein Maximum bei T_{max} = 630 °C (vs. T_{max}(TPO) = 645 °C, vgl. Abschnitt 4.2) zeigt. Es kann also durch die on-line Messung ein Unterschied in der Reaktivität gezeigt werden, die Ergebnisse zeigen den Unterschied jedoch bei weitem nicht so gravierend wie er mittels TPO-Messungen gezeigt wird. Hierfür kommen mehrere Gründe infrage. Zum einen wird bei TPO-Messungen eine definierte, auf einem Filter gesammelte Rußmasse in einer genau definierten Atmosphäre eingesetzt, wodurch distinkte Signale von CO- bzw. CO_2-Emissionen verursacht werden. Sobald die Oxidation auf Filtern einsetzt, schreitet diese extrem schnell voran und verursacht manchmal sogar Stellen, die lokal Temperaturen von über 1000 °C überschreiten (*hot spots*) [43]. Bei on-line Messungen ist die Atmosphäre dagegen nicht definiert, zudem wird Ruß konstant hergestellt und nachgeliefert, sodass keine distinkten Signale wie in den TPO-Messungen erwartet worden sind.

4.11.2 Isotherme Messungen

Da die obigen Ergebnisse die prinzipielle Anwendbarkeit des Aufbaus bestätigen, wurde im nächsten Schritt geprüft, ob sich das System auch für direkte on-line Messungen der Rußreaktivität eignet. Voraussetzung dazu sind isotherme Messungen. Die optimale Messtemperatur wurde wiederum unter Verwendung von Propanrußen ermittelt. Abbildung 4.42 zeigt die Ergebnisse der mittels SMPS (links) bzw. MSS (rechts) durchgeführten isothermen Einzelpunktmessungen.

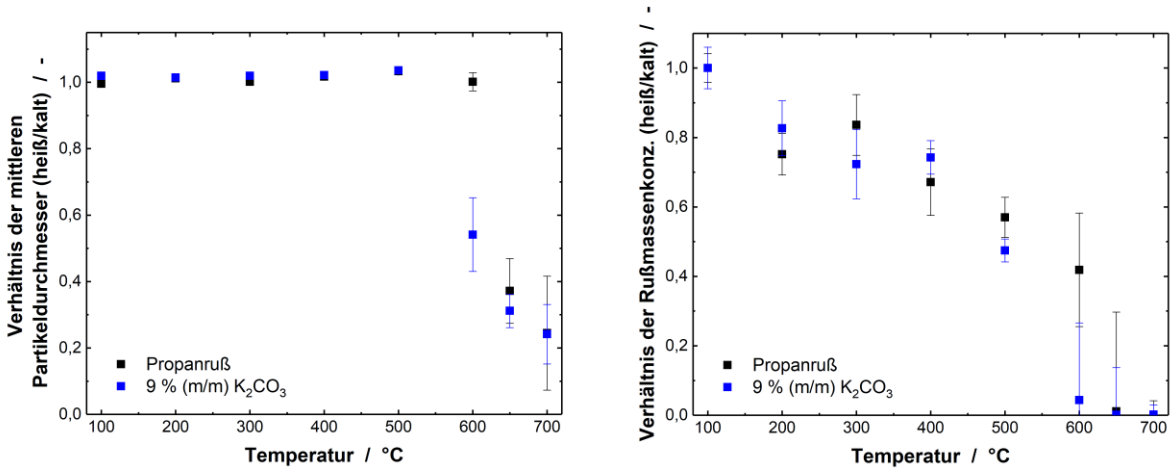


Abbildung 4.42: Aus den SMPS-Messungen (links) bzw. MSS-Messungen (rechts) abgeleitete Verhältnisse der heißen/kalten Kanäle für 9 % K_2CO_3-haltigen Ruß (blau) sowie reinen Propanruß (schwarz). Alle Messungen sind auf die Messungen bei 100 °C normiert (n = 3).

Die isothermen Messungen stimmen gut mit den Messungen unter Verwendung des Temperaturprogramms überein. Für isotherme Messungen der Rußreaktivität sollte die Messtemperatur möglichst große Unterschiede zwischen dem heißen und kalten Kanal bei verschiedenen Rußen zeigen, was bei 600 °C der Fall ist.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Anwendbarkeit des Systems für transiente Systeme geprüft. Hierzu wurden zwei Propan-Diffusionsbrenner parallel verwendet, wobei ein Brenner reinen Propanruß produzierte, während der andere 9 % K_2CO_3- (T_{max}(TPO) = 370 °C) oder 7 % KCl-haltigen Ruß (T_{max}(TPO) = 510 °C) produzierte. Während den Messungen wurden zwei Pumpen mit den gleichen Volumenströmen wie der Ofen genutzt, um sicherzustellen, dass die Gesamtvolumenströme für die jeweiligen Brenner über den Messzeitraum konstant gehalten wurden. Auf diese Weise saugte immer entweder der on-line Aufbau oder eine Pumpe die Rußaerosole mit konstantem Volumenstrom aus den Diffusionsbrennern. Abbildung 4.43 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen.

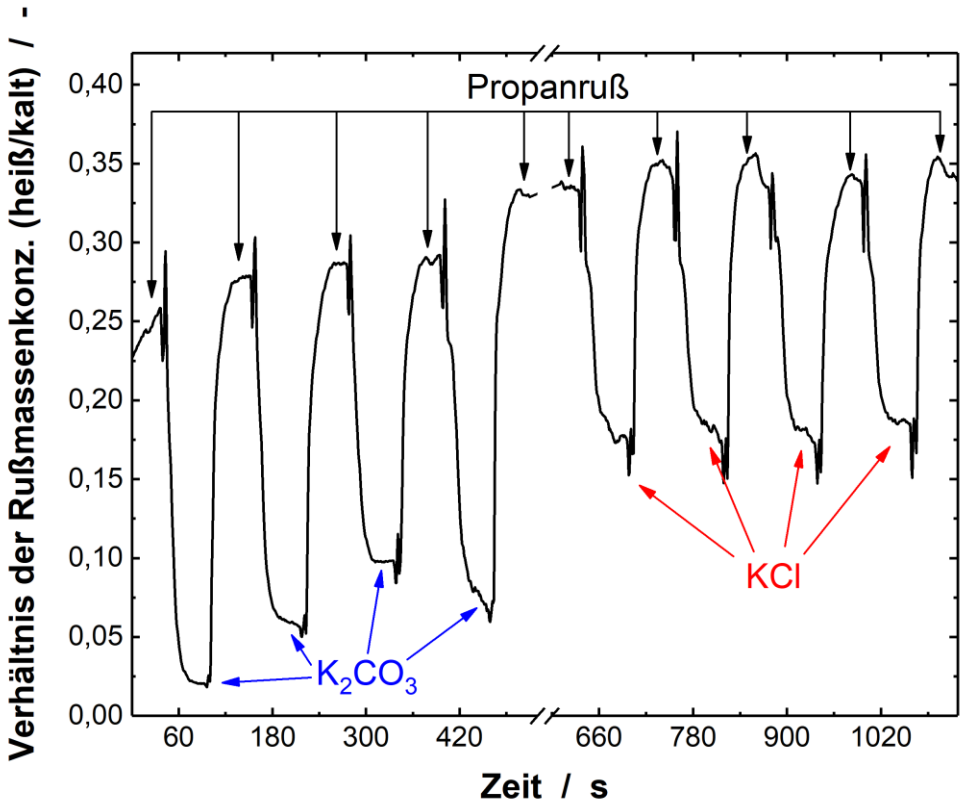


Abbildung 4.43: Umschalten zwischen reinem Propanruß, 9 % K_2CO_3-haltigem und 7 % KCl-haltigem Ruß. Die verschiedenen Rußreaktivitäten können durch das Verhältnis der Rußmassenkonzentrationen von heißem/kalten Kanal verdeutlicht werden (isotherm mittels QuadPASS gemessen; 600 °C)

Die aufgetretenen Unterschiede im Verhältnis der Rußmassenkonzentrationen verdeutlichen, dass der Aufbau eine schnelle on-line Unterscheidung der Oxidationsreaktivitäten von verschiedenen Rußen ermöglicht. Propanruß zeigt bei der isothermen Messung bei 600 °C ein mittleres Verhältnis der Rußmassenkonzentrationen von 0,31±0,03, der 9 % (m/m) K_2CO_3-haltige Ruß ein mittleres Verhältnis von 0,06±0,03 und der 7 % (m/m) KCl-haltige Ruß ein mittleres Verhältnis von 0,18±0,01. Dies stimmt gut mit den vorherigen Messungen überein. Es soll hier nochmals festgehalten werden, dass die Vorgehensweise nicht so präzise wie TPO-Messungen ist, aber den großen Vorteil bietet, transienten Systemen nahezu in Echtzeit folgen zu können. Das Umschalten von einem Brenner zum anderen war mit einer Verzögerung von etwa 20 - 30 s bis zu einem konstanten heiß/kalt-Verhältnis verbunden. Diese Verzögerung resultiert zum Großteil aus dem manuellen Umschalten zwischen den Brennern und ist damit irrelevant für spätere Realmessungen. Der Aufbau kann daher zur on-line Messung transienter Rußsysteme angewendet werden. Die obigen Ergebnisse wurden durch weitere Messungen mit GFG-Ruß bestätigt, welcher ein Verhältnis von 0,14±0,01 zeigte. GFG-Ruß ist in TPO-Messungen ebenfalls sehr reaktiv und zeigt eine T_{max} vergleichbar zum KCl-haltigen Ruß (T_{max}(GFG): 505 – 550 °C, vgl. Abschnitt 4.2 bzw. [147, 304, 307]).

4.11.3 Isotherme Messungen an einem Dieselmotor

Da die Messungen im Labor auf die prinzipielle Anwendbarkeit des Aufbaus für eine on-line Bestimmung der Reaktivität von transienten Rußsystemen hindeuten, wurde der Aufbau an einem Nutzfahrzeug-Dieselmotor getestet, der in verschiedenen Betriebsbedingungen bzw. in transienten Bedingungen gelaufen ist. In der Literatur existiert bisher kein ähnliches Vorgehen, weshalb die Messungen neue Einblicke in die Nachbehandlung von Dieselabgas ermöglichen. Die Messungen wurden an einem MAN-Dieselmotor (D2066 LOH28, 400 PS bei 1900 Umdrehungen pro Minute, 6 Zylinder, 10,5 L Hubraum) am Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen (Prof. Dr. G. Wachtmeister, TUM) durchgeführt. Aus den isothermen Messungen mit den verschiedenen Propanrußen und GFG-Ruß bei 600 °C wurde abgeleitet und definiert, dass Ruße mit einem Verhältnis der Rußmassenkonzentrationen von unter 0,2 reaktiv sind. Dieser Wert trifft auch für die in den TPO-Messungen als sehr reaktiv gefundenen salzhaltigen Propanruße und GFG-Ruß zu und wird daher zur Ermittlung des Anteils an reaktivem Ruß in Abhängigkeit der Motorparameter verwendet. Abbildung 4.44 zeigt den bestimmten Anteil an reaktivem Ruß im Verhältnis zu verschiedenen Parametern, die entweder von Sensoren oder vom Motorsteuergerät gemessen bzw. geregelt wurden.

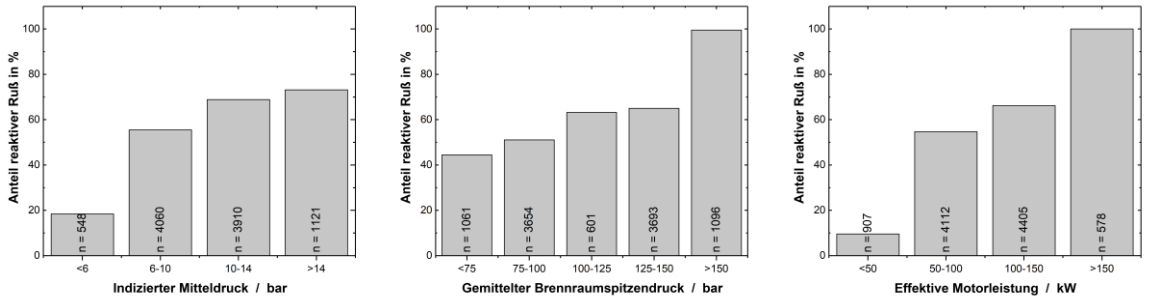


Abbildung 4.44: Anteil des reaktiven Rußes in % bzgl. indiziertem Mitteldruck (links), dem gemittelten Brennraumspitzendruck (Mitte) sowie der effektiven Motorleistung (rechts).

Eine Kenngröße, die Aussagen über die Motorbetriebsbedingungen erlaubt, ist der Mitteldruck. Dieser ist das Verhältnis der indizierten Arbeit zum Hubvolumen des Kolbens, was diese Größe unabhängig vom Hubraum macht und den Vergleich verschiedener Motoren ermöglicht [58]. In den durchgeführten Messungen wird deutlich, dass Ruß bei höherem indizierten Mitteldruck, höherem gemitteltem Brennraumspitzendruck sowie bei höherer effektiver Motorleistung reaktiver wird. Ein höheres Motormoment oder höhere Drehzahlen führen ebenfalls zu reaktiverem Ruß, was wiederum konsistent mit den in Abbildung 4.44 gezeigten Parametern ist, da diese teilweise von den ersteren abhängig sind. Ein weiterer wichtiger Parameter für den Motorbetrieb ist das Verbrennungsluftverhältnis λ. Ein sehr großer Anteil reaktiver Ruß wurde für λ = 2 - 3 (86 %, n = 1824) gefunden, λ = 1 - 2 (56 %, n = 7191) oder λ > 3 (18 %, n = 451) führten zu weniger reaktivem Ruß. Dieser Befund ist interessant, da λ sowohl die Kraftstoffeffizienz als auch die maximale Leistung des Motors beeinflusst [58].

Neben den Motorparametern wurden auch die Abgase betrachtet. Diese wurden mit einem speziellen Abgas-FTIR-Spektrometer gemessen (Sesam i60 SII, AVL List GmbH, Österreich). Abbildung 4.45 zeigt den Anteil reaktiven Rußes in Abhängigkeit von typischen Gasspezies im Abgas.

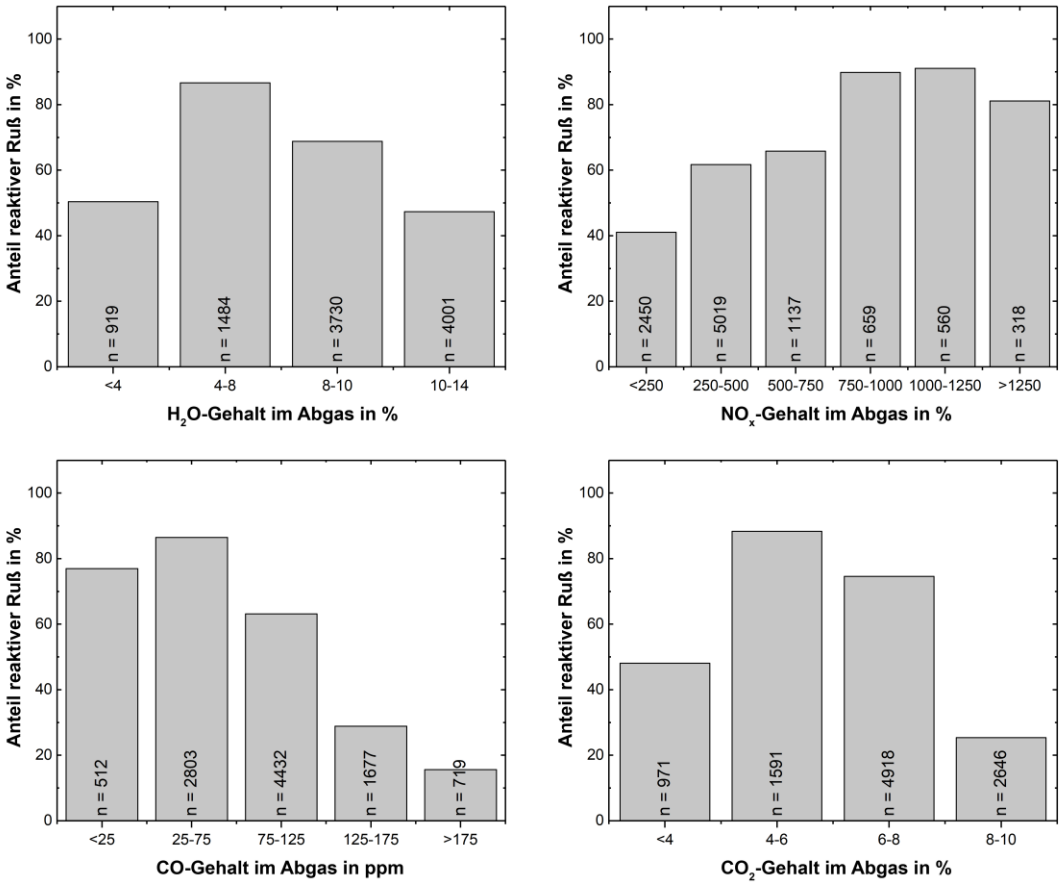


Abbildung 4.45: Anteil des reaktiven Rußes in % in Abhängigkeit des H_2O-Gehalts (oben links), des NO_x-Gehalts (oben rechts), des CO-Gehalts (unten links) sowie des CO_2-Gehalts im Abgas (unten rechts).

