

# TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie

Lehrstuhl für Analytische Chemie

## **Oxidationsreaktivität von Rußen: Einfluss intern gemischter Mineralien sowie Kraftstoff- und Abgaszusammensetzung**

**Henrike Bladt**

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

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

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. J. A. Lercher  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. R. Nießner  
2. Univ.-Prof. M. Tromp, Ph.D.

Die Dissertation wurde am 27.11.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 10.02.2014 angenommen.



## VORWORT

*Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum von Oktober 2010 bis September 2013 am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie (IWC), Lehrstuhl für Analytische Chemie, Technische Universität München (TUM). Die Studien zu intern gemischten Rußaerosolen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.*

Ich danke meinem Doktorvater Prof. Dr. Reinhard Nießner für die interessante Aufgabenstellung, bei deren Bearbeitung er mich durch richtungsweisende Diskussionen und konstruktive Ideen unterstützte. Er förderte mich immer wieder durch neuartige Aufgaben. Ich danke ihm für das Vertrauen, das er mir dabei entgegenbrachte, und die Möglichkeit selbständig und eigenverantwortlich zu arbeiten. Es war eine Freude, die vielseitige Infrastruktur seines Instituts nutzen zu dürfen und meine Forschungsergebnisse auf Fachkonferenzen im In- und Ausland präsentieren zu können.

Dr. Natalia P. Ivleva danke ich für die vielen fachlichen und konstruktiven Diskussionen. Sie führte mich in das Gebiet der Raman-Mikrospektroskopie ein und stand mir nicht nur dabei stets mit kompetenten Anregungen und freudigem Engagement zur Seite. So konnte ich durch ihre langjährige wissenschaftliche Erfahrung viel lernen.

Dr. Olga Popovicheva und Dr. Elena Kireeva (Staatliche Universität Moskau) danke ich für die erfolgreiche Kooperation im Rahmen des DFG-Projektes. Im Zuge dieses Projektes erstellten sie REM/EDX-Analysen und Infrarot-Spektren meiner eisenhaltigen Rußproben und stellten Laborrußproben zur Verfügung. Weiterhin danke ich Dr. Jana Moldanová (IVL, Swedish Environmental Research Institute) für die Bereitstellung der TRANSPHORM-Schiffsrußproben zur chemischen und thermochemischen Analyse.

Für die Erstellung der NanoSIMS-Aufnahmen, der ESCA-Messungen und weiterer REM-Aufnahmen danke ich Dr. Katja Heister (Lehrstuhl für Bodenkunde, TUM), Johannes Uihlein (Universität Tübingen) sowie Herrn Dr. Schertel, Frau Dr. Ganskow und Herrn Dr. Horn (Fa. Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland).

Dr. Dieter Rothe und Dr. Markus Knauer (MAN Trucks & Bus AG) danke ich für die Bereitstellung dieselmotorischer Rußproben. Sie gaben mir außerdem zusammen mit Dr. Eberhard Jacob (Emitec GmbH) wertvolle Hilfestellungen bei der Auswahl des neuen FTIR-Spektrometers für den TPO-Prüfstand.

Bei Dr. Christoph Haisch möchte ich mich für die anregenden Gespräche und die Unterstützung bedanken.

Den derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Aerosolgruppe Jan-Christoph Wolf, Dr. Johannes Schmid, Benedikt Grob, Bettina Kiwull, Dr. Gabriele Hörnig und Michaela Eß danke ich herzlich für die anregenden Diskussionen und die täglich angenehme Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank gilt dabei Dr. Johannes Schmid für die theoretische und praktische Einführung in die Temperatur-programmierte Oxidation. Weiterhin danke ich Jan-Christoph Wolf für die Unterstützung bei der Überarbeitung des Aufbaus zur Temperatur-programmierten Oxidation.

Beim Team der feinmechanischen Werkstatt des Instituts möchte ich mich herzlich für die engagierte Hilfe bei der Überarbeitung des TPO-Prüfstands danken. Sebastian Wiesemann kümmerte sich um die Elektronik des Prüfstands und wirkte zusammen mit Roland Hoppe durch Ideen und präzise, mechanische Anfertigungen nach Wunsch maßgeblich beim Umbau des Prüfstands mit.

Christine Sternkopf danke ich für die stets schnellstmögliche und sorgfältige Bearbeitung meiner ICP-MS-Proben. Birgit Apel und Susanna Mahler danke ich für die Durchführung der ionenchromatographischen Analysen bzw. die Einführung in die coulometrische Kohlenstoffanalyse.

Matthias Edelmann, Viola Kirchner, Kerstin Mayer, Irene Pfeffereder und Klemens Thaler danke ich für ihre engagierte Mitarbeit an meinen Studien im Rahmen ihrer Forschungspraktika oder Bachelorarbeiten.

Allen weiteren Kollegen des IWC, insbesondere Susanna Oswald, Kathi Schwarzmeier und Klaus Wutz, danke ich für die manchmal nötige Sicht aus einem anderen Blickwinkel, sowie für das freundschaftliche Umfeld und die vielen schönen Momente.

Bei meinen Eltern Angret Bladt und Dr. Klaus-Jürgen Bladt möchte ich mich für ihre Unterstützung während meines Studiums und meiner Promotion bedanken. Sie standen mir stets mit viel Interesse an meiner Arbeit zur Seite.

Meinem Freund Michael danke ich für seine Liebe und Unterstützung in allen schönen und nicht so schönen Situationen. Er stand mir stets mit viel Verständnis und aufbauenden Worten zur Seite und lieferte die manchmal nötige Ablenkung durch gemeinsame Reisen und Unternehmungen.

## PUBLIKATIONEN

Teile der vorliegenden Arbeit sind bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

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

Popovicheva, O.B., Kireeva, E.D., Perseantseva, N.M., Timofeev, M.A., **Bladt, H.**, Ivleva, N.P., Niessner, R., Moldanová, J. (2012) Microscopic Characterization of Individual Particles from Multicomponent Ship Exhaust. *Journal of Environmental Monitoring*. **14**:3101-3110.

Haisch, C., Menzenbach, P., **Bladt, H.**, Niessner, R. (2012) A Wide Spectral Range Photoacoustic Aerosol Absorption Spectrometer. *Analytical Chemistry*. **84**:8941-8945.

Moldanová, J., Fridell, E., Winnes, H., Holmin-Fridell, S., Boman, J., Jedynska, A., Tishkova, V., Demirdjian, B., Joulie, S., **Bladt, H.**, Ivleva, N.P., Niessner, R. (2013) Physical and Chemical Characterisation of PM Emissions from Two Ships Operating in European Emission Control Areas. *Aerosol Measurement Techniques*. Akzeptiert.

**Bladt, H.**, Ivleva, N.P., Niessner, R. (2013) Internally Mixed Multicomponent Soot: Impact of Different Salts on Soot Structure and Thermo-Chemical Properties. *Journal of Aerosol Science*. unter Begutachtung.

## VORTRÄGE

**Bladt, H.,** Ivleva, N.P., Niessner, R. (2013) Oxidation Reactivity of (Bio)Diesel Generated Soot. European Aerosol Conference (EAC). 01.-06.09.2013. Prag, Tschechien.

**Bladt, H.,** Ivleva, N.P., Niessner, R. (2013) Analysis of the Oxidation Reactivity of Diesel Generated Soot. ANAKON. 04.-07.03.2013. Essen, Deutschland.

**Bladt, H.,** Schmid, J., Kireeva, E.D., Popovicheva, O.B., Ivleva, N.P., Niessner R. (2012) Impact of Iron Content on Structure and Thermo-Chemical Characteristics of Multicomponent Soot Aerosol. European Aerosol Conference (EAC). 02.-07.09.2012. Granada, Spanien.

## POSTER

**Bladt, H.,** Ivleva, N.P., Niessner, R. (2013) Analysis of Composition, Structure and Oxidation Reactivity of Internally Mixed Multicomponent Combustion Aerosols. ANAKON. 04.-07.03.2013. Essen, Deutschland.

**Bladt, H.,** Schmid, J., Kireeva, E.D., Popovicheva, O.B., Moldanová, J., Ivleva, N.P., Niessner, R. (2012) Thermo-Chemical Properties of Fleet Ship Emitted Aerosols: Relation to Composition and Structure. European Aerosol Conference (EAC). 02.-07.09.2012. Granada, Spanien. "*Best Poster Award*".

**Bladt, H.,** Schmid, J., Kireeva, E.D., Popovicheva, O.B., Niessner R., Ivleva N.P. (2011) Structure and Reactivity of Laboratory-Produced Soot Containing Iron. European Aerosol Conference (EAC). 04.-09.09.2011. Manchester, UK. "*Best Poster Award*".

**Bladt, H.,** Schmid, J., Popovicheva, O.B., Ivleva, N.P., Niessner, R. (2011) Internally Mixed Soot Aerosols. International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere (ICCPA). 26.-30.06.2011. Wien, Österreich.

**Bladt, H.,** Schmid, J., Niessner, R., Ivleva, N.P. (2011) Internally Mixed Multicomponent Combustion Aerosols. ANAKON. 22.-25.03.2011. Zürich, Schweiz.

## KURZFASSUNG

Dieselaabgas ist ein Multikomponenten-Aerosol bestehend aus verschiedenen gasförmigen und partikulären Komponenten, welche umwelt- und gesundheitsschädlich sind. Um die geltenden Grenzwerte für die im Abgas enthaltenen Luftschadstoffe einhalten zu können, sind in modernen Dieselfahrzeugen Abgasnachbehandlungssysteme unerlässlich. So dienen Dieselpartikelfilter (DPFs) der Reduktion der partikulären Emission. Zur Regeneration des DPFs müssen die darin gefilterten Rußpartikel zu CO und CO<sub>2</sub> oxidiert werden. Entscheidend für diesen Prozess ist die (Oxidations)Reaktivität des gefilterten Rußes. Wie in vorangehenden Studien gezeigt, wird diese Reaktivität u.a. von der Rußstruktur bestimmt.

Gegenstand dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung des Einflusses mineralischer Spezies, die u.a. von Additiven und/oder Verunreinigungen des Kraftstoffs und/oder des Schmieröls stammen und bei der motorischen Verbrennung interne Mischungen mit dem Ruß bilden, auf die Rußreaktivität. Weiterhin wird der Einfluss der Zusammensetzung des Gasgemisches der abgasrelevanten Gase O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O auf die Rußreaktivität untersucht.

Zur Untersuchung des Einflusses mineralischer Spezies auf die Rußreaktivität im Zusammenhang mit dessen Zusammensetzung und Struktur wurden labortechnisch intern gemischte Modellrußaerosole mit unterschiedlichen Gehalten an Fe, CaSO<sub>4</sub>, Ce(IV), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder NaCl in einer Diffusionsflamme hergestellt. Für die Rußcharakterisierung wurden neben der Raman-Mikrospektroskopie (RM) zur Strukturanalyse und der Temperatur-programmierten Oxidation (TPO) für die Reaktivitätsanalyse, die Methoden der ICP-MS, IC, REM/EDX, NanoSIMS, ESCA und IR-Spektroskopie angewandt. Für alle Ruße blieb die Rußstruktur durch die Mineralien und deren Gehalt unbeeinflusst, während sich die Rußreaktivität mit steigendem Mineralgehalt drastisch erhöhte. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden durch TPO-Analysen an Schiffsdieselaabgasen hoher Mineralgehalte bestätigt und werfen grundlegende Fragen bezüglich der Aussagekraft thermooptischer Methoden auf, sofern die Proben intern mit Mineralien unbekannter Zusammensetzung und Konzentration gemischt sind.

Für die Untersuchung der Rußreaktivität in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Gasgemisches der abgasrelevanten Gase O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O wurde ein bereits vorhandener TPO-Prüfstand grundlegend modifiziert. Die Untersuchungen zeigen unter anderem, dass Gaszusammensetzungen bestehend aus allen drei Gasen am reaktivsten sind und H<sub>2</sub>O die Rußoxidation mit O<sub>2</sub> und/oder NO<sub>2</sub> häufig begünstigt.

Bei der Begutachtung der Rußreaktivität ist es somit unerlässlich, den Einfluss von sowohl Rußstruktur als auch Rußzusammensetzung und Abgaszusammensetzung zu berücksichtigen.

## ABSTRACT

Diesel combustion emission, which is a major pollutant in the atmosphere of urban areas, is a multicomponent aerosol containing various gases and particle species, which are harmful to the environment and human health. In order to fulfill current emission controls, exhaust aftertreatment technologies are applied in modern diesel cars. The particulate emission is decreased by diesel particulate filters (DPFs), which trap the particles in the exhaust stream. For regeneration of the DPF, the trapped soot is oxidized to CO and CO<sub>2</sub>. Thus, the (oxidation) reactivity of the soot is the essential parameter for DPF regeneration. Among others, soot structure determines this soot reactivity, as shown in previous studies.

Subject of this thesis is the investigation of the impact of mineral species, which originate from e.g. additives and/or impurities in the fuel and/or in the lubricant and are internally mixed with soot during engine combustion, on soot reactivity. Additionally, the impact of the composition of the exhaust gas mixture containing O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O is examined.

To study the influence of mineral species on soot oxidation in the context of composition and structure of the soot, model soot aerosols with varying content of Fe, CaSO<sub>4</sub>, Ce(IV), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or NaCl were produced in a diffusion flame. For the soot characterization, Raman microspectroscopy (RM) for structural analysis and temperature-programmed oxidation (TPO) for reactivity analysis were applied among other techniques such as ICP-MS, ion chromatography, SEM/EDX, NanoSIMS, XPS, and IR spectroscopy. It could be demonstrated, that the mineral species and their content do not impact the soot structure, but the soot reactivity is strongly dependent on mineral content. The results were accompanied by TPO experiments of ship diesel engine soot showing a high reactivity compared to automotive diesel soot due to its comparatively high content of mineral ash. Based on the results of the thermo-chemical characterization of internally mixed mineral-containing soot, it can be concluded that mineral-containing combustion aerosol samples cannot be characterized unambiguously by current thermo-optical protocols.

In addition, soot oxidation reactivity was studied in dependence of the content of the exhaust relevant gases O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, and/or H<sub>2</sub>O in the gas mixture. For this purpose an existing TPO test bench had to be fundamentally modified. Generally, mixtures containing all three gases O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O are most reactive. In most cases H<sub>2</sub>O promotes soot oxidation with O<sub>2</sub> and/or NO<sub>2</sub>.

Thus, to evaluate soot reactivity it is essential to consider the impact of soot structure as well as composition of the soot and the applied exhaust gas mixture.

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHER HINTERGRUND .....</b>	<b>6</b>
2.1	Dieselabgas.....	6
2.1.1	<i>Dieselmotorische Verbrennung und Emissionen .....</i>	<i>6</i>
2.1.2	<i>Automobilverkehr: Abgaszusammensetzung, -normen und -nachbehandlung .....</i>	<i>9</i>
2.1.3	<i>Schiffsverkehr: Abgaszusammensetzung, -normen und -nachbehandlung .....</i>	<i>16</i>
2.2	Rußbildung, Rußzusammensetzung und Rußstruktur .....	22
2.2.1	<i>Rußbildung .....</i>	<i>22</i>
2.2.2	<i>Rußzusammensetzung und -struktur.....</i>	<i>27</i>
2.2.3	<i>Einfluss von Mineralien auf die Rußbildung und Rußzusammensetzung.....</i>	<i>29</i>
2.3	Rußoxidation .....	31
2.3.1	<i>Rußoxidation unter O<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub>.....</i>	<i>31</i>
2.3.2	<i>Einfluss von Mineralien auf die Rußoxidation.....</i>	<i>37</i>
2.4	Rußanalytik .....	42
2.4.1	<i>Rußstrukturanalyse mittels Raman-Mikrospektroskopie (RM).....</i>	<i>42</i>
2.4.2	<i>Rußreaktivitätsanalyse mittels Temperatur-programmierter Oxidation (TPO) ..</i>	<i>49</i>
2.4.3	<i>Kohlenstoffanalyse mittels thermooptischer Methoden .....</i>	<i>52</i>
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>58</b>
3.1	Rußproben .....	58
3.1.1	<i>Generelle Verfahren zur Rußprobensammlung.....</i>	<i>58</i>
3.1.2	<i>Intern gemischter Modellruß.....</i>	<i>60</i>
3.1.3	<i>Referenzruße.....</i>	<i>63</i>
3.1.4	<i>Schiffsmotorenruße.....</i>	<i>65</i>
3.1.5	<i>Dieseluß und kommerzielle Ruße.....</i>	<i>66</i>
3.2	Analyse der Rußzusammensetzung.....	67
3.2.1	<i>Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS).....</i>	<i>67</i>
3.2.2	<i>Ionenchromatographie (IC) .....</i>	<i>68</i>
3.2.3	<i>Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX) und Clusteranalyse (CA) .....</i>	<i>69</i>
3.2.4	<i>Sekundärionen-Massenspektrometrie (NanoSIMS) .....</i>	<i>72</i>
3.2.5	<i>Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA).....</i>	<i>74</i>
3.2.6	<i>Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) .....</i>	<i>75</i>

3.3	Rußstrukturanalyse mittels Raman-Mikrospektroskopie (RM) .....	76
3.4	Coulometrische Bestimmung des Kohlenstoffgehalts .....	80
3.5	Analyse der Rußreaktivität mittels Temperatur-programmierter Oxidation (TPO) und Desorption (TPD) .....	82
3.5.1	<i>Probenvorbereitung und -nachbereitung</i> .....	82
3.5.2	<i>Ursprünglicher Aufbau zur Oxidation unter O<sub>2</sub></i> .....	82
3.5.3	<i>Überarbeiteter Aufbau zur Oxidation unter O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und/oder NO<sub>2</sub></i> .....	89
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>95</b>
4.1	Intern gemischte eisenhaltige Modellrußaerosole .....	95
4.1.1	<i>Chemische Zusammensetzung mittels Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX)</i> .....	95
4.1.2	<i>Verteilung des Eisens im Ruß mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (NanoSIMS)</i> .....	99
4.1.3	<i>Eisenspeziesanalyse mittels Elektronenspektroskopie (ESCA)</i> .....	101
4.1.4	<i>Kohlenwasserstoffzusammensetzung mittels Infrarot-Spektroskopie</i> .....	103
4.1.5	<i>Rußstruktur- und Eisenspeziesanalyse mittels Raman-Mikrospektroskopie</i> .....	105
4.1.6	<i>Coulometrische Kohlenstoffbestimmung</i> .....	110
4.1.7	<i>Rußreaktivität mittels Temperatur-programmierter Oxidation (TPO) und Desorption (TPD)</i> .....	112
4.2	Intern gemischte salzhaltige Modellrußaerosole .....	120
4.2.1	<i>Salzgehalte mittels Ionenchromatographie (IC)</i> .....	120
4.2.2	<i>Chemische Zusammensetzung mittels REM/EDX</i> .....	121
4.2.3	<i>Rußstruktur mittels Raman-Mikrospektroskopie (RM)</i> .....	121
4.2.4	<i>Rußreaktivität mittels Temperatur-programmierter Oxidation (TPO)</i> .....	124
4.3	Schlussfolgerungen für thermooptische Analyseverfahren.....	129
4.4	Schiffsmotorenruße .....	131
4.4.1	<i>Chemische Zusammensetzung</i> .....	131
4.4.2	<i>Thermochemische Reaktivität</i> .....	132
4.5	Einfluss von NO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O auf den Rußabbrand .....	136
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> .....	<b>146</b>

---

<b>6</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>152</b>
6.1	Abkürzungsverzeichnis .....	152
6.2	Chemikalien .....	155
6.3	Material .....	156
6.4	Instrumente.....	156
6.5	Datenanhang.....	159
6.5.1	<i>Rußalterung</i> .....	159
6.5.2	<i>Sauerstoffbilanz der Rußoxidation unter NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub></i> .....	161
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>165</b>



# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Am 17. Oktober 2013 erklärte das zur Weltgesundheitsorganisation gehörende Internationale Krebsforschungszentrum, dass die Außenluftverschmutzung offiziell als für den Menschen kanzerogen einzustufen ist. International führende Experten kamen nach eingehender Prüfung neuester wissenschaftlicher Studien zu dem Ergebnis, dass der kausale Zusammenhang zwischen der Exposition gegenüber Luftschadstoffen und dem Auftreten von Lungenkrebs belegt sei. Feinstaub, ein Hauptbestandteil der Außenluftschadstoffe, wurde separat beurteilt und ebenfalls als für den Menschen kanzerogen bewertet (International Agency for Research on Cancer, Pressemitteilung N° 221).

Feinstaub ist ein Teil des Schwebstaubs. Der Begriff Schwebstaub bezeichnet Partikel in der Luft, welche auf Grund ihrer geringen Größe von 100 Mikrometern bis zu wenigen Nanometern nicht sofort zu Boden sinken und eine gewisse Zeit in der Atmosphäre verweilen. Die Schwebstaubpartikel bilden mit der Luft ein Aerosol. Je kleiner die Partikel sind, umso länger ist ihre Verweilzeit in der Atmosphäre. Grobe Partikel des Schwebstaubs mit Durchmessern über 10  $\mu\text{m}$  sedimentieren schneller als die kleineren Feinstaubpartikel mit einem Durchmesser unterhalb 10  $\mu\text{m}$ . Die sogenannte Partikelfraktion  $\text{PM}_{10}$  bezeichnet alle Partikel unterhalb 10  $\mu\text{m}$  (genauer: Partikel, die den Einlass eines entsprechenden Messgerätes mit einer Abscheideeffizienz von 50 % bei einem aerodynamischen Partikeldurchmesser von 10  $\mu\text{m}$  passieren). Die  $\text{PM}_{2,5}$ -Fraktion ist wiederum eine Teilmenge der  $\text{PM}_{10}$ -Fraktion. Sie enthält 50 % aller Partikel mit einem Durchmesser von 2,5  $\mu\text{m}$ , einen höheren Anteil kleinerer Partikel und einen geringeren Anteil größerer Partikel. (Umweltbundesamt, 2013a).

Wie beschrieben, bergen Feinstäube erhebliche Gesundheitsrisiken. So werden Allergien, Atemwegserkrankungen wie Asthma und Lungenkrebs, aber auch Herz-Kreislauf-Erkrankungen durch Feinstaub verursacht (Weltgesundheitsorganisation, WHO, 2013). Die Deposition eingeatmeter Partikel in der Lunge ist abhängig von der Größe dieser Partikel. So penetrieren Partikel der  $\text{PM}_{10}$ -Fraktion allgemein den Thorax, aber nur Partikel der  $\text{PM}_{2,5}$ -Fraktion erreichen auch die tiefsten Regionen der Lunge und können dort in den Blutkreislauf gelangen (Pope und Dockery, 2006). Die Exposition des Herzens gegenüber den aufgenommenen Partikeln kann beispielsweise erhöhte Herzfrequenzen und Herzrhythmusstörungen hervorrufen (Stampfl et al., 2011). Laut der WHO (2013) wird die Lebenserwartung jedes europäischen Bürgers durch die Exposition gegenüber Feinstäuben um fast ein Jahr gesenkt.

Zusätzlich birgt Feinstaub erhebliche Umweltgefahren in sich. So nehmen Feinstaubpartikel einen erheblichen Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Erde und die Wolkenbildung und beeinträchtigen dadurch das Klima (Ramanathan et al., 2001). Weiterhin wird zunehmend von einer massiven Einschränkung der Sichtverhältnisse durch Feinstaub in Ballungsräumen berichtet (Bäumer et al., 2008; Han et al., 2012).

In diesen Ballungsräumen stellen Abgase des Straßen-, Schienen-, Wasser- und Luftverkehrs sowie Emissionen von Heizwerken, der metallherstellenden Industrie und Abfallverbrennungsanlagen mögliche Quellen von Feinstaub dar (Umweltbundesamt, 2013c; Laden et al., 2000). Auch die Emissionen von Öfen und Heizungen im Haushalt, Zigarettenrauch und das Kochen von Mahlzeiten tragen erheblich zur Feinstaubbelastung bei (Elsasser et al., 2012; Crippa et al., 2013). Zu den größten Feinstaubquellen zählt das dieselmotorische Abgas des Straßenverkehrs (Schauer et al., 1996).

Das dieselmotorische Abgas enthält als Multikomponenten-Aerosol neben partikulären Bestandteilen wie Ruß, welcher infolge der unvollständigen motorischen Kraftstoffverbrennung entsteht, auch gasförmige Luftschadstoffe wie Stickoxide, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und mitunter kanzerogene Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe PAKs (Burtscher, 2005; Maricq, 2007). In allen Industrienationen der Welt wurden daher Emissionsgrenzwerte für diese gesundheits- und umweltgefährdenden Abgasbestandteile des Straßenverkehrs eingeführt. So werden innerhalb der Europäischen Union die derzeitigen und zukünftigen Grenzwerte durch die Schadstoffklassen EURO 5a, 5b und 6 (bzw. V und VI) geregelt. Eine Einhaltung dieser Grenzwerte ist nur durch die sogenannte Dieselmotornachbehandlung möglich.

Die drei wichtigsten Komponenten eines solchen Abgasnachbehandlungssystems sind der Dieseloxidationskatalysator (DOC; engl.: *diesel oxidation catalyst*), der Dieselpartikelfilter (DPF) und der Katalysator zur Stickoxidreduktion (SCR, engl.: *selective catalytic reduction*). Während der DOC und der SCR die Emissionen gasförmiger Schadstoffe vermindern, dient der DPF der Verringerung der an die Umwelt emittierten Feinstäube durch Filterung der partikulären Bestandteile des Abgases im Abgasstrang (Maricq, 2007). Diese partikulären Bestandteile enthalten überwiegend Ruß. Aufgrund der stetigen Partikelabscheidung im DPF und der damit verbundenen Erhöhung des Strömungswiderstandes des Abgases im Abgasstrang ist die periodische oder kontinuierliche Regeneration des DPFs erforderlich. Bei dieser Regeneration wird der abgeschiedene Ruß durch Oxidation zu CO<sub>2</sub> und CO in Anwesenheit der im Abgas enthaltenen Gase wie O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O gasifiziert. Entscheidend

für diese Regeneration des DPFs ist die Rußoxidationsreaktivität, welche auch vereinfacht als Rußreaktivität bezeichnet wird. Je reaktiver der Ruß, umso energieeffizienter erfolgt die DPF-Regeneration.

Die Kenntnis der Einflüsse von Rußstruktur sowie der Zusammensetzung des Rußes und der gasförmigen Bestandteile des Abgases auf die Rußreaktivität ist essentiell für die Entwicklung von DPFs und Dieselmotoren in Hinblick auf eine optimale Funktionsweise des DPFs.

Wie in vorhergehenden Arbeiten gezeigt, wird die Rußreaktivität unter anderem von der Struktur des Rußes bestimmt (Su et al., 2004a; Ivleva et al., 2007b; Al-Qurashi und Boehman, 2008; Knauer et al., 2009a; Knauer, 2009; Schmid et al., 2011). So wurde im Rahmen einer vorangehenden Dissertation von Johannes Schmid (2012) die Multiwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie (MWRM) als schnelle, nichtdestruktive Methode zur Bestimmung der Rußreaktivität von automobilen Dieselrußen basierend auf den strukturellen Eigenschaften des Rußes entwickelt. Die Methode versagte jedoch für Dieselruße, die mineralische Asche in Form von Sulfaten und Eisenoxiden enthielten. Von Metalloxiden wie Eisenoxid ist bekannt, dass sie die Rußoxidation begünstigen (Kim et al., 2010). Sie können deshalb zu einer höheren tatsächlichen Rußreaktivität führen als mittels MWRM ermittelt. Die Metalloxide und andere Mineralien stammen von Verunreinigungen und/oder Additiven des Kraftstoffs und/oder des Schmieröl, sowie von Korrosion oder Verschleiß im Motor. Mit dem vom Motor emittierten Ruß bilden sie interne Mischungen. Als intern gemischte Ruße werden daher folgend Mischungen von Ruß und Mineralien bezeichnet, welche in Anwesenheit von anorganischen oder metallorganischen Verbindungen unmittelbar während des Rußbildungsprozesses entstehen. Sie entsprechen daher Rußen, welche real bei der motorischen Verbrennung von Kraftstoff und/oder Schmieröl mit anorganischen oder metallorganischen Additiven und/oder Verunreinigungen erzeugt werden. Sie stehen im Gegensatz zu den extern gemischten Rußen, welche in der Literatur auch als physikalisch gemischt bezeichnet werden und durch die Rußproduktion in Abwesenheit von Mineralien und der anschließenden physikalischen Vermengung dieses mineralfreien Rußes mit Mineralien hergestellt werden. Demnach enthalten die Partikel intern gemischter Ruße sowohl Ruß als auch mineralische Spezies. Hingegen enthalten extern gemischte Ruße separate Partikel von Ruß und Mineralien. Somit enthält kein Partikel extern gemischter Ruße sowohl Ruß als auch Mineralien. Die Zusammensetzungen intern und extern gemischter Ruße sind in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt.

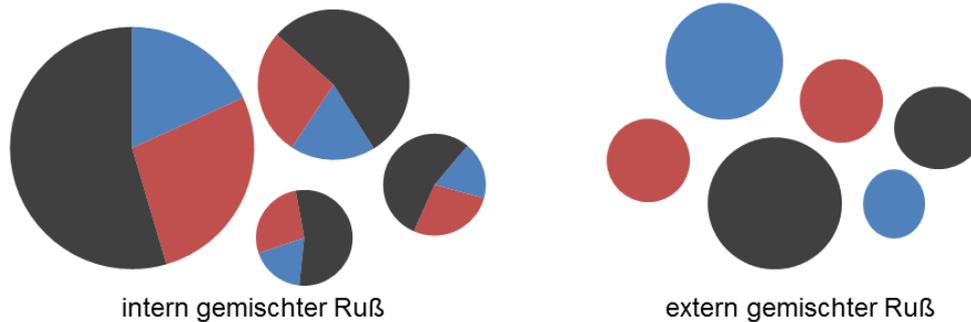


Abbildung 1.1. Schematischer Vergleich zwischen intern gemischtem Ruß und extern gemischtem Ruß. Grau dargestellte Anteile entsprechen Ruß, blau und rot dargestellte Anteile entsprechen mineralischen Spezies (in Anlehnung an ETH Zürich, 2013).

Aufgabe dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung des Einflusses von Mineralien auf die Rußoxidation in Zusammenhang mit der Zusammensetzung und Struktur des Rußes. Es ist zu vermuten, dass die Rußreaktivität insbesondere durch intern gemischte Metalloxide infolge einer Thermit-analogen Reaktion von Metalloxyd mit Ruß erhöht wird. Ob nichtoxidische Mineralien ebenfalls vermögen, die Rußreaktivität zu erhöhen, ist zu untersuchen. Für diesen Zweck sollen intern mit oxidischen und nichtoxidischen Mineralien gemischte Ruße labortechnisch synthetisiert und einer umfassenden physiko-chemischen Analyse unterzogen werden. So soll der Einfluss der Mineralien auf die Rußstruktur mittels Raman-Mikrospektroskopie (RM) beurteilt werden. Für die Begutachtung der thermochemischen Reaktivität der intern gemischten Ruße wird die Methode der Temperatur-programmierten Oxidation (TPO) angewendet.