Der Wasser-Gehalt im Abgas (oben links) zeigt einen Einfluss auf die Rußreaktivität, was in der Literatur bereits beschrieben ist [118]. Prinzipiell liegt aber in allen Bereichen reaktiver Ruß vor, wobei der reaktivste Ruß bei 4 - 8 % H_2O im Abgas gemessen wurde. Wie erwartet nehmen auch die Stickoxide (NO_x) Einfluss auf die Rußreaktivität. Da die Messungen direkt hinter dem Motor erfolgt sind, bestehen die Stickoxide nahezu komplett aus NO. Die höchsten Reaktivitäten wurden für NO_x-Gehalte größer 750 ppm gefunden. Je niedriger der CO-Gehalt, desto reaktiverer Ruß wurde gefunden (unten links). Möglicherweise könnte dieser Befund daraus resultieren, dass sehr reaktive Ruße direkt bzw. vollständig zu CO_2 oxidiert werden bzw. nur auf dem Zwischenschritt CO stehen bleiben, wenn diese weniger reaktiv sind. Diese Erklärung wäre in guter Übereinstimmung mit den TPO-Messungen, da sehr reaktive Ruße deutlich weniger CO- im Verhältnis zu CO_2-Emissionen zeigen. Die CO_2-Gehalte im Abgas (unten rechts) unterstützen diese Schlussfolgerungen zum Teil, da hoch reaktiver Ruß bei 4 - 8 % CO_2 gefunden wurde. Da auch CO_2 ein leichtes Oxidationsmittel ist [192], könnte dieses die Rußreaktivität in diesem Bereich erhöhen und möglicherweise die Oxidationskapazität für stärkere Oxidationsmittel wie NO_2 oder O_2 ab einem gewissen Punkt begrenzen (d.h. hier > 8 %). Die

CO- und CO_2-Emissionen sollten jedoch in Anbetracht des Boudouard-Gleichgewichts mit Bedacht betrachtet werden, da dieses vor allem bei on-line Messungen im betrachteten Temperaturbereich eine Rolle spielen könnte.

Neben den Motorparametern und Abgasmessungen wurden auch einige Temperaturen am Motor betrachtet. Ein wichtiger Befund war hier, dass Ruß reaktiver ist, wenn die Temperatur nach dem Hochdruckverdichter des Abgasturboladers höher ist (> 80 °C). Diese Temperatur entspricht ungefähr der Lufttemperatur, die in den Motor geleitet wird, was erstaunlich ist, da hier üblicherweise eine niedrige Temperatur gewünscht ist. Niedrigere Temperaturen erlauben eine höhere Masse an Luft pro Volumen und erlauben deshalb die Verbrennung einer größeren Menge an Kraftstoff in der selben Zeit, was wiederum zu einer besseren Leistung des Motors führt [60]. Zusätzlich führen niedrigere Lufttemperaturen zu niedrigeren NO_x-Emissionen [60], was gegenüber einem reaktiveren Ruß abgewogen werden muss.

Während der on-line Messungen wurden auch einige Quarzfaserfilter beladen. Leider waren die filtrierten Rußmassen zu gering für TPO-Messungen, weshalb die Filter mittels Raman-Mikroskopie analysiert wurden. Ein wichtiger Parameter, das I(D)/I(G)-Verhältnis, zeigt z.B. für GFG-Ruß Werte um 0,75 und für Propanruß um 1,0 (bei λ_w = 532 nm). Im hier vorliegenden Fall entspricht also ein niedrigerer Wert einer höheren Reaktivität [309]. Da alle Filter prinzipbedingt über einen längeren Zeitraum gesammelt werden mussten, erlauben diese nur ergänzende Aussagen zu den obigen on-line Messungen. Dennoch bestätigen die Filtermessungen die obigen Schlussfolgerungen aus den on-line Messungen, da nahezu der komplette Anteil an Ruß hochreaktiv vorliegt (97 %, n = 4544), wenn I(D)/I(G) < 0,9 ist, während nur etwa 33 % (n = 5600) des Rußes hochreaktiv vorliegt, wenn I(D)/I(G) > 0,9 ist.

Die isothermen on-line Messungen am Dieselmotor zeigen zum ersten Mal, dass die Rußreaktivität direkt von verschiedenen Motorbetriebsparametern abhängt. Bisher konnte nicht direkt gezeigt werden, dass Ruß reaktiver ist, wenn Motoren bei höheren Lasten bzw. höheren Leistungen betrieben werden. Zudem ermöglicht die Korrelation mit verschiedenen Gasspezies im Abgas (z.B. NO_x) neue Entwicklungen in der Abgasnachbehandlung. Ein hoch reaktiver Ruß ermöglicht längere Intervalle zwischen den Regenerationen des Partikelfilters und kann daher letztendlich zu einer insgesamt verbesserten Kraftstoffeffizienz führen.

4.11.4 Abschließende Bemerkungen zur on-line Bestimmung der Rußreaktivität

Durch den in dieser Arbeit gezeigten Aufbau wird es möglich, Rußreaktivitäten im Vergleich zur TPO schnell und on-line zu bestimmen. Prinzipbedingt liegen dieser Vorgehensweise keine exakt definierten Randbedingungen wie in den TPO-Messungen (Filtermasse, Atmosphäre, Temperaturprogramm) zugrunde. Für den vorgestellten Aufbau bestehen noch Optimierungsmöglichkeiten, allen voran in der Minderung der in der labortechnischen Charakterisierung aufgetretenen Diffusionsverluste. Hierfür sind derzeit verschiedene Alternativen im Prototypstadium, die vielversprechend erscheinen. Ein Beispiel ist die Nutzung eines lamellenförmigen Keramikheizelements, das eine sehr effiziente Gaserhitzung ermöglicht (Abbildung 4.46).

Abbildung 4.46: Prototyp mit lamellenförmigem Keramik-Heizelement.

Vorläufig kann hier festgehalten werden, dass das neue on-line Heizsystem durch die effizientere Erhitzung als auch ein reduziertes Oxidationsvolumen weniger Verluste zeigt – eine umfassendere Charakterisierung steht jedoch noch aus. Eine weitere Optimierungsmöglichkeit besteht in der Nutzung einer speziell fokussierten Infrarotlampe, die gezielt nur Partikel erhitzen würde, was die aufgetretenen Verluste weiter reduzieren sollte.

Optimierungen sind also für zukünftige Prototypen möglich, abschließend bleibt jedoch festzuhalten, dass der in dieser Arbeit gezeigte Aufbau prinzipiell zur schnellen on-line Messung von Rußreaktivitäten geeignet ist. Die gezeigten Ergebnisse erlauben neue Rückschlüsse über die Rußreaktivität, die bisher nicht möglich waren, oder nur mit hohem Zeitaufwand erzielbar gewesen wären. Besonders für die Charakterisierung von Motoren ist eine Aussage darüber, ob Ruß bei bestimmten Betriebspunkten mehr oder weniger reaktiv ist, extrem interessant. Diese Aussage kann mit dem vorgestellten Aufbau ermittelt werden. Auch die Korrelation mit verschiedenen Gasspezies im Abgas kann neue Entwicklungen in der Abgasnachbehandlung ermöglichen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Feinstaub- bzw. Ruß besitzt ein hohes Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt. In Fahrzeugen werden Partikelfilter eingesetzt, die den Ruß nahezu komplett aus dem Abgas entfernen, allerdings periodisch durch Oxidation der gefilterten Rußpartikel regeneriert werden müssen. Entscheidend für die Regeneration ist die Oxidationsreaktivität der gefilterten Rußpartikel. Diese wird durch die Struktur der Ruße selbst, durch die vorliegenden Oxidationsmittel als auch durch Verunreinigungen wie Asche oder Mineralien aus Schmieröl, Additiven oder Reibungs- bzw. Korrosionseffekten im Motor beeinflusst, die zu intern gemischten Rußen führen können. Die Regeneration erfolgt bei erhöhten Temperaturen, wobei Ruß zu CO bzw. CO_2 oxidiert wird. Eine höhere Rußreaktivität ermöglicht niedrigere Regenerationstemperaturen oder längere Intervalle zwischen den Regenerationen, was wiederum zu einer insgesamt verbesserten Kraftstoff- bzw. Energieeffizienz führt. Katalysatoren können die Regenerationstemperaturen weiter herabsetzen. Diese können entweder als Additiv zugesetzt oder als Beschichtung auf den Partikelfilter aufgebracht werden. Bereits kommerziell eingesetzte Systeme beruhen auf Ce, Fe, Sr, Pt, Pd oder V-Verbindungen und stehen zum Teil im Verdacht gesundheitsgefährdende Nanopartikel bei Versagen der Partikelfilter zu erzeugen [40, 42, 43, 55-57, 64, 181, 187, 188]. Im ersten Teil dieser Arbeit wurde daher der Fokus auf die Untersuchung von preisgünstigen, wenig toxischen, anorganischen Kaliumsalzen und ihrer katalytischen Wirkung auf die Rußoxidation gelegt.

Hierzu wurden Propanruße mit verschiedenen K-Salzen intern gemischt hergestellt und untersucht. Als Kriterium für die Rußreaktivität dient die Temperatur der maximalen ($CO + CO_2$)-Emissionen (T_{max}), die mittels Temperatur-programmierter Oxidation (TPO) bestimmt wird. Kaliumsalze senken die T_{max} um bis zu 300 °C gegenüber reinem Propanruß (T_{max} = 645 °C) ab. K_2CO_3 ist dabei eines der wirksamsten Salze; die niedrigste T_{max} beträgt 340 °C für alle betrachteten Kaliumsalze. Alle Salze führen zudem zu niedrigeren CO/CO_2-Verhältnissen bei T_{max}, mit einem Minimum von ca. 0,05 für die betrachteten Kaliumsalze.

Die Rußstrukturen der hergestellten salzhaltigen Propanruße wurden mittels Raman-Mikroskopie, Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR), BET-Analyse, Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) untersucht. Während die Raman-Mikroskopie keine ausreichende Charakterisierung der untersuchten Ruße hinsichtlich ihrer Oxidationsreaktivität erlaubt, zeigen die IR-Spektren der K_2CO_3-haltigen Ruße mögliche Änderungen im aromatischen

Bereich sowie im Bereich der Ester/Ether/-O-H-Gruppen. Geringe Signale für Carbonyl- bzw. Carboxylatgruppen treten auch im NMR-Spektrum der K_2CO_3-haltigen Ruße auf. Zudem treten in den IR-Spektren der K_2CO_3-haltigen Ruße neue, durch K_2CO_3 verursachte Banden auf. Da K_2CO_3 sowohl Raman- als auch IR-aktiv ist, wurde dies auch im Raman-Spektrum zu Beginn erwartet. Bei den KCl-haltigen Rußen sind dagegen wie in den Raman-Spektren auch in den IR-Spektren keine strukturellen Änderungen ersichtlich. Die BET-Analyse zeigt, dass die BET-Oberflächen der Ruße mit steigendem Salzgehalt abnehmen, was auf eine teilweise Belegung der Oberflächen mit Salzen schließen lässt. Die BET-Oberflächen erlauben allerdings keine direkten Rückschlüsse auf die Oxidationsreaktivität der salzhaltigen Ruße. Die interne Mischung der Ruße wurde mittels REM bestätigt. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Durchmesser der für das REM unterscheidbaren Rußprimärpartikel im Bereich um 30 nm liegen, unabhängig vom Vorliegen von Salzen. Eine ähnliche Feststellung konnte durch die mittels SMPS-Messungen bestimmten Größenverteilungen der Partikelanzahlkonzentrationen gemacht werden, da alle Partikelgrößen an den Maxima der Partikelanzahlkonzentrationen im Bereich von 141 nm bis 162 nm lagen. Die Salze nehmen daher keinen signifikanten Einfluss auf die mittleren Partikelgrößen der Ruße. Die deutlich höhere Auflösung des HRTEMs erlaubt eine Charakterisierung der im Ruß vorliegenden Graphenschichten hinsichtlich der effektiven Kantenlängen, deren direkter Verbindung (Sehnen), der Schichtabstände sowie der Tortuosität. Die mittleren effektiven Kantenlängen und Sehnen nehmen durch Salzzusatz ab, v.a. für K_2CO_3. Die Schichtabstände dagegen bleiben konstant, was K-Ruß-Interkalate unwahrscheinlich macht. Die Tortuosität, ein Maß für die Gewundenheit der Schichten, steigt nur für den K_2CO_3-haltigen Ruß minimal an. Da die Standardabweichungen der gemessenen Größen groß sind, wurden die relativen Häufigkeiten der effektiven Kantenlängen näher betrachtet. Daraus wird deutlich, dass Propanruß ohne Salz eine sehr breite Verteilung zeigt, während der Salzzusatz zu einer Verschiebung des Schwerpunkts hin zu kleineren Graphenstücken führt. K_2CO_3 ist hierbei besonders effektiv und führt zu einer hohen Anzahl an besonders kleinen Graphenstücken. Da aus diesem Befund ein Einfluss der Salze auf die elektronische Struktur naheliegt, wurden zusätzlich Elektronenspinresonanz-Messungen (ESR) durchgeführt. Die ESR-Messungen zeigen, dass die Salze (wiederum v.a. K_2CO_3) zu einer deutlichen Reduzierung der gemessen ESR-Signale führen, was mit einer Reduzierung an ungepaarten Spins einhergeht. Dies entspricht nicht der allgemeinen Vorstellung, dass mehr Defekte (= mehr Radikalstellen) zu reaktiveren Rußen führen und kann dadurch erklärt werden, dass die K^+-Ionen oder eine K_x^+-Spezies in Abhängigkeit der Bindungsstärke zu den Anionen eine partielle Bindung zu den

Radikalstellen bzw. freien Elektronen auf der Rußoberfläche eingehen. Diese Bindungen würden eine homogene Verteilung der K^+-Ionen auf der Rußoberfläche erlauben und legen ein temperaturabhängiges chemisches Gleichgewicht zwischen thermodynamischer und kinetischer Kontrolle nahe. Zwischenzustände bis zur vollständigen Rußoxidation könnten durch das Vorliegen der Salze in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen kinetisch schneller erreicht werden als der thermodynamisch stabilste Endzustand CO_2. Dieses Gleichgewicht liefert somit eine mögliche Erklärung für die hohe Oxidationsreaktivität der K_2CO_3-haltigen Ruße durch eine plötzliche Freisetzung vieler Radikalstellen bei einer bestimmten, salzabhängigen Temperatur. Die ESR-Messungen unterstützen damit die Vermutung, dass die Oxidation nicht nur auf einem Sauerstoff-Transfer-Mechanismus, sondern zumindest zum Teil auch auf einem Elektronen-Transfer-Mechanismus basiert. Zusätzliche ESR-Messungen unter Temperaturvariation zeigen, dass neue Spinspezies mit steigender Temperatur entstehen, die durch Salzzusatz zudem noch beschleunigt entstehen. Dieser Effekt ist vor allem für K_2CO_3 deutlich erkennbar und ist dadurch erklärbar, dass die Graphenschichten durch den Salzzusatz aufge- bzw. zerbrochen werden, was zur Erzeugung bzw. Freisetzung vieler neuer Spins führt. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen der HRTEM-Messungen überein, wo K_2CO_3 zu einer deutlich höheren Anzahl an kleinen Graphenstücken führte und erklärt zudem die extrem hohe Reaktivität in den TPO-Messungen durch die temperaturabhängige Freisetzung vieler neuer Spins bzw. letztendlich Radikalstellen.

Die in dieser Arbeit aufgeführten Ergebnisse zeigen das große Potential von Kaliumverbindungen sowohl für die Rußoxidation als auch für die Kohlevergasung. Sie zeigten auch, dass die salzhaltigen Ruße zur vollständigen Charakterisierung ihrer Oxidationsreaktivität entweder mit einem langwierigen thermischen Verfahren (TPO) oder mit zum Teil noch langwierigeren und teureren Methoden (HRTEM, ESR) untersucht werden müssen. Daher wurde im zweiten Teil der Arbeit versucht, eine on-line Methode zu entwickeln, die Ruße hinsichtlich ihrer Oxidationsreaktivität schnell und ausreichend charakterisiert.

Das neue System basiert auf einem Ofen, um parallel thermisch behandelten als auch nichtbehandelten Ruß als Referenz zu messen. Das System wurde zunächst eingehend im Labor charakterisiert, wobei sich sowohl SMPS-Messungen als auch photoakustische Messungen zur Messung der Rußreaktivität geeignet zeigten. Die mittels SMPS gemessenen mittleren Partikeldurchmesser fallen bei höherer Oxidationsreaktivität des Rußes bereits bei niedrigeren Temperaturen zu kleineren Größen hin ab als bei weniger reaktiven Rußen. Photoakustisch zeigen Ruße mit höherer Oxidationsreaktivität einen früheren Abfall der gemessenen Rußkonzentrationen,

wobei ein Unterschied von ~65 °C zwischen 9 % K_2CO_3-haltigem Ruß und Propanruß ohne Salz gemessen werden konnte. Der Unterschied dieser Messungen ist nicht so deutlich wie in TPO-Messungen, wo mit definierter Atmosphäre und Filtermasse gearbeitet wird. Das neue System erlaubt isotherme Messungen der Rußreaktivität. Dadurch wird es möglich, die Rußreaktivität schnell und ohne langwieriges Temperaturprogramm on-line zu messen und direkt eine Aussage über die Reaktivität zu treffen. Dies wurde durch den schnellen Wechsel zwischen verschiedenen (salzhaltigen) Propanrußen und mit GFG-Ruß bestätigt. Die Anwendbarkeit des Systems wurde abschließend an einem Dieselmotor getestet. Hierbei wurde gefunden, dass die Rußreaktivität von verschiedenen Motorbetriebsparametern wie dem indizierten Mitteldruck, dem mittleren Brennraumspitzendruck oder der effektiven Motorleistung abhängt. Je höher die Drücke bzw. die Leistung, desto größer war der Anteil an reaktivem Ruß. Ein sehr hoher Anteil an reaktivem Ruß (86 %) wurde zudem für ein Verbrennungsluftverhältnis λ von 2 - 3 gefunden, während der Ruß bei geringeren oder höheren λ-Werten weniger reaktiv war. Weiterhin konnte die Rußreaktivität in Abhängigkeit der Gehalte verschiedener Gasspezies (H_2O, NO_x, CO, CO_2) im Abgas charakterisiert werden. Die erzielten Ergebnisse der on-line Messungen am Dieselmotor wurden durch ramanmikroskopische Untersuchungen an parallel gesammelten Quarzfaserfiltern untermauert, da große Anteile an reaktivem Ruß bei I(D)/I(G)-Verhältnissen unter 0,9 gefunden wurden. Dies wurde in früheren Messungen ebenfalls für hoch reaktive Ruße wie GFG-Ruß gefunden. Die Tatsache, dass Ruße reaktiver sind, wenn Motoren bei höheren Lasten oder höherer Leistung laufen, konnte bisher nicht direkt gemessen werden. Die Korrelierung der Rußreaktivität mit verschiedenen, vorliegenden Gasspezies im Abgas (wie z.B. NO_x) könnte weitere Entwicklungen in der Motorsteuerung anregen.

Das neue System ermöglicht damit erstmals eine direkte und schnelle on-line Bestimmung der Oxidationsreaktivität von verschiedenen Rußen. So können transiente Systeme quasi in Echtzeit verfolgt werden, wodurch neue Entwicklungen zur weiteren Reduzierung von partikulären Emissionen möglich werden. Ein hochreaktiver Ruß könnte beispielsweise genutzt werden, um die Intervalle zwischen den Regenerationen des Partikelfilters zu verlängern, was insgesamt zu einer verbesserten Kraftstoffeffizienz führen würde. Der Aufbau zur on-line Messung der Rußreaktivität könnte beispielsweise durch die Verwendung eines lamellenförmigen Keramikheizelements oder der Verwendung einer speziell fokussierten Infrarotlampe weiter optimiert werden.

6. Literaturverzeichnis

[1] Kulkarni, P., Baron, P. A. and Willeke, K., *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. 3rd ed., Wiley, Hoboken, **2011**.

[2] McGrath, C. and Holiday, K., Face Masks, Anyone? Singapore Struggles with Haze, Getty Images*, in:* https://www.cnbc.com/id/100830090 (aufgerufen am 19.04.2018).

[3] Watts, J. and Doche, N., Rainforest is Burned to Clear Land for Agriculture, Reuters*, in:* http://www.theguardian.com/environment/2014/oct/31/amazon-rainforest-deforestation-weather-droughts-report (aufgerufen am 19.04.2018).

[4] Zinkova, M., Ocean Waves, Sea Storm in Pacifica, California, CC BY-SA 4.0*, in:* https://en.wikipedia.org/wiki/Wind_wave (aufgerufen am 19.04.2018).

[5] Wilson, M. A., Sand Blowing off a Crest in the Kelso Dunes of the Mojave Desert, California*, in:* https://en.wikipedia.org/wiki/Aeolian_processes (aufgerufen am 19.04.2018).

[6] Reiser, M., Iceland's Eyjafjallajokull Paralyzes Air Traffic in Europe, AP*, in:* http://www.jcunews.com/2010/04/22/volcano-paralyzes-air-traffic-in-europe/ (aufgerufen am 19.04.2018).

[7] Parks, P., Air Pollution in China, AFP/Getty Images*, in:* http://articles.latimes.com/2014/jan/20/science/la-sci-sn-china-exports-air-pollution-united-states-20140120 (aufgerufen am 19.04.2018).

[8] Pöschl, U., Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 7520-7540, **2005**.

[9] Feichter, J., Atmosphärenforschung: Aerosole und das Klimasystem. *Physik in unserer Zeit*, 34, 72-79, **2003**.

[10] Boucher, O., *Atmospheric Aerosols - Properties and Climate Impacts*, Springer, Dordrecht, **2015**.

[11] Pöschl, U. and Shiraiwa, M., Multiphase Chemistry at the Atmosphere–Biosphere Interface Influencing Climate and Public Health in the Anthropocene. *Chemical Reviews*, 115, 4440-4475, **2015**.

[12] Mazzarella, G., Esposito, V., Bianco, A., Ferraraccio, F., Prati, M. V., Lucariello, A., Manente, L., Mezzogiorno, A. and De Luca, A., Inflammatory Effects on Human Lung Epithelial Cells after Exposure to Diesel Exhaust Micron sub Particles (PM1.0) and Pollen Allergens. *Environmental Pollution*, 161, 64-69, **2012**.

[13] Umweltbundesamt, Luftqualität 2017 - Vorläufige Auswertung*, in: Luftqualität*, https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/luftqualitaet-2017 (aufgerufen am 21.06.2018).

[14] Umweltbundesamt, Feinstaub*, in: Luftschadstoffe im Überblick*, https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschadstoffe/feinstaub (aufgerufen am 21.06.2018).

[15] Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., Massagué, G. and Puig, O., PM10 and PM2.5 Source Apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35, 6407-6419, **2001**.

[16] Hildemann, L. M., Markowski, G. R. and Cass, G. R., Chemical Composition of Emissions from Urban Sources of Fine Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology*, 25, 744-759, **1991**.

[17] Mohr, C. et al., Identification and Quantification of Organic Aerosol from Cooking and Other Sources in Barcelona Using Aerosol Mass Spectrometer Data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 1649-1665, **2012**.

[18] Pope, C. A. and Dockery, D. W., Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56, 709-742, **2006**.

[19] Roedel, W. and Wagner, T., *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer, Berlin, **2010**.

[20] Brook, R. D. et al., Particulate Matter Air Pollution and Cardiovascular Disease. *An Update to the Scientific Statement From the American Heart Association*, 121, 2331-2378, **2010**.

[21] Gehring, U., Wijga, A. H., Brauer, M., Fischer, P., de Jongste, J. C., Kerkhof, M., Oldenwening, M., Smit, H. A. and Brunekreef, B., Traffic-Related Air Pollution and the Development of Asthma and Allergies During the First 8 Years of Life. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 181, 596-603, **2010**.

[22] Bernstein, J. A., Alexis, N., Barnes, C., Bernstein, I. L., Bernstein, J. A., Nel, A., Peden, D., Diaz-Sanchez, D., Tarlo, S. M. and Williams, P. B., Health Effects of Air Pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 114, 1116-23, **2004**.

[23] Kampa, M. and Castanas, E., Human Health Effects of Air Pollution. *Environmental Pollution*, 151, 362-367, **2008**.

[24] Gerde, P., Muggenburg, B. A., Lundborg, M. and Dahl, A. R., The Rapid Alveolar Absorption of Diesel Soot-Adsorbed Benzo[a]Pyrene: Bioavailability, Metabolism and Dosimetry of an Inhaled Particle-Borne Carcinogen. *Carcinogenesis*, 22, 741-749, **2001**.

[25] Benbrahim-Tallaa, L., Baan, R. A., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Guha, N., Loomis, D. and Straif, K., Carcinogenicity of Diesel-Engine and Gasoline-Engine Exhausts and Some Nitroarenes. *The Lancet Oncology*, 13, 663-664, **2012**.

[26] Attfield, M. D., Schleiff, P. L., Lubin, J. H., Blair, A., Stewart, P. A., Vermeulen, R., Coble, J. B. and Silverman, D. T., The Diesel Exhaust in Miners Study: A Cohort Mortality Study with Emphasis on Lung Cancer. *Journal of the National Cancer Institute*, 104, 869-883, **2012**.

[27] Silverman, D. T. et al., The Diesel Exhaust in Miners Study: A Nested Case-Control Study of Lung Cancer and Diesel Exhaust. *Journal of the National Cancer Institute*, 104, 855-68, **2012**.

[28] Ramanathan, V. and Carmichael, G., Global and Regional Climate Changes due to Black Carbon. *Nature Geoscience*, 1, 221-227, **2008**.

[29] Bond, T. C. et al., Bounding the Role of Black Carbon in the Climate System: A Scientific Assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 5380-5552, **2013**.

[30] Archer, D. et al., Atmospheric Lifetime of Fossil Fuel Carbon Dioxide. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 37, 117-134, **2009**.

[31] Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates, über Luftqualität und saubere Luft für Europa. **21. Mai 2008**.

[32] Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen vom 2. August 2010 (BGBI. I S. 1065), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 10. Oktober 2016 (BGBI. I S. 2244) geändert worden ist. **2. August 2010**.

[33] World Health Organization and Occupational and Environmental Health Team, *WHO Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide: Global Update 2005: Summary of Risk Assessment*, World Health Organization, Genf, **2006**.

[34] Oberdörster, G., Pulmonary Effects of Inhaled Ultrafine Particles. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 74, 1-8, **2001**.

[35] Oberdörster, G., Oberdörster, E. and Oberdörster, J., Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environmental Health Perspectives*, 113, 823-839, **2005**.

[36] Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W. and Cox, C., Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain. *Inhalation Toxicology*, 16, 437-445, **2004**.

[37] Cyrys, J., Peters, A., Soentgen, J. and Wichmann, H. E., Low Emission Zones Reduce PM10 Mass Concentrations and Diesel Soot in German Cities. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 64, 481-487, **2013**.

[38] Ibald-Mulli, A., Wichmann, H. E., Kreyling, W. and Peters, A., Epidemiological Evidence on Health Effects of Ultrafine Particles. *Journal of Aerosol Medicine*, 15, 189-201, **2002**.

[39] van Setten, B. A. A. L., Makkee, M. and Moulijn, J. A., Science and Technology of Catalytic Diesel Particulate Filters. *Catalysis Reviews*, 43, 489-564, **2001**.

[40] Fino, D., Diesel Emission Control: Catalytic Filters for Particulate Removal. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, 93, **2007**.

[41] Kapp, H., Vier Wege zum sauberen Benzinmotor. *BASF Wissenschaft populär*, P387, 14, **2014**.

[42] Twigg, M. V., Catalytic Control of Emissions from Cars. *Catalysis Today*, 163, 33-41, **2011**.

[43] Fino, D., Bensaid, S., Piumetti, M. and Russo, N., A Review on the Catalytic Combustion of Soot in Diesel Particulate Filters for Automotive Applications: From Powder Catalysts to Structured Reactors. *Applied Catalysis A: General*, 509, 75-96, **2016**.

[44] Stanmore, B. R., Brilhac, J. F. and Gilot, P., The Oxidation of Soot: A Review of Experiments, Mechanisms and Models. *Carbon*, 39, 2247-2268, **2001**.

[45] Neeft, J. P. A., Makkee, M. and Moulijn, J. A., Catalysts for the Oxidation of Soot from Diesel Exhaust Gases. 1. An Exploratory Study. *Applied Catalysis B-Environmental*, 8, 57-78, **1996**.

[46] Neeft, J. P. A., Nijhuis, T. X., Smakman, E., Makkee, M. and Moulijn, J. A., Kinetics of the Oxidation of Diesel Soot. *Fuel*, 76, 1129-1136, **1997**.

[47] Vander Wal, R. L. and Tomasek, A. J., Soot Oxidation: Dependence Upon Initial Nanostructure. *Combustion and Flame*, 134, 1-9, **2003**.

[48] Bladt, H., Ivleva, N. P. and Niessner, R., Internally Mixed Multicomponent Soot: Impact of Different Salts on Soot Structure and Thermo-Chemical Properties. *Journal of Aerosol Science*, 70, 26-35, **2014**.

[49] Bladt, H., Schmid, J., Kireeva, E. D., Popovicheva, O. B., Perseantseva, N. M., Timofeev, M. A., Heister, K., Uihlein, J., Ivleva, N. P. and Niessner, R., Impact of Fe Content in Laboratory-Produced Soot Aerosol on its Composition, Structure, and Thermo-Chemical Properties. *Aerosol Science and Technology*, 46, 1337-1348, **2012**.

[50] Kim, Y. H., Kim, Y.-T., Kim, S. H. and Lee, D., 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, **2010**.

[51] Matarrese, R., Castoldi, L., Lietti, L. and Forzatti, P., Soot Combustion: Reactivity of Alkaline and Alkaline Earth Metal Oxides in Full Contact with Soot. *Catalysis Today*, 136, 11-17, **2008**.