Weiterhin sollen im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen an partikulären Schiffsdieselmmissionen bezüglich deren Zusammensetzung und Rußreaktivität durchgeführt werden. Die Partikel der Emissionen von Schiffsdieselmotoren beinhalten aufgrund der Verwendung von stark verunreinigten Kraftstoffen und Schmierölen hohe Anteile an mineralischen Partikeln, welche die Rußreaktivität möglicherweise erhöhen.

Ausgehend von diesen Ergebnissen ist die Anwendbarkeit thermooptischer Methoden bei der Untersuchung von intern mit Mineralien gemischten Rußen einzuschätzen. Thermooptische Methoden quantifizieren den Gehalt an sogenanntem organischen Kohlenstoff (OC) und elementarem Kohlenstoff (EC) üblicherweise mittels der sukzessiven Verbrennung der jeweiligen Ruß- bzw. Umweltprobe in inerter bzw. oxidativer Atmosphäre (Watson et al., 2005). Die Methoden werden routinemäßig eingesetzt und durch die Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates wird die Messung der EC- und OC-Gehalte der  $PM_{2.5}$ -Fraktion an Messstationen für den ländlichen Hintergrund vorgegeben. Inwieweit

intern gemischte Mineralien die Kohlenstoffquantifizierung mittels dieser Methoden beeinflussen, ist zu bewerten.

Außer der Rußstruktur und den mit dem Ruß intern gemischten Mineralien kann auch die Zusammensetzung der gasförmigen Abgaskomponenten  $O_2$ ,  $NO_2$  und  $H_2O$  die Rußreaktivität beeinflussen. So ist bereits bekannt, dass  $NO_2$  ein stärkeres Oxidans als  $O_2$  ist (Stanmore et al., 2001 und 2008; Jeguirim et al., 2005) und somit die kontinuierliche DPF-Regeneration bei den im Abgas vorherrschenden Temperaturen ermöglicht, während für die DPF-Regeneration mit  $O_2$  eine zusätzliche Erwärmung des Abgases im DPF erforderlich ist. Die Wirkung von Wasserdampf auf die Rußoxidation ist bisher nur wenig verstanden. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher der Einfluss verschiedener Gaszusammensetzungen bestehend aus  $O_2$ ,  $NO_2$  und/oder  $H_2O$  eingehender und systematisch an verschiedenen Referenzrußen, kommerziellen Rußen und Dieselrußen untersucht werden. Dafür ist ein umfassender Umbau der bereits bestehenden TPO-Anlage erforderlich, da mit dieser bisher nur die Rußoxidation unter  $O_2$  möglich war.

Im Ergebnis sollen im Rahmen der vorgelegten Dissertation die bereits bekannten Zusammenhänge zwischen Rußstruktur und Rußreaktivität durch systematische Untersuchungen zu den Einflüssen von im Ruß intern gemischter Mineralien und der Zusammensetzung der gasförmigen Abgaskomponenten auf die Rußreaktivität erweitert werden.

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Diesellabgas

#### 2.1.1 Dieselmotorische Verbrennung und Emissionen

Verbrennungskraftmaschinen sind Wärmekraftmaschinen, die ausgehend von einer inneren, zyklischen Verbrennung eines Kraftstoffs mechanische Arbeit verrichten. Die Verbrennung findet in einem Brennraum statt, in dem ein Kraftstoff-Luft-Gemisch gezündet und verbrannt wird und dessen Volumen sich durch die Bewegung eines Kolbens verändert. Bei der Verbrennung wird chemische Energie in Form einer Temperaturerhöhung freigesetzt, die zu einem erhöhten Druck (Kraft auf den Kolben) verbunden mit einer Volumenänderung (Weg des Kolbens) führt. Auf diese Weise wird chemische Energie in einem thermodynamischen Kreisprozess in mechanische Energie (Kraft  $\times$  Weg) gewandelt.

Dieselmotoren und Ottomotoren gehören zu den Verbrennungskraftmaschinen, bei denen die oszillierend lineare Bewegung des Kolbens in eine Rotation der Kurbelwelle gewandelt wird. Während Ottomotoren Wirkungsgrade von bis zu 40 % erzielen, kann der Wirkungsgrad von Dieselmotoren sogar Werte um 50 % erreichen (Reif, 2012).

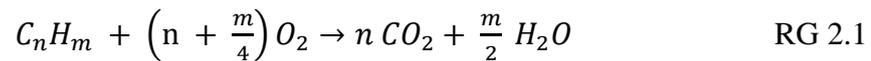
Der Dieselmotor ist neben dem Ottomotor der wichtigste Vertreter des Verbrennungsmotors. Sein Prinzip beruht auf der Erfindung „Arbeitsverfahren und Ausführungsart für Verbrennungsmaschinen“ von Rudolph Diesel aus dem Jahre 1893 (Reif, 2012).

Dieselmotoren können nach dem Zweitakt- oder Viertaktprinzip arbeiten. Der Zweitaktmotor durchläuft den thermodynamischen Kreisprozess in einer Umdrehung, der Viertaktmotor benötigt dafür zwei Umdrehungen.

Der Viertaktbetrieb wird für kleine und mittlere Leistungen eingesetzt. So findet er Anwendung für den Antrieb von Personenkraftwagen (Pkw), Nutzfahrzeugen (Nfz) und Schiffen sowie für industrielle und stationäre Anlagen (Merker, 2002). Hingegen werden Dieselmotoren mit Zweitaktbetrieb insbesondere für sehr große Lasten (z.B. in großen Schiffen) eingesetzt. Charakteristisch für Dieselmotoren sind sowohl im Zweitakt- als auch im Viertaktbetrieb die Gemischbildung von Kraftstoff und Luft direkt im Brennraum des Zylinders und die unmittelbare Selbstentzündung dieses heterogenen Gemisches infolge Verdichtung (Mollenhauer, 2002). Die Einspritzung des Kraftstoffs erfolgt daher direkt in die hochverdichtete Luft im Brennraum bei Temperaturen zwischen 1000 und 1300 K und Drücken zwischen 40 und 160 bar (Reif, 2012; Rothe, 2006).

Die Kraftstoffe für Dieselmotoren werden durch die stufenweise Destillation aus Rohöl gewonnen. Sie bestehen aus Gemischen von aliphatischen, zyklischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen HC (engl.: *hydrocarbons*) mit mehr als zehn Kohlenstoffatomen im Molekül. Die genaue Zusammensetzung bzw. die Qualität des Kraftstoffes ist stark abhängig von dessen Einsatzbereich und den zugrunde liegenden Richtlinien.

Die vollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen wird durch Reaktionsgleichung RG 2.1 beschrieben:



Der für die Verbrennung nötige Sauerstoff wird mit der im Brennraum des Motors verdichteten Luft bereitgestellt. Diese enthält ca. 21 vol.% Sauerstoff, 78 vol.% Stickstoff, 0,03 vol.% Kohlenstoffdioxid und 1 vol.% Edelgase (Riedel, 2004). So werden nach Reaktionsgleichung RG 2.1 etwa 14,6 kg Luft für die vollständige Verbrennung von 1 kg Dieselkraftstoff benötigt. Allerdings wird in der Praxis meist bei Kraftstoff-Luft-Mischungsverhältnissen gearbeitet, welche von diesem theoretischen Mischungsverhältnis abweichen. Zur Beschreibung des Verhältnisses wird die Luftzahl  $\lambda$  definiert. Sie entspricht dem Verhältnis von zugeführter Luftmenge zum stöchiometrischen Kraftstoffbedarf. Ist  $\lambda < 1$ , so wird das Gemisch als fett bezeichnet. Umgekehrt ist von einem mageren Gemisch die Rede. Für Dieselmotoren unter Vollast liegt  $\lambda$  zwischen 1,15 und 2,00. Beim Leerlauf ist  $\lambda > 10$ . Es ist demnach stets mehr Luft vorhanden, als für die vollständige Verbrennung des Kraftstoffs theoretisch erforderlich ist (Messerer, 2006; Reif, 2012).

Durch die Einspritzung des Kraftstoffs in den Brennraum des Dieselmotors wird ein Aerosol aus Kraftstofftropfen in Luft erzeugt. Die Kraftstoff-Luft-Mischung ist demnach heterogen. Bei den im Brennraum herrschenden Temperaturen verdampfen die fein zerstäubten Kraftstofftropfen partiell und um die einzelnen Tropfen nimmt die Konzentration verdampften Kraftstoffs mit steigendem Abstand  $x$  vom Tropfen annähernd exponentiell ab. Die Luftzahl  $\lambda$  steigt demnach mit Abstand  $x$  zum Tropfen. Dies ist in Abbildung 2.1 dargestellt. In der Dampfhülle des Tropfens treten lokal in der Nähe der Tropfenoberfläche zündfähige Luft-Kraftstoff-Mischungen mit  $0,3 \leq \lambda \leq 1,5$  auf. Dort kommt es zur unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffs. Durch die dabei freiwerdende Energie wird eine Temperaturerhöhung im flüssigen Tropfen und in dessen gasförmiger Hülle bewirkt. Aufgrund dieser Temperaturerhöhung wird die Verdampfung des Tropfens beschleunigt und Pyrolysereaktionen werden sowohl in den fast sauerstofffreien Regionen innerhalb des Tropfens als auch in den sauerstoffarmen, inneren Regionen der Dampfhülle eingeleitet.

Diese Pyrolysereaktionen sind damit für die Rußbildung verantwortlich. Durch eine möglichst feine Kraftstoffzerstäubung und einen hohen Gesamtluftüberschuss können möglichst viele lokale Zonen mit zündfähigen Luft-Kraftstoff-Gemischen gebildet und somit die Rußbildung eingeschränkt werden (Messerer, 2006; Reif, 2012; Schmid, 2012).

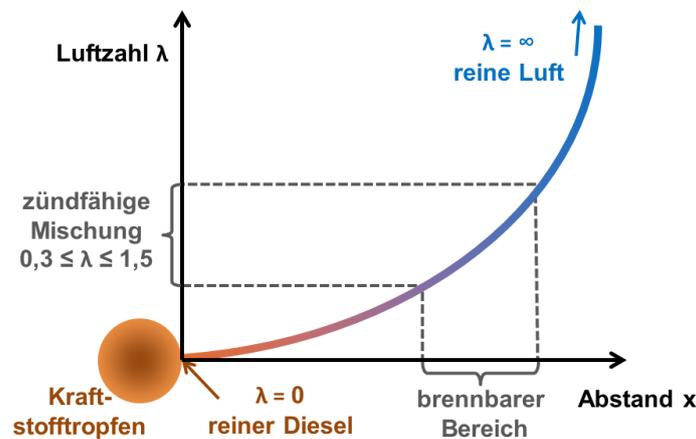


Abbildung 2.1. Verlauf des Luft-Kraftstoff-Verhältnisses  $\lambda$  am einzelnen Kraftstofftropfen (nach Reif, 2012).

Das Rohabgas der dieselmotorischen Verbrennung ist ein Aerosol bestehend aus gasförmigen und partikulären Komponenten. Zu den gasförmigen Substanzen gehören Stickstoff  $N_2$ , Sauerstoff  $O_2$  und die Verbrennungsprodukte Kohlenstoffdioxid  $CO_2$ , Kohlenstoffmonoxid  $CO$ , die Stickoxide  $NO_x$ , Wasser  $H_2O$  und Kohlenwasserstoffe  $HC$ . Bei der vollständigen Oxidation des Kraftstoffs wird nach RG 2.1  $CO_2$  gebildet,  $CO$  und  $HC$  entstehen bei dessen unvollständiger Verbrennung. Die Stickoxide Stickstoffmonoxid  $NO$ , Stickstoffdioxid  $NO_2$  und Distickstoffmonoxid  $N_2O$  bilden sich bei sehr hohen Temperaturen ( $> 2200\text{ K}$ ) und Drücken im Brennraum durch die Oxidation von dem in der Luft enthaltenen Stickstoff  $N_2$  und/oder den stickstoffhaltigen Verbindungen im Kraftstoff. Dabei entsteht vorwiegend  $NO$  nach dem Zeldovich-Mechanismus (Taylor, 1993; Mattes et al., 1999). Sofern der verwendete Kraftstoff schwefelhaltige Verbindungen enthält, werden diese bei der motorischen Verbrennung vorwiegend zu Schwefeldioxid  $SO_2$  und in geringen Mengen zu Schwefeltrioxid  $SO_3$  oxidiert.

Die partikulären Komponenten (PM, engl.: *particulate matter*) des Rohabgases bestehen überwiegend aus Ruß, der bei der unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffs entsteht. Sind im Kraftstoff und/oder Schmieröl anorganische oder metallorganische Verunreinigungen oder Additive enthalten, sind diese in Form von Mineralien nach der Verbrennung ebenfalls im partikulären Motorabgas enthalten. Ferner können Metalloxide, insbesondere Eisenoxide, auf Korrosion im Abgasstrang und Verschleiß zurückgeführt werden. Die Mineralien bilden interne und externe Mischungen mit dem Ruß (Hasegawa und Ohta, 2002; Lyyränen et al., 1999).

### **2.1.2 Automobilverkehr: Abgaszusammensetzung, -normen und -nachbehandlung**

Trotz großer Bemühungen in der Entwicklung alternativer Antriebe für Kraftfahrzeuge wird der Verbrennungsmotor auch in den zukünftigen Dekaden deren überwiegende Antriebsart sein (Merker, 2002; Verband der Automobilindustrie, 2013). So werden laut dem Verband der Automobilindustrie bis zum Jahr 2020 noch 80 % aller Kraftfahrzeuge mit Verbrennungsmotoren ausgestattet sein und selbst elektrisch betriebene Fahrzeuge verfügen häufig zusätzlich über einen Verbrennungsmotor. Optimierung und Weiterentwicklung von Motoren hinsichtlich Kostenreduzierung, Leistungssteigerung, Masse- und Volumenreduzierung, verwendeter Kraftstoffe und Erhöhung der Zuverlässigkeit erfolgen künftig verstärkt unter der Prämisse der Reduzierung der Umweltbelastung.

Ein großer Anteil der Kraftfahrzeuge wird mit Dieselmotoren betrieben und der Marktanteil dieselmotorbetriebener Kraftfahrzeuge (Kfz) in Deutschland ist stetig wachsend. So betrug der Anteil neuzugelassener dieselmotorbetriebener Personenkraftwagen (Pkw) in Deutschland im August 2009 noch 28,5 %, während dieser Anteil im August 2013 bereits bei 46,6 % lag (Kraftfahrt-Bundesamt, August 2009 und August 2013).

In Kraftfahrzeugen kommen vorwiegend Viertaktmotoren zum Einsatz. Sie werden mit den hochwertigen, mittleren Fraktionen des Raffinerieprozesses (Siedepunkte zwischen 450 K und 620 K) betrieben (Reif, 2012). In der Europäischen Union (EU) werden die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Dieselmotorkraftstoffs für Kraftfahrzeuge gemäß EN 590 festgelegt. Die Norm ist an die europäischen Abgasnormen angepasst und legt unter anderem die minimale Cetanzahl (Zündwilligkeit des Kraftstoffs) und die Dichte des Kraftstoffs, aber auch dessen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen und Schwefel fest (EN 590, 2004). Insbesondere der Schwefelgehalt ist stark reguliert, da die schwefelhaltigen Emissionen  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  in der Umwelt zu Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  umgesetzt werden. Diese wiederum stellt als Aerosol bzw. in Form von saurem Regen eine Gesundheits- und Umweltgefährdung dar (Schäfer und Metzger, 2009). Aufgrund des vermehrten Waldsterbens in den 1980er Jahren wurde der Schwefelgehalt im Dieselmotorkraftstoff gesetzlich limitiert. Seit 2009 ist innerhalb der EU nach EN 590 nur noch der Einsatz von schwefelfreiem Kraftstoff (Schwefelgehalt  $< 10 \text{ mg pro kg Kraftstoff}$ ) erlaubt. Hierfür ist die Entschwefelung des Rohdieselmotorkraftstoffs erforderlich.

Ferner werden insbesondere in der Automobilindustrie Dieselmotorkraftstoffe mit Additiven versetzt. Diese sollen unter anderem die Cetanzahl des Dieselmotorkraftstoffs erhöhen, dessen Schmier- und Fließfähigkeit verbessern und das Kraftstoffsystem vor Korrosion schützen (van

Basshuysen und Schäfer, 2002; Reif, 2012). Eine Auflistung möglicher Additive im Dieselmotorkraftstoff ist in Tabelle 2.1 gegeben.

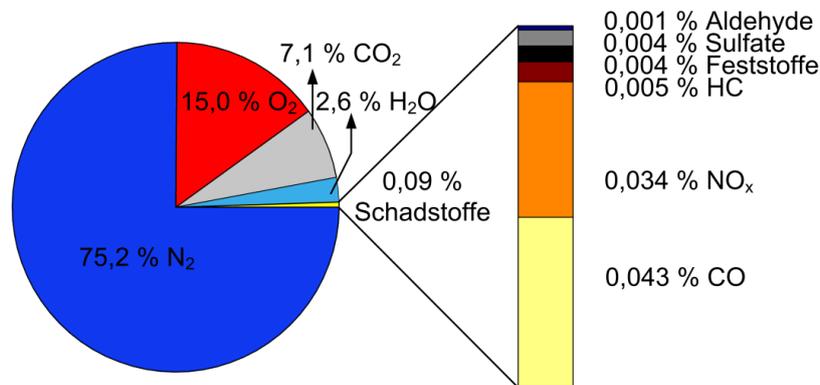
**Tabelle 2.1. Additive im Dieselmotorkraftstoff (nach van Basshuysen und Schäfer, 2002).**

<b>Additiv im Dieselmotorkraftstoff</b>	<b>Wirkstoff</b>	<b>Verbesserung</b>
Zündbeschleuniger, Verbrennungsverbesserer	organische Nitrate (z.B. Ethyl-Hexyl-Nitrat)	Cetanzahl, Kaltstart, Weißrauch, Verbrennungsgeräusch, Abgasemission, Kraftstoffverbrauch
Detergenzien	Amine, Amide, Succinimide, Polyetheramine	Düsensauberkeit, Kraftstoffverbrauch
Fließverbesserer	Ethyl-Vinyl-Acetate	Kälteverhalten: Betriebssicherheit bei tiefen Temperaturen, erlaubt Einsatz paraffinischer Kraftstoffkomponenten mit hohen Cetanzahlen
„Wax-Antisetting“	Alkyl-Aryl-Amide	Kälteverhalten: Start, Kaltlauf, Kraftstofflagerung
„Lubricity“	Fettsäurederivate	Verschleiß
„Antischaum“	Silikonöle	Tanken
Korrosionsschutz	Ölsäure-Amide, Petroleumsulfonate, Aminoverbindungen	Schutz des Kraftstoffsystems bei Lagerung und im Fahrzeug

Insbesondere werden metallorganische oder nanopartikuläre Additive eingesetzt, um einerseits die Rußbildung im Motor zu unterdrücken (Zhang und Megaridis, 1996; Kasper et al., 1999; Skillas et al., 2000) und andererseits vorsätzlich interne Ruß-Mineralien-Mischungen zu bilden (Song et al., 2006; Naschke et al., 2008; Vouitsis et al., 2008). Diese internen Mischungen weisen gegenüber dem reinen Ruß aufgrund der katalytischen Wirkung der Mineralien auf die Rußoxidation eine erhöhte Oxidationsreaktivität auf (Kim et al., 2010; Neeft et al., 1997b). Infolgedessen kann der für die Regeneration des Dieselpartikelfilters nötige Energiebetrag herabgesetzt werden. Für diese Anwendung kommen beispielsweise Ferrocen (Kasper et al., 1999; van Basshuysen und Schäfer, 2002) und Cer-basierte Verbindungen zum Einsatz (Vouitsis et al., 2008). Des Weiteren enthalten Schmieröle häufig zu geringen Anteilen Additive, welche die Schmierfähigkeit verbessern. Zu diesen Additiven gehören unter anderem Calciumsulfonate (Hudson et al., 2006). Diese Calciumverbindungen werden bei der motorischen Verbrennung zu einem Großteil zu Calciumsulfat  $\text{CaSO}_4$  umgesetzt und finden sich gemischt mit dem Ruß im Rohabgas wieder (McGeehan et al., 2009).

Die beschriebenen Mischungen von Ruß mit Mineralien werden daher folgend als intern gemischte Ruße bezeichnet. Diese entstehen in Anwesenheit von anorganischen oder metallorganischen Verbindungen unmittelbar während des Rußbildungsprozesses.

Eine typische Zusammensetzung des Rohabgases eines Pkw-Dieselmotors im Teillastbereich ist in Abbildung 2.2 gegeben. Die Zusammensetzung des vom Dieselmotor emittierten Rohabgases ist allerdings von der Motorlast abhängig. So ist bei Volllast von einer höheren Emission an  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und einem verminderten Restsauerstoffgehalt im Abgas gegenüber den entsprechenden Emissionen im Teillastbetrieb auszugehen.



**Abbildung 2.2. Rohemissionen eines Pkw-Dieselmotors im Teillastbetrieb (modifiziert nach Reif, 2012). Angaben in Gewichtsprozent. Die Partikelmasse PM ergibt sich aus der Summe aus Feststoffen und Sulfaten.**

Trotz des geringen Massenanteils der Schadstoffe an den Gesamtrohemissionen eines Dieselmotors, bergen diese Substanzen eine erhebliche Gefahr für Umwelt und Gesundheit (Lloyd und Cackette, 2001; Kittelson, 1998). Dementsprechend wurden mittlerweile in allen Industrienationen Abgasnormen eingeführt, welche Schadstoffgrenzwerte und Prüfmethode festlegen. Die ersten einheitlichen Abgasgrenzwerte in der Europäischen Gemeinschaft wurden 1970 eingeführt und regelten den Ausstoß von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffen. Im Laufe der Jahre wurden zusätzlich Grenzwerte für Stickoxid- und Partikelemissionen eingeführt. Innerhalb der Europäischen Union werden die aktuellen und zukünftigen Schadstoffklassen Euro 5a, 5b und 6 für Pkw (bzw. V und VI für Nfz) durch die Verordnungen (EG) Nr. 715/2007, 692/2008, 595/2009 und die Verordnungen (EU) 566/2011, 582/2011 und 459/2012 geregelt. Die zugehörigen Abgasgrenzwerte für Kohlenstoffmonoxid CO, Gesamtkohlenstoffgehalt THC, Methan  $\text{CH}_4$ , Kohlenstoffgehalt HC exklusive Methan, Stickoxide  $\text{NO}_x$ , Ammoniak  $\text{NH}_3$ , Partikelmasse PM und Partikelanzahl PN für Pkw und Nfz mit zulässiger Gesamtmasse bis 12 t sind in den Tabellen 2.2 und 2.3 zusammengefasst. Für Nfz richten sich die Emissionsgrenzwerte nach den angegebenen Testzyklen ESC (*European Stationary Cycle*), ELR (*European Load Response*), ETC (*European Transient Cycle*), WHSC (*World Harmonized Stationary Cycle*) und WHTC (*World Harmonized Transient Cycle*).

**Tabelle 2.2.** Aktuelle und zukünftige Abgasgrenzwerte für dieselmotorbetriebene Pkw nach den Verordnungen (EG) Nr. 715/2007 und 692/2008 und der Verordnung (EU) 459/2012. Es sind die Grenzwerte für Kohlenstoffmonoxid CO, die Summe aus Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden THC + NO<sub>x</sub>, Stickoxide NO<sub>x</sub>, Partikelmasse PM und Partikelanzahl PN geregelt. Die Einführungszeitpunkte der Schadstoffklassen Euro 5a, 5b und 6 für neue Fahrzeugtypen und Neufahrzeuge unterscheiden sich.

	Euro 5a	Euro 5b	Euro 6
Einführungszeitpunkt für neue Typen	01.09.2009	01.09.2011	01.09.2014
Einführungszeitpunkt für Neufahrzeuge	01.01.2011	01.01.2013	01.09.2015
CO [mg/km]	500	500	500
THC + NO <sub>x</sub> [mg km <sup>-1</sup> ]	230	230	170
NO <sub>x</sub> [mg km <sup>-1</sup> ]	180	180	80
PM [mg km <sup>-1</sup> ]	5	5	4,5
PN [# km <sup>-1</sup> ]	-	6 × 10 <sup>11</sup>	6 × 10 <sup>11</sup>

**Tabelle 2.3.** Aktuelle und zukünftige Abgasgrenzwerte für dieselmotorbetriebene Nutzfahrzeuge (Nfz) zur Personenbeförderung oder Güterbeförderung bis zu einem Gesamtgewicht < 5 t bzw. < 12 t (Umweltbundesamt, 2013b; Verordnung (EU) Nr. 582/2011). Es sind die Grenzwerte für Kohlenstoffmonoxid CO, Kohlenwasserstoffe THC, Kohlenwasserstoffe exklusive Methan HC, Methan CH<sub>4</sub>, Ammoniak NH<sub>3</sub>, Stickoxide NO<sub>x</sub>, Partikelmasse PM und Partikelanzahl PN geregelt. Die Grenzwerte unterscheiden sich für die unterschiedlichen Testzyklen ESC (*European Stationary Cycle*), ELR (*European Load Response*), ETC (*European Transient Cycle*), WHSC (*World Harmonized Stationary Cycle*) und WHTC (*World Harmonized Transient Cycle*). Die Einführungszeitpunkte der Schadstoffklassen Euro V und VI für neue Fahrzeugtypen und Neufahrzeuge unterscheiden sich.

	Euro V	Euro V	Euro VI	Euro VI
Einführungszeitpunkt für neue Typen	01.10.2008	01.10.2008	31.12.2013	31.12.2013
Einführungszeitpunkt alle Fahrzeuge	01.10.2009	01.10.2009	31.12.2013	31.12.2013
Testzyklus	ESC, ELR	ETC	WHSC	WHTC
CO [g kWh <sup>-1</sup> ]	1500	4000	1500	4000
THC [g kWh <sup>-1</sup> ]	-	-	130	160
HC [g kWh <sup>-1</sup> ]	460	550	-	-
CH <sub>4</sub> [g kWh <sup>-1</sup> ]	-	1100	-	-
NH <sub>3</sub>			10	10
NO <sub>x</sub> [g kWh <sup>-1</sup> ]	2000	2000	400	460
PM [g kWh <sup>-1</sup> ]	20	30	10	10
PN [# kWh <sup>-1</sup> ]	-	-	8,0 × 10 <sup>11</sup>	6,0 × 10 <sup>11</sup>

Um die immer strenger werdenden Abgasnormen einhalten zu können, ist eine Minderung der Schadstoffe im Abgas notwendig. Dies kann innermotorisch und/oder durch Abgasnachbehandlung erfolgen. Zu den innermotorischen Maßnahmen zählen unter anderem die Optimierung der Dieseleinspritzparameter und der Brennraumgeometrie sowie die Motoraufladung und die Abgasrückführung (AGR). Mit letzterer Technik können beispielsweise NO<sub>x</sub>-Emissionen reduziert werden (Yamada et al., 2011). Dazu wird das Rohabgas partiell über einen Wärmeaustauscher in den Brennraum zurückgeleitet. Durch diese Maßnahme werden die Temperatur und der Gesamtsauerstoffgehalt im Brennraum

herabgesetzt, wobei die für die Verbrennung des Kraftstoffs erforderliche lokale Sauerstoffkonzentration um den einzelnen Kraftstofftropfen unbeeinflusst bleibt (Mattes et al., 1999). Die gebildete Menge an NO kann auf diese Weise um bis zu 80 % verringert werden (Mattes et al., 1999).

An dieser Stelle soll auf die bestehenden Systeme zur Abgasnachbehandlung näher eingegangen werden. Die drei wichtigsten Komponenten moderner Abgasnachbehandlungssysteme sind der Dieseloxidationskatalysator (DOC; engl.: *diesel oxidation catalyst*), der Dieselpartikelfilter (DPF) und der Katalysator zur Stickoxidreduktion (SCR, engl.: *selective catalytic reduction*) bzw. der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator.

Der Dieseloxidationskatalysator (DOC) ist die erste dem Motor folgende Komponente des Abgasnachbehandlungssystems. Er besteht aus einem Cordieritmonolithen mit Wabenstruktur (keramisch) oder einem Metallmonolithen. Auf diese Grundstruktur ist eine poröse Grundierung (engl.: *washcoat*), häufig Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aufgetragen. Darauf befindet sich ein metallischer Katalysator, der meist aus Platin Pt, Palladium Pd oder einer Mischung dieser beiden Edelmetalle besteht. Mit Hilfe des Katalysators werden die Motorabgase CO, THC und NO zu ihren höchstvalenten Analoga CO<sub>2</sub> bzw. NO<sub>2</sub> oxidiert. Sofern schwefelhaltige Substanzen im Abgas enthalten sind, werden diese bei Temperaturen über 600 K zu SO<sub>3</sub> oxidiert, können aber auch den Katalysator vergiften. Die Rußpartikel passieren den DOC, können dort aber bereits teilweise oxidiert werden. Die im DOC stattfindenden Reaktionen sind stark temperaturabhängig. Über ~480 K werden die HCs der Gas- und der Partikelphase sowie CO oxidiert. Der Abstand des DOC zum Motor und somit die im DOC herrschende Temperatur sind daher maßgeblich für die Effizienz des DOC (Russell und Epling, 2011; Fino und Specchia, 2008).

Die zweite Komponente des Abgasnachbehandlungssystems ist der Dieselpartikelfilter (DPF). Dieser dient der Minderung der an die Umwelt emittierten Partikelmasse (PM) und -anzahl (PN). Es sind geschlossene und offene DPF-Systeme zu unterscheiden.

Der Aufbau und die Funktionsweise eines geschlossenen DPF-Systems ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die geschlossenen Systeme werden auch als Wandstromfilter bezeichnet und bestehen aus Monolithen mit wechselseitig verschlossenen Längskanälen. Die beiden üblicherweise verwendeten Materialien Cordierit und Siliciumcarbid SiC unterscheiden sich in ihrer Porosität und Porengröße sowie ihrer Hitzebeständigkeit. Während des Motorbetriebs wird der DPF vom Abgas durchströmt, wobei die gasförmigen Abgaskomponenten die porösen Filterwände durchströmen und partikuläre Emissionen an den Filterwänden

abgeschieden werden. Geschlossene DPF-Systeme erzielen dabei gravimetrische Filtereffizienzen von über 90 % für Partikelgrößen von 15 bis 500 nm (Schaefer-Sindlinger et al., 2007; ÖVK, 2010).

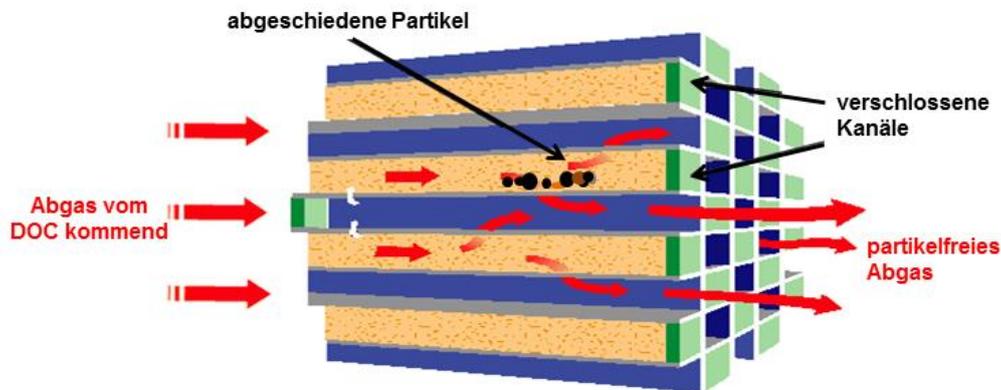


Abbildung 2.3. Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines geschlossenen DPF-Systems (übersetzt und modifiziert nach MECA, 2013).