[52] Sappok, A. and Wong, V. W., Lubricant-Derived Ash Properties and Their Effects on Diesel Particulate Filter Pressure-Drop Performance. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 133, 032805-032805-12, **2010**.

[53] McGeehan, J., Yeh, S., Rutherford, J., Couch, M., Otterholm, B., Hinz, A. and Walker, A., Analysis of DPF Incombustible Materials from Volvo Trucks Using DPF-SCR-Urea with API CJ-4 and API CI-4 Plus Oils. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 2, 762-780, **2009**.

[54] Moldanová, J. et al., Physical and Chemical Characterisation of PM Emissions from Two Ships Operating in European Emission Control Areas. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6, 3577-3596, **2013**.

[55] Aalapati, S., Ganapathy, S., Manapuram, S., Anumolu, G. and Prakya, B. M., Toxicity and Bio-Accumulation of Inhaled Cerium Oxide Nanoparticles in CD1 Mice. *Nanotoxicology*, 8, 786-798, **2014**.

[56] Cassee, F. R., van Balen, E. C., Singh, C., Green, D., Muijser, H., Weinstein, J. and Dreher, K., Exposure, Health and Ecological Effects Review of Engineered Nanoscale Cerium and Cerium Oxide Associated with its Use as a Fuel Additive. *Critical Reviews in Toxicology*, 41, 213-229, **2011**.

[57] Steiner, S., Czerwinski, J., Comte, P., Heeb, N. V., Mayer, A., Petri-Fink, A. and Rothen-Rutishauser, B., Effects of an Iron-Based Fuel-Borne Catalyst and a Diesel Particle Filter on Exhaust Toxicity in Lung Cells in vitro. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407, 5977-5986, **2015**.

[58] Reif, K., *Grundlagen Fahrzeug- und Motorentechnik*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2017**.

[59] Merker, G. P., *Grundlagen Verbrennungsmotoren - Funktionsweise, Simulation, Messtechnik*. 7. Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2014**.

[60] Basshuysen, R. and Schäfer, F., *Handbuch Verbrennungsmotor - Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*. 8. Auflage, Springer, Wiesbaden, **2017**.

[61] Bockhorn, H., *Soot Formation in Combustion - Mechanisms and Models*, Springer, Berlin, **1994**.

[62] Su, C. and McGinn, P. J., The Effect of Ca^{2+} and Al^{3+} Additions on the Stability of Potassium Disilicate Glass as a Soot Oxidation Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138, 70-78, **2013**.

[63] Docquier, N. and Candel, S., Combustion Control and Sensors: A Review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 28, 107-150, **2002**.

[64] Twigg, M. V., Progress and Future Challenges in Controlling Automotive Exhaust Gas Emissions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, 2-15, **2007**.

[65] Vauxhall Motors Ltd., Typical Soot Trap and Regeneration Cycle of a DPF*, in: Diesel Particulate Filters*, https://blog.motoringassist.com/motoring-advice/wp-content/uploads/2013/11/graphic-small.jpg (aufgerufen am 04.08.2015).

[66] Granger, P. and Parvulescu, V. I., Catalytic NO_x Abatement Systems for Mobile Sources: From Three-Way to Lean Burn after-Treatment Technologies. *Chemical Reviews*, 111, 3155-3207, **2011**.

[67] BMW AG, Statement der BMW Group zur aktuellen Medienberichterstattung im Zusammenhang mit der Skandalisierung des Dieselantriebs*., in: Pressemeldungen*, https://www.press.bmwgroup.com/deutschland/article/detail/T0273024DE/statement-der-bmw-group-zur-aktuellen-medienberichterstattung-im-zusammenhang-mit-der-skandalisierung-des-dieselantriebs (aufgerufen am 23.07.2017).

[68] Audi AG, Abgasnachbehandung TDI-Motoren*, in: Abgasreinigung*, https://www.audi-technology-portal.de/de/antrieb/tdi-motoren/abgasreinigung (aufgerufen am 16.11.2017).

[69] Robert Bosch GmbH, Durchbruch: Neue Bosch-Dieseltechnik kann Stickoxid-Problem lösen*, in: Pressemeldung PI 10617 BBM FF/KB*, http://www.bosch-presse.de/pressportal/de/de/durchbruch-neue-bosch-dieseltechnik-kann-stickoxid-problem-loesen-155524.html (aufgerufen am 25.04.2018).

[70] Verordnung (EU) Nr. 646/2016 der Kommission, zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 692/2008 hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 6). **20. April 2016**.

[71] Verordnung (EU) Nr. 459/2012 der Kommission, zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates und der Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 6). **29. Mai 2012**.

[72] 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 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge. **20. Juni 2007**.

[73] Tutuianu, M., Bonnel, P., Ciuffo, B., Haniu, T., Ichikawa, N., Marotta, A., Pavlovic, J. and Steven, H., Development of the World-Wide Harmonized Light Duty Test Cycle (WLTC) and a Possible Pathway for its Introduction in the European Legislation. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 40, 61-75, **2015**.

[74] Verordnung (EU) Nr. 427/2016 der Kommission, zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 692/2008 hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 6). **10. März 2016**.

[75] Umweltbundesamt, Stickoxid-Belastung durch Diesel-Pkw noch höher als gedacht*, in: Pressemitteilungen*, http://www.umweltbundesamt.de/presse/pressemitteilungen/stickoxid-belastung-durch-diesel-pkw-noch-hoeher (aufgerufen am 17.11.2017).

[76] Seiwert, M., Wenn ein Smart so dreckig wie ein Luxusdampfer ist*, in: WirtschaftsWoche*, http://www.wiwo.de/unternehmen/auto/feinstaub-bei-benzinern-wenn-ein-smart-so-dreckig-wie-ein-luxusdampfer-ist/19785582-all.html (aufgerufen am 16.05.2017).

[77] Verordnung (EG) Nr. 443/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates, zur Festsetzung von Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzepts der Gemeinschaft zur Verringerung der CO_2-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen. **23. April 2009**.

[78] Vorschlag für eine Verordnung (EG) des Europäischen Parlaments und des Rates (COM/2017/0279 final - 2017/0111 (COD)), über die Überwachung und Meldung der CO_2-Emissionen und des Kraftstoffverbrauchs neuer schwerer Nutzfahrzeuge. **31. Mai 2017**.

[79] Verordnung (EU) Nr. 133/2014 der Kommission, zur Anpassung der Richtlinie 2007/46/EG des Europäischen Parlaments und des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 595/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates sowie der Verordnung (EU) Nr. 582/2011 der Kommission an den technischen Fortschritt hinsichtlich der Emissionsgrenzwerte. **31. Januar 2014**.

[80] Reif, K., *Abgastechnik für Verbrennungsmotoren*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2015**.

[81] Giechaskiel, B., Manfredi, U. and Martini, G., Engine Exhaust Solid Sub-23 Nm Particles: I. Literature Survey. *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, 7, 950-964, **2014**.

[82] Prasad, R. and Bella, V. R., A Review on Diesel Soot Emission, its Effect and Control. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 5, 69-86, **2011**.

[83] Gesundheits- und Umweltdepartement der Stadt Zürich, Luftbilanz Stadt Zürich 2016 - Luftschadstoffentwicklung und aktuelle Luftbelastung*, in: Luftqualität*, https://www.stadt-zuerich.ch/luftqualitaet (aufgerufen am 17.04.2018).

[84] Kittelson, D. B., Engines and Nanoparticles: A Review. *Journal of Aerosol Science*, 29, 575-588, **1998**.

[85] Skoog, D. A. and Leary, J. J., *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. 4. Auflage, Springer, Berlin, **1996**.

[86] Umweltbundesamt, Emissionsquellen*, in: Treibhausgas-Emissionen*, https://www.umweltbundesamt.de/themen/klimaenergie/klimaschutz-energiepolitik-in-deutschland/treibhausgas-emissionen/emissionsquellen (aufgerufen am 23.11.2017).

[87] Umweltbundesamt, Energieverbrauch nach Energieträgern, Sektoren, Anwendungen*, in: Energie*, https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/energieverbrauchnach-energietraegern-sektoren (aufgerufen am 23.11.2017).

[88] Bertram, M. and Bongard, S., *Elektromobilität im motorisierten Individualverkehr Grundlagen, Einflussfaktoren und Wirtschaftlichkeitsvergleich*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2014**.

[89] Preuster, P., Papp, C. and Wasserscheid, P., Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): Toward a Hydrogen-Free Hydrogen Economy. *Accounts of Chemical Research*, 50, 74-85, **2017**.

[90] Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L., David, W. I. F. and Brandon, N. P., Hydrogen and Fuel Cells: Towards a Sustainable Energy Future. *Energy Policy*, 36, 4356-4362, **2008**.

[91] Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN EN 590:2017-10: Kraftstoffe - Dieselkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren*, Beuth, Berlin, **2017**.

[92] Müller, B., Müller, K., Teichmann, D. and Arlt, W., Energiespeicherung mittels Methan und energietragenden Stoffen – ein thermodynamischer Vergleich. *Chemie Ingenieur Technik*, 83, 2002-2013, **2011**.

[93] Diouf, B. and Pode, R., Potential of Lithium-Ion Batteries in Renewable Energy. *Renewable Energy*, 76, 375-380, **2015**.

[94] Goodenough, J. B., Electrochemical Energy Storage in a Sustainable Modern Society. *Energy & Environmental Science*, 7, 14-18, **2014**.

[95] Kampker, A., *Elektromobilität: Grundlagen einer Zukunftstechnologie*, Springer Vieweg, Berlin, **2013**.

[96] Demtröder, W., *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*, Springer, Berlin, **2014**.

[97] Binder, A., *Elektrische Maschinen und Antriebe: Grundlagen, Betriebsverhalten*, Springer, Berlin, **2012**.

[98] Toliyat, H. A., *Handbook of Electric Motors*. 2nd ed., Dekker, New York, **2004**.

[99] Woo, J., Choi, H. and Ahn, J., Well-to-Wheel Analysis of Greenhouse Gas Emissions for Electric Vehicles Based on Electricity Generation Mix: A Global Perspective. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 51, 340-350, **2017**.

[100] Canals Casals, L., Martinez-Laserna, E., Amante García, B. and Nieto, N., Sustainability Analysis of the Electric Vehicle Use in Europe for CO_2 Emissions Reduction. *Journal of Cleaner Production*, 127, 425-437, **2016**.

[101] Poullikkas, A., Sustainable Options for Electric Vehicle Technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 1277-1287, **2015**.

[102] Ke, W., Zhang, S., He, X., Wu, Y. and Hao, J., Well-to-Wheels Energy Consumption and Emissions of Electric Vehicles: Mid-Term Implications from Real-World Features and Air Pollution Control Progress. *Applied Energy*, 188, 367-377, **2017**.

[103] Endres, A., Industrie warnt vor Rohstoffknappheit*, in: Die Zeit*, http://www.zeit.de/wirtschaft/2017-11/elektromobilitaet-elektroauto-rohstoffe-knappheit-lithium (aufgerufen am 26.11.2017).

[104] Hajek, S., Bremsen Rohstoff-Engpässe das Elektroauto aus?*, in: WirtschafsWoche*, http://www.wiwo.de/technologie/auto/lithium-und-kobalt-bremsen-rohstoff-engpaesse-das-elektroauto-aus/20560144.html (aufgerufen am 15.11.2017).

[105] IVL Swedish Environmental Research Institute, The Life Cycle Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions from Lithium-Ion Batteries*, in: Reports, No. C243*, http://www.ivl.se/download/18.5922281715bdaebede95a9/1496136143435/C243.pdf (aufgerufen am 23.11.2017).

[106] Olah, G. A., Goeppert, A. and Prakash, G. K. S., Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. *The Journal of Organic Chemistry*, 74, 487-498, **2009**.

[107] Härtl, M., Gaukel, K., Pélerin, D. and Wachtmeister, G., Oxymethylenether als potenziell CO_2-neutraler Kraftstoff für saubere Dieselmotoren Teil 1: Motorenuntersuchungen. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, 78, 52-59, **2017**.

[108] Schmitz, N., Burger, J., Ströfer, E. and Hasse, H., From Methanol to the Oxygenated Diesel Fuel Poly(Oxymethylene) Dimethyl Ether: An Assessment of the Production Costs. *Fuel*, 185, 67-72, **2016**.

[109] Baranowski, C. J., Bahmanpour, A. M. and Kröcher, O., Catalytic Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers (OME): A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 217, 407-420, **2017**.

[110] Omari, A., Heuser, B. and Pischinger, S., Potential of Oxymethylenether-Diesel Blends for Ultra-Low Emission Engines. *Fuel*, 209, 232-237, **2017**.

[111] Jacob, E. and Maus, W., Oxymethylenether als potenziell CO_2-neutraler Kraftstoff für saubere Dieselmotoren Teil 2: Erfüllung des Nachhaltigkeitsanspruchs. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, 78, 54-61, **2017**.

[112] Lienkamp, M., *Elektromobilität: Hype oder Revolution?*, Springer, Berlin, **2012**.

[113] Basshuysen, R., *Erdgas und erneuerbares Methan für den Fahrzeugantrieb: Wege zur klimaneutralen Mobilität*, Springer, Wiesbaden, **2015**.

[114] Schmidt, M. W. I. and Noack, A. G., Black Carbon in Soils and Sediments: Analysis, Distribution, Implications, and Current Challenges. *Global Biogeochemical Cycles*, 14, 777-793, **2000**.

[115] Anenberg, S. C. et al., Global Air Quality and Health Co-Benefits of Mitigating near-Term Climate Change through Methane and Black Carbon Emission Controls. *Environmental Health Perspectives*, 120, 831-839, **2012**.

[116] Petzold, A. et al., Recommendations for Reporting "Black Carbon" Measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 8365-8379, **2013**.

[117] Long, C. M., Nascarella, M. A. and Valberg, P. A., Carbon Black vs. Black Carbon and Other Airborne Materials Containing Elemental Carbon: Physical and Chemical Distinctions. *Environmental Pollution*, 181, 271-286, **2013**.

[118] Bladt, H., *Oxidationsreaktivität von Rußen: Einfluss intern gemischter Mineralien sowie Kraftstoff- und Abgaszusammensetzung, Dissertation*, Technische Universität München, München, **2014**.

[119] Chow, J. C., Watson, J. G., Crow, D., Lowenthal, D. H. and Merrifield, T., Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 34, 23-34, **2001**.

[120] Grahame, T. J., Klemm, R. and Schlesinger, R. B., Public Health and Components of Particulate Matter: The Changing Assessment of Black Carbon. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 64, 620-660, **2014**.

[121] Chow, J. C., Watson, J. G., Chen, L. W. A., Chang, M. C. O., Robinson, N. F., Trimble, D. and Kohl, S., The IMPROVE-a Temperature Protocol for Thermal/Optical Carbon Analysis: Maintaining Consistency with a Long-Term Database. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57, 1014-1023, **2007**.

[122] Bauer, J. J., Yu, X.-Y., Cary, R., Laulainen, N. and Berkowitz, C., Characterization of the Sunset Semi-Continuous Carbon Aerosol Analyzer. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59, 826-833, **2009**.

[123] Haynes, B. S. and Wagner, H. G., Soot Formation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 7, 229-273, **1981**.

[124] Richter, H. and Howard, J. B., Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Growth to Soot - a Review of Chemical Reaction Pathways. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, 565-608, **2000**.

[125] Omidvarborna, H., Kumar, A. and Kim, D.-S., Recent Studies on Soot Modeling for Diesel Combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 635-647, **2015**.

[126] Xi, J. and Zhong, B. J., Soot in Diesel Combustion Systems. *Chemical Engineering & Technology*, 29, 665-673, **2006**.

[127] Frenklach, M., Reaction Mechanism of Soot Formation in Flames. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 2028-2037, **2002**.

[128] Lighty, J. S., Veranth, J. M. and Sarofim, A. F., Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50, 1565-1618, **2000**.

[129] Miller, J. A. and Melius, C. F., Kinetic and Thermodynamic Issues in the Formation of Aromatic-Compounds in Flames of Aliphatic Fuels. *Combustion and Flame*, 91, 21-39, **1992**.

[130] Frenklach, M. and Wang, H., *Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation* in *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, Springer, Berlin, Heidelberg, 165-192, **1994**.

[131] Shukla, B. and Koshi, M., A Novel Route for PAH Growth in HACA Based Mechanisms. *Combustion and Flame*, 159, 3589-3596, **2012**.

[132] Berthelot, M., Über die Einwirkung der Hitze auf einige Kohlenwasserstoffe. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 139, 272-282, **1866**.

[133] Krestinin, A. V., Detailed Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis. *Combustion and Flame*, 121, 513-524, **2000**.

[134] Bockhorn, H., *Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles: Proceedings of an International Workshop Held in Villa Orlandi, Anacapri, May 13-16, 2007*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, **2009**.

[135] Krestinin, A. V., Kislov, M. B., Raevskii, A. V., Kolesova, O. I. and Stesik, L. N., On the Mechanism of Soot Particle Formation. *Kinetics and Catalysis*, 41, 90-98, **2000**.

[136] Wang, H., Formation of Nascent Soot and Other Condensed-Phase Materials in Flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33, 41-67, **2011**.

[137] Moore, R. H., Ziemba, L. D., Dutcher, D., Beyersdorf, A. J., Chan, K., Crumeyrolle, S., Raymond, T. M., Thornhill, K. L., Winstead, E. L. and Anderson, B. E., Mapping the Operation of the Miniature Combustion Aerosol Standard (Mini-CAST) Soot Generator. *Aerosol Science and Technology*, 48, 467-479, **2014**.

[138] Calcote, H. F., Mechanisms of Soot Nucleation in Flames - a Critical Review. *Combustion and Flame*, 42, 215-242, **1981**.

[139] Schnaiter, M., Gimmler, M., Llamas, I., Linke, C., Jäger, C. and Mutschke, H., Strong Spectral Dependence of Light Absorption by Organic Carbon Particles Formed by Propane Combustion. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2981-2990, **2006**.

[140] Kittelson, D. and Kraft, M., *Particle Formation and Models* in *Encyclopedia of Automotive Engineering*, John Wiley & Sons, **2014**.

[141] Schug, K. P., Manheimer-Timnat, Y., Yaccarino, P. and Glassman, I., Sooting Behavior of Gaseous Hydrocarbon Diffusion Flames and the Influence of Additives. *Combustion Science and Technology*, 22, 235-250, **1980**.

[142] Messerer, A., Niessner, R. and Poschl, U., 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*, 44, 307-324, **2006**.

[143] Glassman, I., Yetter, R. A. and Glumac, N. G., *Combustion*. 5. ed., Academic Press, San Diego, **2015**.

[144] Ishiguro, T., Takatori, Y. and Akihama, K., Microstructure of Diesel Soot Particles Probed by Electron Microscopy: First Observation of Inner Core and Outer Shell. *Combustion and Flame*, 108, 231-234, **1997**.

[145] Lapuerta, M., Martos, F. J. and Herreros, J. M., Effect of Engine Operating Conditions on the Size of Primary Particles Composing Diesel Soot Agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 38, 455-466, **2007**.

[146] Lu, T., Cheung, C. S. and Huang, Z., Effects of Engine Operating Conditions on the Size and Nanostructure of Diesel Particles. *Journal of Aerosol Science*, 47, 27-38, **2012**.

[147] Su, D. S. et al., Microstructure and Oxidation Behaviour of Euro IV Diesel Engine Soot: A Comparative Study with Synthetic Model Soot Substances. *Catalysis Today*, 90, 127-132, **2004**.

[148] Heidenreich, R. D., Hess, W. M. and Ban, L. L., A Test Object and Criteria for High Resolution Electron Microscopy. *Journal of Applied Crystallography*, 1, 1-19, **1968**.

[149] Valavanidis, A., Fiotakis, K. and Vlachogianni, T., Airborne Particulate Matter and Human Health: Toxicological Assessment and Importance of Size and Composition of Particles for Oxidative Damage and Carcinogenic Mechanisms. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 26, 339-362, **2008**.

[150] Saxena, P. and Hildemann, L. M., Water-Soluble Organics in Atmospheric Particles: A Critical Review of the Literature and Application of Thermodynamics to Identify Candidate Compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 57-109, **1996**.

[151] Smith, D. M. and Chughtai, A. R., The Surface Structure and Reactivity of Black Carbon. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 105, 47-77, **1995**.

[152] Chughtai, A. R., Atteya, M. M. O., Kim, J., Konowalchuk, B. K. and Smith, D. M., Adsorption and Adsorbate Interaction at Soot Particle Surfaces. *Carbon*, 36, 1573-1589, **1998**.

[153] Edwards, I. A. S. and Marsh, H., *Introduction to Carbon Science*, Butterworths, London, **1989**.

[154] Moulijn, J. A. and Kapteijn, F., Towards a Unified Theory of Reactions of Carbon with Oxygen-Containing Molecules. *Carbon*, 33, 1155-1165, **1995**.

[155] Holleman, A. F., Wiberg, E. and Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**.

[156] Ahlström, F. A. and Odenbrand, I. C. U., Combustion Characteristics of Soot Deposits from Diesel Engines. *Carbon*, 27, 475-483, **1989**.

[157] Leistner, K., Nicolle, A. and Da Costa, P., Detailed Kinetic Analysis of Soot Oxidation by NO_2, NO, and NO + O_2. *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 4642-4654, **2012**.

[158] Zouaoui, N., Labaki, M. and Jeguirim, M., Diesel Soot Oxidation by Nitrogen Dioxide, Oxygen and Water under Engine Exhaust Conditions: Kinetics Data Related to the Reaction Mechanism. *Comptes Rendus Chimie*, 17, 672-680, **2014**.

[159] Muller, J. O., Frank, B., Jentoft, R. E., Schlogl, R. and Su, D. S., The Oxidation of Soot Particulate in the Presence of NO_2. *Catalysis Today*, 191, 106-111, **2012**.

[160] Jeguirim, M., Tschamber, V., Brilhac, J. F. and Ehrburger, P., Oxidation Mechanism of Carbon Black by NO_2: Effect of Water Vapour. *Fuel*, 84, 1949-1956, **2005**.

[161] Stanmore, B. R., Tschamber, V. and Brilhac, J. F., Oxidation of Carbon by NO_x, with Particular Reference to NO_2 and N_2O. *Fuel*, 87, 131-146, **2008**.

[162] Schlögl, R., *Surface Composition and Structure of Active Carbons* in *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, 1863-1900, **2008**.

[163] Knauer, M., Schuster, M. E., Su, D., Schlögl, R., Niessner, R. and Ivleva, N. P., Soot Structure and Reactivity Analysis by Raman Microspectroscopy, Temperature-Programmed Oxidation, and High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113, 13871-13880, **2009**.

[164] Donnet, J. B., Structure and Reactivity of Carbons: From Carbon Black to Carbon Composites. *Carbon*, 20, 267-282, **1982**.

[165] Vander Wal, R. L., Tomasek, A. J., Pamphlet, M. I., Taylor, C. D. and Thompson, W. K., Analysis of HRTEM Images for Carbon Nanostructure Quantification. *Journal of Nanoparticle Research*, 6, 555-568, **2004**.

[166] Müller, J. O., Su, D. S., Jentoft, R. E., Kröhnert, J., Jentoft, F. C. and Schlögl, R., Morphology-Controlled Reactivity of Carbonaceous Materials Towards Oxidation. *Catalysis Today*, 102–103, 259-265, **2005**.

[167] Uchisawa, J., Obuchi, A. and Nanba, T., *Soot Oxidation in Particulate Filter Regeneration* in *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis*, Imperial College Press, London 25-50, **2014**.

[168] Bueno-Lopez, A., Diesel Soot Combustion Ceria Catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 146, 1-11, **2014**.

[169] Zhang, Z. H. and Balasubramanian, R., Effects of Cerium Oxide and Ferrocene Nanoparticles Addition as Fuel-Borne Catalysts on Diesel Engine Particulate Emissions: Environmental and Health Implications. *Environmental Science & Technology*, 51, 4248-4258, **2017**.

[170] Lahaye, J., Boehm, S., Chambrion, P. and Ehrburger, P., Influence of Cerium Oxide on the Formation and Oxidation of Soot. *Combustion and Flame*, 104, 199-207, **1996**.

[171] Castoldi, L., Matarrese, R., Lietti, L. and Forzatti, P., Intrinsic Reactivity of Alkaline and Alkaline-Earth Metal Oxide Catalysts for Oxidation of Soot. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90, 278-285, **2009**.

[172] Gross, M. S., Ulla, M. A. and Querini, C. A., Diesel Particulate Matter Combustion with CeO_2 as Catalyst. Part I: System Characterization and Reaction Mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 352, 86-94, **2012**.

[173] Peralta, M. A., Gross, M. S., Sánchez, B. S. and Querini, C. A., Catalytic Combustion of Diesel Soot: Experimental Design for Laboratory Testing. *Chemical Engineering Journal*, 152, 234-241, **2009**.

[174] Neyertz, C. A., Miro, E. E. and Querini, C. A., K/CeO_2 Catalysts Supported on Cordierite Monoliths: Diesel Soot Combustion Study. *Chemical Engineering Journal*, 181, 93-102, **2012**.

[175] Skillas, G., Qian, Z., Baltensperger, U., Matter, U. and Burtscher, H., The Influence of Additives on the Size Distribution and Composition of Particles Produced by Diesel Engines. *Combustion Science and Technology*, 154, 259-273, **2000**.

[176] Song, J., Wang, J. and Boehman, A. L., The Role of Fuel-Borne Catalyst in Diesel Particulate Oxidation Behavior. *Combustion and Flame*, 146, 73-84, **2006**.

[177] Kasper, M., Sattler, K., Siegmann, K., Matter, U. and Siegmann, H. C., The Influence of Fuel Additives on the Formation of Carbon During Combustion. *Journal of Aerosol Science*, 30, 217-225, **1999**.

[178] Saxena, V., Kumar, N. and Saxena, V. K., A Comprehensive Review on Combustion and Stability Aspects of Metal Nanoparticles and its Additive Effect on Diesel and Biodiesel Fuelled C.I. Engine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 563-588, **2017**.

[179] Miller, A., Ahlstrand, G., Kittelson, D. and Zachariah, M., The Fate of Metal (Fe) During Diesel Combustion: Morphology, Chemistry, and Formation Pathways of Nanoparticles. *Combustion and Flame*, 149, 129-143, **2007**.

[180] Tian, K., Li, Z. S., Staude, S., Li, B., Sun, Z. W., Lantz, A., Aldén, M. and Atakan, B., Influence of Ferrocene Addition to a Laminar Premixed Propene Flame: Laser Diagnostics, Mass Spectrometry and Numerical Simulations. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32, 445-452, **2009**.

[181] Jung, H., Kittelson, D. B. and Zachariah, M. R., The Influence of a Cerium Additive on Ultrafine Diesel Particle Emissions and Kinetics of Oxidation. *Combustion and Flame*, 142, 276-288, **2005**.

[182] Rumminger, M. D., Reinelt, D., Babushok, V. and Linteris, G. T., Numerical Study of the Inhibition of Premixed and Diffusion Flames by Iron Pentacarbonyl: Official Contribution of the National Institute of Standards and Technology. *Combustion and Flame*, 116, 207-219, **1999**.

[183] Zhang, J. and Megaridis, C. M., Soot Suppression by Ferrocene in Laminar Ethylene/Air Nonpremixed Flames. *Combustion and Flame*, 105, 528-540, **1996**.

[184] Feitelberg, A. S., Longwell, J. P. and Sarofim, A. F., Metal Enhanced Soot and PAH Formation. *Combustion and Flame*, 92, 241-253, **1993**.

[185] Hirasawa, T., Sung, C.-J., Yang, Z., Joshi, A. and Wang, H., Effect of Ferrocene Addition on Sooting Limits in Laminar Premixed Ethylene–Oxygen–Argon Flames. *Combustion and Flame*, 139, 288-299, **2004**.

[186] Ritrievi, K. E., Longwell, J. P. and Sarofim, A. F., The Effects of Ferrocene Addition on Soot Particle Inception and Growth in Premixed Ethylene Flames. *Combustion and Flame*, 70, 17-31, **1987**.

[187] Matti Maricq, M., Chemical Characterization of Particulate Emissions from Diesel Engines: A Review. *Journal of Aerosol Science*, 38, 1079-1118, **2007**.

[188] Ribeiro, N. M. et al., The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels: A Review. *Energy & Fuels*, 21, 2433-2445, **2007**.

[189] Liati, A. and Dimopoulos Eggenschwiler, P., Characterization of Particulate Matter Deposited in Diesel Particulate Filters: Visual and Analytical Approach in Macro-, Micro- and Nano-Scales. *Combustion and Flame*, 157, 1658-1670, **2010**.

[190] Liati, A., Dimopoulos Eggenschwiler, P., Müller Gubler, E., Schreiber, D. and Aguirre, M., Investigation of Diesel Ash Particulate Matter: A Scanning Electron Microscope and Transmission Electron Microscope Study. *Atmospheric Environment*, 49, 391-402, **2012**.

[191] Howard, J. B. and Kausch, W. J., Soot Control by Fuel Additives. *Progress in Energy and Combustion Science*, 6, 263-276, **1980**.

[192] McKee, D. W., The Catalyzed Gasification Reactions of Carbon. *Chemistry and Physics of Carbon*, 16, 1-118, **1981**.

[193] Haynes, B. S., Jander, H. and Wagner, H. G., The Effect of Metal Additives on the Formation of Soot in Premixed Flames. *Symposium (International) on Combustion*, 17, 1365-1374, **1979**.

[194] Bonczyk, P. A., Effects of Metal Additives on Soot Precursors and Particulates in a $C_2H_4/O_2/N_2$/Ar Premixed Flame. *Fuel*, 70, 1403-1411, **1991**.

[195] Bonczyk, P. A., The Influence of Alkaline-Earth Additives on Soot and Hydroxyl Radicals in Diffusion Flames. *Combustion and Flame*, 67, 179-184, **1987**.

[196] Ogura, M., Kimura, R., Ushiyama, H., Nikaido, F., Yamashita, K. and Okubo, T., Carbonate-Promoted Catalytic Activity of Potassium Cations for Soot Combustion by Gaseous Oxygen. *ChemCatChem*, 6, 479-484, **2014**.

[197] Legutko, P., Kaspera, W., Stelmachowski, P., Sojka, Z. and Kotarba, A., Boosting the Catalytic Activity of Magnetite in Soot Oxidation by Surface Alkali Promotion. *Catalysis Communications*, 56, 139-142, **2014**.

[198] Radovic, L. R., *Catalysis in Coal and Carbon Gasification* in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim **2008**.

[199] Zhang, Y. H. and Zou, X. T., The Catalytic Activities and Thermal Stabilities of Li/Na/K Carbonates for Diesel Soot Oxidation. *Catalysis Communications*, 8, 760-764, **2007**.

[200] An, H. M. and McGinn, P. J., Catalytic Behavior of Potassium Containing Compounds for Diesel Soot Combustion. *Applied Catalysis B-Environmental*, 62, 46-56, **2006**.

[201] Brooman, C. E. and du Motay, C. M. T., A New Process for Producing Hydrogen. *British Patent 2548,* **1867**.

[202] Galvez, M. E., Ascaso, S., Stelmachowski, P., Legutko, P., Kotarba, A., Moliner, R. and Lazaro, M. J., Influence of the Surface Potassium Species in Fe-K/Al_2O_3 Catalysts on the Soot Oxidation Activity in the Presence of NO_x. *Applied Catalysis B-Environmental*, 152, 88-98, **2014**.