Die offenen DPF-Systeme bestehen zumeist aus Keramiksäumen oder aufgerollten Metallfaservliesen, deren Schichten durch strukturierte metallische Welllagen getrennt sind (Fino und Specchia, 2008). Der Aufbau und die Funktionsweise der letzteren Art ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Das System wird vom partikelhaltigen Abgas durchströmt, wobei sich ein Teil der Partikel im Metallfaservlies abscheidet. Im Vergleich zu den geschlossenen DPF-Systemen weisen die offenen Systeme geringere gravimetrische Abscheideeffizienzen von ca. 50 % auf (Kaiser und Konieczny, Emitec GmbH, 2006).

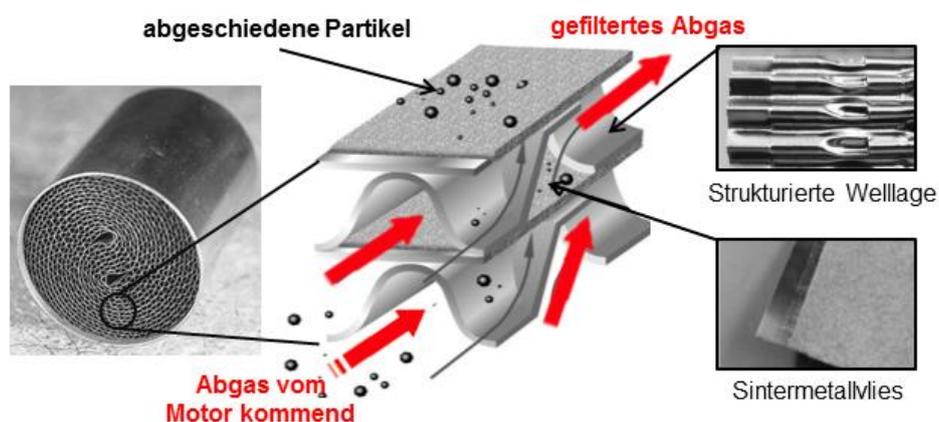


Abbildung 2.4. Aufbau und Funktionsweise eines offenen DPFs (links) und dessen innerer Struktur aus strukturierter Welllage und Sintermetallvlies (Mitte und rechts; modifiziert nach [www.dieselnet.com](http://www.dieselnet.com) und Kaiser und Konieczny, Emitec GmbH, 2006).

Aufgrund der stetigen Rußabscheidung im DPF und der damit verbundenen Erhöhung des Strömungswiderstands des Abgases im Abgasstrang ist, unabhängig von der Art des DPFs, dessen Regeneration erforderlich. Bei dieser Regeneration wird der abgeschiedene Ruß durch Oxidation zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  entfernt. Entscheidend für die Regeneration des DPFs ist die

Rußoxidationsreaktivität. Je reaktiver der Ruß, umso leichter und energieeffizienter erfolgt die DPF-Regeneration.

Die Regeneration kann entweder periodisch oder kontinuierlich erfolgen. Die periodische DPF-Regeneration geschieht aktiv durch die Zufuhr externer Wärme bei entsprechender Beladung des DPFs. Dieses wird üblicherweise durch Dieselnacheinspritzung, Luftzufuhr oder Abluftdrosselung erzielt (Kuenstler et al., 2003; Johnson, 2009). Dadurch werden die für die Rußoxidation notwendigen Temperaturen im Abgas erreicht. Je nach Restsauerstoffgehalt des Abgases liegen diese zwischen 780 und 980 K (Koltsakis und Stamatelos, 1996; Fino et al., 2003). Weiterhin besteht die Möglichkeit die für die Rußoxidation erforderliche Temperatur durch den Einsatz von Kraftstoffadditiven herabzusetzen. Wie beschrieben, werden hierfür metallische Nanopartikel oder metallorganische Verbindungen des Cers und Eisens eingesetzt (Kasper et al., 1999; van Basshuysen und Schäfer, 2002; Vouitsis et al., 2008). Allerdings bleiben diese Substanzen in Form von Asche nach der Regeneration des DPFs in diesem zurück. Auch katalytisch aktive Beschichtungen des DPF-Materials können die DPF-Regeneration erleichtern (Fino et al., 2003). Allerdings erweisen sich die mögliche Vergiftung des Katalysators durch Schwefeloxide sowie der schlechte Kontakt zwischen der Katalysatoroberfläche und des darauf abgeschiedenen Rußes als Nachteil dieser Variante (Jung et al., 2005).

Die kontinuierliche DPF-Regeneration erfolgt passiv unter Beteiligung des Restsauerstoffs  $O_2$  und des Stickstoffdioxids  $NO_2$ . Da  $NO_2$  deutlich reaktiver als  $O_2$  bei der Rußoxidation ist (Stanmore et al., 2001 und 2008; Shrivastava et al., 2010), sind bei der passiven Regeneration geringere Temperaturen als bei der aktiven Regeneration nötig. So sind die im Abgas vorherrschenden Temperaturen für die kontinuierliche Regeneration ausreichend. Um eine möglichst hohe Konzentration von  $NO_2$  für die aktive DPF-Regeneration bereitzustellen, ist der Einsatz eines vorgeschalteten DOC entscheidend, da dieser das im Motor vorrangig gebildete  $NO$  in  $NO_2$  umwandelt. In einigen neuen DPF-Varianten ist die DOC-Funktion bereits in den DPF integriert. Im Vergleich zur aktiven, periodischen Regeneration ist die passive, kontinuierliche Regeneration ineffizienter (Johnson, 2009).

Außerdem werden außer dem Ruß auch andere Schadstoffe im DPF abgeschieden. Diese müssen während der DPF-Regeneration allerdings nicht zwangsläufig vollständig oxidiert werden, sondern können auch Nebenreaktionen oder Transformationsreaktionen eingehen. So können polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) während der passiven Regeneration mit  $NO_2$  nitriert werden (Heeb et al., 2008; Carrara et al., 2010; Carrara und

Nießner, 2011). Folgend können bei den im DPF vorherrschenden Temperaturen die gebildeten Nitro-PAKs und Dinitro-PAKs aus dem DPF sublimieren und somit in signifikanten Konzentrationen in die Umwelt gelangen. Da die nitrierten PAKs stärker mutagen wirken als ihre PAK-Vorläufer, erhöht sich infolge der beschriebenen Reaktionen das toxische Potential des Dieselabgases.

Die dritte Komponente im Abgasnachbehandlungssystem ist eine Einheit zur Reduktion der  $\text{NO}_x$ -Emission. Hierfür kann entweder ein  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator oder die selektive katalytische Reduktion (SCR; engl.: *selective catalytic reduction*) dienen. Ersterer speichert die zu  $\text{NO}_2$  oxidierten Stickoxide in Form von Alkali- oder Erdalkalinitraten und gibt sie nach Reduktion zu  $\text{N}_2$  periodisch wieder frei. Der  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator arbeitet daher diskontinuierlich. Der SCR arbeitet hingegen kontinuierlich. Im Vorkatalysator des SCR wird ein  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnis von etwa 1 erzeugt. Anschließend wird das Abgas mit einer dosierten Menge einer wässrigen Harnstofflösung versetzt. Die Lösung verdampft und der Harnstoff zersetzt sich schrittweise über das Zwischenprodukt Isocyanensäure und unter Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  zu Ammoniak  $\text{NH}_3$ . Das gebildete  $\text{NH}_3$  reduziert die Stickoxide  $\text{NO}_x$  zu  $\text{N}_2$ . Das Temperaturoptimum des SCRs liegt bei 470 bis 570 K (ÖVK, 2010; Johnson, 2009).

### 2.1.3 Schiffsverkehr: Abgaszusammensetzung, -normen und -nachbehandlung

In der Schifffahrt werden größtenteils Dieselmotoren eingesetzt. So werden mehr als 90 % aller Handelsschiffe von Dieselmotoren angetrieben (Nautischer Verein Hamburg, 2013). Für spezielle Anwendungen kommen in Marine-, Kreuz- oder Hochgeschwindigkeitsschiffen Gasturbinen zum Einsatz. Dampfturbinen werden heute ausschließlich im Zusammenhang mit Nuklearantrieben von der Marine, insbesondere für U-Boote und Eisbrecher verwendet.

Ausgehend von der Arbeitsaufgabe und dem Einsatzbereich eines Schiffs ergeben sich unterschiedlichste Anforderungen an den jeweiligen Motor.

In großen Schiffen kommen langsamlaufende Zweitaktdieselmotoren mit Wirkungsgraden von bis zu 50 % in einem Nenndrehzahlbereich von 70 bis  $250 \text{ min}^{-1}$  im Dauerbetrieb zum Einsatz. Die Propeller für den Vortrieb dieser Schiffe arbeiten optimal bei kleinen Drehzahlen, so dass eine direkte Kopplung von Motor und Propeller kostengünstig realisierbar ist. Der Anteil an langsamlaufenden Zweitaktern an der weltweit auf Schiffen installierten Leistung liegt bei über 80 % (Nautischer Verein Hamburg, 2013).

Mittelschnelllaufende Viertaktmotoren arbeiten bei höheren Drehzahlen und erfordern bei größeren Schiffen eine Anpassung an die Propellerdrehzahl, die u. a. durch ein Getriebe oder einen dieselelektrischen Antrieb erreicht wird, was eine Steigerung der Investitionskosten und eine Minderung des Wirkungsgrades bedeutet.

Für kleinere Schiffe und Sportboote kommen auch mittelschnell- und schnelllaufende Viertaktmotoren aufgrund kleinerer Propeller, die bei höheren Drehzahlen optimal arbeiten, zum Einsatz.

Gemäß der *United Nations Conference on Trade and Development* (UNCTAD, 2008) erfolgt etwa 80 vol.% des Welthandels auf dem Seeweg. Zudem entfallen 89 % aller weltweiten Schiffe auf die Frachtschifffahrt. Zum transportierten Frachtgut gehören zu annähernd zwei Dritteln Bodenschätze wie Rohöl, Ölprodukte, Kohle und Eisenerz (IMO, 2009).

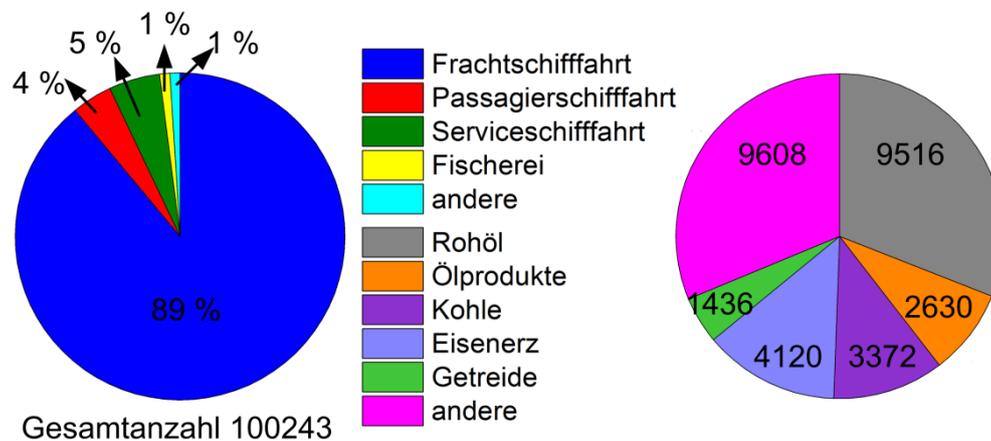


Abbildung 2.5. Zusammensetzung der weltweiten Flotte nach Bruttoreumgehalt (links) und Welthandel auf dem Seeweg im Jahr 2006 in Milliarden Tonnen-Meilen (rechts; modifiziert und übersetzt nach IMO, 2009).

Im Schiffsverkehr sind die Anforderungen an den Kraftstoff deutlich geringer als im Automobilverkehr. So kommen in der Motorschifffahrt vorwiegend Schweröl (HFO; engl.: *heavy fuel oil*), Marinedieselöl (MFO; engl.: *marine fuel oil*) oder Marinegasöl (MGO; engl.: *marine gas oil*) zum Einsatz (Nautischer Verein Hamburg, 2013). Schweröl stellt den Rückstand des Raffinerieprozesses dar und ist aufgrund seines damit verbundenen vergleichsweise geringen Preises der am meisten verwendete Kraftstoff. MFO ist ein Gemisch von Mitteldestillaten des Raffinerieprozesses und daher höherwertig und teurer als HFO. Die Zusammensetzung beider Kraftstoffe ist durch die ISO 8217 reguliert. Im Vergleich zu Dieselmotoren des Automobilverkehrs sind HFO und MFO deutlich minderwertiger: Ihr Anteil an aromatischen und längerkettigen Kohlenwasserstoffen sowie anorganischen Verunreinigungen ist deutlich höher. Dementsprechend besitzen HFO und MFO höhere Cetanzahlen, Dichten, Viskositäten und Siedepunkte als Automobilkraftstoffe (Reif, 2012).

Zum Teil ist sogar die Erwärmung der Schiffsdieselmotorkraftstoffe zur Verflüssigung vor dessen Verwendung erforderlich. Entsprechend ihres hohen Gehaltes an Verunreinigungen insbesondere in Form schwefelhaltiger Substanzen unterscheidet sich die Abgaszusammensetzung eines Schiffes von der eines Automobils hinsichtlich des Schadstoffanteils. Abbildung 2.6 stellt die ungefähre Zusammensetzung der Rohabgase eines großen Frachtschiffes, welches mit HFO betrieben wird, dar (nach Moldanová et al., 2009). Im Vergleich zum Kraftfahrzeug (vergleiche Abbildung 2.2) ist der Anteil der gesamten Schadstoffemissionen etwa dreifach so hoch. Der Anteil an  $\text{NO}_x$ -Emissionen beträgt sogar das Fünffache. Zudem stellt die hohe Menge an  $\text{SO}_x$ -Emissionen ein weiteres großes Problem der Schiffsabgase dar, da die Schwefelgehalte in herkömmlichen Schiffskraftstoffen deutlich höher liegen als die Schwefelgehalte automobiler Kraftstoffe. Die großen Mengen anorganischer Verunreinigungen im Schiffskraftstoff sowie die Verunreinigungen und Additive im Schmieröl finden sich entsprechend im partikulären Ausstoß des Motors wieder. So bestehen diese aus Mischungen von Ruß und Mineralien. Letztere weisen beim Einsatz von HFO einen großen Anteil an den Elementen S, V und Ni auf. Das Verhältnis V/Ni kann zum Beispiel für die Identifizierung von HFO-Schiffsabgasen angewendet werden (Viana et al., 2009). Ferner beinhalten die Partikel im Schiffsabgas geringe Mengen von Ca, Al, P, Fe und Zn (Agrawal et al., 2008). Hauptquellen der Elemente Ca und Zn sind insbesondere Additive und Verunreinigungen im Schmieröl (Lyyränen et al., 1999).

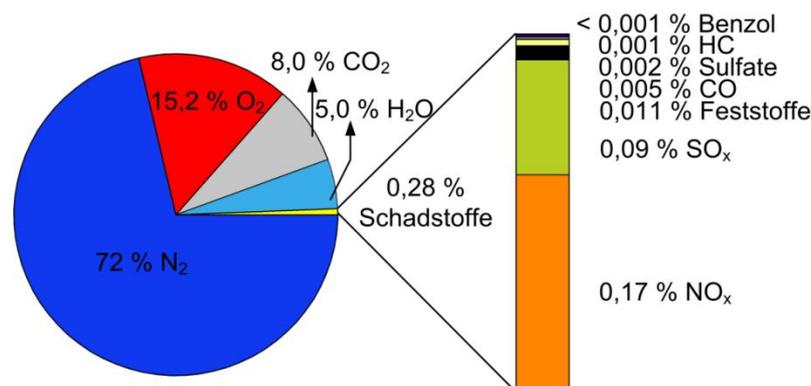


Abbildung 2.6. Emissionen eines Schiffes mit einem Bruttoreumgehalt von 58000 t und Schwerölbetankung (HFO) bei einer Last von 84 % (berechnet nach Moldanová et al. (2009) unter der Annahme eines Wassergehaltes im Abgas von 5 %). Angaben in Gewichtsprozent. PM ergibt sich aus der Summe aus Feststoffen und Sulfaten.

Lyyränen et al. (1999) untersuchte beispielsweise die Eigenschaften der partikulären Emissionen eines mit HFO betriebenen Viertakt Dieselmotors. Die Partikelgrößenverteilung war dabei bimodal mit einer Hauptmode bei 60 bis 90 nm und einer zweiten kleineren Mode bei 7 bis 10  $\mu\text{m}$ . Die Primärpartikel, welche durch die Hauptmode repräsentiert werden, sind überwiegend auf die Nukleation verflüchtigter Aschespezies zurückzuführen. Basierend auf den Ergebnissen von SEM/EDX-Analysen vermuten die

Autoren, dass sich im Partikelinnern die Metalloxide, welche während der Kraftstoffverbrennung verdampft wurden, befinden und von Schichten aus anderen Aschespezies, Teer oder Ruß umschlossen sind. Die Partikel der kleineren Mode sind vorwiegend Agglomerate aus den Primärpartikeln, welche partiell gesintert sind. Diese lösten sich wahrscheinlich von den Wandungen des Abgasstrangs ab. Ferner identifizierten Lyyränen et al. metallische Partikel, welche durch den mechanischen Abrieb generiert werden, sowie Rückstände von Kraftstofftropfen. Gemäß Moszkowicz et al. (1996) können bei der Verbrennung von Schweröl zudem häufig sogenannte Zenosphären gebildet werden. Letztere sind typischerweise porös, hohl und annähernd sphärisch und besitzen Durchmesser von 100 bis 600 nm.

Da etwa 70 % aller maritimen Emissionen in Entfernungen bis 400 km zur Küstenlinie erfolgen, ist insbesondere die Luftqualität in Küsten- und Hafenregionen von in Schiffsabgasen enthaltenen Schadstoffen beeinträchtigt. Durch den Transport dieser Schadstoffe über große Entfernungen von Hunderten von Kilometern können aber auch inländische Regionen von den Schadstoffemissionen der Meeresschifffahrt betroffen sein (Eyring et al., 2010). Nach einer Schätzung von Corbett et al. (2007) sind jährlich und weltweit etwa 60000 Sterbefälle auf durch Schiffsemissionen verursachte Herz-Lungen-Erkrankungen zurückzuführen.

Wie für den Automobilverkehr gelten auch in der Schifffahrt Abgasnormen. Diese werden vorwiegend durch die Internationale Seeschifffahrts-Organisation (IMO; engl.: *International Maritime Organization*) im revidierten Anhang VI (engl.: *revised Annex VI*) des Internationalen Übereinkommens zur Verhütung der Meeresverschmutzung durch Schiffe (MARPOL; engl.: *International Convention for the Prevention of Marine Pollution from Ships*) festgelegt. Im Vergleich zu den Abgasnormen des Automobilverkehrs, welche bereits vor über 40 Jahren eingeführt wurden, gelten die Abgasnormen des Schiffsverkehrs erst seit 2005. Sie fallen zudem weitaus weniger stringent als für den Automobilverkehr aus. So sind im Schiffsverkehr Richtlinien für die  $\text{NO}_x$ -Emissionen und den Schwefelgehalt des Kraftstoffs festgelegt. Für den PM-Ausstoß gibt es hingegen keine direkten Regulierungen, da davon ausgegangen wird, dass der PM-Ausstoß durch die Beschränkungen von  $\text{NO}_x$ -Ausstoß und Kraftstoffschwefelgehalt ebenfalls sinkt. Das Übereinkommen legt ferner Sonderzonen der Schifffahrt, sogenannte *Emission Control Areas* (ECA; engl.), fest. In diesen geographischen Zonen gelten strengere Umweltrichtlinien zu Emissionen. Bisher wurden die ECAs „Ostsee“, „Nordsee“, „Nordamerika“ und „Vereinigte Staaten, Karibisches Meer“ ernannt.

Der genaue Grenzwert im NO<sub>x</sub>-Ausstoß richtet sich nach dem Baujahr des Schiffes, der Nenndrehzahl des zugehörigen Motors und/oder des Fahrtgebietes des Schiffes (ECA oder global). Die NO<sub>x</sub>-Grenzwerte werden sukzessive bis 2015 bzw. 2020 gesenkt. Der Schwefelgehalt des verwendeten Kraftstoffs richtet sich nur nach dem Fahrtgebiet (ECA oder global). Die spezifischen Grenzwerte sind in Tabelle 2.4 gegeben. Dabei stellt insbesondere die Einführung eines Grenzwertes von nur 0,10 % Schwefel im Kraftstoff innerhalb der ECAs ab 2015 die Schiffsindustrie vor neue Herausforderungen.

**Tabelle 2.4. Durch die Revision des MARPOL Annex VI vorgeschriebener maximaler Schwefelgehalt im Schiffskraftstoff. Angaben in % (m/m) (IMO, 2009). \*bedarf Durchführbarkeitsprüfung.**

global		in „Emission Control Areas“ (ECA)	
bis 01.01.2012	4,50	bis 01.07.2010	1,50
ab 01.01.2012	3,50	ab 01.07.2010	1,00
ab 01.01.2020	0,50*	ab 01.01.2015	0,10

Wie im Automobilverkehr gibt es auch im Schiffsverkehr verschiedene Möglichkeiten der Schadstoffemissionsminderung. Zum einen besteht die Möglichkeit der Modifikation der Ladeluft durch Befeuchtung dieser oder durch Abgasrückführung. Zudem bieten die Optimierung des Motorprozesses und die Modifizierung des Kraftstoffs weitere Möglichkeiten zur Reduktion der Emission von Schadstoffen (Prescher, 1998; IMO, 2009).

Eine weitere vielversprechende Möglichkeit in der Emissionsminderung besteht in der Verwendung von verflüssigtem Erdgas (LNG; engl.: *liquefied natural gas*). Dieser alternative Kraftstoff ist schwefelfrei und daher deutlich umweltfreundlicher als die herkömmlichen Kraftstoffe HFO oder MFO (Det Norske Veritas Germany, 2011). Der Kraftstoff LNG wird bisher weltweit für Gastanker mit sogenannten Dual-Fuel-Motoren eingesetzt. Diese Motoren können zwischen herkömmlichem Kraftstoff und LNG umstellen. Bisher ist dieses vorwiegend bei Viertaktmotoren erprobt, erste Erfolge sind aber auch bei Zweitakt-Dual-Fuel-Motoren zu verzeichnen (Nautischer Verein Hamburg, 2013; Schiff und Hafen, 2011). Weiterhin ist LNG auf Versorgungsschiffen, Fähren, Feederschiffen (Frachtschiffe für Container- und Autotransporte) und RoRo-Schiffen (engl.: *Roll on Roll off*; Ladung wird auf das Schiff gefahren und nicht gehoben) entlang der norwegischen Küstenlinie erprobt (Nautischer Verein Hamburg, 2013). Vorteil des Einsatzes von LNG ist die Erfüllung der Abgasnormen ohne Abgasnachbehandlung (IMO, 2009). Der Nachteil ist das im Vergleich zu den herkömmlichen Kraftstoffen benötigte größere Lagervolumen von LNG (IMO, 2009) sowie dessen nötige Kühlung. Zudem erfordert die Umstellung auf LNG den Bau geeigneter

Tanklager an Land (Germanischer Lloyd, 2012). Laut dem Germanischen Lloyd (2012) wird LNG zumindest MGO in Zukunft sukzessive ersetzen. Hingegen wird HFO aufgrund seiner relativ geringen Kosten voraussichtlich nicht innerhalb der nächsten 15 bis 20 Jahre vom Markt verschwinden (Lappi et al., 2012).

Des Weiteren ist auch im Schiffsverkehr die Abgasnachbehandlung eine Möglichkeit der Minderung von Schadstoffemissionen. Im Vergleich zum umfassenden Einsatz der Abgasnachbehandlung im Automobilverkehr, werden die entsprechenden Techniken im Schiffsverkehr bisher deutlich seltener angewandt.

Zur Minderung der NO<sub>x</sub>-Emissionen wird auch im Schiffsverkehr die selektive katalytische Reduktion (SCR) eingesetzt (Steffens, Wartsila North America, Inc., 2003). Mit den strenger werdenden NO<sub>x</sub>-Emissionsnormen wird sich die SCR-Technik zunehmend etablieren (Lappi et al., 2012). Allerdings ist die Technik sehr temperaturabhängig, d.h. sie hängt stark von der Motorlast ab (IMO, 2009). Auch der häufig im SCR verwendete Katalysator V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kann durch im Abgas enthaltene Mineralien des Kaliums und Natriums vergiftet werden (Lappi et al., 2012).

Weiterhin werden Abgaswaschtechniken (*Scrubbing*, engl.) zur Abgasreinigung verwendet. Hierbei sind die Verfahren des offenen Seewasserscrubbings (engl.: *open-loop seawater scrubbing*) und des geschlossenen Seewasserscrubbings zu unterscheiden (engl.: *closed-loop scrubbing*) (IMO, 2009). Bei beiden Techniken wird das Abgas durch einen Tank mit einem wässrigen, alkalischen Medium geleitet, wobei das Abgas zu einem Großteil von SO<sub>x</sub> und PM befreit wird.

Dieselpartikelfilter (DPF) für die Verringerung der PM-Emissionen sind in der Meeresschifffahrt bisher wenig verbreitet. Problematisch sind insbesondere die hohen Schwefelgehalte der herkömmlichen Kraftstoffe und die damit verbundenen hohen Ascheanteile des PM. Bei der Regeneration des DPF bleiben somit zu viele anorganische Bestandteile im DPF zurück, die langfristig den Filter verstopfen. Erstmalig testete Lauer (Lauer, MAN Diesel & Turbo, 2012) den Einsatz eines geschlossenen DPF-Systems auf einem mit HFO betriebenen Tanker und konnte dabei eine PM-Reduktion um 55 % erzielen. Wie erwartet war die DPF-Speicherkapazität für Asche nicht ausreichend. So wurde nach etwa 700 Betriebsstunden der Grenzwert des Strömungswiderstands im DPF aufgrund eingelagerter Asche überschritten. Selbst die ab 2015 geltenden Grenzwerte für den Kraftstoffschwefelgehalt von nur 0,1 % in ECAs scheinen für den Einsatz von DPFs noch hoch (Lappi et al., 2012). Sie sind im Vergleich zu den Grenzwerten des Automobilverkehrs

in der EU 100-fach höher. Auch der Einsatz von Dieseloxydationskatalysatoren (DOC) ist aufgrund der Vergiftung des darin enthaltenen Katalysators durch schwefelhaltige Bestandteile des Abgases bisher unpraktikabel (Lappi et al., 2012).

Allgemeine Probleme aller bisher erprobten Abgasnachbehandlungssysteme wie DPF, Scrubbing oder SCR sind deren Durchführbarkeit bei hohen Schwefelgehalten im Kraftstoff und die Entsorgung anfallender Asche oder Abwässer. Außerdem erfordern die Abgasnachbehandlungssysteme und die dafür ggf. benötigten Chemikalien zusätzliche räumliche Kapazitäten auf den Schiffen. Schlussendlich sind die mit diesen Faktoren verbundenen Kosten entscheidend für den Einsatz der Abgasnachbehandlungssysteme (Lappi et al., 2012). Mit den strenger werdenden Emissionsgrenzwerten insbesondere in den ECAs müssen allerdings drastische Maßnahmen ergriffen werden. So kündigt Aida Cruises für ihre ab 2015/16 eingesetzten, neugebauten Kreuzfahrtschiffe integrierte Filtersysteme zur Reduktion der Ruß-, NO<sub>x</sub>- und SO<sub>x</sub>-Emissionen an. Die Art der Durchführung ist bisher jedoch unbekannt. Für die Erfüllung zukünftiger Grenzwerte ist somit die Untersuchung von partikulären Schiffsemissionen in Bezug auf deren Abbrandverhalten notwendig, um die Etablierung von DPFs für den Schiffsverkehr zu unterstützen. Die Charakterisierung des Abbrandverhaltens von Schiffsdieseldieselrußen ist daher unter anderem Bestandteil der vorliegenden Arbeit.

## **2.2 Rußbildung, Rußzusammensetzung und Rußstruktur**

### **2.2.1 Rußbildung**

Dieselmotoren stoßen etwa 0,2 bis 0,5 % der Kraftstoffmasse als partikuläre Masse im Abgas aus (Xi und Zhong, 2006). Hauptbestandteil dieser partikulären Masse ist Ruß. Dessen Bildung setzt bei Temperaturen zwischen 1585 und 1700 K ein (Stanmore et al., 2001) und lässt sich allgemein in folgende sechs Schritte gliedern (Frenklach, 2002; Xi und Zhong, 2006):

- (1) Bildung von Vorläufermolekülen
- (2) Nukleation bzw. Bildung von Partikeln
- (3) Partikelwachstum durch Reaktion mit gasförmigen Substanzen
- (4) Koagulation durch reaktive Zusammenstöße von Partikeln
- (5) Karbonisierung der Partikel
- (6) Oxidation von Vorläufersubstanzen und Partikeln

Zu den Schritten (1) und (2), der Bildung von Vorläufermolekülen und der Nukleation bzw. Bildung von Rußpartikeln, bestehen verschiedene mechanistische Ansätze. Diese basieren auf experimentellen Studien, die die chemische Zusammensetzung von Flammen untersuchten. So wurden in rußenden Flammen neben großen Mengen an Acetylen  $C_2H_2$  auch vermehrt Polyine  $C_nH_2$ , polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) von Naphthalin  $C_{10}H_8$  bis Coronen  $C_{24}H_{12}$  sowie Ionen beobachtet (Dearden und Long, 1968; Calcote et al., 1988; Krestinin, 1998; Hall-Roberts et al., 2000; Xi und Zhong, 2006). Die zwei etabliertesten mechanistischen Beschreibungen der Rußbildung sind das PAK-Modell und das Polyin-Modell (Abbildung 2.7).