[203] Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G. and Morgan, T. J., An Overview of the Organic and Inorganic Phase Composition of Biomass. *Fuel*, 94, 1-33, **2012**.

[204] Monti, A., Di Virgilio, N. and Venturi, G., Mineral Composition and Ash Content of Six Major Energy Crops. *Biomass and Bioenergy*, 32, 216-223, **2008**.

[205] Hensgen, F., Bühle, L., Donnison, I., Frasier, M., Vale, J., Corton, J., Heinsoo, K., Melts, I. and Wachendorf, M., Mineral Concentrations in Solid Fuels from European Semi-Natural Grasslands after Hydrothermal Conditioning and Subsequent Mechanical Dehydration. *Bioresource Technology*, 118, 332-342, **2012**.

[206] Binod, P., Sindhu, R., Singhania, R. R., Vikram, S., Devi, L., Nagalakshmi, S., Kurien, N., Sukumaran, R. K. and Pandey, A., Bioethanol Production from Rice Straw: An Overview. *Bioresource Technology*, 101, 4767-4774, **2010**.

[207] Ma, F. and Hanna, M. A., Biodiesel Production: A Review. *Bioresource Technology*, 70, 1-15, **1999**.

[208] Neumann, B., Kröger, C. and Fingas, E., Die Wasserdampfzersetzung an Kohlenstoff mit aktivierenden Zusätzen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 197, 321-338, **1931**.

[209] Fox, D. A. and White, A. H., Effect of Sodium Carbonate Upon Gasification of Carbon and Production of Producer Gas. *Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 259-266, **1931**.

[210] Taylor, H. S. and Neville, H. A., Catalysis in the Interaction of Carbon with Steam and with Carbon Dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 43, 2055-2071, **1921**.

[211] McKee, D. W. and Chatterji, D., The Catalytic Behavior of Alkali Metal Carbonates and Oxides in Graphite Oxidation Reactions. *Carbon*, 13, 381-390, **1975**.

[212] Veraa, M. J. and Bell, A. T., Effect of Alkali-Metal Catalysts on Gasification of Coal Char. *Fuel*, 57, 194-200, **1978**.

[213] Wen, W. Y., Mechanisms of Alkali-Metal Catalysis in the Gasification of Coal, Char, or Graphite. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 22, 1-28, **1980**.

[214] Walker, P. L., Matsumoto, S., Hanzawa, T., Muira, T. and Ismail, I. M. K., Catalysis of Gasification of Coal-Derived Cokes and Chars. *Fuel*, 62, 140-149, **1983**.

[215] McKee, D. W., Gasification of Graphite in Carbon-Dioxide and Water-Vapor - the Catalytic Effects of Alkali-Metal Salts. *Carbon*, 20, 59-66, **1982**.

[216] McKee, D. W., Mechanisms of the Alkali-Metal Catalyzed Gasification of Carbon. *Fuel*, 62, 170-175, **1983**.

[217] Kikuchi, E., Adachi, H., Momoki, T., Hirose, M. and Morita, Y., Supported Alkali Catalysts for Steam Gasification of Carbonaceous Residues from Petroleum. *Fuel*, 62, 226-230, **1983**.

[218] McKee, D. W., Spiro, C. L., Kosky, P. G. and Lamby, E. J., Catalysis of Coal Char Gasification by Alkali-Metal Salts. *Fuel*, 62, 217-220, **1983**.

[219] Yuh, S. J. and Wolf, E. E., FTIR Studies of Potassium Catalyst-Treated Gasified Coal Chars and Carbons. *Fuel*, 62, 252-255, **1983**.

[220] Yuh, S. J. and Wolf, E. E., Kinetic and FTIR Studies of the Sodium-Catalyzed Steam Gasification of Coal Chars. *Fuel*, 63, 1604-1609, **1984**.

[221] Kapteijn, F., Abbel, G. and Moulijn, J. A., CO_2 Gasification of Carbon Catalysed by Alkali Metals. *Fuel*, 63, 1036-1042, **1984**.

[222] Moulijn, J. A., Cerfontain, M. B. and Kapteijn, F., Mechanism of the Potassium Catalyzed Gasification of Carbon in CO_2. *Fuel*, 63, 1043-1047, **1984**.

[223] Lang, R. J., Anion Effects in Alkali-Catalyzed Steam Gasification. *Fuel*, 65, 1324-1329, **1986**.

[224] Hüttinger, K. J. and Minges, R., Influence of the Catalyst Precursor Anion in Catalysis of Water-Vapor Gasification of Carbon by Potassium. 1. Activation of the Catalyst Precursors. *Fuel*, 65, 1112-1121, **1986**.

[225] Hüttinger, K. J. and Minges, R., Influence of the Catalyst Precursor Anion in Catalysis of Water-Vapor Gasification of Carbon by Potassium. 2. Catalytic Activity as Influenced by Activation and Deactivation Reactions. *Fuel*, 65, 1122-1128, **1986**.

[226] Aneggi, E., de Leitenburg, C., Dolcetti, G. and Trovarelli, A., Diesel Soot Combustion Activity of Ceria Promoted with Alkali Metals. *Catalysis Today*, 136, 3-10, **2008**.

[227] Hernandez-Gimenez, A. M., Castello, D. L. and Bueno-Lopez, A., Diesel Soot Combustion Catalysts: Review of Active Phases. *Chemical Papers*, 68, 1154-1168, **2014**.

[228] An, H. M., Su, C. S. and McGinn, P. J., Application of Potash Glass as a Catalyst for Diesel Soot Oxidation. *Catalysis Communications*, 10, 509-512, **2009**.

[229] Su, C. S. and McGinn, P. J., Application of Glass Soot Catalysts on Metal Supports to Achieve Low Soot Oxidation Temperature. *Catalysis Communications*, 43, 1-5, **2014**.

[230] Ura, B., Trawczynski, J., Kotarba, A., Bieniasz, W., Illan-Gomez, M. J., Bueno-Lopez, A. and Lopez-Suarez, F. E., Effect of Potassium Addition on Catalytic Activity of $SrTiO_3$ Catalyst for Diesel Soot Combustion. *Applied Catalysis B-Environmental*, 101, 169-175, **2011**.

[231] Jimenez, R., Garcia, X., Cellier, C., Ruiz, P. and Gordon, A. L., Soot Combustion with K/MgO as Catalyst II. Effect of K-Precursor. *Applied Catalysis A-General*, 314, 81-88, **2006**.

[232] Liu, J., Zhao, Z., Xu, C. M., Duan, A. J., Zhu, L. and Wang, X. Z., The Structures of VO_x/MO_x and Alkali-VO_x/MO_x Catalysts and Their Catalytic Performances for Soot Combustion. *Catalysis Today*, 118, 315-322, **2006**.

[233] Querini, C. A., Cornaglia, L. M., Ulla, M. A. and Miro, E. E., Catalytic Combustion of Diesel Soot on Co,K/MgO Catalysts. Effect of the Potassium Loading on Activity and Stability. *Applied Catalysis B-Environmental*, 20, 165-177, **1999**.

[234] Querini, C. A., Ulla, M. A., Requejo, F., Soria, J., Sedran, U. A. and Miro, E. E., Catalytic Combustion of Diesel Soot Particles. Activity and Characterization of Co/MgO and Co,K/MgO Catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 15, 5-19, **1998**.

[235] Wu, X. X. and Radovic, L. R., Catalytic Oxidation of Carbon/Carbon Composite Materials in the Presence of Potassium and Calcium Acetates. *Carbon*, 43, 333-344, **2005**.

[236] Wood, B. J., Fleming, R. H. and Wise, H., Reactive Intermediate in the Alkali-Carbonate-Catalyzed Gasification of Coal Char. *Fuel*, 63, 1600-1603, **1984**.

[237] Nishiyama, Y., Catalytic Gasification of Coals - Features and Possibilities. *Fuel Processing Technology*, 29, 31-42, **1991**.

[238] Li, Q., Wang, X., Xin, Y., Zhang, Z. L., Zhang, Y. X., Hao, C., Meng, M., Zheng, L. R. and Zheng, L., A Unified Intermediate and Mechanism for Soot Combustion on Potassium-Supported Oxides. *Scientific Reports*, 4, 1-6, **2014**.

[239] Li, Q., Wang, X., Chen, H., Xin, Y., Tian, G. K., Lu, C. X., Zhang, Z. L., Zheng, L. R. and Zheng, L., K-Supported Catalysts for Diesel Soot Combustion: Making a Balance between Activity and Stability. *Catalysis Today*, 264, 171-179, **2016**.

[240] Neyertz, C. A., Banus, E. D., Miro, E. E. and Querini, C. A., Potassium-Promoted $Ce_{0.65}Zr_{0.35}O_2$ Monolithic Catalysts for Diesel Soot Combustion. *Chemical Engineering Journal*, 248, 394-405, **2014**.

[241] Klopper, L., Strydom, C. A. and Bunt, J. R., Influence of Added Potassium and Sodium Carbonates on CO_2 Reactivity of the Char from a Demineralized Inertinite Rich Bituminous Coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 188-195, **2012**.

[242] Chen, S. G. and Yang, R. T., The Active Surface Species in Alkali-Catalyzed Carbon Gasification - Phenolate (C-O-M) Groups Vs Clusters (Particles). *Journal of Catalysis*, 141, 102-113, **1993**.

[243] Chen, S. G. and Yang, R. T., Unified Mechanism of Alkali and Alkaline Earth Catalyzed Gasification Reactions of Carbon by CO_2 and H_2O. *Energy & Fuels*, 11, 421-427, **1997**.

[244] Mims, C. A. and Pabst, J. K., Alkali-Catalyzed Carbon Gasification Kinetics - Unification of H_2O, D_2O, and CO_2 Reactivities. *Journal of Catalysis*, 107, 209-220, **1987**.

[245] Jimenez, R., Garcia, X., Lopez, T. and Gordon, A. L., Catalytic Combustion of Soot. Effects of Added Alkali Metals on CaO-MgO Physical Mixtures. *Fuel Processing Technology*, 89, 1160-1168, **2008**.

[246] Ferguson, E., Schlogl, R. and Jones, W., Gasification of Potassium-Intercalated and Impregnated Natural Graphites. *Fuel*, 63, 1048-1058, **1984**.

[247] Rao, Y. K., Adjorlolo, A. and Haberman, J. H., On the Mechanism of Catalysis of the Boudouard Reaction by Alkali-Metal Compounds. *Carbon*, 20, 207-212, **1982**.

[248] Long, F. J. and Sykes, K. W., The Catalysis of the Oxidation of Carbon. *J. Chim. Phys.*, 47, 361-378, **1950**.

[249] Liu, B. Y. H., *Fine Particles: Aerosol Generation, Measurement, Sampling, and Analysis*, Academic Press, New York, **1976**.

[250] TSI Inc., USA, Getting Data You Need with Particle Measurements*, in: TSI Application Note PD-001*, http://www.tsi.com/uploadedFiles/_Site_Root/Products/Literature/Application_Notes/PD-001-appnote-A4.pdf (aufgerufen am 07.11.2017).

[251] TSI Inc., USA, Fundamentals of Condensation Particle Counters (CPC) and Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) Spectrometers*, in: TSI Application Note CPC-003*, http://www.tsi.com/uploadedFiles/_Site_Root/Products/Literature/Application_Notes/Review_on_CPC_and_SMPS_CPC-003-A4-web.pdf (aufgerufen am 07.11.2017).

[252] Agranovski, I., *Aerosols - Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.

[253] Hinds, W. C., *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. 2nd ed., Wiley, New York, **1999**.

[254] Hawkes, P. W., *Science of Microscopy*, Springer, New York, **2007**.

[255] Reimer, L. and Kohl, H., *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. 5th ed., Springer, Berlin, **2008**.

[256] McMullan, G., Faruqi, A. R. and Henderson, R., *Direct Electron Detectors* in *Methods in Enzymology*, Academic Press, 1-17, **2016**.

[257] Vander Wal, R. L., Tomasek, A. J., Street, K., Hull, D. R. and Thompson, W. K., Carbon Nanostructure Examined by Lattice Fringe Analysis of High-Resolution Transmission Electron Microscopy Images. *Applied Spectroscopy*, 58, 230-237, **2004**.

[258] Yehliu, K., Vander Wal, R. L. and Boehman, A. L., Development of an HRTEM Image Analysis Method to Quantify Carbon Nanostructure. *Combustion and Flame*, 158, 1837-1851, **2011**.

[259] Al-Qurashi, K. and Boehman, A. L., Impact of Exhaust Gas Recirculation (EGR) on the Oxidative Reactivity of Diesel Engine Soot. *Combustion and Flame*, 155, 675-695, **2008**.

[260] Bell, A. G., On the Production and Reproduction of Sound by Light. *American Journal of Sciences*, 20, 305-324, **1880**.

[261] Bell, A. G., Upon the Production of Sound by Radiant Energy. *Philosophical Magazine*, 11, 510-528, **1881**.

[262] Unknown author, Production of Sound by Radiant Energy. *The Manufacturer and Builder*, 13, 156-159, **1881**.

[263] Bell, A. G., Photo Phone-Transmitter. *US Patent US235496 A*, **1880**.

[264] Petzold, A. and Niessner, R., Photoacoustic Sensor for Carbon Aerosols. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 14, 640-641, **1993**.

[265] Petzold, A. and Niessner, R., Photoacoustic Soot Sensor for in-situ Black Carbon Monitoring. *Applied Physics B*, 63, 191-197, **1996**.

[266] Beck, H. A., Niessner, R. and Haisch, C., Development and Characterization of a Mobile Photoacoustic Sensor for on-line Soot Emission Monitoring in Diesel Exhaust Gas. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 1136-1143, **2003**.

[267] Haisch, C. and Niessner, R., Photoacoustic Analyzer for the Artifact-Free Parallel Detection of Soot and NO_2 in Engine Exhaust. *Analytical Chemistry*, 84, 7292-7296, **2012**.

[268] Haisch, C., Photoacoustic Spectroscopy for Analytical Measurements. *Measurement Science and Technology*, 23, **2012**.

[269] Rosencwaig, A. and Gersho, A., Photoacoustic Effect with Solids: A Theoretical Treatment. *Science*, 190, 556-557, **1975**.

[270] Rosencwaig, A. and Gersho, A., Theory of the Photoacoustic Effect with Solids. *Journal of Applied Physics*, 47, 64-69, **1976**.

[271] Hess, P., *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1989**.

[272] AVL List GmbH, *AVL Micro Soot Sensor Gerätehandbuch*, AVL List GmbH, Graz, **2009**.

[273] Schmid, T., Panne, U., Adams, J. and Niessner, R., Investigation of Biocide Efficacy by Photoacoustic Biofilm Monitoring. *Water Research*, 38, 1189-1196, **2004**.

[274] Cross, E. S. et al., Soot Particle Studies - Instrument Inter-Comparison - Project Overview. *Aerosol Science and Technology*, 44, 592-611, **2010**.

[275] Slowik, J. G. et al., An Inter-Comparison of Instruments Measuring Black Carbon Content of Soot Particles. *Aerosol Science and Technology*, 41, 295-314, **2007**.

[276] Bueno, P. A., Havey, D. K., Mulholland, G. W., Hodges, J. T., Gillis, K. A., Dickerson, R. R. and Zachariah, M. R., Photoacoustic Measurements of Amplification of the Absorption Cross Section for Coated Soot Aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 45, 1217-1230, **2011**.

[277] Shiraiwa, M., Kondo, Y., Iwamoto, T. and Kita, K., Amplification of Light Absorption of Black Carbon by Organic Coating. *Aerosol Science and Technology*, 44, 46-54, **2010**.

[278] Fuller, K. A., Malm, W. C. and Kreidenweis, S. M., Effects of Mixing on Extinction by Carbonaceous Particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104, 15941-15954, **1999**.

[279] Giechaskiel, B., Maricq, M., Ntziachristos, L., Dardiotis, C., Wang, X., Axmann, H., Bergmann, A. and Schindler, W., Review of Motor Vehicle Particulate Emissions Sampling and Measurement: From Smoke and Filter Mass to Particle Number. *Journal of Aerosol Science*, 67, 48-86, **2014**.

[280] Gey, M., *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik: Biosubstanzen, Trennmethoden, Strukturanalytik, Applikationen*. 3. Auflage, Springer Spektrum, Berlin, **2015**.

[281] Ferraro, J. R., Nakamoto, K. and Brown, C. W., *Introductory Raman Spectroscopy*. 2nd ed., Academic Press, Amsterdam, **2003**.

[282] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. and Crouch, S. R., *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9th ed., Brooks/Cole, Belmont, CA., **2014**.

[283] Stuart, B. H., *Infrared Spectroscopy Fundamentals and Applications*, Wiley, Chichester, **2004**.

[284] Skoog, D. A., Crouch, S. R. and Holler, F. J., *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. 6. Auflage, Springer Spektrum, Berlin, **2013**.

[285] Jäger, C., Henning, T., Schlögl, R. and Spillecke, O., Spectral Properties of Carbon Black. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 258, 161-179, **1999**.

[286] Ottesen, D. K. and Stephenson, D. A., Fourier-Transform Infrared (FT-IR) Measurements in Sooting Flames. *Combustion and Flame*, 46, 95-104, **1982**.

[287] Best, P. E., Chien, P. L., Carangelo, R. M., Solomon, P. R., Danchak, M. and Ilovici, I., Tomographic Reconstruction of Ft-Ir Emission and Transmission Spectra in a Sooting Laminar Diffusion Flame - Species Concentrations and Temperatures. *Combustion and Flame*, 85, 309-318, **1991**.

[288] Solomon, P. R., Best, P. E., Carangelo, R. M., Markham, J. R., Chien, P.-L., Santoro, R. J. and Semerjian, H. G., FT-IR Emission/Transmission Spectroscopy for in situ Combustion Diagnostics. *Symposium (International) on Combustion*, 21, 1763-1771, **1988**.

[289] Rositani, F., Antonucci, P. L., Minutoli, M. and Giordano, N., Infrared-Analysis of Carbon-Blacks. *Carbon*, 25, 325-332, **1987**.

[290] Kotzick, R., Panne, U. and Niessner, R., Changes in Condensation Properties of Ultrafine Carbon Particles Subjected to Oxidation by Ozone. *Journal of Aerosol Science*, 28, 725-735, **1997**.

[291] Cain, J. P., Gassman, P. L., Wang, H. and Laskin, A., Micro-FTIR Study of Soot Chemical Composition-Evidence of Aliphatic Hydrocarbons on Nascent Soot Surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 5206-5218, **2010**.

[292] Kirchner, U., Scheer, V. and Vogt, R., FTIR Spectroscopic Investigation of the Mechanism and Kinetics of the Heterogeneous Reactions of NO_2 and HNO_3 with Soot. *Journal of Physical Chemistry A*, 104, 8908-8915, **2000**.

[293] Kirchner, U., Vogt, R., Natzeck, C. and Goschnick, J., Single Particle MS, SNMS, SIMS, XPS, and FTIR Spectroscopic Analysis of Soot Particles During the AIDA Campaign. *Journal of Aerosol Science*, 34, 1323-1346, **2003**.

[294] Coury, C. and Dillner, A. M., ATR-FTIR Characterization of Organic Functional Groups and Inorganic Ions in Ambient Aerosols at a Rural Site. *Atmospheric Environment*, 43, 940-948, **2009**.

[295] Levitt, N. P., Zhang, R. Y., Xue, H. X. and Chen, J. M., Heterogeneous Chemistry of Organic Acids on Soot Surfaces. *Journal of Physical Chemistry A*, 111, 4804-4814, **2007**.

[296] Daly, H. M. and Horn, A. B., Heterogeneous Chemistry of Toluene, Kerosene and Diesel Soots. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 1069-1076, **2009**.

[297] Santamaria, A., Yang, N., Eddings, E. and Mondragon, F., Chemical and Morphological Characterization of Soot and Soot Precursors Generated in an Inverse Diffusion Flame with Aromatic and Aliphatic Fuels. *Combustion and Flame*, 157, 33-42, **2010**.

[298] Ishiguro, T., Suzuki, N., Fujitani, Y. and Morimoto, H., Microstructural Changes of Diesel Soot During Oxidation. *Combustion and Flame*, 85, 1-6, **1991**.

[299] Raman, C. V. and Krishnan, K. S., A New Type of Secondary Radiation. *Nature*, 121, 501, **1928**.

[300] Smith, E. and Dent, G., *Modern Raman Spectroscopy - a Practical Approach*, Wiley, Chichester, **2005**.

[301] Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R. and Pöschl, U., Raman Microspectroscopy of Soot and Related Carbonaceous Materials: Spectral Analysis and Structural Information. *Carbon*, 43, 1731-1742, **2005**.

[302] Akhter, M. S., Chughtai, A. R. and Smith, D. M., The Structure of Hexane Soot I: Spectroscopic Studies. *Applied Spectroscopy*, 39, 143-153, **1985**.

[303] Escribano, R., Sloan, J. J., Siddique, N., Sze, N. and Dudev, T., Raman Spectroscopy of Carbon-Containing Particles. *Vibrational Spectroscopy*, 26, 179-186, **2001**.

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

[305] Knauer, M., Carrara, M., Rothe, D., Niessner, R. and Ivleva, N. P., 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*, 43, 1-8, **2009**.

[306] Ivleva, N. P., Messerer, A., Yang, X., Niessner, R. and Pöschl, U., Raman Microspectroscopic Analysis of Changes in the Chemical Structure and Reactivity of Soot in a Diesel Exhaust Aftertreatment Model System. *Environmental Science & Technology*, 41, 3702-3707, **2007**.

[307] Ess, M. N., Bladt, H., Muhlbauer, W., Seher, S. I., Zollner, C., Lorenz, S., Bruggemann, D., Nieken, U., Ivleva, N. P. and Niessner, R., Reactivity and Structure of Soot Generated at Varying Biofuel Content and Engine Operating Parameters. *Combustion and Flame*, 163, 157-169, **2016**.

[308] Tuinstra, F. and Koenig, J. L., Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53, 1126-1130, **1970**.

[309] Ferrari, A. C. and Robertson, J., Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Physical Review B*, 61, 14095-14107, **2000**.

[310] Jawhari, T., Roig, A. and Casado, J., Raman-Spectroscopic Characterization of Some Commercially Available Carbon-Black Materials. *Carbon*, 33, 1561-1565, **1995**.

[311] Wang, Y., Alsmeyer, D. C. and McCreery, R. L., Raman-Spectroscopy of Carbon Materials - Structural Basis of Observed Spectra. *Chemistry of Materials*, 2, 557-563, **1990**.

[312] Rinkenburger, A., Toriyama, T., Yasuda, K. and Niessner, R., Catalytic Effect of Potassium Compounds in Soot Oxidation. *ChemCatChem*, 9, 3513-3525, **2017**.

[313] Messerer, A., Rothe, D., Pöschl, U. and Niessner, R., Advances in the Development of Filterless Soot Deposition Systems for the Continuous Removal of Diesel Particulate Matter. *Topics in Catalysis*, 30, 247-250, **2004**.

[314] Muckenhuber, H. and Grothe, H., The Reaction between Soot and NO_2 – Investigation on Functional Groups Using TPD-MS. *Topics in Catalysis*, 30, 287-291, **2004**.

[315] Du, Z., Sarofim, A. F. and Longwell, J. P., Activation Energy Distribution in Temperature-Programmed Desorption: Modeling and Application to the Soot Oxygen System. *Energy & Fuels*, 4, 296-302, **1990**.

[316] Neri, G., Bonaccorsi, L., Donato, A., Milone, C., Musolino, M. G. and Visco, A. M., Catalytic Combustion of Diesel Soot over Metal Oxide Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 11, 217-231, **1997**.

[317] Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319, **1938**.

[318] Atkins, P. W. and De Paula, J., *Physical Chemistry*. 10th ed., University Press, Oxford, **2014**.

[319] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. and Sing, K. S. W., Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1051-1069, **2015**.

[320] International Organization for Standardization, *ISO 9277: Determination of the Specific Surface Area of Solids by Gas Adsorption - BET Method*, Geneva, **2010**.

[321] De Lange, M. F., Vlugt, T. J. H., Gascon, J. and Kapteijn, F., Adsorptive Characterization of Porous Solids: Error Analysis Guides the Way. *Microporous and Mesoporous Materials*, 200, 199-215, **2014**.

[322] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P. L. and Maurin, G., *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, **2014**.

[323] Lowell, S., *Characterization of Porous Solids and Powders : Surface Area, Pore Size, and Density*, Springer, Dordrecht, Boston, **2006**.

[324] Lund, A., Shiotani, M. and Shimada, S., *Principles and Applications of ESR Spectroscopy*, Springer, Dordrecht, **2011**.

[325] Kamm, S., *Kinetische Untersuchungen der Oxidation von luftgetragenen Rußpartikeln mittels ESR- und FTIR-Spektroskopie, Dissertation*, Universität Heidelberg, Heidelberg, **2000**.

[326] Bienz, S., Bigler, L., Fox, T., Meier, H., Hesse, M. and Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*. 9., überarbeitete und erweiterte Auflage, **2016**.

[327] Duer, M. J., *Solid-State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*, Blackwell Science, Malden, **2002**.

[328] Kögel-Knabner, I., ^{13}C and ^{15}N NMR Spectroscopy as a Tool in Soil Organic Matter Studies. *Geoderma*, 80, 243-270, **1997**.

[329] Mao, J., Cao, X., Olk, D. C., Chu, W. and Schmidt-Rohr, K., Advanced Solid-State NMR Spectroscopy of Natural Organic Matter. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 100, 17-51, **2017**.

[330] Taylor, R., Langley, G. J., Avent, A. G., Dennis, T. J. S., Kroto, H. W. and Walton, D. R. M., ^{13}C NMR Spectroscopy of C_{76}, C_{78}, C_{84} and Mixtures of C_{86}-C_{102}; Anomalous Chromatographic Behaviour of C_{82}, and Evidence for $C_{70}H_{12}$. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1029-1036, **1993**.

[331] Maciel, G. E., Bartuska, V. J. and Miknis, F. P., Characterization of Organic Material in Coal by Proton-Decoupled ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance with Magic-Angle Spinning. *Fuel*, 58, 391-394, **1979**.

[332] Hammes, K., Smernik, R. J., Skjemstad, J. O. and Schmidt, M. W. I., Characterisation and Evaluation of Reference Materials for Black Carbon Analysis Using Elemental Composition, Colour, BET Surface Area and ^{13}C NMR Spectroscopy. *Applied Geochemistry*, 23, 2113-2122, **2008**.

[333] Fernandes, M. B., Skjemstad, J. O., Johnson, B. B., Wells, J. D. and Brooks, P., Characterization of Carbonaceous Combustion Residues. I. Morphological, Elemental and Spectroscopic Features. *Chemosphere*, 51, 785-795, **2003**.

[334] Messerer, A., Niessner, R. and Pöschl, U., Thermophoretic Deposition of Soot Aerosol Particles under Experimental Conditions Relevant for Modern Diesel Engine Exhaust Gas Systems. *Journal of Aerosol Science*, 34, 1009-1021, **2003**.

[335] Helsper, C., Mölter, W., Löffler, F., Wadenpohl, C., Kaufmann, S. and Wenninger, G., Investigations of a New Aerosol Generator for the Production of Carbon Aggregate Particles. *Atmospheric Environment Part A-General Topics*, 27, 1271-1275, **1993**.

[336] Tabrizi, N. S., Ullmann, M., Vons, V. A., Lafont, U. and Schmidt-Ott, A., Generation of Nanoparticles by Spark Discharge. *Journal of Nanoparticle Research*, 11, 315, **2008**.

[337] Flick, E. W., *Plastics Additives: An Industrial Guide*. 3rd ed., Noyes, Norwich, N.Y., **2002**.

[338] Lückert, O., *Pigment + Füllstoff - Tabellen*. 6. Auflage, Vincentz Verlag, Hannover, **2002**.

[339] Schmid, J., *Charakterisierung der Partikulären Emission von Motoren: Reaktivität, Struktur und Leitfähigkeit von Dieselrußen, Dissertation*, Technische Universität München, München, **2012**.

[340] Knauer, M., *Struktur-Reaktivitäts-Korrelation von Dieselruß und Charakterisierung von Pahs und Carbonylen im Abgas von Biokraftstoffen, Dissertation*, Technische Universität München, München, **2009**.

[341] Messerer, A., *Rußpartikeldeposition und -Oxidation in Katalysatoren für Nutzfahrzeuge, Dissertation*, VDI Verlag, Düsseldorf, **2006**.

[342] Lohmann, G., Kalischewski, W. and Marschewski, A., (*Octel Deutschland GmbH*), Additive für Flüssige Kraftstoffe. *DE10208326 A1*, **2003**.

[343] Schmidt, A., Ferrocen*, in: Römpp Online*, https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-06-00543 (aufgerufen am 06.07.2016).

[344] Buzgar, N. and Apopei, A. I., The Raman Study of Certain Carbonates. *Analele Stiintifice Ale Universitatii „Al. I. Cuza" Iasi Geologie*, 2, 97-112, **2009**.

[345] Coates, J., *Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach* in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken 10815-10837, **2006**.

[346] Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G. and Grasselli, J. G., *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Boston, **1991**.

[347] Schutte, C. J. H. and Buijs, K., The Infra-Red Spectra of K_2CO_3 and Its Hydrates. *Spectrochimica Acta*, 17, 921-926, **1961**.

[348] Pfeiffer, T. V., Feng, J. and Schmidt-Ott, A., New Developments in Spark Production of Nanoparticles. *Advanced Powder Technology*, 25, 56-70, **2014**.

[349] Meuller, B. O., Messing, M. E., Engberg, D. L. J., Jansson, A. M., Johansson, L. I. M., Norlen, S. M., Tureson, N. and Deppert, K., Review of Spark Discharge Generators for Production of Nanoparticle Aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 46, 1256-1270, **2012**.

[350] Al-Hartomy, O. A., Al-Solamy, F., Al-Ghamdi, A., Dishovsky, N., Ivanov, M., Mihaylov, M. and El-Tantawy, F., Influence of Carbon Black Structure and Specific Surface Area on the Mechanical and Dielectric Properties of Filled Rubber Composites. *International Journal of Polymer Science*, 2011, 1-8, **2011**.

[351] Debowska, M., Rudzinska-Girulska, J., Pasternak, A. and Pozniak, R., Carbon Black-Polyethylene Composites Studied by Positron Annihilation. *Acta Physica Polonica A*, 95, 509-514, **1999**.

[352] Degussa AG, *Technical Information No. 1261*, **2005**.

[353] Donnet, J.-B., *Carbon Black: Science and Technology*. 2nd ed., Dekker, New York, **1993**.

[354] Merkle, R. and Maier, J., On the Tammann–Rule. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631, 1163-1166, **2005**.

[355] Haynes, W. M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 95th ed., CRC Press, Boca Raton, **2014**.

[356] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Kaliumoxid*, in: GESTIS-Stoffdatenbank*, http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/001620.xml (aufgerufen am 11.07.2016).

[357] Otto, K., Sieg, M. H., Zinbo, M. and Bartosiewicz, L., The Oxidation of Soot Deposits from Diesel Engines. *SAE Paper*, 800336, **1980**.

[358] Mitchell, J. B. A. and Miller, D. J. M., Studies of the Effects of Metallic and Gaseous Additives in the Control of Soot Formation in Diffusion Flames. *Combustion and Flame*, 75, 45-55, **1989**.