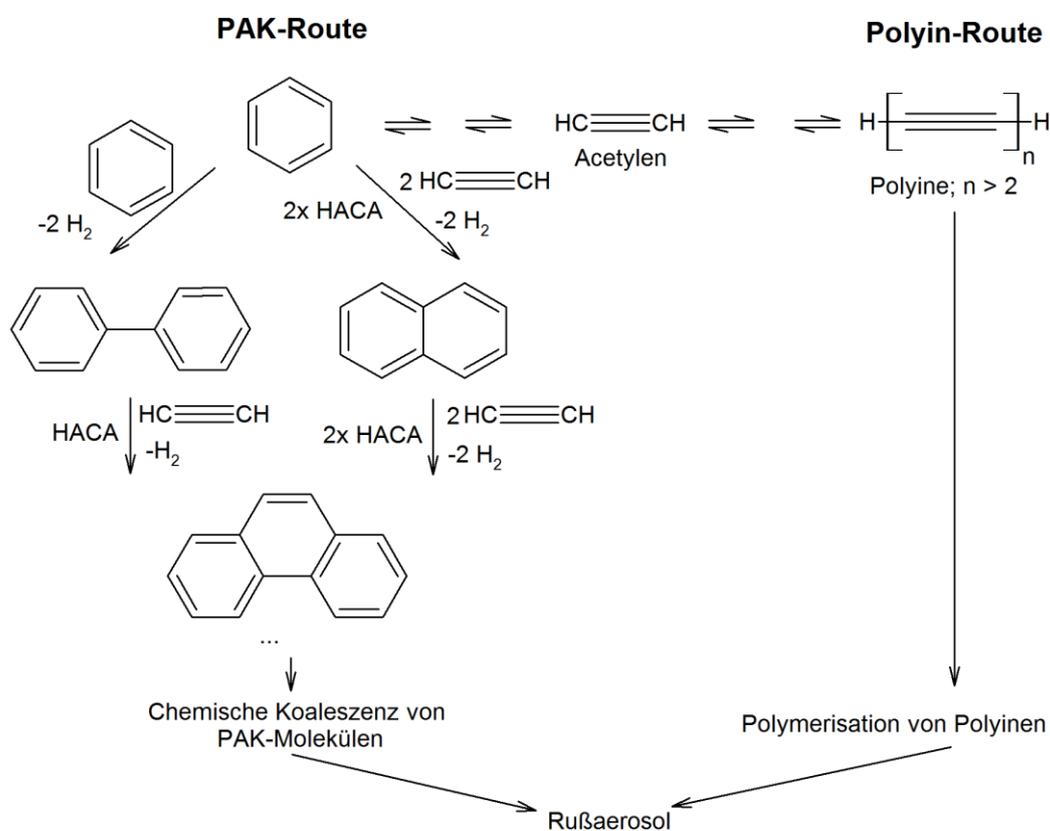


Abbildung 2.7. Vereinfachte, teils exemplarische Darstellung des PAK-Modells (links) und des Polyin-Modells (rechts) zur mechanistischen Beschreibung der Bildung von Rußvorläufermolekülen (modifiziert und übersetzt nach Krestinin et al., 2000). Das Akronym HACA steht für „H-Abstraktion und  $C_2H_2$ -Addition“ (engl.: *H-abstraction- $C_2H_2$ -addition*). Der HACA-Mechanismus wird in Abbildung 2.8 erläutert.

Das Polyin-Modell beschreibt Polyine, welche durch die Polymerisation von Acetylen  $C_2H_2$  gebildet werden, als Vorläufermoleküle des Rußes. Dies führt zurück auf die Beobachtungen von Berthelot (1866), dass sich eine Großzahl organischer Moleküle wie auch Ruß durch Polymerisation von Acetylen generieren lässt. Das Polyin-Modell wird außerdem unterstützt durch die Tatsache, dass sich die thermodynamische Stabilität des Acetylens  $C_2H_2$  und seiner höheren Analoga, den Polyinen  $C_nH_2$ , bei steigender Temperatur erhöht. Für alle anderen Kohlenwasserstoffe gilt der gegenteilige Trend. Experimentelle und theoretische Studien

zeigen weiterhin, dass die stabilsten Kohlenwasserstoffcluster bis  $C_{20}$  aus Ketten und Ringen bestehen. Gemäß dem Polyin-Modell erfolgt die Rußbildung infolge der Polymerisation von übersättigtem Polyindampf zu Rußpartikeln (Krestinin, 1998 und 2000; Krestinin et al., 2000).

Das PAK-Modell geht nicht von Polyinen, sondern von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) als Vorläufermoleküle der Rußpartikel aus. Demnach bilden sich erste PAKs wie Benzol  $C_6H_6$  oder Naphthalin  $C_{10}H_8$  durch die radikalische Reaktion kurzkettiger Kohlenwasserstofffragmente wie  $C_2H_2$ ,  $C_4H_3$ ,  $C_4H_5$ ,  $CH_3$  und  $C_5H_5$ . Folgend wachsen die PAKs durch Ringpolymerisation oder den sogenannten HACA-Mechanismus. Beide Mechanismen sind in Abbildung 2.8 dargestellt. Das Akronym HACA steht dabei für „H-Abstraktion und  $C_2H_2$ -Addition“ (engl.: *H-abstraction-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-addition*). Der Mechanismus beschreibt die wiederholte Abfolge von Abstraktion eines Wasserstoffatoms H und anschließender Reaktion des gebildeten Kohlenstoffradikals mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen wie insbesondere Acetylen. Zusätzlich kann es zur Wasserstoffmigration (H-Migration) in Kohlenwasserstoffradikalen kommen, wodurch neben der Bildung von sechsgliedrigen Ringstrukturen auch die Bildung fünfgliedriger Kohlenstoffringe ermöglicht wird (Frenklach, 1996 und 2002; Appel et al., 2000).

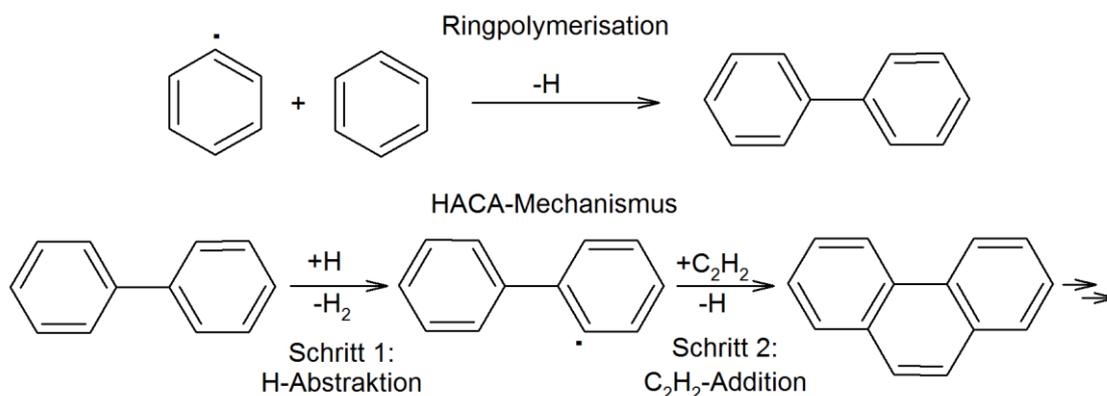


Abbildung 2.8. Mechanismen des PAK-Modells: Ringpolymerisation und HACA-Mechanismus (nach Xi und Zhong, 2006).

Gemäß dem PAK-Modell entstehen Rußpartikel schließlich durch die Kollision von PAK-Molekülen. Dabei erfolgen die Bildung der PAK-Vorläufermoleküle und die Kollision dieser Moleküle simultan. Theoretische Berechnungen unterstützen das PAK-Modell, indem sie belegen, dass die zwischen großen PAK-Molekülen ( $> 600$  amu) herrschenden van-der-Waals-Kräfte der Stärke chemischer Bindungen entsprechen. Die Kollision dieser PAK-Moleküle führt demnach zur Bildung von PAK-Dimeren, -Trimeren, -Tetrameren etc. und resultiert in der Koaleszenz (Verschmelzung) dieser Moleküle. Das PAK-Modell definiert

daher die Bildung eines PAK-Dimers als Übergang von der gasförmigen zur festen, partikulären Phase (Krestinin, 1998 und 2000; Frenklach, 2002).

Schritt (3) der Rußbildung, das Partikelwachstum, erfolgt durch die Reaktion der gebildeten Primärpartikel mit Reaktanden in der Gasphase. Zu diesen Reaktanden gehört neben den PAKs wiederum vorrangig Acetylen, welches beispielsweise über den HACA-Mechanismus mit den Rußpartikeln reagieren kann. Dabei wird davon ausgegangen, dass die aktiven Zentren der Oberfläche eines Rußpartikels denen eines PAK-Moleküls entsprechen. Die Partikelanzahl wird durch die Mechanismen des Partikelwachstums nicht beeinflusst (Xi und Zhong, 2006; Frenklach, 2002).

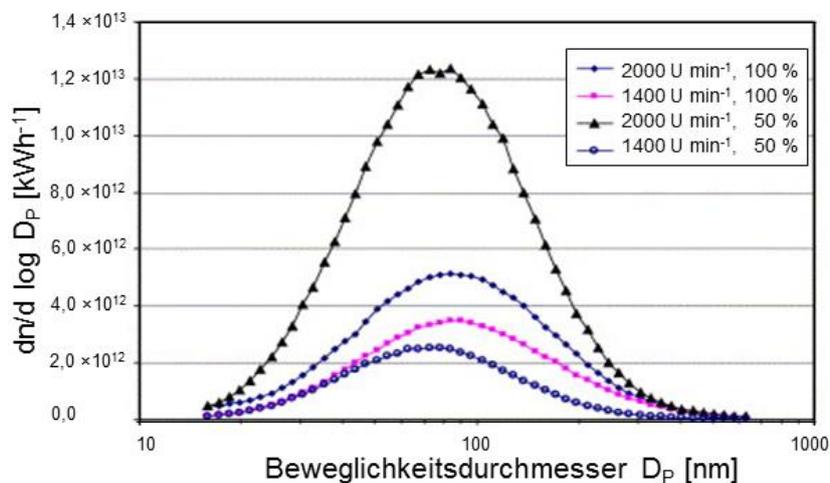
Schritt (4) der Rußbildung, die Koagulation, beschreibt das koaleszente Wachstum (Verschmelzung) von Partikeln sowie deren Agglomeration zu fraktalen Aggregaten infolge der Kollision von Primärpartikeln. Während des koaleszenten Wachstums der Partikel kollidieren diese und koaleszieren (verschmelzen) vollständig, so dass die neugebildeten Partikel sphärisch bleiben. Die gebildeten Partikel werden auch als Primärpartikel bezeichnet. Die Agglomeration beschreibt hingegen den Prozess der Bildung kettenartiger Rußagglomerate durch das Zusammenkleben kollidierter Partikel. Der Übergang des koaleszenten Wachstums zur Agglomeration ist bisher wenig verstanden. Es wird davon ausgegangen, dass die annähernd sphärische Geometrie der Primärpartikel das Resultat von gleichzeitig ablaufender Koagulation und Partikelwachstum ist, während mit der Abnahme des Partikelwachstums ein Übergang zu fraktalen Agglomeraten eingeleitet wird. Weiterhin scheint die Primärpartikelgröße ein wichtiger Aspekt in dieser Betrachtung zu sein. So können kleinere Partikel eher koaleszieren und durch Partikelwachstum neue sphärische Partikel bilden als größere Primärpartikel (Frenklach, 2002).

Während Schritt (5), der Karbonisierung, erfolgen Eliminierungen funktioneller Gruppen, Zyklisierungen, Ringpolymerisationen sowie Ringschlüsse. Diese Reaktionen gehen einher mit der Dehydrogenierung, dem Wachstum und der Anordnung der polyaromatischen Schichten in den Rußpartikeln (Xi und Zhong, 2006).

Schritt (6), die Oxidation, verläuft simultan zu den anderen fünf beschriebenen Schritten und wirkt diesen entgegen. Die vorwiegend vorliegenden Oxidantien sind  $\cdot\text{OH}$ -Radikale sowie atomarer und molekularer Sauerstoff. Weitere mögliche Reaktanden sind  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$ . Dabei umfasst die Oxidation mindestens zwei Reaktionsschritte: die Adsorption eines O-Atoms zu einem stabilen Komplex mit der Rußoberfläche und die Zersetzung dieses

Komplexes, wobei ein Kohlenstoffatom von der Rußoberfläche entfernt wird. Die der Oxidation zugrunde liegenden Mechanismen werden in Kapitel 2.3.1 diskutiert.

Die Größenverteilung von Aerosolen wird häufig als logarithmische Normalverteilung des Beweglichkeitsdurchmessers dargestellt. Für automobile Dieseleruße ergeben sich üblicherweise Partikelgrößen zwischen 10 und 300 nm, wobei die Primärpartikelgröße zwischen 10 und 80 nm beträgt. Der mittlere Partikeldurchmesser liegt jedoch zwischen 60 und 100 nm und demnach innerhalb der Akkumulationsmode der lognormalen Partikelgrößenverteilung. Eine typische Größenverteilung eines automobilen Schwerlastdieselmotors ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Ähnliche Partikelgrößenverteilungen wurden auch für Schiffsdieselmotoren, welche mit HFO betrieben werden, festgestellt. Nur unter extremen Bedingungen werden signifikante Abweichungen von der dargestellten Größenverteilung festgestellt. So kann abhängig von den Motorparametern sowie dem verwendeten Kraftstoff und Schmieröl zu der in Abbildung 2.9 gezeigten Akkumulationsmode, welche die Rußagglomerate darstellt, eine zusätzliche Nukleationsmode im Größenbereich zwischen 10 und 20 nm auftreten (Lyyränen et al., 1999; Burtscher, 2005; Xi und Zhong, 2006).



**Abbildung 2.9.** Typische Größenverteilung von Dieselpartikelagglomeraten eines Schwerlastdieselmotors. Die lognormale Verteilung wird nur geringfügig durch Variation der Motorparameter (Drehzahl [ $\text{U min}^{-1}$ ] und Motorlast [%]) beeinflusst. Die Variablen  $n$  und  $D_p$  stehen für die Partikelkonzentration bzw. den Beweglichkeitsdurchmesser der Partikel (modifiziert und übersetzt nach Burtscher, 2005).

Die Gesamtanzahlkonzentration an Dieselerußpartikeln im Rohabgas eines Automobils ist abhängig von den Motorparametern und beträgt üblicherweise  $10^7$  bis  $10^9 \text{ cm}^{-3}$  (Shi et al., 1999; Ushakov et al., 2013).

### 2.2.2 Rußzusammensetzung und -struktur

Entsprechend den beschriebenen Rußbildungsmechanismen besteht Ruß vorwiegend aus Kohlenstoff. So bildet Kohlenstoff typischerweise etwa 84 % der Masse automobilen Dieselrußes. Weiterhin bestehen etwa 11 % der Rußmasse aus Sauerstoff, welcher in Form von Carbonyl-, Ether- oder Alkoholgruppen chemisch gebunden ist sowie in aromatischen Verbindungen enthalten ist. Mindestens 1 % des Rußes besteht aus Wasserstoff. In frischem Ruß kann auch deutlich mehr Wasserstoff enthalten sein. Sofern der Dieselkraftstoff Schwefel enthält, ist dieser ebenfalls im Ruß enthalten. Schwefel ist jedoch in der Regel nicht wie Sauerstoff chemisch an der Kohlenstoffmatrix gebunden, sondern in Form von Sulfaten wie Schwefelsäure auf der Rußpartikeloberfläche adsorbiert (Stanmore et al., 2001; Xi und Zhong, 2006).

Ruß liegt üblicherweise in kettenartigen Agglomeraten vor (Stanmore et al., 2001; Xi und Zhong, 2006). Die Agglomerate setzen sich aus Hunderten von einzelnen sphärischen oder annähernd sphärischen, sich partiell überlappenden Rußprimärpartikeln mit Größen von 10 bis 80 nm zusammen (Xi und Zhong, 2006). Ein Primärpartikel kann wiederum  $10^5$  bis  $10^6$  Kohlenstoffatome enthalten (Xi und Zhong, 2006). Abbildung 2.10 zeigt die Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops (REM) und eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops (HRTEM; engl.: *high-resolution transmission electron microscopy*) von einem typischen Rußagglomerat bzw. der Mikrostruktur von Dieselruß.

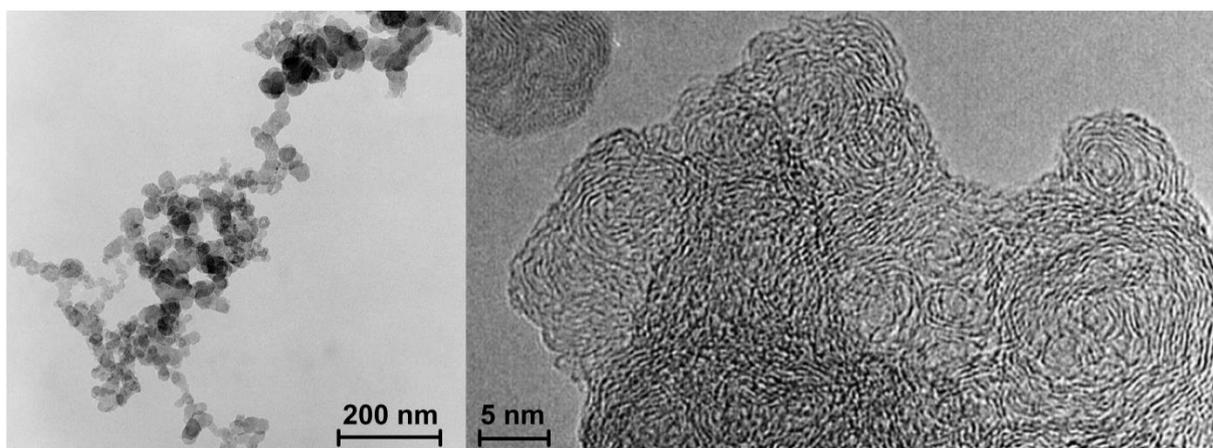
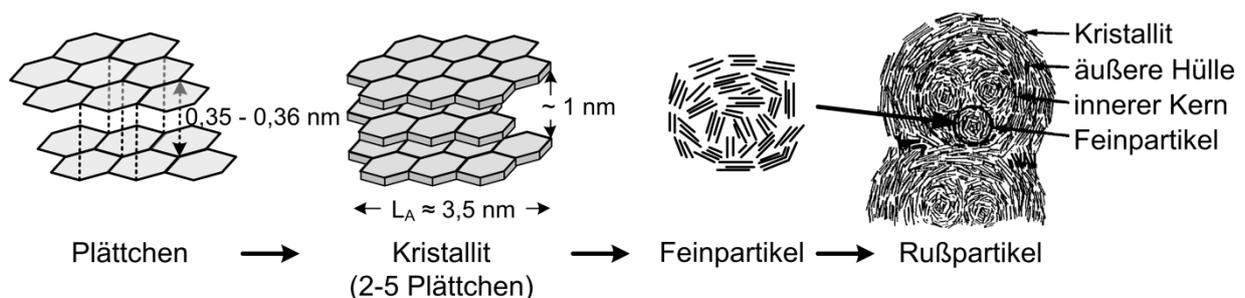


Abbildung 2.10. REM-Aufnahme von einem Rußagglomerat (links; modifiziert nach Stanmore et al., 2001) und HRTEM-Aufnahme der Mikrostruktur von Dieselruß nach Euro-IV-Standard (rechts; modifiziert nach Su et al., 2004b).

Anhand der HRTEM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass die Primärpartikel aus zwiebelschalenartig angeordneten Kohlenstoffkristalliten bestehen (Xi und Zhong, 2006). Su et al. (2004b) beschreiben die Struktur der Primärpartikel aus multiplen Schalen als fullerenartig. Röntgenbeugungsexperimente zeigen weiterhin, dass die Kohlenstoffatome

hexagonal in Schichten angeordnet sind (Xi und Zhong, 2006). Mit steigender Ausdehnung dieser graphenähnlichen Schichten erfolgt ein Übergang von überwiegend amorphen zu zunehmend graphitischen Kohlenstoffstrukturen. Die graphenähnlichen Schichten sind zu Plättchen in der Schichtenfolge ABAB entsprechend der Schichtabfolge im Graphit angeordnet (Xi und Zhong, 2006). Die Abstände zwischen den einzelnen Schichten betragen 0,35 bis 0,37 nm und sind somit etwas größer als der Schichtabstand im Graphit mit 0,335 nm (Heidenreich et al., 1968; Riedel, 2004; Xi und Zhong, 2006). Zwei bis fünf solcher Plättchen bilden einen Kristalliten. Die Kristallite sind etwa 1 nm dick und weisen Kristallausdehnungen  $L_A$  von  $\sim 3,5$  nm auf (Ishiguro et al., 1997). Ein Primärpartikel besteht aus etwa  $10^3$  solcher Kristallite, welche turbostratisch und überwiegend zwiebelschalenartig angeordnet sind (Xi und Zhong, 2006). Aufgrund von Strukturstörungen der hexagonalen Anordnung der Kohlenstoffatome wie beispielsweise Fünf- und Siebenringen ist die Oberfläche des Rußprimärpartikels gekrümmt (Stanmore et al., 2001).

Ferner konnte Ishiguro et al. (1997) anhand von HRTEM-Aufnahmen feststellen, dass die Primärpartikel des Rußes aus einem inneren Kern und einer äußeren Hülle bestehen (siehe Abbildung 2.11). Der Kern enthält mehrere Feinpartikel von 3 bis 4 nm Durchmesser und turbostratischer Struktur. Die äußere Hülle der Primärpartikel wird aus kohlenstoffhaltigen Mikrokristalliten gebildet, welche tangential zur Partikeloberfläche ausgerichtet sind. Diese Beobachtungen bestätigen frühere Ergebnisse von Heidenreich et al. (1968).



**Abbildung 2.11.** Unterstruktur und Mikrostruktur von Rußpartikeln (modifiziert und übersetzt nach Ishiguro et al., 1997 und Xi und Zhong, 2006).

Bei der Abkühlung des Verbrennungsaerosols stellen die Rußpartikel Kondensationskeime für die gasförmigen Kohlenstoffverbindungen dar. Zu diesen Kohlenstoffverbindungen gehören PAKs und unverbrannte Kohlenwasserstoffe sowie anorganische Verbindungen wie Schwefelsäure und Wasser. Diese Spezies kondensieren in den Poren und auf der Oberfläche der Rußpartikel. Der Anteil dieser Spezies ist abhängig von den motorischen Parametern sowie der Kraftstoff- und Schmierölzusammensetzung (Stanmore et al., 2001).

Die Rußstruktur und insbesondere der Anteil graphitischer und amorpher Kohlenstoffstrukturen ist allgemein stark abhängig von der Kraftstoffzusammensetzung und den motorischen Parametern (Lapuerta et al., 2012). Dabei zählen zu den amorphen Strukturen die PAKs, welche zwiebelschalenartig angeordnet im Partikelinnern oder adsorbiert auf der Oberfläche vorliegen, und andere organische Verbindungen.

### **2.2.3 Einfluss von Mineralien auf die Rußbildung und Rußzusammensetzung**

Der Einfluss von Fe- und Ce-basierten Kraftstoffadditiven auf die Rußbildung ist bereits mehrfach beschrieben worden. Als Fe-basierte Additive dienen dabei häufig Ferrocen  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und Eisenpentacarbonyl  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Der Einfluss anderer Elemente bzw. Mineralien wie  $\text{CaSO}_4$ , welche aus der Verbrennung von Schmieröladditiven oder Verunreinigungen des Kraftstoffs rühren, wurde bezüglich der Rußbildung bisher kaum untersucht.

Die meisten Studien zeigen deutlich, dass Fe- und Ce-basierte Kraftstoffadditive die Anzahl der während der Verbrennung produzierten Rußpartikel reduzieren. Dies wurde sowohl durch Experimente an Flammen (Zhang und Megaridis, 1996; Kasper et al., 1999; Rumminger et al., 1999; Kim et al., 2008) als auch an Dieselmotoren (Skillas et al., 2000; Jung et al., 2005; Miller et al., 2007) bestätigt. So zeigten Jung et al. (2005), dass eine Reduktion der Spitzenkonzentration an Partikeln um 50 % oder sogar 65 % bei der Dotierung des Kraftstoffs mit 25 ppm bzw. 100 ppm Ce möglich ist.

Ein Großteil der Studien nennt die Förderung der Rußoxidation in der Flamme durch die katalytische Wirkung der Additive als Ursache für die Reduktion der Rußpartikelanzahl (Zhang und Megaridis, 1996; Kasper et al., 1999).

Hirasawa et al. (2004) berichten hingegen über eine Zunahme der Rußproduktion bei Ferrocen-dotierten Flammen gegenüber undotierten Flammen.

Wie in Abbildung 2.9 (Kapitel 2.2.1) gezeigt, weist die Partikelgrößenverteilung bei der Verwendung von undotiertem Kraftstoff lediglich eine Akkumulationsmode auf. Wird der Kraftstoff mit einem Ce- oder Fe-basierten Additiv versetzt, tritt bei geringeren Partikelgrößen von etwa 10 nm bis 15 nm zusätzlich zu der Akkumulationsmode eine Nukleationsmode auf (siehe Abbildung 2.12; Skillas et al., 2000; Jung et al., 2005; Miller et al., 2007).

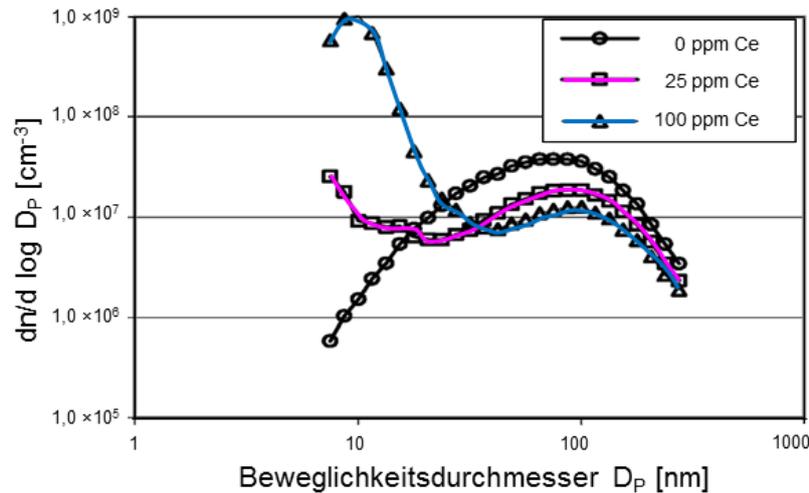


Abbildung 2.12. Partikelgrößenverteilung von Dieselruß bei der Verbrennung von undotiertem (0 ppm Ce) und Ce-dotiertem Kraftstoff (25 ppm Ce und 100 ppm Ce) mit einem Motor bei  $1400 \text{ U min}^{-1}$  und 75 % Last (modifiziert und übersetzt nach Jung et al., 2005).

Die Nukleationsmode wird überwiegend durch die nukleierten Metallpartikel gebildet (Skillas et al., 2000; Jung et al., 2005). Mit steigender Additivkonzentration sinkt die Anzahl der Partikel der Akkumulationsmode, während die Anzahl der Partikel der Nukleationsmode steigt. Ferner stellten Skillas et al. (2000) eine signifikante Erniedrigung des Gehaltes an organischem Kohlenstoff (OC; engl.: *organic carbon*) bei Dotierung der Flamme mit Ce fest.

Miller et al. (2007) untersuchten zusätzlich die chemische Zusammensetzung von Partikeln, welche durch die motorische Verbrennung von mit Ferrocen dotiertem Dieselkraftstoff entstanden. Bei geringer Dotierung des Kraftstoffs wiesen die Partikel eine ähnliche Morphologie wie im undotierten Fall auf. Ab einem Grenzwert des Verhältnisses Fe/C im Kraftstoff von 0,013 konnten hingegen fünf verschiedene Partikeltypen identifiziert werden: (1) Kohlenstoffagglomerate, (2) primäre Fe-Partikel, (3) mit wenig Fe-Nanopartikeln besetzte Kohlenstoffagglomerate, (4) Fe-Agglomerate und (5) vereinigte Agglomerate von Fe und Kohlenstoff. Dementsprechend beschrieben Miller et al. (2007) die Rußbildung bei Dotierung des Kraftstoffs mit Ferrocen folgendermaßen: Ferrocen verdampft und zersetzt sich schließlich unter den in der Flamme herrschenden Temperaturen. Der dabei entstehende Eisendampf kühlt bei Erreichen der Flammenfront ab, so dass dessen Sättigungsdampfdruck steigt und der Dampf auf bereits bestehenden Partikeln adsorbiert bzw. kondensiert. Da die Kondensation diffusionslimitiert ist, kann es bei hohen Konzentrationen von Fe in der Flamme zur homogenen Nukleation des Eisens kommen. So ist das Ausmaß der homogenen Nukleation und die Größe der dabei gebildeten Fe-Primärpartikel abhängig von der Konzentration des Fe in der Flamme und der Flammtemperatur. Während und nach der Bildung der Fe-Partikel koagulieren diese mit anderen Fe-Partikeln und Kohlenstoffagglomeraten, so dass sich die fünf von Miller et al. beschriebenen Partikeltypen bilden.

Entgegen dem von Miller et al. (2007) vorgeschlagenen Rußbildungsmechanismus nehmen Kasper et al. (1999) für die Dotierung von einer Diffusionsflamme mit Ferrocen an, dass die Fe-Partikel nukleieren, bevor die Rußbildung einsetzt, und somit als Keime für die Rußbildung dienen. Demnach bildet Fe den Kern der Rußpartikel. Diese Hypothese wurde durch Zhang und Megaridis (1996) anhand von Experimenten an mit Ferrocen dotierten Ethen-Luft-Flammen bestätigt und ist zudem in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Lyyränen et al. (1999), welcher in Schiffsmotorabgasen Rußpartikel mit metallischen Kernen vorfand.

Jung et al. (2005) identifizierten hingegen für die Dotierung von Dieselkraftstoff mit Ce zwei Partikeltypen im Abgas. Der erste Partikeltyp setzt sich aus Agglomeraten von überwiegend Kohlenstoffprimärpartikeln und wenigen kleineren  $\text{CeO}_2$ -Nanopartikeln zusammen. Der zweite Partikeltyp besteht aus Aggregaten von überwiegend  $\text{CeO}_2$ -Nanopartikeln und nur wenig Kohlenstoff.

Es besteht weitgehend Einigkeit in der Literatur, dass die Metalle Fe und Ce in ihren höchsten Oxidationszuständen als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{CeO}_2$  im Ruß vorliegen (Charalampopoulos et al., 1992; Skillas et al., 2000; Yang et al., 2001). Nur wenige Studien berichten über das Vorhandensein der Metalle in niedrigeren Oxidationsstufen. So zeigte Bonczyk (1988), dass in einer Ethen-Luft-Flamme mit 0,01 % Ferrocen-Dotierung Rußpartikel, welche elementares Fe(0) enthalten, generiert werden. Auch Zhang und Megaridis (1996) wiesen Spuren von elementarem Fe(0) in den Rußpartikeln einer Ethen-Luft-Flamme nach. Jedoch war auch hier  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die überwiegend vorliegende Spezies des Fe.

## 2.3 Rußoxidation

### 2.3.1 Rußoxidation unter $\text{O}_2$ und $\text{NO}_2$

Typische im Abgas enthaltene Oxidantien sind die Gase  $\text{O}_2$  (im % -Bereich),  $\text{NO}_2$  (im ppm-Bereich) und CO (im ppm-Bereich). Letzteres wird allerdings bereits im DOC zu  $\text{CO}_2$  oxidiert und steht demnach zur Regeneration des DPFs durch Oxidation des darin gefilterten Rußes nicht mehr zur Verfügung. Ferner können kurzlebige Spezies wie atomarer Sauerstoff oder  $\cdot\text{OH}$ -Radikale, welche insbesondere in Flammen vorkommen, den gebildeten Ruß oxidieren und somit den Rußbildungsprozess beeinflussen. So zeigten Roth et al. (1998) anhand von Experimenten, bei denen Wasserstoffperoxid  $\text{H}_2\text{O}_2$  in den Abgasstrang gespritzt wurde und sich dort thermisch zu  $\cdot\text{OH}$  zersetzte, dass speziell  $\cdot\text{OH}$  mit einer Aktivierungsenergie von nur  $11 \text{ kJ mol}^{-1}$  sehr reaktiv für die Oxidation von Dieseluß im DPF ist.