[359] Christensen, J. M., Deiana, D., Grunwaldt, J.-D. and Jensen, A. D., Ceria Prepared by Flame Spray Pyrolysis as an Efficient Catalyst for Oxidation of Diesel Soot. *Catalysis Letters*, 144, 1661-1666, **2014**.

[360] Choi, K. Y., Cant, N. W. and Trimm, D. L., Gasification of Carbonaceous Particulates. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71, 57-60, **1998**.

[361] Petrakis, L. and Grandy, D. W., Electron Spin Resonance Spectrometric Study of Free Radicals in Coals. *Analytical Chemistry*, 50, 303-308, **1978**.

[362] Yamanaka, C., Matsuda, T. and Ikeya, M., Electron Spin Resonance of Particulate Soot Samples from Automobiles to Help Environmental Studies. *Applied Radiation and Isotopes*, 62, 307-311, **2005**.

[363] Issa, M., Petit, C., Mahzoul, H., Aboukaïs, A. and Brilhac, J.-F., EPR and SEM Characterizations of the Contact between Carbon Black and Cerium Oxide. *Topics in Catalysis*, 52, 2063, **2009**.

[364] Rieger, P., Rieger, A., Collinson, D., Gilbert, B. C., Murphy, D. M. and Murphy, D. M., *Electron Spin Resonance Analysis and Interpretation*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2007**.

[365] Kausteklis, J., Cevc, P., Arcon, D., Nasi, L., Pontiroli, D., Mazzani, M. and Ricco, M., Electron Paramagnetic Resonance Study of Nanostructured Graphite. *Physical Review B*, 84, 125406, **2011**.

[366] Harris, P. J. F., *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century*. 1st ed., Cambridge University Press, Cambridge, **1999**.

[367] Chen, H., Zhang, Y. and Zhang, J., Dipole-Moment-Driven Diesel Soot Oxidation in the Presence of Alkali Metal Chlorides. *Catalysis Science & Technology*, 8, 970-974, **2018**.

7. Anhang

7.1 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
α	Kurbelwellenwinkel / °
α	Rußabsorptionskoeffizient (PAS) / cm^{-1}
A_n	Molekulare Querschnittsfläche / nm^2
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
APS	Gerät zur Bestimmung von aerodynamischen Partikelgrößenverteilungen, *aerodynamic particle sizer*
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion, *attenuated total reflection*
B	Magnetische Flussdichte / T
BC	Schwarzer Kohlenstoff, Teil des Feinstaubs, *black carbon*
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C	BET-Konstante
CB	Industrieruß, *carbon black*
CCD	In CCD-Technik gefertigter Photodetektor, *charge-coupled device*
CLD	Chemilumineszenz-Detektor
CMOS	In CMOS-Technik gefertigter Photodetektor, *complementary metal-oxide-semiconductor*
CPC	Kondensationskernzähler, *condensation particle counter*
d	Durchmesser / versch. Längeneinheiten
δ	Chemische Verschiebung (NMR) / ppm
Δ	Änderung
Δ_{m_s}	Energieunterschied der nach dem Zeeman-Effekt aufgespaltenen Zustände
Δ_χ	Differenz der magnetischen Suszeptibilitäten zwischen paralleler und senkrechter Orientierung der Doppelbindung (NMR)
D-Bande	Defektbande im Raman-Spektrum von Rußen (~ 1350 cm^{-1})
DMA	Differentieller Mobilitätsanalysator, *differential mobility analyzer*
DOC	Dieseloxidationskatalysator
DPF	Dieselpartikelfilter
E	Energie / J
EC	Elementarer Kohlenstoff, Substanz, die lediglich Kohlenstoff enthält, *elemental carbon*

EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, *energy dispersive x-ray spectroscopy*
ELPI	Elektrischer Niederdruckimpaktor, *electrical low pressure impactor*
ESR	Elektronenspinresonanz
F	Zellkonstante in der PAS / Pa m W^{-1}
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fourier-Transformation, *fourier transform*
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
FWHM	Halbwertsbreite, *full width at half maximum*
γ	Gyromagnetisches Verhältnis (NMR) / A s kg^{-1}
G-Bande	Graphitbande im Raman-Spektrum von Rußen (~1600 cm^{-1})
g-Wert	Charakteristische Größe in der ESR / -
GC	Gaschromatographie
GFG	Graphitfunkengenerator
GFG-Ruß	Graphitfunkenruß/mittels GFG erzeugter Ruß
h	Planck'sches Wirkungsquantum ($6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Js)
HACA	H-Abstraktion-C_2H_2-Addition
HC	Kohlenwasserstoffe, *hydrocarbons*
HOPG	Hochgeordneter Graphit, *highly ordered pyrolytic graphite*
HPDEC	Entkopplung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ($^{13}C/^{1}H$) durch Einstrahlung einer für ^{1}H resonanten Frequenz (NMR), *high power decoupling*
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, *high-resolution transmission electron microscopy*
λ	Verbrennungsluftverhältnis / -
λ_w	Wellenlänge / nm
LDS	Laserdiodenspektroskopie
LKW	Lastkraftwagen
LOHC	Flüssige, organische Wasserstoffspeicher, *liquid organic hydrogen carriers*
μ	Magnetisches Dipolmoment / A m^2
μ_B	Bohr'sches Magneton ($9{,}274 \cdot 10^{-24}$ J T^{-1})
m	Masse
M	Drehmoment / Nm
MAS	Rotation im magischen Winkel, *magic angle spinning*

MFC	Massendurchflussregler, *mass flow controller*
MSS	Photoakustischer Rußsensor, *micro soot sensor*
NDIR	Nicht-dispersiver Infrarot-Detektor
NEFZ	Neuer europäischer Fahrzyklus
n	Adsorbierte Menge an Gas in höheren Schichten / mol g^{-1}
n_m	Adsorbierte Menge an Gas in einer monomolekularen Schicht / mol g^{-1}
N_A	Avogadro-Konstante ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1})
NMHC	Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe, *non-methane hydrocarbons*
NMR	Kernspinresonanz, *nuclear magnetic resonance*
OC	Organische Kohlenstoffverbindungen, *organic carbon*
OME	Oxymethylenether
OT	Oberer Totpunkt des Kolbens
ϕ	Äquivalenzverhältnis / -
p/p_0	Relatives Druckverhältnis des Adsorptivs
p_d	Drehimpuls
P_0	Eingestrahlte optische Leistung (PAS) / mW
PAH	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, *polycyclic aromatic hydrocarbons*
PAS	Photoakustische Spektroskopie
PASS	Photoakustischer Rußsensor, *photoacoustic soot sensor*
PKW	Personenkraftwagen
PM_{ges}	Feinstaub, *particulate matter*, Gesamtmassenkonzentration der Partikel
PM_{10}	Feinstaubanteil mit Partikeln < 10 µm
$PM_{2,5}$	Feinstaubanteil mit Partikeln < 2,5 µm
PMD	Paramagnetischer Detektor
PN	Partikelanzahl, *particulate number*
Q	Qualitätsfaktor (PAS) / -
R	Abstand zwischen der anisotropen funktionellen Gruppe und dem betrachteten Kern (NMR)
R^2	Bestimmtheitsmaß
RDE	Emissionen im realen Fahrbetrieb, *real driving emissions*
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s	Kolbenhub / mm

S	Photoakustisches Signal
S_{BET}	BET-Oberfläche
SCR	Selektive katalytische Reduktion, *selective catalytic reduction*
SMPS	Aufbau zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen, *scanning mobility particle sizer*
SOF	Löslicher organischer Anteil, *soluble organic fraction*
SZ	Symmetriezentrum
θ	Belegungsgrad / -
θ_{NMR}	Winkel zwischen Doppelbindung und angelegtem magnetischen Feld (NMR)
T	Temperatur / °C
T_s	Schmelzpunkt / °C
T_T	Tammann-Temperatur / °C
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TC	Gesamtkohlenstoff, Summe aus EC + OC, *total carbon*
THC	Gesamtmenge Kohlenwasserstoffe, *total hydrocarbons*
T_{max}	Temperatur der maximalen ($CO + CO_2$)-Emissionen in der TPO
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
TPO	Temperatur-programmierte Oxidation
UT	Unterer Totpunkt des Kolbens
ν	Frequenz / s^{-1}
$\bar{\nu}$	Wellenzahl / cm^{-1}
$\dot{V}$	Volumenstrom / L min^{-1}
V_c	Kompressionsvolumen / cm^3
V_h	Hubvolumen (= Hubraum) / cm^3
V_m	Adsorbiertes Volumen / cm^3 g^{-1}
VOC	Flüchtige, organische Verbindungen, *volatile organic compounds*
WHSC	weltweit vereinheitlichter stationärer Testzyklus, *worldwide harmonized stationary cycle*
WHTC	weltweit vereinheitlichter transienter Testzyklus, *worldwide harmonized transient cycle*
WLTC	weltweit vereinheitlichter Testzyklus, *worldwide harmonized light vehicles test cycle*

7.2 Verwendete Geräte und Materialien

- AAS (AAS-3300, flammenbasiert, PerkinElmer GmbH, Deutschland)
- ESR (JES-RE2X (Jeol Ltd., Japan) mit R5372 Mikrowellen-Frequenzzähler (Advantest Corp., Japan) und ES DVT2 Temperaturregler (Jeol Ltd., Japan) mit kalibriertem Thermoelement)
- ESR-Röhrchen (707-SQ-250M, Wilmad-Labglass, SP Industries, Inc., USA)
- Feinwaage (Mettler AT261 DeltaRange, Mettler-Toledo GmbH, Deutschland)
- FTIR (Multigas 2030, mit Globar, MCT-Detektor, Software MG2000 7.3.3, MKS Instruments Inc., USA)
- FTIR (Nicolet 6700 FTIR (ThermoFisher Scientific GmbH, Deutschland) mit ATR-Einheit (Smart iTR, ThermoFisher Scientific GmbH, Deutschland), Software OMNIC 8.0.342 (ThermoFisher Scientific Inc., USA))
- GFG (GFG 1000, Palas GmbH, Deutschland)
- Gilibrator 2 (Sensidyne, LP, USA)
- Heizpatronen (200 W, Länge: 50 mm, Durchmesser: 10 mm, HS Heizelemente, Heinz Stegmeier GmbH, Deutschland)
- Heizpatronen (500 W, Länge: 125 mm, Durchmesser: 10 mm, RS Components GmbH, Deutschland)
- HRTEM (JEM-ARM200F (Jeol Ltd., Japan) mit Feldemissionskathode und sphärischer Aberrationskorrektur)
- MFC (2x IntelliFlow Digital Flow Controller, Brooks Instrument, LLC, USA)
- MFC (2x MKS 1259B, MKS Instruments Inc., USA)
- MSS (mit Verdünnungseinheit, AVL List GmbH, Österreich)
- Muffelofen (MR 170 E, Heraeus Holding GmbH, Deutschland)
- NMR (Avance 300 (Bruker GmbH, Deutschland))
- PMI Automated BET Sorptometer (Porous Materials, Inc., USA)
- Propan/Luft-Diffusionsbrenner (Eigenbau Institut für Wasserchemie, Deutschland)
- QuadPASS (Eigenbau Institut für Wasserchemie, Deutschland)
- Quarzfaserfilter (QR-100, 47 mm Durchmesser, bindemittelfrei, Advantec Toyo Roshi Kaisha, Ltd., Japan)
- Raman-Aufbau (LabRAM HR System, mit grünem Nd:YAG Laser (Laser Quantum Ltd., Vereinigtes Königreich, Anregungswellenlänge: 532 nm, Ausgangslaserleistung:

150 mW), 50× Vergrößerungsobjektiv und Kantenfilter, Software LabSpec 6.4.2.4 (alle: Horiba Jobin Yvon, Ltd., Japan))
- Reinstwasseranlage (Milli-Q, Merck KGaA, Deutschland)
- REM (Sigma 300 VP (Zeiss Gemini, Carl Zeiss AG, Deutschland) mit Feldemissionskathode, InLens Sekundärelektronendetektor, QBSD Detektor für rückgestreute Elektronen und Quantax EDS Detektor (Bruker Corp., USA))
- SMPS-Aufbau (aufgebaut aus DMA 3071, radioaktiver ^{85}Kr-Quelle, sowie CPC 3775 (alle: TSI GmbH, Deutschland) sowie Vakuumpumpe nach VDE 0530 (KNF Neuberger, Deutschland), Software Aerosol Instrument Manager 9.0 (TSI Inc., USA))
- Spritzenvorsatzfilter (Cellulose, Porengröße 0,20 µm, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland)
- Temperaturregler (HT40, Hillesheim GmbH, Deutschland)
- Thermophoretischer Abscheider (Eigenbau Institut für Wasserchemie, Deutschland, genaue Beschreibung s. Abschnitt 3.1.4)
- Thermoelemente Typ K (verschiedene Längen und Durchmesser, RS Components GmbH oder Omega Engineering GmbH, Deutschland)
- TPO-Aufbau (Eigenbau Institut für Wasserchemie, Deutschland, s. [118])
- Vakuumpumpe (N035 AN.18, KNF Neuberger GmbH, Deutschland)
- Verdünnungsstufen VKL 10 (Palas GmbH, Deutschland)

7.3 Verwendete Chemikalien

- Aktivkohle (~3 mm, dampfaktiviert, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland)
- Argon 4.8 (99.998 %, Westfalen AG, Deutschland)
- 1-Butanol (>99,5 %, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland)
- Druckluft (Hausleitung, getrocknet)
- Flammruß 101 (Evonik Carbon Black GmbH, Deutschland)
- Flüssigstickstoff (Linde AG, Deutschland)
- Graphitelektroden (Durchmesser 6.15 mm, 99,9995 % Kohlenstoff, Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Deutschland)
- Graphitpulver (< 20 µm, SigmaAldrich Chemie GmbH, Deutschland)
- Kaliumacetat (>99 %, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland)
- Kaliumcarbonat (> 99 %, p.a., Merck KGaA, Deutschland
- Kaliumchlorid (> 99,5 %, p.a., SigmaAldrich Chemie GmbH, Deutschland)

- Kaliumcitrat (> 99 %, Ph. Eur., Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland)
- Kaliumformiat (> 99,5 %, SigmaAldrich Chemie GmbH, Deutschland)
- Kaliumnitrat (> 99 %, Merck KGaA, Deutschland)
- Kaliumsulfat (> 99,9 %, Merck KGaA, Deutschland)
- Kaliumstandardlösung (CertiPur, 1000 mg L^{-1}, Merck KGaA, Deutschland)
- Kaliumtartrat (> 99 %, p.a., SigmaAldrich Chemie GmbH, Deutschland)
- Printex 30 (Evonik Degussa GmbH, Deutschland)
- Printex U (Evonik Carbon Black GmbH, Deutschland)
- Printex XE-2 (Degussa AG, Deutschland)
- Propangas (DIN 51622/UN 1965, Linde AG, Deutschland)
- 2-Propanol (≥ 99,5 %, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland)
- Sauerstoff (99.9990 %, Westfalen AG, Deutschland)
- Silica Gel orange (2-5 mm, mit Indikator, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland)
- Spezialschwarz 4 (Evonik Degussa GmbH, Deutschland)
- Spezialschwarz 6 (Evonik Degussa GmbH, Deutschland)
- Stickstoff (gasförmig, reinst, gewonnen aus Flüssigstickstoff, Westfalen AG, Deutschland)

7.4 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne sonstige Hilfe erstellt und keine anderen als die angegebenen Quellen verwendet habe. Alle direkt oder indirekt aus fremden Arbeiten übernommenen Inhalte, Daten, Graphen, Konzepte etc., wurden als solche gekennzeichnet. Weiterhin versichere ich, dass keine unzulässige Hilfe Dritter in Anspruch genommen wurde, sowie die Dissertation in gleicher oder ähnlicher Form in keinem anderen Prüfungsverfahren als Prüfungsleistung vorgelegt wurde.

_____