In gleichem Maße wie die Rußbildung die Rußnanostruktur bestimmt, beeinflusst letztere die Oxidationsreaktivität des Rußes. So sind die Ausdehnung, die Orientierung, die Ordnung und die Zugänglichkeit der Graphenschichten entscheidend für die Rußreaktivität. Die genannten Oxidantien können nur mit den sogenannten reaktiven Zentren des Rußes reagieren. Zu solchen reaktiven Zentren  $C^R$  gehören randständige Kohlenstoffatome der Graphenschichten oder Kohlenstoffatome, deren molekulare Bindungen aufgrund von Krümmungen in den Graphenschichten geschwächt sind (Vander Wal und Tomasek, 2003). Der Anteil der  $C^R$  an allen vorhandenen Kohlenstoffatomen ist daher entscheidend für die Reaktivität des Rußes.

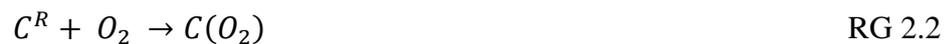
Somit beeinflusst die Ausdehnung der Graphenschichten bzw. der Kohlenstoffkristallite die Anzahl endständiger Kohlenstoffatome bzw.  $C^R$ . Je größer die Ausdehnung der Graphenschichten, umso geringer ist der Anteil der reaktiven, randständigen Kohlenstoffatome im Vergleich zur Anzahl der weniger reaktiven Kohlenstoffatome innerhalb der Graphenschichten, den sogenannten basalen Kohlenstoffatomen. So zeigten Rosner und Allendorf (1968) für Graphit, dass mit steigender Ausdehnung der Kohlenstoffsichten die relative Anzahl randständiger Kohlenstoffatome und gleichzeitig die Reaktivität des Materials sinken. Gemäß Levy und Wong (1964) ist die erhöhte Reaktivität der randständigen Kohlenstoffatome gegenüber den basalen Kohlenstoffatomen einerseits mit der erhöhten Zugänglichkeit der randständigen Kohlenstoffatome für Oxidantien und andererseits mit dem Vorhandensein freier Valenzbänder dieser Atome zu begründen. Während Kohlenstoffatome in randständigen Positionen mit ihren ungepaarten  $sp^2$ -Elektronen kovalente Bindungen mit Sauerstoffatomen eingehen können, sind die basalen Kohlenstoffatome mit ihren bereits gepaarten  $\pi$ -Elektronen nicht in der Lage, weitere Bindungen einzugehen (Vander Wal und Tomasek, 2003). Dementsprechend stellt die Reaktivität eines Rußes mitunter die durchschnittliche Reaktivität von randständigen und basalen Kohlenstoffatomen der Graphenschichten finiter Dimensionen dar (Vander Wal und Tomasek, 2003).

Zusätzlich beeinflusst die Krümmung der Graphenschichten die Rußreaktivität. Diese Krümmung ist auf fünf- und siebengliedrige Kohlenstoffringe innerhalb der Graphenschichten zurückzuführen (Stanmore et al., 2001). Sie verursacht Spannungen in den chemischen Bindungen, so dass die elektronische Resonanzstabilisierung des aromatischen Kohlenstoffgerüsts geschwächt wird (Dresselhaus et al., 1996). Die geschwächten Kohlenstoffbindungen sind somit dem oxidativen Angriff stärker exponiert. Aus diesem Grund sind Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren auch reaktiver als planarer Graphit (Dresselhaus et al., 1996). Gemäß Vander Wal und Tomasek (2003) hat die Krümmung der Graphenschichten im Ruß einen größeren Einfluss auf dessen Reaktivität als die Dimensionen

der Graphenschichten. Auch Knauer et al. (2009a) konnten zeigen, dass mit zunehmender Krümmung der Graphenschichten die Rußreaktivität steigt.

Ferner ist die Zugänglichkeit der reaktiven Kohlenstoffzentren entscheidend für den Angriff durch Oxidantien. So müssen zunächst die auf den Kohlenstoffkristalliten adsorbierten, flüchtigen Kohlenwasserstoffe desorbiert bzw. oxidiert werden. Dadurch werden die Rußporen geöffnet und die reaktive Oberfläche des Rußes wächst drastisch an (Stanmore et al., 2001).

Die eigentliche Reaktion der Oxidantien mit dem Ruß beinhaltet mindestens zwei Stufen. Zunächst wird ein Sauerstoffatom eines gasförmigen Oxidans an einem Kohlenstoffatom der festen Rußmatrix chemisorbiert, wobei ein Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplex gebildet wird. Anschließend zerfällt dieser Komplex unter Bildung von CO oder CO<sub>2</sub>, wobei die Rußmatrix ein Kohlenstoffatom verliert. Der Mechanismus der Rußoxidation mit molekularem Sauerstoff kann anhand der Reaktionsgleichungen RG 2.2 bis RG 2.7 mit Hilfe von reaktiven Kohlenstoffzentren C<sup>R</sup> und Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexen C(O) und C(O<sub>2</sub>) beschrieben werden (Stanmore et al. 2001).

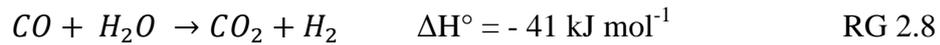


Die Komplexe C(O<sub>2</sub>) und C(O) können dabei lokalisiert oder mobil auf der Rußoberfläche vorliegen. Mögliche Komplexe sind Carbonyle, Semichinone oder Pyrone (Moulijn und Kapteijn, 1995).

Neben der Generierung eines neuen reaktiven Kohlenstoffzentrums in der Rußmatrix bei der Rußoxidation mit O<sub>2</sub> entstehen gemäß RG 2.2 bis RG 2.7 die gasförmigen Hauptprodukte CO<sub>2</sub> und CO. So gibt ein Großteil der Studien einen Wert von etwa 1 für das Verhältnis CO/CO<sub>2</sub> für die unkatalysierte Reaktion von Ruß mit einem Überschuss an Sauerstoff an (Neeft et al., 1997a; Stanmore et al., 2001). Zudem steigt dieses Verhältnis mit wachsenden Temperaturen bis 870 K, zeigt aber keine Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration im Gasstrom (Neeft et al., 1997a). Durch die Addition von H<sub>2</sub>O sinkt das Verhältnis wiederum. So beobachteten Neeft et al. (1997a) bei der Addition von 10 vol.% H<sub>2</sub>O zu einem Gasstrom von 10 vol.% O<sub>2</sub> eine Abnahme des CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnisses um einen Faktor von 0,5. Neeft et

al. (1997a) vermuten, dass Wasser die intermediär gebildeten Komplexe C(O) und C(O<sub>2</sub>) destabilisiert.

Andererseits kann die Abnahme des CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnisses durch Zugabe von H<sub>2</sub>O zum Gasstrom auch auf das Wassergasgleichgewicht (RG 2.8 mit Standardreaktionsenthalpie ΔH°; Newsome, 1980; Riedel, 2004) zurückzuführen sein. Bei 1100 K beträgt die Gleichgewichtskonstante der Reaktion 1.



Dennoch übt H<sub>2</sub>O laut Neeft et al. (1997a) keinen maßgeblichen Einfluss auf die Rußreaktivität in O<sub>2</sub> aus.

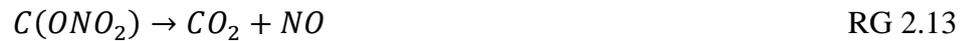
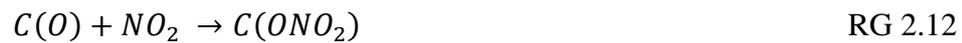
Im Vergleich zu O<sub>2</sub> ist NO<sub>2</sub> ein deutlich reaktiveres Oxidans gegenüber Kohlenstoff (Stanmore et al., 2001 und 2008; Shrivastava et al., 2010). So sind für die aktive DPF-Regeneration mit O<sub>2</sub> Temperaturen von 780 bis 980 K erforderlich, während die passive DPF-Regeneration mit NO<sub>2</sub> bereits bei geringeren Temperaturen zwischen 470 und 770 K stattfindet (Stanmore et al., 2001; Koltsakis und Stamatelos, 1996; Fino et al., 2003). Die im Abgas nach Durchgang durch den DOC enthaltenen Konzentrationen von NO<sub>2</sub> im ppm-Bereich sind dabei ausreichend, um ein Gleichgewicht zwischen der im DPF gefilterten und verbrannten Rußmasse zu erhalten (Cooper et al., 1990).

Stickstoffmonoxid NO oxidiert Kohlenstoff hingegen erst ab Temperaturen über 870 K (Suzuki et al., 1994). Ferner äquilibrieren Mischungen aus NO und O<sub>2</sub> unter der Bildung von NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (RG 2.9 und RG 2.10; Stern, 1972; Riedel, 2004).



So ist die Bildung von NO<sub>2</sub> in einer Mischung aus 500 ppmv NO und 10 vol.% O<sub>2</sub> bei Temperaturen unter 770 K stark begünstigt. Unterhalb von 420 K ist außerdem die Dimerisierung von NO<sub>2</sub> zu N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bedeutend (Stanmore et al., 2008).

Die bei der Rußoxidation mit NO<sub>2</sub> überwiegend entstehenden Reaktionsprodukte sind CO<sub>2</sub>, CO und NO. Dabei werden ebenfalls C(O)- und C(O<sub>2</sub>)-Komplexe, aber auch Komplexe wie organische Nitro- C(NO<sub>2</sub>), Dinitro- C(ONO), Nitrat- C(ONO<sub>2</sub>) und Isocyanatverbindungen C(NCO) intermediär gebildet (Zawadzki et al., 2003; Jeguirim et al., 2005; Stanmore et al., 2008). Der Reaktionsmechanismus wird von Ehrburger et al. (2002) folgendermaßen anhand der intermediären Spezies C(O) und C(ONO<sub>2</sub>) beschrieben (Jeguirim et al., 2005).



Als Summenreaktionen ergeben sich RG 2.15 und RG 2.16. Sie beschreiben die direkte Reaktion von NO<sub>2</sub> mit Kohlenstoff (Jeguirim et al., 2005).



Gemäß den Reaktionsgleichungen sind CO<sub>2</sub>, CO und NO die überwiegend gebildeten Reaktionsprodukte. Dieses wurde anhand von Experimenten zur Oxidation von amorphem Kohlenstoff, Kohlenstoffschichten oder kommerziellen Rußen mit NO<sub>2</sub> bestätigt (Tabor et al., 1994; Zawadzki et al., 2003; Jeguirim et al., 2005). Nur in einzelnen Studien wird über die Entstehung von N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oder HNO<sub>2</sub> in Spurenkonzentrationen berichtet (Arens et al., 2001; Zawadzki et al., 2003). Jeguirim et al. (2005) verwenden zudem das Verhältnis Q der Menge der kohlenstoffhaltigen Oxidationsprodukte CO<sub>2</sub> und CO zur Menge des bei der Oxidation freigesetzten NO, um anhand von RG 2.15 und RG 2.16 die Bilanz des bei der Reaktion verbrauchten Sauerstoffs zu erstellen.

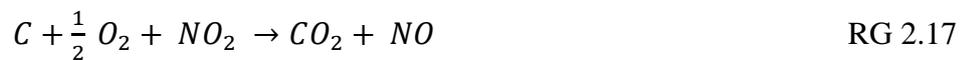
$$Q = \frac{2[CO_2] + [CO]}{[NO]} \quad \text{G 2.1}$$

Bei der Reaktion von kommerziellem Ruß mit NO<sub>2</sub> in Abwesenheit von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O beschreiben Jeguirim et al. (2005) für Q einen Wert von 1 entsprechend ihrer Beobachtung, dass NO das einzige stickstoffhaltige Reaktionsprodukt ist.

Wird die NO<sub>2</sub>-haltige Gasmischung zusätzlich mit O<sub>2</sub> versetzt, erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch. So beobachteten Jeguirim et al. (2005) eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation eines kommerziellen Rußes, wenn die verwendete Gasmischung von 440 ppmv NO<sub>2</sub> zusätzlich 10 vol.% O<sub>2</sub> enthielt. Ähnliche Ergebnisse wurden von Setiabudi et al. (2004) für die Oxidation von kommerziellem Flammruß berichtet. Außerdem zeigten Setiabudi et al., dass bei alleiniger Anwesenheit von 10 vol.% O<sub>2</sub> als oxidatives Gas eine Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen getesteten Ruße zu beobachten ist. Wenn statt 10 vol.% O<sub>2</sub> hingegen 500 ppmv NO<sub>2</sub> für die Oxidation zur Verfügung stehen, weisen die verschiedenen Ruße sehr ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten auf. Letzteres trifft auch für die Oxidation mit NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> zu. In diesem Fall reagieren die Ruße allerdings noch schneller als in den Gaszusammensetzungen,

die nur O<sub>2</sub> oder nur NO<sub>2</sub> beinhalten. Ferner stellten Setiabudi et al. (2004) fest, dass eine Konzentrationserhöhung von O<sub>2</sub> ab einer Konzentration von 2 vol.% O<sub>2</sub> in einer Gaszusammensetzung aus O<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub>) keine signifikante Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt.

Messerer et al. (2006) gehen anhand ihrer Reaktivitätsanalysen an Dieselrußen und GfG-Ruß davon aus, dass die Reaktionen des Rußes mit O<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> parallel und additiv verlaufen. Jeguirim et al. (2005) nennen die Bildung zusätzlicher intermediärer Komplexe C(O) in Anwesenheit von O<sub>2</sub> als Begründung für die Erhöhung der Oxidationsreaktivität von Rußen in einer Atmosphäre aus NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> im Vergleich zur Atmosphäre aus NO<sub>2</sub>. Die gebildeten Komplexe können dann mit NO<sub>2</sub> gemäß RG 2.12 reagieren. Jacquot et al. (2002) vermuten hingegen, dass die intermediären Komplexe nicht durch die Reaktion von Kohlenstoff mit O<sub>2</sub> gebildet werden, sondern nur aus der Reaktion mit NO<sub>2</sub> hervorgehen. Demnach soll O<sub>2</sub> lediglich die Zersetzung der C(O)-Komplexe zu CO<sub>2</sub>, CO und NO begünstigen. Allgemein können die stattfindenden Summenreaktionen mit RG 2.17 und 2.18 beschrieben werden. Sie werden auch als kooperative Reaktion von NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> mit Kohlenstoff bezeichnet (Jeguirim et al., 2005).



Jeguirim et al. (2005) konnten zeigen, dass in Anwesenheit von NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> sowohl die direkte Oxidation des Kohlenstoffs mit NO<sub>2</sub> (nach RG 2.15 und 2.16) als auch die kooperative Oxidation des Kohlenstoffs mit NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (nach RG 2.17 und 2.18) stattfindet. Der Anteil Letzterer an der Gesamtreaktion beträgt 60 % für den von Jeguirim et al. getesteten, kommerziellen Ruß bei einer Gaszusammensetzung von 400 ppmv und 10 vol.% O<sub>2</sub>. Ferner beobachteten Jacquot et al (2002), dass die Anwesenheit von O<sub>2</sub> keinen Einfluss auf das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis der Oxidation mit NO<sub>2</sub> besitzt.

Neben O<sub>2</sub> kann auch H<sub>2</sub>O die Rußoxidation mit NO<sub>2</sub> beschleunigen. Dabei sinkt jedoch das Ausmaß dieses Effektes mit steigender Temperatur und ist zudem in Anwesenheit von O<sub>2</sub> schwächer ausgeprägt. Auch das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis sinkt in Anwesenheit von H<sub>2</sub>O bei der Oxidation mit NO<sub>2</sub> (Jacquot et al., 2002). Das Verhältnis Q wird durch die Anwesenheit von H<sub>2</sub>O nicht beeinflusst (Jeguirim et al., 2005).

Der Effekt des H<sub>2</sub>O auf die Rußoxidation mit NO<sub>2</sub> wird als katalytisch beschrieben. So wird davon ausgegangen, dass durch die Disproportionierung von NO<sub>2</sub> in Anwesenheit von H<sub>2</sub>O

salpetrige Säure  $\text{HNO}_2$  und Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  gemäß RG 2.19 entstehen (Jeguirim et al., 2005).



Gemäß Ammann et al. (1998) kann diese Reaktion an der Oberfläche von Rußpartikeln katalysiert werden.  $\text{HNO}_2$  kann anschließend entweder von der Rußoberfläche desorbieren oder zu  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  disproportionieren. Somit wird die Konzentration des  $\text{NO}_2$  auf der Rußoberfläche durch die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  erhöht und die Rußoxidation beschleunigt (Stanmore et al., 2008).

Wenn sowohl  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  als auch  $\text{H}_2\text{O}$  vorliegen, wird ein kumulativer Effekt des  $\text{O}_2$  und des  $\text{H}_2\text{O}$  auf die Rußoxidation mit  $\text{NO}_2$  beobachtet, wobei das Ausmaß dieses Effektes mit steigender Temperatur sinkt (Jacquot et al., 2002). Dabei beschleunigt  $\text{H}_2\text{O}$  insbesondere die direkte Oxidation des Rußes mit  $\text{NO}_2$ , während es die kooperative Rußoxidation mit  $\text{NO}_2 + \text{O}_2$  kaum beeinflusst (Jeguirim et al., 2005).

### 2.3.2 Einfluss von Mineralien auf die Rußoxidation

Der katalytische Einfluss von Mineralien auf die Rußoxidation ist bekannt und wird bereits kommerziell für die katalytische DPF-Regeneration genutzt (Stanmore et al., 2001). Dabei kann der Katalysator entweder direkt dem Kraftstoff zugegeben werden oder im Anschluss an die Rußbildung mit dem Ruß in Kontakt gebracht werden. Im ersten Fall entsteht ein sehr enger Kontakt zwischen Katalysator und Ruß und der Katalysator liegt gleichmäßig und fein verteilt in der Rußmatrix vor. Entsprechende Mischungen von Ruß und Mineralien werden daher in folgenden Beschreibungen als intern mit Mineralien gemischte Ruße bezeichnet. Sie entstehen in Anwesenheit von anorganischen oder metallorganischen Verbindungen unmittelbar während des Rußbildungsprozesses und entsprechen daher Rußen, welche real bei der motorischen Verbrennung von Kraftstoff und/oder Schmieröl mit anorganischen oder metallorganischen Additiven und/oder Verunreinigungen erzeugt werden.

Im zweiten Fall entsteht der Kontakt zwischen Ruß und Mineralien erst nach der Rußbildung und ist dementsprechend weniger eng. Dieses entspricht dem Kontakt von Ruß und Katalysator in einem mit entsprechendem Katalysator beschichteten DPF. Letztere Mischungen von Ruß und Katalysatoren werden in der Literatur auch als physikalisch gemischt beschrieben (Stanmore et al., 2001). Sie werden in den folgenden Betrachtungen jedoch als extern mit Mineralien gemischte Ruße bezeichnet, um sie deutlich von den intern

gemischten Rußen abzugrenzen. Im Gegensatz zu den intern gemischten Rußen, werden extern gemischte Ruße in Abwesenheit von Mineralien während des eigentlichen Rußbildungsprozesses und der anschließenden physikalischen Vermengung dieses mineralfreien Rußes mit Mineralien hergestellt. In der Literatur wird häufiger über extern gemischte Ruße als über intern gemischte Ruße berichtet, obwohl die Automobilindustrie intern gemischte Ruße bevorzugt (Stanmore et al., 2001). Möglicher Grund hierfür ist die einfachere und reproduzierbarere Herstellung externer Ruß-Katalysator-Mischungen im Labor. Das vollständige Potential des Katalysators kann nur im Fall der intern gemischten Ruße ausgeschöpft werden. Um intern gemischte Ruße herzustellen, muss der Kraftstoff bereits mit Vorstufen des Katalysators versetzt werden. Der eigentliche Katalysator wird bei der Verbrennung durch die Oxidation gebildet. Als Katalysatorvorstufen kommen metallorganische oder nanopartikuläre Verbindungen des Fe, Ce, Cu, Pb oder Mn zum Einsatz (Peterson, 1987; Bonnefoy et al., 1994; Kasper et al., 1999; Vouitsis et al., 2008).

So wurden unter anderen intern mit Eisenoxiden gemischte Ruße von Song et al. (2006) oder Kim et al. (2010) hergestellt. Kim et al. verwendeten für diesen Zweck einen mit Ferrocen versetzten Dieselkraftstoff und versprühten diesen in eine Wasserstoff-Luft-Diffusionsflamme. Dazu variierten Kim et al. den Ferrocengehalt im Kraftstoff zwischen 0, 50, 500 und 1500 ppm und generierten somit Dieselruß ohne Eisengehalt sowie mit Eisengehalten von etwa 3 % (m/m), 7 % (m/m) bzw. 20 % (m/m). Die überwiegend vorliegende Eisenspezies war  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Während der Verbrennung der eisenhaltigen Proben im Rahmen von thermogravimetrischen Analysen (TGA) sind gemäß Kim et al. (2010) zwei aufeinanderfolgende Oxidationsschritte zu unterscheiden: Zunächst wird der Beginn der Oxidation bei geringen Temperaturen hauptsächlich durch organische Verbindungen, welche auf der Rußoberfläche adsorbiert sind, und nur partiell durch die strukturelle Ordnung der Graphenschichten des Rußes beeinflusst. Beim Fortgang der Oxidation bei höheren Temperaturen werden schließlich die Graphenschichten oxidiert. Dieser zweite Schritt wird maßgeblich von der Menge des Eisens im Ruß bestimmt. Während für den ersten Oxidationsschritt bei geringen Temperaturen die Aktivierungsenergie  $E_A$  ein Minimum bei einer Dotierung des Kraftstoffs mit 50 ppm Ferrocen aufweist, sinkt für den zweiten Oxidationsschritt bei höheren Temperaturen die  $E_A$  kontinuierlich mit steigendem Eisengehalt im Ruß.

Lahaye et al. (1996) stellten intern gemischten Ruß durch die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen mit und ohne Cer-basiertes Additiv her. Sie beobachteten eine Erniedrigung der Zündtemperatur des Rußes mit steigendem Ce-Gehalt im Ruß. Analog den Studien von Kim et al. (2010) für Fe-dotierten Dieselflammruß beobachten Lahaye et al.

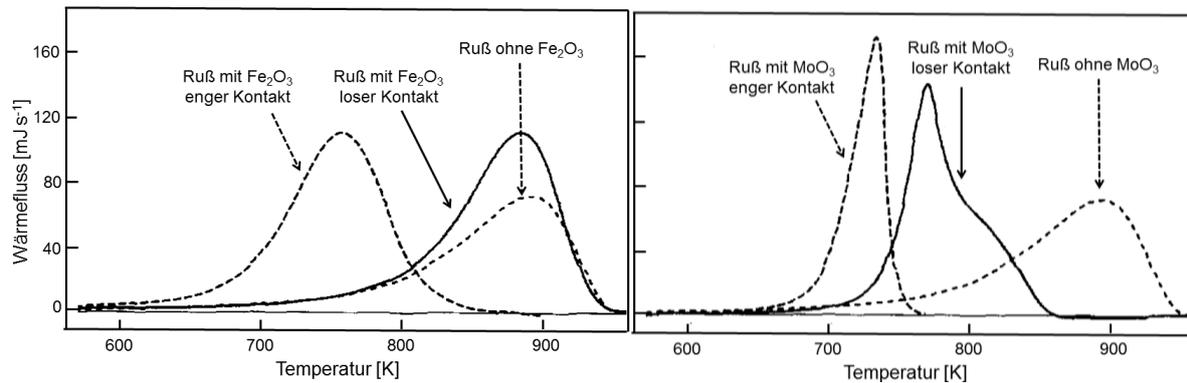
(1996) ebenfalls eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Rußoxidation durch den Zusatz von Cer. Auch Stratakis und Stamatelos (2003) beobachteten eine Verminderung der Temperatur, bei der die Rußoxidation einsetzt, wenn der Kraftstoff mit einem Cer-Additiv versetzt wird. So wurde bereits bei einer Dotierung des Kraftstoffs mit 25 ppm Cer eine Verminderung dieser Temperatur um 150 K bewirkt. Eine Erhöhung der Cer-Dotierung auf 50 ppm führte allerdings zu keiner Verstärkung des Effekts.

Stanmore et al. (1999 und 2001) beobachteten lediglich eine Erhöhung der Rußreaktivität, jedoch keine Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Rußoxidation in Cer-dotiertem Ruß.

Mitunter können intern gemischte Ruße nicht nur infolge der Kraftstoffdotierung entstehen, sondern auch aus mineralischen Verunreinigungen des Kraftstoffs herrühren. Auch Verunreinigungen oder Zusätze des Schmieröls führen zur Bildung intern gemischter Ruße. So entstehen beispielsweise durch den Zusatz von Calciumsulfonaten zum Schmieröl intern mit  $\text{CaSO}_4$  gemischte Ruße (siehe Kapitel 2.1.2). Bisher wird in der Literatur jedoch weder von der labortechnischen Herstellung noch von der Rußreaktivität von Modellrußen, welche intern mit  $\text{CaSO}_4$  oder anderen Salzen gemischt sind, berichtet. Wie zuvor dargestellt, beschränkt sich die Literatur lediglich auf die Herstellung und Charakterisierung von Modellrußen, welche intern mit Metalloxiden gemischt vorliegen.

Wie beschrieben, wird in der Literatur hingegen häufiger über extern gemischte Ruße berichtet. Diese werden beispielsweise durch die Imprägnierung von Ruß mit wässrigen Katalysatorlösungen (Matarrese et al., 2008; Castoldi et al., 2009) oder durch die mechanische Mischung von pulverförmigen Katalysatoren mit Ruß hergestellt (Ciambelli et al., 1996a; Neeft et al., 1996). Für die Beschreibung von Rußen letzterer Herstellungsprozedur führten Neeft et al. (1996) und Ciambelli et al. (1996a) zudem eine Klassifizierung des Ruß-Katalysator-Kontaktes in losen Kontakt (engl.: *loose contact*) und engen Kontakt (engl.: *tight contact*) ein. Dabei wird ein loser Kontakt durch das Vermengen von Ruß und Katalysator mit einem Spatel hergestellt, während für den engen Kontakt beide Substanzen vermahlen werden. Während im engen Kontakt alle getesteten Metalloxide (u.a.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CaO}$ ) eine Erhöhung der Rußreaktivität bewirken, wirken nur vereinzelte Metalloxide ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{PbO}$ , nicht aber  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oxidationsfördernd im losen Kontakt (Neeft et al., 1996). Jedoch ist jedes Metalloxid in engem Kontakt mit dem Ruß reaktiver als im losen Kontakt. Die von Neeft et al. (1996) beobachteten Wärmeflussprofile von Differenzial-Scanning-Kalometrie-Messungen an unbehandeltem Ruß und an extern mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{MoO}_3$  gemischten Rußen im engen und losen Kontakt sind in Abbildung 2.13 dargestellt. Während

beide Metalloxide im engen Kontakt die Rußoxidation katalysieren, wirkt nur  $\text{MoO}_3$  auch im losen Kontakt katalytisch.



**Abbildung 2.13.** Wärmeflussprofile von Differenzial-Scanning-Kalometrie-Messungen an unbehandeltem Ruß (Ruß ohne  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{MoO}_3$ ) und an extern mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{MoO}_3$  gemischten Rußen im engen und losen Kontakt (modifiziert und übersetzt nach Neeft et al., 1996). Während beide Metalloxide im engen Kontakt die Rußoxidation katalysieren, wirkt nur  $\text{MoO}_3$  auch im losen Kontakt katalytisch.

Neben reinen Metalloxiden werden weiterhin Mischungen verschiedener Metalle wie beispielsweise Cu, V und K als Katalysatoren für die Oxidation extern gemischter Ruße beschrieben (Ciambelli et al., 1996b; Liu et al., 2005).

Bezüglich der Reaktionskinetik kamen Neri et al. (1997) für extern mit Metalloxiden gemischte Ruße zu Ergebnissen, welche nicht denen von Kim et al. (2010) für intern mit Eisenoxid gemischtem Dieselflammruß entsprechen. Neri et al. zeigten, dass bei der katalysierten Rußoxidation zunächst die auf der Rußoberfläche adsorbierten Kohlenwasserstoffe oxidieren und anschließend die Oxidation der Graphenschichten des Rußes erfolgt. Neri et al. (1997) unterschieden anhand ihrer TGA-Experimente zwischen zwei Arten von Metalloxiden. Die erste Art beeinflusst lediglich die Oxidation der Kohlenwasserstoffe im ersten Oxidationsschritt. Zu dieser Art gehören  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dieses Ergebnis widerspricht dem Ergebnis von Kim et al. (2010) für intern mit Eisenoxid gemischtem Ruß, bei dem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vorwiegend die Oxidation der Graphenschichten und weniger die Oxidation der Kohlenwasserstoffe beeinflusst. Die zweite von Neri et al. (1997) definierte Art von Metalloxiden beeinflusst sowohl die Oxidation der Kohlenwasserstoffe als auch der Graphenschichten des Rußes. Zu dieser Art gehören  $\text{V}_2\text{O}_5$ , CuO und  $\text{TiO}_2$ . Letztere Metalloxide weisen einen vergleichsweise geringen Schmelzpunkt auf. Ferner nennen Neeft et al. (1996) sowie Neri et al. (1997) eine erhöhte Mobilität bestimmter Metalloxide auf der Rußoberfläche als mögliche Ursache für die höhere katalytische Aktivität dieser Metalloxide gegenüber anderen Metalloxiden. So kann gemäß Neri et al. die Hüttig-Temperatur  $T_H$  als Maß für die Mobilität eines Katalysators auf der Rußoberfläche verwendet werden.  $T_H$  entspricht dem 0,3-fachen der Schmelztemperatur  $T_{\text{Schmelz}}$  in Kelvin und somit der

Temperatur, bei der die Atome des Metalloxids beginnen, sich aus den Defektstellen fortzubewegen. Aber auch die Tamman-Temperatur  $T_T$  kann als Maßstab für die Katalysatorbeweglichkeit eingesetzt werden (Moulijn et al., 2001). Sie entspricht der Hälfte von  $T_{\text{Schmelz}}$  in Kelvin. Oberhalb der  $T_T$  bewegen sich nicht nur die Atome aus den Defektstellen, sondern aus sämtlichen Stellen des Metalloxidkristallgitters.

Zudem nehmen Neri et al. (1997) einen redoxartigen Mechanismus der katalysierten Rußoxidation an. So wäre es möglich, dass Metalloxide in einer Thermit-analogen Reaktion Sauerstoff für die Rußoxidation liefern und dabei reduziert werden. Der katalytische Kreislauf würde durch die Reoxidation des Katalysators durch externen Sauerstoff aus der Gasatmosphäre geschlossen werden. Diese Annahme wird unterstützt durch Experimente, bei denen extern mit Metalloxiden gemischte Ruße in Abwesenheit gasförmiger Oxidantien erhitzt wurden und  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Emissionen beobachtet wurden (Ciambelli et al., 1990). Es wird mitunter diskutiert, dass der Prozess, bei dem der am Metall komplexierte Sauerstoff auf den Kohlenstoff unter Bildung eines  $\text{C}(\text{O})$ -Komplexes übertragen wird, als sogenannter *spillover*-Mechanismus beschrieben werden kann (Neri et al., 1997). Ebenso führten Kyotani et al. (1991) Oxidationen von Graphit, welcher mit  $\text{CaO}$  imprägniert war, unter Sauerstoff durch und beobachteten eine Erhöhung der Reaktivität gegenüber der unbehandelten Graphitprobe. Anhand ihrer Ergebnisse postulieren Kyotani et al. (1991) einen Reaktionsmechanismus, bei dem Sauerstoff zunächst vom  $\text{CaO}$  unter der Bildung des intermediären Komplexes  $\text{CaO}(\text{O})$  dissoziativ chemisorbiert wird. Das chemisorbierte Sauerstoffatom wandert anschließend auf die Graphitoberfläche und bildet dort den Komplex  $\text{C}(\text{O})$ . Dieser kann nach den üblichen Rußoxidationsmechanismen weiterreagieren. Dieser Mechanismus erscheint allerdings nur dort möglich, wo ein sehr enger Kontakt zwischen Katalysator und Ruß besteht.

Bezüglich der katalytischen Aktivität von Alkali- und Erdalkalisalzen auf die Rußreaktivität ist bisher nur wenig bekannt. So zeigten Lin und Friedlander (1988), dass Ruß, welcher mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  imprägniert wurde, reaktiver als sein unbehandeltes Analogon ist. Auch in diesem Fall war eine Zunahme von  $E_A$  mit steigendem Gehalt an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu verzeichnen. Alkalisalze sind außerdem als Katalysatoren für die Oxidation von Graphit bekannt (Patai et al., 1952). Trotz allem sind keine thermochemischen Untersuchungen an Rußen, welche insbesondere intern mit Alkali- oder Erdalkalisalzen gemischt sind, bekannt.

## 2.4 Rußanalytik

### 2.4.1 Rußstrukturanalyse mittels Raman-Mikrospektroskopie (RM)

Die Raman-Mikrospektroskopie (RM) vereint die Prinzipien der Raman-Spektroskopie mit denen der Mikroskopie. Sie ermöglicht die schnelle, qualitative, aber auch quantitative Analyse von anorganischen und organischen Substanzen mit einer örtlichen Auflösung bis zu 1  $\mu\text{m}$ . Dies ist für viele biologische, chemische, physikalische oder materialwissenschaftliche Fragestellungen relevant (Hartschuh et al., 2003; Ivleva et al., 2005 und 2007a; Schmitt und Popp, 2006). So findet die RM auch Anwendung in der Strukturanalyse von Rußen, wie es im Folgenden näher erläutert wird. Im Vergleich zur hochauflösenden Transmissions-elektronenmikroskopie (HRTEM; engl.: *high-resolution transmission electron microscopy*), die ebenfalls für die Rußstrukturanalyse eingesetzt wird (Palotás et al., 1996; Vander Wal et al., 2007; Su et al., 2004a und 2004b), ist die RM unter anderem aufgrund der nicht notwendigen oder sehr einfachen Probenvorbereitung schneller und kostengünstiger.

Zudem ergänzt sich die Raman-Spektroskopie mit der Infrarot-Spektroskopie aufgrund der unterschiedlichen Auswahlregeln beider Spektroskopiearten. So sind Infrarot-inaktive Schwingungen häufig Raman-aktiv, während wiederum einige Raman-inaktive Schwingungen Infrarot-aktiv sind (Skoog und Leary, 1996). Wie bei der Infrarot-Spektroskopie können mittels der Raman-Spektroskopie an Gasen sowohl Rotations- als auch Schwingungsübergänge im Analytmolekül beobachtet werden, während für Feststoffe und Flüssigkeiten nur Schwingungsübergänge untersucht werden können. Für kristalline Feststoffe sind typische Anregungsformen Gitterschwingungen (sogenannte Phononen) oder Elektronen-Loch-Anregungen (Schmid, 2012). Da der für diese Arbeit relevante Analyt Ruß ein Feststoff ist, werden sich folgende Erläuterungen auf die Beschreibung der Raman-Schwingungsspektroskopie beschränken.

Der eigentliche Raman-Effekt kann durch ein Wellenmodell oder ein kinetisches Modell beschrieben werden. Gemäß dem Wellenmodell wechselwirkt ein elektrisches Feld  $E$  mit dem Analytmolekül unter Induktion eines Dipolmomentes  $\mu$ . Wenn das elektrische Feld  $E$  der elektromagnetischen Strahlung die Frequenz  $\nu_{\text{ex}}$  besitzt, so ist  $\mu$  abhängig von der Zeit  $t$  und gehorcht der Gleichung G 2.2 (Atkins, 2004).

$$\mu = \alpha \cdot E = \alpha \cdot E_0 \cos(2\pi\nu_{\text{ex}}t) \quad \text{G 2.2}$$

Dabei entsprechen  $E_0$  der Amplitude der elektromagnetischen Welle und  $\alpha$  der Polarisierbarkeit der Molekülbindung. Die Polarisierbarkeit bezeichnet die Verformbarkeit

der elektrischen Ladungen des Moleküls im elektromagnetischen Feld (Skoog und Leary, 1996).

Nach mathematischen Umformungen und unter Berücksichtigung, dass  $\alpha$  mit Variation der Entfernung  $r$  der Atomkerne während der Schwingung der Molekülbindung mit der Frequenz  $\nu_v$  variiert, ergibt sich Gleichung G 2.3.

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + \frac{E_0}{2} r_m \left( \frac{\partial\alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left( \frac{\partial\alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t]$$

G 2.3

Der Faktor  $r_m$  entspricht dabei dem maximalen Kernabstand der Atome während der entsprechenden Schwingung des Moleküls, der Faktor  $\alpha_0$  entspricht der Polarisierbarkeit der Bindung beim Kernabstand im Gleichgewicht. (Schrader, 1973; Skoog und Leary, 1996). Gemäß G 2.3 besitzt der induzierte Dipol  $\mu$  demnach eine Komponente, welche mit der Frequenz des eingestrahlten Lichts oszilliert. Dieser Anteil entspricht der sogenannten Rayleigh-Streuung. Ferner besitzt  $\mu$  zwei Komponenten, die mit der Frequenz  $(\nu_{ex} + \nu_v)$  bzw.  $(\nu_{ex} - \nu_v)$  schwingen und zu den Raman-Linien führen. Die Raman-Linien sind gegenüber der Frequenz des eingestrahlten Lichts verschoben und erscheinen nur dann, wenn die allgemeine Auswahlregel erfüllt ist. Jene besagt, dass die Polarisierbarkeit  $\alpha$  anisotrop sein muss, d.h. dass  $\partial\alpha/\partial r \neq 0$  (Skoog und Leary, 1996; Atkins, 2004).

Abbildung 2.14 demonstriert die Prinzipien der Rayleigh- und Raman-Streuung. Dabei entsprechen die schwarzen Pfeile den Energieübergängen im Molekül, wenn dieses mit einem Photon der Energie  $h\nu$  wechselwirkt. Der Energiegewinn des Moleküls entspricht dabei  $h\nu$ . Der Streuprozess ist generell nicht gequantelt, weshalb das Molekül, abhängig von der Wellenlänge  $\lambda_0$  der Anregungsstrahlung, jeden beliebigen Zustand zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem ersten angeregten elektronischen Zustand annehmen kann. Der angenommene Zustand wird daher auch als virtueller Zustand bezeichnet. Im wahrscheinlichsten Fall relaxiert das Molekül wieder in seinen ursprünglichen Zustand und gibt dabei den Energiebetrag  $h\nu$  ab. Dieser erscheint als Rayleigh-Streuung, welche gemäß dem kinetischen Modell auch als elastischer Stoß zwischen Molekül und Photon betrachtet wird. Die Raman-Streuung wird hingegen als inelastischer Stoß zwischen Photon und Molekül betrachtet. So wird bei der Raman-Streuung das Molekül ebenfalls durch ein Photon der Energie  $h\nu$  in einen virtuellen Zustand angeregt, relaxiert jedoch unter Freigabe eines Energiebetrags  $h\nu \pm \Delta E$ , wobei  $\Delta E$  der Energiedifferenz zweier benachbarter Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand entspricht und üblicherweise als Verschiebung der Raman-Linie gegenüber der Rayleigh-Linie im Raman-Spektrum

dargestellt wird. Bei der Stokes-Raman-Streuung wird das Molekül von einem bestimmten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands in einen virtuellen Zustand angeregt und relaxiert anschließend in den energetisch nächsthöheren Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands. Der bei der Relaxation des Moleküls freiwerdende Energiebetrag entspricht dabei  $h\nu - \Delta E$ . Bei der Anti-Stokes-Raman-Streuung wird das Molekül hingegen aus einem angeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands angeregt und relaxiert in den energetisch nächsttieferen Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands. Der bei der Anti-Stokes-Streuung freiwerdende Energiebetrag entspricht somit  $h\nu + \Delta E$ . Anti-Stokes-Streuung kann somit nur dann erfolgen, wenn sich das Molekül bereits vor dem Stoß in einem höheren Schwingungszustand als dem Grundzustand befindet. Gemäß Boltzmann-Verteilung der Population der Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands ist daher die Anti-Stokes-Streuung unwahrscheinlicher und dementsprechend intensitätsschwächer als die Stokes-Streuung. Allgemein ist die Intensität der Raman-Streuung gegenüber der Intensität der Rayleigh-Streuung sehr gering. So beträgt die Quantenausbeute der Raman-Streuung lediglich  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$ . Daher ist die Verwendung intensitätsstarker Anregungsquellen wie Laser erforderlich. Zudem verhält sich die Intensität der Raman-Streuung antiproportional zur vierten Potenz der Anregungswellenlänge (Schrader, 1973; Welfle, 1996; Skoog und Leary, 1996; Atkins, 2004).

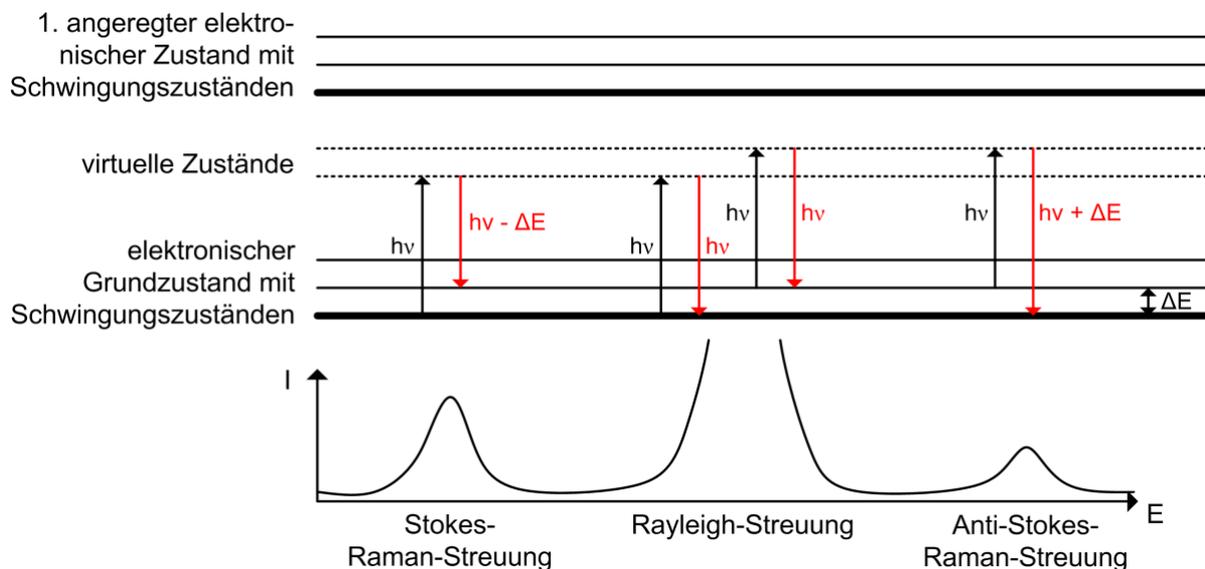


Abbildung 2.14. Prinzipien der Rayleigh- und Raman-Streuung und typisches Spektrum mit Streuintensität  $I$  und Energie  $E$ . Anregende Strahlung ist mit schwarzen Pfeilen und Streustrahlung mit roten Pfeilen dargestellt.

Im Folgenden werden die Eigenschaften der Raman-Spektren von Ruß dargestellt. Die Erläuterungen beschränken sich dabei auf die Stokes-Streuung erster Ordnung.

Die Rußstrukturanalyse mittels Raman-Spektroskopie beruht auf dem Zusammenhang zwischen dem Grad der Graphitisierung und den Raman-spektroskopischen Eigenschaften von Ruß, welcher von einer Vielzahl von Studien demonstriert werden konnte (Jawhari et al., 1995; Sze et al., 2001; Ivleva et al., 2007a). Daher wird folgend das typische Raman-Spektrum von Ruß, aufbauend auf den Raman-spektroskopischen Charakteristika von Graphit, erläutert.

Ein idealer Graphitkristall ist demnach der Punktgruppe  $D_{6h}^4$  zuzuordnen und besitzt nur wenige Raman-aktive Banden. Daher weist das Raman-Spektrum annähernd idealen Graphits mit hoch geordneter Kristallstruktur (HOPG; engl.: *highly ordered pyrolytic graphite*) lediglich eine Bande bei  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  auf (Tuinstra und Koenig, 1970; Sadezky et al., 2005). Diese Bande entspricht der graphitischen Schwingungsmode mit  $E_{2g}$ -Symmetrie und wird daher auch als G-Bande (graphitische Bande; engl.: *graphitic band*) bezeichnet. Raman-Spektren, die lediglich diese G-Bande aufweisen, sind für HOPG als auch Graphiteinkristalle mit Ausdehnungen der Graphenschichten von mindestens 100 nm typisch (Sadezky et al., 2005).

Im Gegensatz zu HOPG weist herkömmliches Graphitpulver bereits geringe Störstellen im Kristall auf, sodass eigentlich verbotene Schwingungsübergänge Raman-aktiv werden. Daher zeigt das Raman-Spektrum von Graphitpulver zusätzlich zur G-Bande noch zwei weitere Banden bei  $1360$  und  $1620 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_0 = 514 \text{ nm}$ ), welche in ihren relativen Intensitäten zur G-Bande mit steigendem Grad struktureller Unordnung wachsen. Die Bande bei  $1360 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_0 = 514 \text{ nm}$ ) ist die intensivere der zwei Banden und wird durch Atome in unmittelbarer Nähe einer Strukturstörung im Kristall hervorgerufen. Zu solchen Strukturstörungen gehören vorwiegend randständige Kohlenstoffatome der Graphenschichten. Die beschriebene Bande wurde ursprünglich von Tuinstra und Koenig (1970) als D-Bande (Defekt-Bande; engl.: *disordered band*) bezeichnet. Aufgrund der Beobachtung weiterer Banden, die auf Defektstrukturen von kohlenstoffhaltigen Substanzen gegenüber Graphit zurückzuführen sind, wird die Bande mittlerweile jedoch als D1-Bande bezeichnet. Die zweite, intensitätsschwächere Bande des Graphitpulvers erscheint bei  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_0 = 514 \text{ nm}$ ) und wird als D2-Bande bezeichnet. Sie spiegelt die Schwingung von oberflächlichen Graphenschichten wider (Sadezky et al., 2005).

Auch die Raman-Spektren von Ruß können anhand von Strukturdefekten der Graphenschichten im Ruß gegenüber idealem Graphit beschrieben werden. So

charakterisieren frühe Studien zwei Intensitätsmaxima bei  $\sim 1585$  und  $\sim 1350$   $\text{cm}^{-1}$  in den Raman-Spektren von Ruß und benennen diese analog den Raman-Spektren von Graphit als G- bzw. D-Peak. Hingegen merkten Jawhari et al. (1995) und Sze et al. (2001) an, dass der Peak bei  $1585$   $\text{cm}^{-1}$  sowohl die G- als auch die D2-Bande beinhaltet und dieses bei mathematischen Regressionen zur Interpretation der Raman-Spektren von Ruß berücksichtigt werden sollte.

Ferner weisen die Raman-Spektren von Ruß eine hohe Signalintensität zwischen den zwei Peakmaxima auf. Dieses wird auf das Vorhandensein einer weiteren Bande, der sogenannten D3-Bande, zurückgeführt, die die amorphen Anteile des Kohlenstoffs in der Rußmatrix repräsentiert (Jawhari et al., 1995).

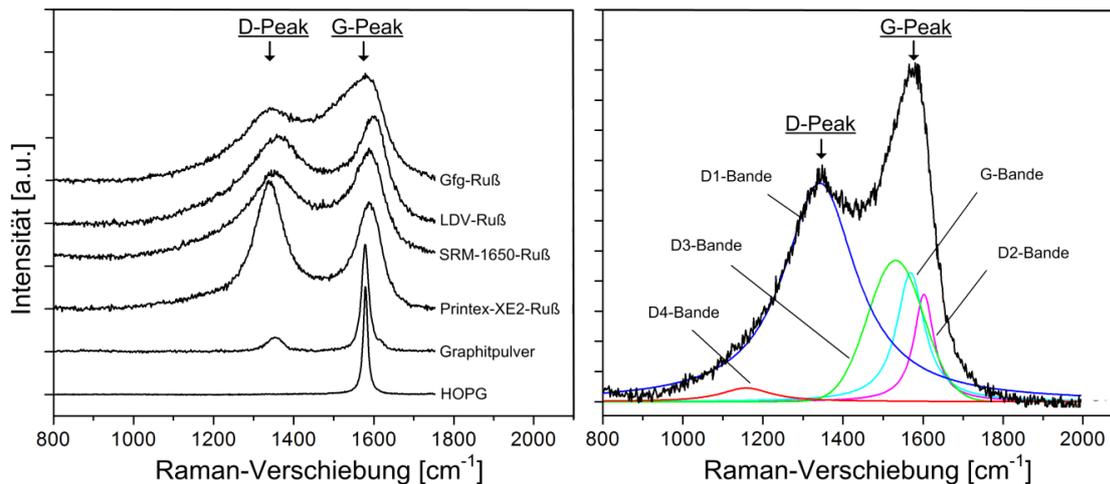
Eine vierte Bande, die sogenannte D4-Bande, erscheint als Schulter des D-Peaks bei  $\sim 1200$   $\text{cm}^{-1}$  (Sadezky et al., 2005). Gemäß Dippel et al. (1999) kann diese Bande den Bindungen zwischen  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff, den C-C-Bindungen oder den C=C-Bindungen in Polyenen zugeordnet werden. Liu et al. (2010) weist die Bande den Schwingungen von Carbonylgruppen in Ketonen und Lactonen zu. Auch anorganische Verbindungen im Ruß können die D4-Bande hervorrufen (Sadezky et al., 2005).

Tabelle 2.5 stellt eine Übersicht über die verschiedenen Raman-Banden von Ruß, Graphitpulver und HOPG zusammen.

**Tabelle 2.5. Raman-Banden erster Ordnung von Ruß, ungeordnetem Graphit und hochgeordnetem Graphit (Bandenintensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach; nach Sadezky et al., 2005).**

Bande	Raman-Verschiebung [ $\text{cm}^{-1}$ ]			Schwingungsmode
	Ruß	ungeordneter Graphit	hochgeordneter Graphit (HOPG)	
G	$\sim 1580$ , s	$\sim 1580$ , s	$\sim 1580$ , s	ideales graphitisches Gitter ( $E_{2g}$ -Symmetrie) (Tuinstra und Koenig, 1970; Wang et al., 1990)
D1	$\sim 1350$ , vs	$\sim 1350$ , m	-	ungeordnetes graphitisches Gitter (Graphenkanten, $A_{1g}$ -Symmetrie) (Tuinstra und Koenig, 1970; Wang et al., 1990)
D2	$\sim 1620$ , s	$\sim 1620$ , w	-	ungeordnetes graphitisches Gitter (oberflächliche Graphenschichten, $E_{2g}$ -Symmetrie) (Wang et al., 1990)
D3	$\sim 1500$ , m	-	-	amorpher Kohlenstoff (Jawhari et al., 1995)
D4	$\sim 1200$ , w	-	-	ungeordnetes graphitisches Gitter ( $A_{1g}$ -Symmetrie), organische (Polyene, Ketone, Lactone etc.) und anorganische Verbindungen (Al-Jishi und Dresselhaus, 1982; Dippel et al., 1999; Liu et al., 2010)

Die Raman-Spektren von HOPG, Graphitpulver und verschiedenen Rußen sind in Abbildung 2.15 links dargestellt. Gemäß Sadezky et al. (2005) eignet sich für die mathematische Beschreibung der Raman-Spektren von Rußen mit G-Peak und D-Peak am besten eine Fünf-Banden-Regression, bei der die G-, D1-, D2- und D4-Bande jeweils durch eine Lorentz-artige Bandenform und die D3-Bande durch eine Gauß-förmige Bandenform beschrieben werden. Eine solche Regression ist beispielhaft für GfG-Ruß (siehe Kapitel 3.1.3) in Abbildung 2.15 rechts gezeigt.



**Abbildung 2.15.** Raman-Spektren von hochgeordnetem Graphit (HOPG), Graphitpulver und verschiedenen Rußen (links; GfG-Ruß: Graphitfunken-Ruß, SRM-1650-Ruß: Referenzstandard, LDV-Ruß: Ruß eines Leichtkraftfahrzeuges, Printex-XE2-Ruß: kommerzieller Ruß; modifiziert und übersetzt nach Ivleva et al., 2007a); Fünf-Banden-Regression des G- und D-Peaks für GfG-Ruß nach Sadezky et al. (2005) mit G-, D1-, D2-, D3-, D4-Bande (rechts; modifiziert und übersetzt nach Schmid, 2012).

Anhand der mathematischen Regression der Raman-Spektren lassen sich die spektralen Parameter zur Beschreibung der Rußstruktur berechnen. So wurde durch verschiedene Studien gezeigt, dass insbesondere das Intensitätsverhältnis  $I_D/I_G$  von D-Peak zu G-Peak sowie die Halbwertsbreiten beider Peaks mit steigender struktureller Ordnung des Rußes oder des Graphits sinken (Wang et al., 1990; Jawhari et al., 1995). Beispielsweise stellten Tuinstra und Koenig (1970) für Graphitkristallite fest, dass die Intensität des D-Peaks relativ zum G-Peak mit steigender struktureller Ordnung abnimmt. Dementsprechend formulierten Tuinstra und Koenig den Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis  $I_D/I_G$  von D-Peak zu G-Peak und der durchschnittlichen Ausdehnung  $L_a$  der Kohlenstoffkristallite parallel zu den graphitischen Schichtebenen folgendermaßen:

$$L_a = C \frac{I_D}{I_G}$$

Dabei entspricht  $C$  einer Konstanten, welche aufgrund der Dispersivität der D-Bande von  $\lambda_0$  abhängig ist (Matthews et al., 1999). Für  $\lambda_0 = 514,5$  nm beträgt  $C \approx 4,4$  nm (Tuinstra und Koenig, 1970).

Weitere Raman-spektrale Parameter wurden von Ivleva et al. (2007a und 2007b) und Knauer et al. (2009a und 2009b) diskutiert. Dabei stellten sich insbesondere die Halbwertsbreite der D1-Bande als auch die relative Intensität  $R3$  der D3-Bande mit  $R3 = I_{D3} / (I_G + I_{D2} + I_{D3})$  als geeignete Parameter für die Beschreibung der Struktur verschiedener Ruße heraus. Diese Parameter wurden außerdem mit den Verhältnissen der Gehalte an elementarem Kohlenstoff (EC; engl. *elemental carbon*; siehe Kapitel 2.4.3) zu Gesamtkohlenstoff (TC; engl.: *total carbon*; siehe Kapitel 2.4.3) in den jeweiligen Rußen korreliert (Ivleva et al., 2007a). Ferner gelang es Knauer et al. (2009a und 2009b) die genannten Raman-Parameter mit dem Rußabbrandverhalten während der Temperatur-programmierten Oxidation (TPO) der jeweiligen Ruße zu korrelieren. So sank  $R3$  des GfG-Rußes mit steigender Temperatur infolge des Abbrands amorpher Kohlenstoffs, bevor der Abbrand graphitischer Kohlenstoffs einsetzte.

Ferner entwickelte Schmid et al. (2011) die Methode der Multiwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie (MWRM). Mittels dieser Methode können anhand der bei unterschiedlichen  $\lambda_0$  erhaltenen Raman-Spektren Aussagen über die Reaktivität des entsprechenden Rußes getroffen werden (detaillierte Beschreibung siehe Kapitel 2.4.2). Grundlage der MWRM-Methode ist die Dispersivität der D-Bande, welche eine Besonderheit kohlenstoffhaltiger Materialien wie Graphit, Glaskohlenstoff, amorpher Kohlenstoff oder Ruß ist (Vidano et al., 1981; Wang et al., 1990; Matthews et al., 1999). Gemäß Matthews et al. (1999) beruht die Dispersivität auf Resonanzeffekten der Raman-Streuung. Sie äußert sich in der Abhängigkeit der relativen Intensität und der Raman-Verschiebung des D-Peaks in Abhängigkeit der eingesetzten Anregungswellenlänge  $\lambda_0$ , während die G-Bande unverändert bleibt (Ferrari und Robertson, 2000; Sadezky et al., 2005). Der Effekt der Dispersivität auf die Raman-Spektren von Graphitpulver und Dieselruß ist in Abbildung 2.16 dargestellt. Die anhand der MWRM ermittelten Differenzintegrale  $DI_{785\text{ nm} - 532\text{ nm}}$  und  $DI_{633\text{ nm} - 532\text{ nm}}$  zwischen den Spektren bei  $\lambda_0 = 785$  nm und  $\lambda_0 = 532$  nm bzw. zwischen den Spektren bei  $\lambda_0 = 633$  nm und  $\lambda_0 = 532$  nm sind in dunkelgrau bzw. hellgrau dargestellt.

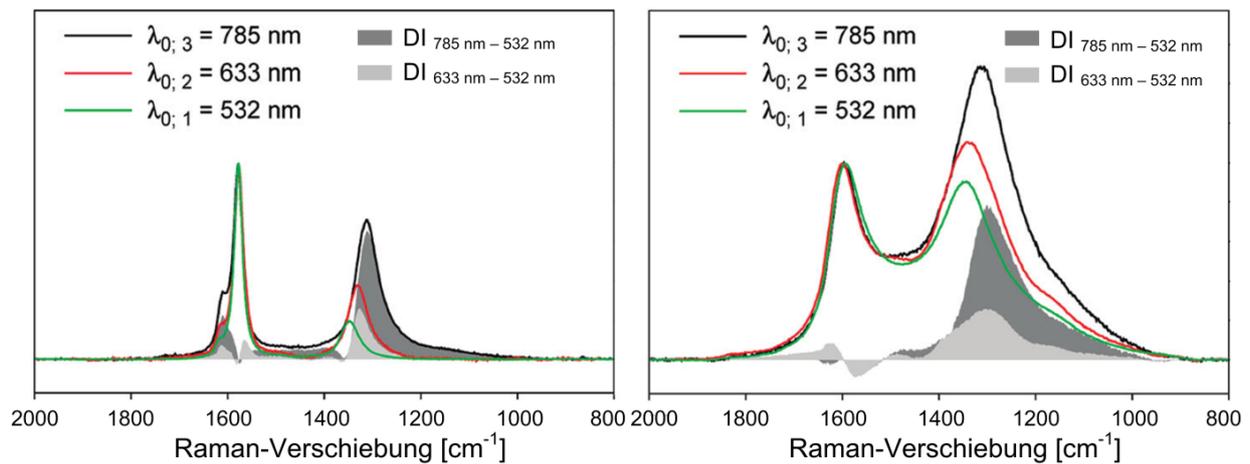


Abbildung 2.16. Raman-Spektren von Graphitpulver (links) und Dieselruß (rechts). Die Differenzintegrale (DI) der Spektren bei unterschiedlichen Laseranregungswellenlängen  $\lambda_0$  sind in grau dargestellt (modifiziert und übersetzt nach Schmid et al., 2011).

#### 2.4.2 Rußreaktivitätsanalyse mittels Temperatur-programmierter Oxidation (TPO)

In der vorliegenden Arbeit wird die Temperatur-Programmierte Oxidation (TPO) zur Charakterisierung der thermochemischen Eigenschaften von Ruß angewendet. Während der Analyse wird die Filterrußprobe von einem beheizten Gasstrom definierter Zusammensetzung durchströmt. Die Temperatur des Gasstroms wird dabei sukzessive erhöht und die Oxidationsprodukte mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR-Spektrometer) qualifiziert und quantifiziert. Ergebnis der TPO-Analyse ist das sogenannte TPO-Profil, welches die Emissionen von  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  in Abhängigkeit der vorherrschenden Temperatur darstellt. Anhand des TPO-Profiles lassen sich Aussagen über Reaktionsmechanismen und die Temperaturen, bei denen diese stattfinden, treffen. Außerdem ist auch die isotherme Durchführung der TPO-Analyse möglich, was in der Regel zur Bestimmung von Reaktionskinetiken angewandt wird (Stanmore et al., 2001; Messerer et al., 2006). Gegenüber der thermogravimetrischen Analyse (TGA), bei der sich der pulverförmige Ruß zumeist in einem vom Gasstrom umflossenen Tiegel befindet und die Massenabnahme der Probe während der Oxidation detektiert wird, besitzt die TPO den Vorteil, dass der auf einem Filter abgeschiedene Ruß vom Gasstrom durchflossen wird und somit die im DPF vorherrschenden Bedingungen besser simuliert (Stanmore et al., 2001).

Zur Reaktivitätsanalyse von Dieselrußen wendeten Schmid et al. (2011) die TPO an. Dabei enthielt der Gasstrom 5 vol.%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  und wurde mit  $5 \text{ K min}^{-1}$  von 373 K bis 1053 K beheizt. Die Emissionsprofile verschiedener Dieselruße wurden anschließend mit denen von GfG-Ruß und Graphitpulver verglichen. Entsprechende TPO-Profile sind in Abbildung 2.17

gezeigt. Demnach weist Graphitpulver bis 773 K keine Emissionen von  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  auf. Die Temperatur der maximalen Emission  $T_{\text{max}}$  von  $\text{CO}_2 + \text{CO}$ , welche nach Schmid et al. (2011) als Kriterium für die Rußreaktivität dient, liegt für Graphit bei 1033 K. Der GfG-Ruß besitzt eine deutlich tiefere  $T_{\text{max}}$  und ist dementsprechend deutlich reaktiver als Graphitpulver. So beobachteten Schmid et al. (2011) für GfG-Ruß einen Hauptemissionspeak mit  $T_{\text{max}}$  bei 788 K sowie eine vorgelagerte Emissionsschulter. Schmid et al. ordneten die Emissionen des Hauptemissionspeaks der Oxidation der graphitischen Kristallite im Ruß zu, während die Emissionsschulter der Oxidation amorphen oder höchst ungeordneten graphitischen Struktureinheiten zugeordnet wurde. Zusätzlich ist von einem geringen Anteil höchst geordneter Graphiteinheiten im GfG-Ruß auszugehen, da die Oxidation des Rußes bis zur Höchsttemperatur von 973 K nicht abgeschlossen ist. Alle von Schmid et al. (2011) untersuchten Dieselruße zeigen entsprechend ihrer strukturellen Ordnung TPO-Profile mit Hauptemissionspeaks mit  $T_{\text{max}}$  zwischen 800 und 900 K und intensitätsschwache, vorgelagerte Emissionsschultern zwischen 523 und 623 K. Anhand der TPO-Profile der verschiedenen Ruße entwickelten Schmid et al. (2011) einen Reaktivitätsindex für Dieselruße, wobei sie Graphit mit  $T_{\text{max}} = 1033$  K als Reaktivitätsminimum mit 0 % Reaktivität und GfG-Ruß mit  $T_{\text{max}} = 788$  K als Reaktivitätsmaximum mit 100 % Reaktivität definierten. Demnach besitzen alle von Schmid et al. (2011) untersuchten Dieselruße einen Reaktivitätsindex zwischen 0 und 100 %.

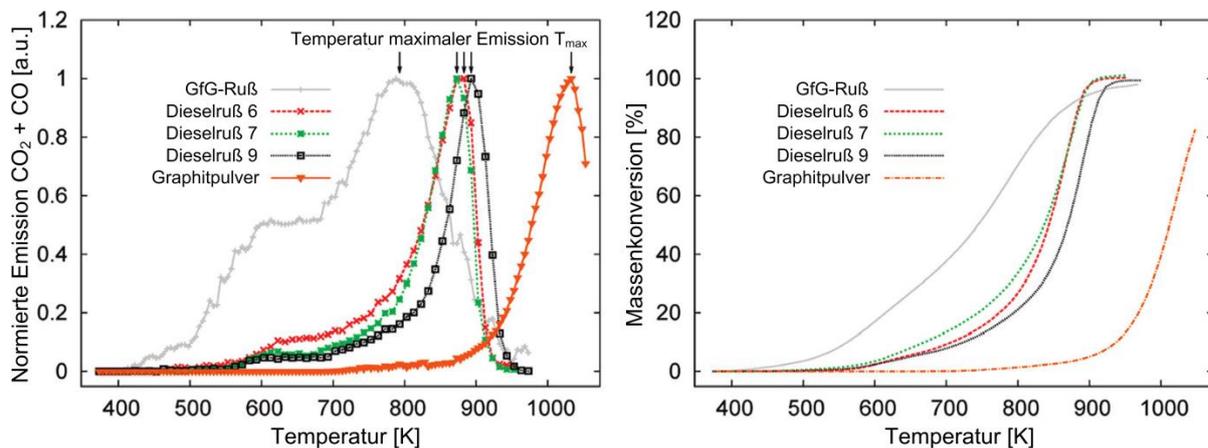
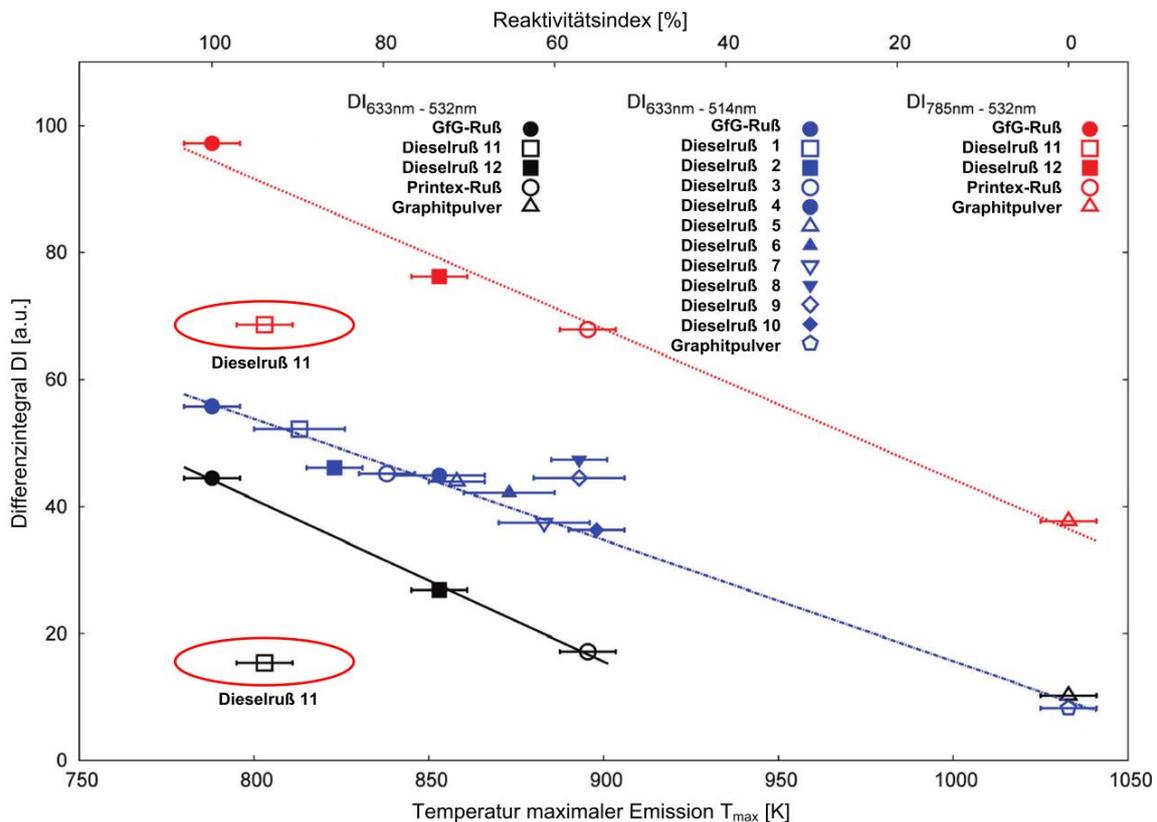


Abbildung 2.17. TPO-Profile von GfG-Ruß, drei Dieselrußen und Graphitpulver (links) und die anhand der Emissionen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  berechnete Massenkonversion während der TPO (rechts; übersetzt nach Schmid et al., 2011).

Ferner beobachteten Schmid et al. (2011) eine Korrelation zwischen  $T_{\text{max}}$  bzw. dem Reaktivitätsindex und den mittels MWRM ermittelten Differenzintegralen, welche die Rußstruktur beschreiben (siehe Kapitel 2.4.1). So steigen mit zunehmender Reaktivität eines Rußes die entsprechenden Differenzintegrale  $DI_{633 \text{ nm} - 532 \text{ nm}}$ ,  $DI_{633 \text{ nm} - 514 \text{ nm}}$  und  $DI_{785 \text{ nm} - 532 \text{ nm}}$  (siehe Abbildung 2.18). Es ist somit eine Vorhersage der Rußreaktivität mittels

MWRM möglich. Einer der Dieselruße (Dieselruß 11, rot markierte Datenpunkte) zeigt jedoch eine höhere Reaktivität als mittels MWRM vorhergesagt. Er weist im Vergleich zu den restlichen Dieselrußen einen erhöhten Ascheanteil auf. Gemäß Raman-mikroskopischer Analysen enthält die Asche Sulfate sowie die Eisenoxide Hämatit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , welche einen katalytischen Einfluss auf die Rußoxidation ausüben (siehe Kapitel 2.3.2) und somit  $T_{\text{max}}$  zu niedrigeren Temperaturen verschieben können. Daher soll in der vorliegenden Studie die TPO angewandt werden, um die thermochemische Reaktivität von intern gemischten Rußen in Zusammenhang mit deren chemischer Zusammensetzung und deren Rußstruktur zu charakterisieren. In diesem Zusammenhang zeigten Neri et al. (1997) bereits, dass die TPO eine geeignete Methode zur Untersuchung des katalytischen Einflusses von Metalloxiden auf die Rußoxidation ist. Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit untersuchten Neri et al. (1997) allerdings extern gemischte Ruße (siehe Kapitel 2.3.2).



**Abbildung 2.18.** Korrelation zwischen Differenzintegral der MWRM und Temperatur der maximalen Emission  $T_{\text{max}}$  bzw. Reaktivitätsindex (modifiziert und übersetzt nach Schmid et al., 2011).

Des Weiteren kann mittels TPO der Einfluss verschiedener Oxidantien auf die Rußoxidation untersucht werden (Setiabudi et al., 2004; Messerer et al., 2006). So können abgasrelevante Gaszusammensetzungen aus  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und/oder  $\text{H}_2\text{O}$  für die TPO-Analyse angewendet werden und durch Vergleich verschiedener solcher Mischungen der Einfluss einzelner Gaskomponenten auf die Oxidation unterschiedlicher Ruße bestimmt werden. Auch die

Analyse unter Inertgasatmosphäre ist möglich. Letztere Analyse wird auch als Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) bezeichnet und dient der Ermittlung des Gehalts an sauerstofffunktionellen Gruppen im Ruß oder sauerstoffspendenden Aschebestandteilen (Du et al., 1990; Neri et al., 1997).

### 2.4.3 Kohlenstoffanalyse mittels thermooptischer Methoden

Der Gesamtkohlenstoffgehalt (TC, engl.: *total carbon*) wird traditionell als die Summe aus organischem Kohlenstoff (OC, engl.: *organic carbon*) und elementarem Kohlenstoff (EC, engl.: *elemental carbon*) definiert. Somit werden anorganische Carbonatsalze bei dieser Definition des TC ausgeschlossen (Pöschl, 2005). Elementarer Kohlenstoff EC wird mitunter aufgrund seines hohen Absorptionskoeffizienten als *black carbon* (BC, engl.) bezeichnet (Horvath, 1993). Allerdings weist Petzold et al. (2013) darauf hin, dass der Begriff EC ausschließlich für die Beschreibung von Messergebnissen thermischer und thermooptischer Methoden verwendet werden sollte. Nach Petzold et al. (2013) ist der Begriff BC lediglich für die Beschreibung lichtabsorbierender kohlenstoffhaltiger Materie passend und sollte daher nur im Rahmen von Lichtabsorptionsexperimenten verwendet werden.

Die Gehalte von TC, OC und EC bzw. BC in Aerosolen werden häufig herangezogen, um den Einfluss kohlenstoffhaltiger Aerosolbestandteile auf die Sichtverhältnisse und den Strahlungshaushalt der Erde einzuschätzen (Watson et al., 2005). Während organische Kohlenstoffverbindungen (OC) Licht des sichtbaren Wellenlängenbereichs vorwiegend streuen und nur geringfügig absorbieren (Penner, 1994), bewirken elementare Kohlenstoffverbindungen (EC bzw. BC) vorwiegend die Absorption des Lichts dieses Spektralbereichs (Horvath, 1993; Watson, 2002). Die Absorption des Sonnenlichts durch elementare Kohlenstoffverbindungen beeinflusst daher das Klima, indem es die Atmosphäre erwärmt und im Gegenzug den Anteil des Sonnenlichts, der die Erdoberfläche erreicht, erniedrigt (Ogren und Charlson, 1983). Weiterhin verringert elementarer Kohlenstoff die Schneeralbedo (Warren und Wiscombe, 1980; Doherty et al., 2010). Aus diesen Gründen schreibt die Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates die Messung der EC- und OC-Gehalte der Partikelfraktion mit Partikelgrößen  $\leq 2,5 \mu\text{m}$  (PM<sub>2.5</sub>) an Messstationen für den ländlichen Hintergrund vor.

Mittels thermischer oder thermooptischer Methoden werden die TC-, EC- und OC-Gehalte routinemäßig bestimmt (Schmid et al., 2001; Watson et al., 2005, Viana et al., 2007). Grundlage aller dieser Methoden ist die schrittweise Erhitzung der Filterrußprobe und die

parallele quantitative Bestimmung der kohlenstoffhaltigen Emissionsprodukte. Letztere werden vor ihrer Detektion entweder vollständig zu CO<sub>2</sub> oxidiert oder zu CH<sub>4</sub> reduziert (Watson et al., 2005). Die quantitative Detektion von CO<sub>2</sub> wird mittels nichtdispersiver Infrarot-Photometer oder coulometrischer Titration durchgeführt (Watson et al., 2005). CH<sub>4</sub> wird mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) detektiert (Petzold et al., 2013).

Es gibt zahlreiche thermische bzw. thermooptische Methoden mit unterschiedlichsten Messprotokollen, welche unter anderem die Temperaturen, Heizraten und Gasatmosphären während der einzelnen Messschritte exakt festlegen. Gemäß den meisten Messprotokollen wird die Probe zuerst unter Inertgas erhitzt. Die dabei emittierte Menge kohlenstoffhaltiger Verbindungen wird als OC-Gehalt definiert. Anschließend wird die Probe unter oxidativer Atmosphäre erhitzt. Die bei diesem zweiten Heizschritt oxidierte Kohlenstoffmenge wird als EC bezeichnet. Bei einigen wenigen Methoden wird die gesamte Analyse auch unter oxidativer Atmosphäre durchgeführt. In diesen Fällen erfolgt die Trennung zwischen OC und EC anhand einer festgelegten Grenztemperatur, unterhalb derer alle Emissionen OC und oberhalb derer alle Emissionen EC zugeordnet werden (Cachier et al., 1989a; Kirchstetter et al., 2001). Die in Deutschland durch den Verein Deutscher Ingenieure (VDI) eingeführte Richtlinie 2465, Blatt 1 beinhaltet die separate, thermische Analyse zweier Filterhälften (siehe Kapitel 3.4). Bei dieser Methode wird eine Filterhälfte einer oxidativen Atmosphäre ausgesetzt. Der dabei oxidierte Kohlenstoff wird als TC definiert. Der OC der zweiten Filterhälfte wird vor der thermischen Behandlung mittels organischer Lösungsmittel (Toluol/2-Propanol 50/50 vol.%) extrahiert. Die kohlenstoffhaltigen Emissionen der Rückstände auf der extrahierten Filterhälfte in oxidativer Atmosphäre werden als EC definiert.

Des Weiteren unterscheiden viele Methoden nicht nur zwischen EC und OC, sondern klassifizieren zusätzlich verschiedene Arten an EC und OC anhand von Temperaturintervallen, innerhalb derer die einzelnen Stoffklassen emittiert werden. So gliederte beispielsweise die thermooptische IMPROVE-Methode (engl.: *Interagency Monitoring of Protected Visual Environments*; Chow et al., 1993) die OC-Fraktion in die Klassen OC1 bis OC4 und die EC-Fraktion in die Klassen EC1 bis EC3, wobei höhere Klassen bei höheren Temperaturen emittiert werden. Ein beispielhaftes Thermogramm der IMPROVE-Methode von Chow et al. (2001) ist in Abbildung 2.19 dargestellt.

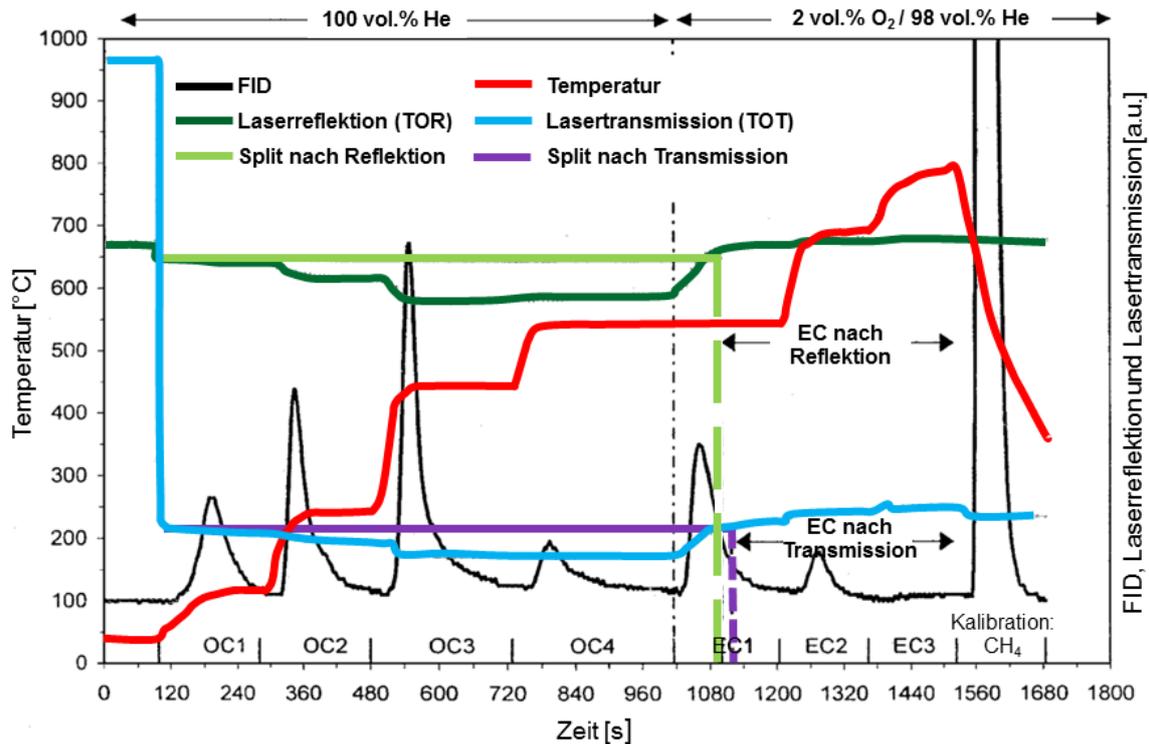


Abbildung 2.19. Thermogramm des IMPROVE-Messprotokolls (modifiziert und übersetzt nach Chow et al., 2001). Kohlenstoffhaltige Emissionen werden zu  $\text{CH}_4$  reduziert und mittels eines Flammenionisationsdetektors (FID) quantifiziert. Es wurden sowohl die Laserreflektion als auch die für die Methode üblicherweise angewendete Laserreflektion verfolgt und anhand derer die Splitpunkte nach Transmission bzw. Reflektion bestimmt. Der nach den Splitpunkten der Pyrolysekorrektur nach Reflektion und Transmission definierte EC ist als EC nach Reflektion bzw. Transmission gekennzeichnet. Die Fraktionen OC1-4 und EC1-3 sind auf der Abszissenachse markiert. Zur Kalibrierung diente eine definierte Menge  $\text{CH}_4$ .

Ein bekanntes Problem thermischer sowie thermooptischer Methoden stellt die Pyrolyse des OC dar. So kann OC während des ersten Heizschrittes partiell pyrolysieren und somit zu EC konvertiert werden. Dadurch wird der OC-Gehalt der Probe unter- und der EC-Gehalt überbestimmt. Aufgrund dieses Problems wurde bei vielen Methoden eine Pyrolysekorrektur basierend auf der thermooptischen Reflektion (TOR, engl.: *thermo-optical reflection*) oder Transmission (TOT, engl.: *thermo-optical transmission*) eingeführt (Watson et al., 2005). Bei diesen thermooptischen Methoden wird die Reflektion bzw. Transmission eines Laserlichtstrahls an bzw. durch die Probe während des gesamten Messverlaufs verfolgt. Es wird dabei angenommen, dass sich das Reflektions- bzw. Transmissionssignal nicht durch die Emission von OC, sondern lediglich durch die Bildung oder Oxidation von EC verändert. Dementsprechend bleibt das Signal während der Emission von OC zunächst konstant und sinkt, sobald OC zu EC pyrolysiert wird. Wird EC anschließend unter oxidativer Atmosphäre abgebaut, steigt das Signal wieder an. Der Zeitpunkt der Messung, bei dem nach Umschalten von inerter auf oxidative Atmosphäre die ursprüngliche Intensität des Reflektions- bzw. Transmissionssignals wieder erreicht ist und somit zuvor pyrolysiertes OC oxidiert ist, wird als Splitpunkt (engl.: *split point*) bezeichnet (Watson et al., 2005). Alle kohlenstoffhaltigen

Verbindungen, die vor diesem Splitpunkt detektiert werden, sind als OC definiert. Alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen, die nach dem Splitpunkt detektiert werden, werden als EC bezeichnet. Yang und Yu (2002) kritisieren diese Pyrolysekorrektur aus zwei Gründen: Die Pyrolysekorrektur setzt voraus, dass erstens zu EC pyrolysierter OC vor dem eigentlichen EC emittiert und zweitens eigentlicher EC und pyrolysierter OC den gleichen Absorptionskoeffizienten besitzen.

Tabelle 2.6 stellt in Anlehnung an Watson et al. (2005) eine Auswahl thermischer und thermooptischer Verfahren zur Bestimmung von TC-, EC- und OC-Gehalten dar.

**Tabelle 2.6 Auswahl thermischer und thermooptischer Messprotokolle zur Bestimmung des OC- und EC-Gehaltes von Aerosolfilterproben (in Anlehnung an Watson et al., 2005).**

Protokoll	Gas für OC-Bestimmung	Gas für EC-Bestimmung	Temperaturplateaus für OC-Klassen [K] (Dauer)	Temperaturplateaus für EC-Klassen [K] (Dauer)	Pyrolysekorrektur / detektierte Emission / Detektion
<b>IMPROVE</b>	He	98 vol.% He, 2 vol.% O <sub>2</sub>	393, 523, 723, 823 (jeweils 150-580 s)	823, 973, 1073 (jeweils 150-580 s)	TOR / CH <sub>4</sub> / FID
<b>EPA/NIOSH (Peterson und Richards, 2002)</b>	He	98 vol.% He, 2 vol.% O <sub>2</sub>	583 (60 s), 748 (60 s), 888 (60 s), 1173 (90 s)	873 (45 s), 948 (45 s), 1023 (45 s), 1098 (45 s), 1193 (120 s)	TOT / CH <sub>4</sub> / FID
<b>NIOSH 5040</b>	He	98 vol.% He, 2 vol.% O <sub>2</sub>	523 (60 s), 773 (60 s), 923 (60 s), 1123 (90 s)	923 (30 s), 1023 (30 s), 1123 (30 s), 1213 (>120 s)	TOT / CH <sub>4</sub> / FID
<b>VDI Richtlinie 2465, Blatt 1 (Deutschland)</b>	OC = TC (unbehandelte Filterhälfte) abzüglich EC (extrahierte Filterhälfte)	O <sub>2</sub>	nicht OC-, sondern TC-Bestimmung: 473 (60 s), 923 (420 s), 473 (120 s)	473 (60 s), 923 (420 s), 473 (120 s)	- / CO <sub>2</sub> / coulometr. Titration
<b>EUSAAR_1 kurz (Cavalli et al., 2010)</b>	He	98 vol.% He, 2 vol.% O <sub>2</sub>	473 (120 s), 573 (150 s), 723 (180 s), 923 (180 s)	823 (240 s), 1123 (150 s)	TOT / CH <sub>4</sub> / FID
<b>EUSAAR_2 (Cavalli et al., 2010)</b>	He	98 vol.% He, 2 vol.% O <sub>2</sub>	473 (120 s), 573 (150 s), 723 (180 s), 923 (180 s)	773 (120 s), 823 (120 s), 973 (70 s), 1123 (80 s)	TOT / CH <sub>4</sub> / FID
<b>CNRS-CEA (Frankreich; Cachier et al., 1989a, 1989b)</b>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	~613 (7200 s)	1373 (~600 s)	verschiedene Annahmen zur Pyrolyse / CO <sub>2</sub> / coulometr. Titration

Da Tabelle 2.6 nur eine geringe Auswahl an Verfahren listet, wird die Diversität dieser Methoden deutlich. Die Methoden unterscheiden sich bezüglich der angewendeten Gasatmosphären, Heizraten, Temperaturplateaus, der Dauer einzelner Temperaturplateaus, der Art der Pyrolysekorrektur, der verwendeten Laserwellenlänge bei optischer Pyrolysekorrektur, des verwendeten Kalibrierungsstandards, der Katalysatoren für die Umwandlung der Emissionsprodukte in CO<sub>2</sub> bzw. CH<sub>4</sub>, der Detektionsmethoden, der Größe der verwendeten Probenaliquote, der relativen Position des Temperaturfühlers zur Probe und der Konditionierung des Probenofens vor der Messung (Watson et al., 2005). Außerdem besteht keine einheitliche Beschreibung der Messprotokolle, was ihre Vergleichbarkeit zusätzlich erschwert. Daher ist eine Vergleichbarkeit der in verschiedenen Studien ermittelten OC- und EC-Gehalte von Aerosolproben aufgrund der Verwendung unterschiedlichster thermischer bzw. thermooptischer Messprotokolle nicht gegeben. Vielmehr werden die Begriffe EC und OC durch das jeweilige Messprotokoll definiert.

Weiterhin ist zu verzeichnen, dass die Anwesenheit anorganischer Verbindungen, welche gemischt mit den kohlenstoffhaltigen Verbindungen in der Probe vorliegen, die thermische bzw. thermooptische Analyse beeinträchtigt. So untersuchten beispielsweise Wang et al. (2010) den Einfluss anorganischer Komponenten wie den der Salze der Alkali- (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Erdalkali- (MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>) und Übergangsmetalle (CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, CuCl, ZnCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) auf die Quantifizierung von EC und OC mittels des Protokolls NIOSH 5040. Dazu belegten Wang et al. die Dieselrußschicht auf einem Quarzfaserfilter mit einer zusätzlichen Schicht der anorganischen Salze, indem sie die entsprechenden vernebelten Salzlösungen auf den bereits berußten Filter abschieden und dadurch externe Mischungen von Ruß und Salz erzeugten. Die Autoren zeigten, dass die Salze die Oxidation des EC katalysieren und die Pyrolyse des OC begünstigen. Der thermooptische Splitpunkt zwischen OC- und EC-Emission wird dabei mehr von der Erniedrigung der Oxidationstemperatur des EC als von der Pyrolyse des OC beeinflusst. Bei allen getesteten Verhältnissen von Metall zu Kohlenstoff M/C führte die Anwesenheit der meisten Salze zu einer Erniedrigung des EC/OC-Verhältnisses um bis zu 80 %. Bei geringem M/C-Verhältnis erhöhten hingegen einige wenige Salze (KCl, CaCl<sub>2</sub>, CuCl, CuCl<sub>2</sub>) das EC/OC-Verhältnis. Bei Erhöhung des M/C-Verhältnisses konnte jedoch auch für diese Salze eine Erniedrigung des EC/OC-Verhältnisses gegenüber der salzfreien Probe beobachtet werden. Demnach konnten Wang et al. (2010) zeigen, dass die EC/OC-Verhältnisse von Umweltaerosolen, welche mittels thermooptischer Methoden bestimmt werden, aufgrund der Anwesenheit anorganischer Salze große Messunsicherheiten aufweisen.

Ferner untersuchten Wang et al. (2012) den Kohlenstoffgehalt von Schnee- und Eisproben. Der Kohlenstoff lag in Form von Agglomeraten vor, welche mit anorganischen Mineralien gemischt waren. Wang et al. zeigten, dass diese Mineralien die EC/OC-Bestimmung mittels des IMPROVE-Protokolls signifikant beeinflussen. So beeinträchtigen die Mineralien die Pyrolysekorrektur mittels thermooptischer Reflektion (TOR), indem sie eine erhebliche Erniedrigung des Reflektionssignals während der OC-Emission bewirken. Aufgrund des hohen Anteils von Hämatit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in den Proben, führten Wang et al. die thermooptische Analyse nach gleichem Protokoll bei einer kommerziellen, reinen Probe von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch. Dabei wurde zum gleichen Zeitpunkt des Messprotokolls ebenfalls eine reversible Erniedrigung des Reflektionssignals beobachtet. Die Autoren vermuten eine Veränderung der optischen Eigenschaften des Eisenoxids während der thermischen Behandlung. Dies beeinträchtigt die optische Pyrolysekorrektur maßgeblich.

Rückblickend auf die hohe Anzahl an Studien zur thermischen und thermooptischen Kohlenstoffanalyse, bezweifeln Watson et al. (2005), dass weitere Labor- und Protokollvergleiche den Informationsgehalt bestehender Studien erweitern, sofern diese nicht systematisch den Einfluss bestimmter Probeneigenschaften untersuchen. Watson et al. bemängeln die fehlende Systematisierung in vielen Studien sowie das Fehlen von Erklärungen für beobachtete Effekte. Ferner erklären die Autoren die Notwendigkeit der Generierung reproduzierbarer und gut charakterisierter Proben, welche als Modelle für umweltrelevante Proben dienen. Zukünftige Studien sollten nach Watson et al. daher einfache, aber auch komplexe Situationen wie Mischungen von Kohlenstoff mit anorganischen Mineralien detailliert an Modellsubstanzen untersuchen.

Neben der Untersuchung des Einflusses verschiedener gasförmiger Abgaskomponenten und verschiedener intern gemischter Mineralien auf die Rußzusammensetzung, die Rußstruktur und die thermochemischen Eigenschaften von Ruß soll auch die Begutachtung der Anwendbarkeit thermooptischer Methoden auf solche intern gemischten Ruße Bestandteil der vorliegenden Arbeit sein.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Rußproben

##### 3.1.1 Generelle Verfahren zur Rußprobensammlung

Die labortechnisch synthetisierten Modellruße wurden auf Filtern oder thermophoretisch als Pulver auf einer Aluminiumplatte gesammelt.

Für die thermophoretische Sammlung wurde ein thermischer Plattenabscheider nach Messerer et al. (2003) verwendet. Eine schematische Darstellung dieses Abscheiders ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Der Abscheider besteht aus einer Deckplatte aus Edelstahl, welche mittels Heizpatronen temperiert wird, und einer Grundplatte aus Aluminium. Letztere wird mittels eines Aggregats (Kryo Thermat 140, Haake, Deutschland) gekühlt. Die Temperaturen beider Platten werden mittels NiCrNi-Thermofühlern (Typ K, HKMTSS-150, Newport Omega, Deutschland) kontrolliert und gesteuert. Beide Platten werden durch eine Silikondichtung auf einem Abstand von  $\sim 0,5$  mm gehalten. Das Aerosol wird mittels einer Pumpe in den Messingeinlass des Abscheiders gesaugt. Aufgrund des thermophoretischen Effekts wird die ursprünglich horizontale Trajektorie der Partikel in Richtung der kälteren, unteren Platte abgelenkt. Die Partikel scheiden sich folglich auf dieser Platte ab (Schadt und Cadle, 1956).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eisenhaltiger Ruß und sein nicht eisenhaltiges Analogon mittels des oben beschriebenen thermophoretischen Abscheiders gesammelt. Die obere Platte wurde dabei auf 473 K temperiert, die untere hingegen auf 353 K gekühlt. Auf diese Weise konnten innerhalb von 6 h bis zu 120 mg des eisenhaltigen Rußes oder 13 mg des eisenfreien Rußes gesammelt werden.

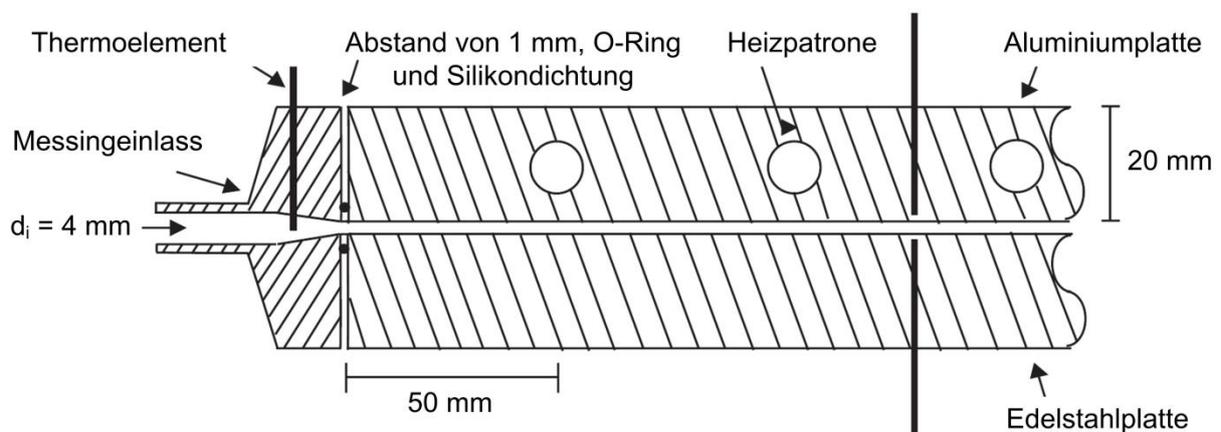
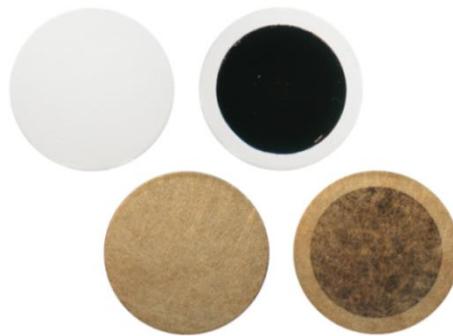


Abbildung 3.1. Schematischer Aufbau des thermophoretischen Abscheiders (übersetzt nach Messerer et al., 2003).

Weiterhin wurden für das Abscheiden von Ruß Quarzfaserfilter (Durchmesser 47 mm, ohne Bindemittel, QR-100, Advantec, Japan) oder Metallfaserfilter verwendet. Die Letzteren wurden mit einem Durchmesser von 46,1 mm aus Metallfaservliesmatten (Bekipor ST DPF 701, Bekeart, Belgien) gestanzt. Das Material dieser Vliesmatten bestand aus einer Fe-Cr-Al-Legierung nach DIN EN 1.4767 und wurde aufgrund seiner hohen Porosität und seiner homogenen Struktur gewählt.

Zusätzlich zeigen sowohl die Quarzfaser- als auch die Metallfaserfilter eine hohe thermische Stabilität und nur geringe oder keine Signale bei der Raman-mikroskopischen Analyse des gefilterten Rußes. Die mechanische Stabilität der Metallfaserfilter ist deutlich höher als die der Quarzfaserfilter, wodurch die Handhabung der Metallfaserfilter einfacher ist. Jedoch werden bei den Metallfaserfiltern längere Probensammelzeiten benötigt, da ihre Abscheideeffizienz aufgrund größerer Filterporen geringer als die der Quarzfaserfilter ist. Abbildung 3.2 zeigt die Quarzfaser- und Metallfaserfilter jeweils vor und nach der Berußung.



**Abbildung 3.2.** Quarzfaserfilter (obere Reihe) und Metallfaserfilter (untere Reihe) jeweils vor (links) und nach Berußung (rechts).

Sämtliche Filter wurden vor ihrer Verwendung in einem Muffelofen (Heraeus, Deutschland) bei 773 K für 20 bis 24 h in Luft vorbehandelt, um eventuelle organische Verunreinigungen zu entfernen. Die Filter wurden vor und nach der Beladung mit Ruß gewogen und der Mittelwert aus jeweils drei gravimetrischen Bestimmungen herangezogen. Zur Beladung der Filter wurden Filterhalter verwendet. Diese wurden durch einen Kupferring gedichtet. Eine zusätzliche Edelstahlblende wurde dabei so auf den Filter gelegt, dass während der Beladung ein Filterrand von etwa 4 mm unbeladen blieb. Dieser Rand ermöglichte die einfache und saubere Handhabung der Filterproben. Es wurde stets eine Beladung zwischen 2,5 und 5,0 mg angestrebt, um bei anschließenden Analysen mittels Temperatur-programmierter Oxidation (TPO) bzw. Desorption (TPD) ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen und die Vergleichbarkeit der Proben zu ermöglichen.

Alle Pulver- und Filterproben (außer jene für Alterungsexperimente, Kapitel 3.1.2) wurden bei Raumtemperatur unter trockener Atmosphäre in einem Exsikkator über Silicagel gelagert.

### 3.1.2 Intern gemischter Modellruß

Intern gemischte Rußaerosole wurden labortechnisch generiert, um Ruße definierter Zusammensetzung systematisch bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften zu charakterisieren. Anhand der Untersuchungen sollen Erkenntnisse über den Einfluss von Mineralien auf die Verbrennung von Aerosolen verschiedener Quellen und unbekannter Zusammensetzung gewonnen werden.

Für die labortechnische Synthese intern gemischter eisenhaltiger Rußaerosole wurde ein Diffusionsbrenner verwendet. Ein Schema des Aufbaus ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Über eine Düse wurde Propan (nach DIN 51622, Tyczka Totalgaz, Deutschland) mit einem Fluss von  $0,27 \text{ L min}^{-1}$  ( $0,28 \text{ L min}^{-1}$  für Alterungsexperimente) in den Brenner geleitet. Ein Luftstrom von  $3,5 \text{ L min}^{-1}$  umströmte konzentrisch die Düse. Zusätzlich wurde die Flamme mit gasförmigem Eisenpentacarbonyl  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  dotiert, indem ein Strom von Stickstoff  $\text{N}_2$  (reinst) durch ein Reservoir von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (Sigma Aldrich, USA) geleitet wurde und mit dem Luftstrom vor der Flamme gemischt wurde. Das Reservoir wurde auf  $313 \text{ K}$  temperiert. Durch die Regulierung des Stickstoffstroms (zwischen  $0$  und  $0,17 \text{ L min}^{-1}$ ) konnte die Menge des in die Flamme geleiteten  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und somit die Menge der Eisenverbindungen im Ruß variiert werden. Ein Stickstoffstrom von  $0 \text{ L min}^{-1}$  entsprach dem eisenfreien Analogon der eisenhaltigen Ruße. Das rußhaltige Abgas wurde mittels eines weiteren Stickstoffstroms von  $3,0 \text{ L min}^{-1}$ , welcher orthogonal zur Flamme und oberhalb dieser verlief, verdünnt und abgekühlt. Alle Gasströme wurden mittels Rotametern (Rota, Deutschland) geregelt und kontrolliert. Mittels einer Pumpe wurde das Aerosol aus dem offenen Brennerauslass gesammelt. Vor der Sammlung wurde das Aerosol mit Hilfe eines mit Silicagel gefüllten Diffusionstrockenrohres getrocknet. Die Sammlung des Rußes erfolgte entweder thermophoretisch in Pulverform oder auf vier parallel installierten Quarzfaserfiltern.

Der Eisengehalt der Ruße wurde anschließend mittels ICP-MS (siehe Kapitel 3.2.1) ermittelt. Es wurden Filterrußproben ohne Eisenzusatz (gemäß ICP-MS-Analyse  $< 0,5 \%$  (m/m) Fe) und mit Eisengehalten von  $11$  bis  $72 \%$  (m/m) bezogen auf die Gesamtprobenmasse erhalten. Pulverproben wurden ebenfalls ohne Eisenzusatz und mit Eisengehalten von  $17$  bis  $53 \%$  (m/m) generiert.

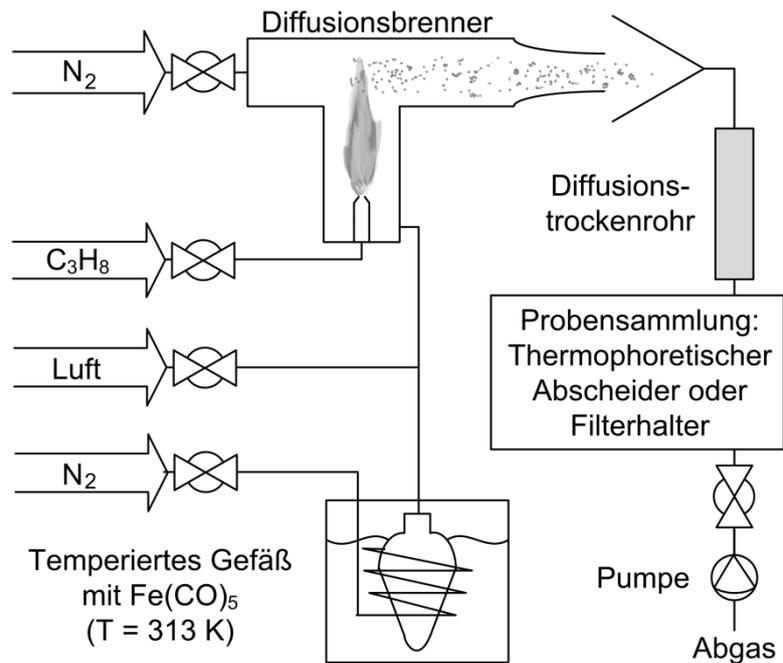


Abbildung 3.3. Aufbau für die Herstellung intern gemischter, eisenhaltiger Modellruße.

Zur Überprüfung der Lagerbedingungen wurden mit dem eisenhaltigen Ruß Alterungsexperimente durchgeführt. Dabei sollte ermittelt werden, ob die intern mit dem Ruß gemischten Eisenverbindungen oxidiert werden bzw. diese bereits als Katalysator für die Rußoxidation bei Raumtemperatur dienen können.

Für diesen Zweck wurden an drei aufeinander folgenden Tagen täglich bis zu acht Rußproben auf Quarzfaserfiltern unter den gleichen Bedingungen gesammelt. Jeweils eine der Proben eines jeden Tages wurde für die ICP-MS-Analyse verwendet. Die Eisengehalte der Proben lagen demnach bei 8 % (m/m). Zwei Proben wurden direkt nach der Probennahme mittels Raman-Mikrospektroskopie (RM) und Temperatur-programmierter Desorption (TPD) analysiert. Die anderen Proben wurden dem Alterungsexperiment unterzogen. Dabei wurden die Proben unter drei verschiedenen Bedingungen gelagert:

- Exsikkator, trocken (über Phosphorpentoxid  $P_2O_5$ ) unter Luft
- Exsikkator, trocken (über Phosphorpentoxid  $P_2O_5$ ) unter Argon
- Exsikkator, 76 % relative Luftfeuchte (rL; über gesättigter NaCl-Lösung) unter Luft

Es wurden jeweils zwei Proben der gleichen Lagerbedingung nach 6 und 13 Tagen mittels RM und TPD analysiert und somit für jede Lagerdauer und -bedingung eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Die Alterungsexperimente zeigten keine Veränderung der Rußstruktur und Rußreaktivität mit zunehmender Lagerdauer bzw. variierender Lagerbedingung. Entsprechende Raman-Spektren und TPD-Profile sind im Anhang (Kapitel 6.5.1) abgebildet.

Da bisher nur die Herstellung von Rußen, welche extern mit Salzen gemischt sind, in der Literatur beschrieben wurde (Ciambelli et al., 1996b; Neeft et al., 1996 und 1998; Castoldi et al., 2009; Wang et al., 2010), wurde eine neue Methode zur Synthese von intern gemischten salzhaltigen Rußaerosolen erarbeitet. Bei dieser Technik wurden wässrige Salzlösungen vernebelt und direkt in die Brennerflamme gesprüht.

Für die beschriebene Methode wurde ein ähnlicher Aufbau wie für die Herstellung der eisenhaltigen Rußaerosole verwendet (siehe Abbildung 3.4). Dabei betrug der Propanfluss durch die Brennerdüse  $0,14 \text{ L min}^{-1}$  und wurde von einem Luftstrom von  $4,15 \text{ L min}^{-1}$  umströmt. In diesem Fall wurde die Flamme jedoch mit Salzaerosolen versetzt. Für diesen Zweck wurde ein *Cross-Flow-Zerstäuber*, welcher die Lösungen der Salze Calciummethansulfonat  $\text{Ca}(\text{MeSO}_3)_2$  ( $\text{Me} = \text{CH}_3$ ; ABCR GmbH und Co. KG, Deutschland), Cer(IV)sulfat  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  (Sigma Aldrich, USA), Natriumsulfat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Sigma Aldrich, USA) und Natriumchlorid  $\text{NaCl}$  (Sigma-Aldrich, USA) in Reinstwasser vernebelte, eingesetzt. Wie bereits beschrieben, finden Calciumsulfonate häufig Anwendung als Schmieröladditive und zersetzen sich im Motor zu Calciumsulfat  $\text{CaSO}_4$ , welches schlussendlich im Ruß wiederfindbar ist. Da  $\text{CaSO}_4$  schwer wasserlöslich ist, wurde für die Synthese von  $\text{CaSO}_4$ -haltigem Ruß analog den Calciumsulfonatadditiven im Schmieröl eine Lösung von  $\text{Ca}(\text{MeSO}_3)_2$ , welches gut wasserlöslich ist, verwendet. Durch Variation der Salzkonzentrationen in den Lösungen (von 0 bis  $52 \text{ g L}^{-1}$ ), konnte die in die Flamme dotierte Salzfracht und somit die Salzmenge im Ruß variiert werden. Undotierter (nicht salzhaltiger) Ruß wurde als Referenz hergestellt, indem Reinstwasser in die Flamme gesprüht wurde. Analog zur Synthese des eisenhaltigen Rußes wurde das Aerosol mittels eines Stickstoffstroms von  $3,00 \text{ L min}^{-1}$  orthogonal zur Flamme gekühlt und verdünnt. Die Ruße wurden demnach alle unter den gleichen Bedingungen hergestellt. Lediglich der Salzgehalt in den Spraylösungen wurde variiert. Alle Gasströme wurden mittels Rotametern (Rota, Deutschland) geregelt und kontrolliert. Das aus dem Brennerauslass strömende Aerosol wurde wiederum mittels eines Diffusionstrockenrohres getrocknet und anschließend auf drei Quarzfaserfiltern simultan gesammelt. Es wurde jeweils ein Filter mittels Ionenchromatographie (IC), RM und TPO analysiert.

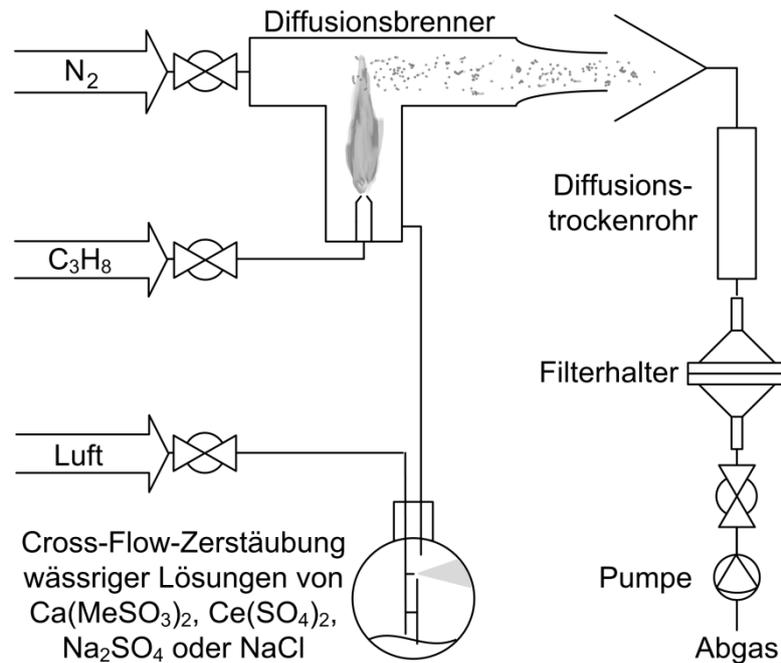


Abbildung 3.4. Aufbau für die Herstellung von Modellruß intern gemischt mit CaSO<sub>4</sub>, Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder NaCl.

Sowohl bei der Produktion von eisenhaltigen als auch salzhaltigen Rußen musste der Einfluss der Umgebungstemperatur und des Umgebungsdrucks auf die Flamme berücksichtigt werden, um eine Vergleichbarkeit von Proben, welche unter gleichen Gasflüssen generiert wurden, zu gewährleisten. Aufgrund dessen wurden stets mehrere Filter parallel und simultan beruht. So war es möglich, Filterproben des gleichen Rußes mittels verschiedener Analysemethoden (induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie ICP-MS, IC, RM, TPO, Sekundärionen-Massenspektrometrie NanoSIMS, Infrarot-Spektrometrie IR) zu untersuchen und somit den Einfluss von Umgebungstemperatur, Umgebungsdruck und zufälligen Fehlern während der Probenahme auszuschließen. Jedoch war aufgrund der limitierten Probenzahl für die ICP-MS- und die TPO-Analysen häufig keine Wiederholung der jeweiligen Messung möglich. Es musste in diesen Fällen auf die Ermittlung der jeweiligen methodischen Standardabweichung durch Messung von Referenzproben zurückgegriffen werden.

### 3.1.3 Referenzruße

Referenzruße sind notwendig, um die strukturelle Ordnung und die Oxidationsreaktivität der Modellrußproben und der Schiffsrußproben beurteilen und vergleichen zu können.

Gemäß Schmid et al. (2011) wurde für diesen Zweck Graphitpulver (Sigma Aldrich, USA) als Referenz für eine sehr hohe strukturelle Ordnung der Graphenschichten und somit eine sehr geringe Oxidationsreaktivität gewählt.

Als Referenz für eine sehr geringe strukturelle Ordnung der Graphenschichten und eine hohe Oxidationsreaktivität wurde Graphitfunkenruß (GfG-Ruß) herangezogen. Dieser wurde mittels eines Graphitfunken-Generators (GfG 1000, Palas GmbH, Deutschland) erzeugt. Der schematische Aufbau des Generators ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

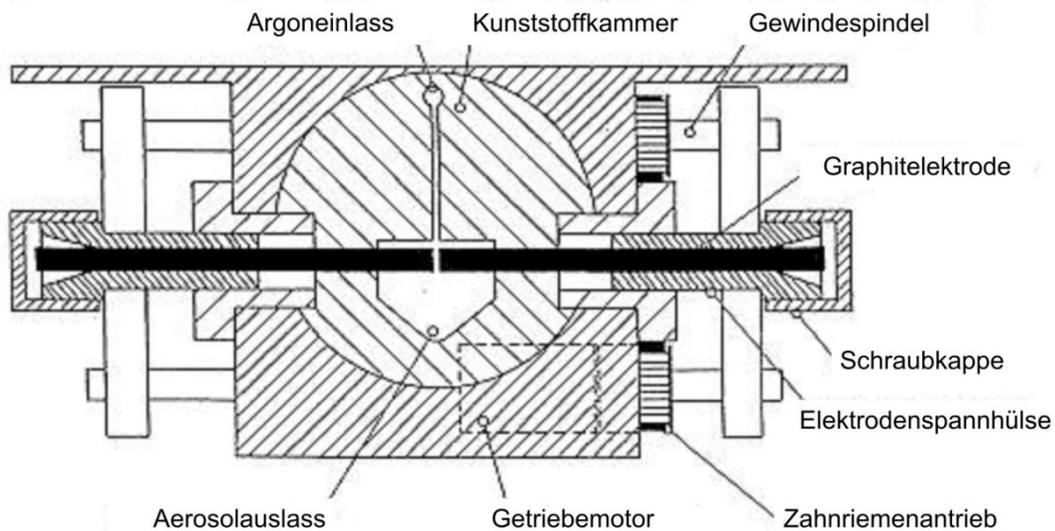


Abbildung 3.5. Schematischer Aufbau des Graphitfunken-Generators GfG 1000 (übersetzt nach Helsper et al., 1993).

Das Kernstück des Generators besteht aus zwei zylindrischen Graphitelektroden (Durchmesser 6 mm, > 99.9994 % Kohlenstoff, Alfa Aesar, USA), deren flache Seiten zueinander zeigen und sich in einem Abstand von ~1,8 mm befinden. Der Abstand beider Elektroden zueinander wird durch einen Getriebemotor mit Zahnriemenantrieb stetig konstant gehalten. Durch das Anlegen einer Hochspannung an die Elektroden wird ein Funkenüberschlag zwischen selbigen erzeugt. Ein Argonstrom verhindert dabei die Oxidation der Elektroden und transportiert den beim Funkenüberschlag erzeugten Kohlenstoffdampf ab. Der Dampf kondensiert anschließend zu Rußprimärpartikeln, welche schlussendlich Agglomerate bilden. Die Größe und Anzahl der Agglomerate ist abhängig von der Partikelkonzentration und kann durch Variation des Argonstromes oder der Frequenz der Funkenentladung geregelt werden (Helsper et al., 1993; Palas GmbH, 2010).

Aufgrund des hohen Temperaturgradienten in der Elektrodenregion und der damit verbundenen raschen Abkühlung des erzeugten Kohlenstoffdampfs besitzen die Graphenschichten der Rußprimärpartikel eine geringe strukturelle Ordnung. Dieses spiegelt sich in der hohen Oxidationsreaktivität des GfG-Rußes wider. So konnte Su et al. (2004a) mittels HR-TEM-Aufnahmen zeigen, dass GfG-Partikel homogen und sphärisch sind sowie aus stark gebogenen Graphensegmenten bestehen. Diese Segmente wiederum besitzen einfach- oder doppellagige fullerenartige Strukturen. Weiterhin wird GfG-Ruß in der Literatur

als Modell für Dieseluß beschrieben, da es die wesentlichen physikalischen Eigenschaften von Dieseluß repräsentiert (Helsper et al., 1993; Su et al., 2004a).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde GfG-Ruß isokinetisch auf Quarzfaserfiltern oder Metallfaserfiltern gesammelt. Dabei wurden bis zu vier Filter simultan und parallel beladen. Der Argoneinlassdruck in den Graphitfunken-Generator wurde auf 1 bar geregelt und die höchstmögliche Frequenz der Funkenentladung von 999 Hz gewählt.

### 3.1.4 Schiffsmotorenruße

In der vorliegenden Arbeit wurden Proben des partikelförmigen Abgases eines Schiffes bezüglich ihrer Oxidationsreaktivität untersucht. Die Probennahme wurde im Rahmen der Messkampagne TRANSPHORM (<http://www.transphorm.eu/>) durch die Kooperationspartnerin Dr. Jana Moldanová (IVL Swedish Environmental Research Institute, Schweden) durchgeführt und wird im Folgenden beschrieben. Detaillierte Ausführungen der ProbennahmeprozEDUREN sowie der Ergebnisse der Messkampagne sind in Popovicheva et al. (2012) und Moldanová et al. (2013) gegeben.

Die TRANSPHORM-Kampagne diente der Untersuchung des Abgases eines RoRo-Containerschiffes (engl.: *Roll on Roll Off*), welches die Ostsee im Oktober 2010 durchquerte. Das Seegebiet der Ostsee ist nach dem MARPOL-Übereinkommen eine Sonderzone (*Emission Control Area*), in der stringenter Beschränkungen bezüglich des PM- und NO<sub>x</sub>-Ausstoßes gelten. Die Messungen wurden am viertaktigen Hauptmotor (Wärtsilä Vasa 12V32D, Wärtsilä, Finnland) und am Hilfsmotor (Wärtsilä Vasa, Wärtsilä, Finnland) durchgeführt, wobei der Hauptmotor eine Nennleistung von 4440 kW und eine Drehzahl von 12,5 s<sup>-1</sup> aufwies. Der Hilfsmotor besaß eine Leistung von 870 kW.

Gewonnene Filterproben wurden durch die Arbeitsgruppe von Dr. Jana Moldanová und deren Kooperationspartner mittels vielfältigster Analysemethoden untersucht. Unter anderem wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Filterproben mittels ICP-MS, RM und TPO charakterisiert.

Für die TPO-Analyse wurden der Hauptmotor bei 80 % (HaM80) und der Hilfsmotor bei 50 % (HiM50) der jeweiligen Nennleistung beprobt. Dabei wurde sowohl die gesamte Partikelmasse (TSP, engl.: *total suspended particles*) als auch die Partikelfraktion mit Partikelgrößen  $\leq 2,5 \mu\text{m}$  (PM<sub>2,5</sub>) gesammelt. Die Stabilität der Motorleistung und des Kraftstoffverbrauchs wurden mittels einer Regelstange und eines Durchflussmessers

gesichert. Der Hauptmotor wurde mit HFO eines Schwefelgehalts von ~1 % (m/m) betrieben. Der Hilfsmotor wurde mit MGO eines Schwefelgehalts von ~0,1 % (m/m) gespeist. Beide Kraftstoffe sowie das verwendete Schmieröl wurden bezüglich ihrer elementaren Zusammensetzung und ihrer Dichte von DNV Petroleum Services (Norwegen) untersucht. Die Konzentrationen an Ca, Zn und P im Schmieröl liegen bei 8230, 330 bzw. 279 mg kg<sup>-1</sup>. Für die Kraftstoffe betragen die Konzentrationen aller quantifizierten Elemente (Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Pb, P, V, Fe, Ni, Zn) außer S weniger als 35 mg kg<sup>-1</sup>. Die vergleichsweise hohen Konzentrationen von Ca, Zn und P im Schmieröl bestätigen die Verwendung dieser drei Elemente als Tracer für Schmieröl.

### 3.1.5 Dieselruß und kommerzielle Ruße

Um den Einfluss verschiedener Gasmischungen von O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>O auf die Rußoxidation zu untersuchen, wurden außer GfG-Ruß und Graphitpulver auch kommerzielle Pulverruße sowie automobile pulverförmige Dieselruße herangezogen.

Zu den kommerziellen Rußen zählten Flammruß 101 (Kontrollnummer 0086102; Evonik Carbon Black GmbH, Deutschland) und Spezienschwarz 4 (Kontrollnummer 0050201; Evonik Carbon Black GmbH, Deutschland). Beide lagen in Pulverform vor.

Die automobilen Dieselruße 1, 2, 3 und 4 wurden von der MAN Truck & Bus AG (Deutschland) als Pulver bereitgestellt. Dieselruß 1 war selbiger, welcher aufgrund seines Gehaltes an Sulfat,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> als Ausreißer der MWRM-Methode von Johannes Schmid (Dieselruß 11, vergleiche Abbildung 2.18) identifiziert wurde.

Die Pulverruße wurden vorsichtig mit einem Plastikspatel in die Oberfläche der Metallfaserfilter eingerieben. Der Ruß wurde dabei auf einer Fläche mit einem Durchmesser von ~30 mm verteilt, so dass ein Rand für die nachträgliche Handhabung des Filters unbeladen blieb. Nicht anhaftende Partikel wurden in einem Stickstoffstrom abgeblasen. Es wurde dabei eine Gesamtbeladung von 2,8 bis 3,8 mg pro Probe angestrebt. Falls die Beladung zu gering war, wurde die Prozedur mit dem entsprechenden Ruß auf demselben Filter wiederholt, bis ausreichend Ruß an der Filteroberfläche anhaftete.

## 3.2 Analyse der Rußzusammensetzung

### 3.2.1 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Die Technik des unter Atmosphärendruck betriebenen induktiv gekoppelten Plasmas (ICP, engl.: *inductively coupled plasma*) wird in Kombination mit der Massenspektrometrie (MS) routinemäßig zur Elementbestimmung angewandt. Induktiv gekoppelte Plasmen lassen sich als flammenähnliche elektrische Entladungen in Gasen beschreiben. Sie entstehen in der sogenannten Plasmaquelle, in der das Plasmagas Argon, ein Hilfsgas sowie das Analytaerosol durch konzentrische Quarzröhren zusammengeführt werden. Das Rohrende ist von einer Induktionsspule umwunden. Durch das an die Spule angelegte Wechselfeld entsteht nach Initialzündung ein intensives Argonplasma. Im Plasma werden bei Temperaturen zwischen 5000 und 12500 K die in das Plasma zerstäubten Analyten atomisiert und ionisiert (Cammann, 2001). Aufgrund der sehr hohen Temperaturen ist diese Art der Ionisierung sehr effizient und eignet sich daher zur Simultanbestimmung einer Vielzahl von Elementen (Cammann, 2001). Die Technik der ICP wird häufig mit der Massenspektrometrie (MS) als Detektionsmethode gekoppelt. Im Massenspektrometer werden die im Plasma generierten einfach geladenen Elementkationen gemäß ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses  $m/z$  separiert und detektiert. Die ICP-MS zeichnet sich durch kurze Analysenzeiten, die Möglichkeit der simultanen Multielementanalyse mit sehr geringen Nachweisgrenzen von 1 bis  $10^{-3}$  ppb und einem großen dynamischen Konzentrationsbereich von ca. acht Größenordnungen aus (Skoog und Leary, 1996; Cammann, 2001).

Die eisenhaltigen Rußproben sowie die Schiffsdieselußproben der TRANSPHORM-Messkampagne wurden mittels ICP-MS analysiert. Dafür wurde das Gerät Elan 6100 (PerkinElmer, USA) verwendet. Die Quarzfaserfilter- bzw. Pulverproben wurden vor der Analyse aufgeschlossen. Gegebenenfalls wurden dafür die beladenen Filter halbiert oder geviertelt. Von den Pulverrußen wurden je nach zur Verfügung stehender Probenmenge 3 bis 30 mg eingewogen. Metallfaserfilterproben wurden nicht für ICP-MS-Analysen verwendet. Für den Aufschluss wurden die Proben in 8,00 mL Säure bestehend aus 6,00 mL Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  und 2,00 mL Flusssäure HF gegeben und mittels Mikrowellendruckaufschluss (Gerät MARSXpress, CEM, Deutschland) in Lösung überführt. Je nach Gehalt und Bestimmungsgrenze der jeweiligen Elemente wurden die Lösungen zur Messung verdünnt.

Zur Analyse wurden die Lösungen mittels eines Argondrucks von 4 bar zum Zerstäuber des ICP-Gerätes gepumpt und dort fein zerstäubt. Nach ihrer Atomisierung und Ionisierung im

Plasma wurden die Analyten über den Interface-Bereich des Gerätes schließlich in das Massenspektrometer bei  $10^{-2}$  mbar überführt. Dort fokussierte zunächst eine Ionenoptik die Ionen. Anschließend wurden die Ionen im Quadrupol separiert und mittels eines Photomultipliers detektiert.

Der Eisengehalt der labortechnisch erzeugten Quarzfaserfilterproben wurde mittels des Eisengehaltes eines unbeladenen Blindfilters des gleichen Materials korrigiert. Die Ergebnisse werden als prozentualer Gewichtsanteil des Eisens an der Gesamtbeladungsmasse (% (m/m)) angegeben. Die methodische Standardabweichung betrug 4,9 % (m/m) und wurde anhand von vier simultan gesammelten Rußproben bestimmt. Der Ruß, der ohne Eisenzugabe generiert wurde, hatte laut ICP-MS-Analyse einen Eisengehalt  $< 0,5$  % (m/m) Fe.

### 3.2.2 Ionenchromatographie (IC)

Die Ionenchromatographie (IC) dient der chromatographischen Trennung und der anschließenden Quantifizierung von Ionen. Dabei können je nach Wahl des Säulenmaterials und des Eluenten Kationen oder Anionen getrennt werden. Die Trennung dieser Ionen basiert auf der Gleichgewichtsverteilung der Analyten zwischen mobiler Phase und stationärer Phase. Als mobile Phase werden gepufferte, wässrige Lösungen eingesetzt. Als stationäre Phasen dienen Ionenaustauschermaterialien mit funktionellen Ankergruppen. In der Anionenchromatographie sind diese Ankergruppen meist primäre Amine oder quartäre Ammoniumverbindungen. In der Kationenchromatographie werden herkömmlich Carbonsäure-, Phosphorsäure- oder Sulfonsäuregruppen eingesetzt (Cammann, 2001). Für die Detektion können verschiedenste spektroskopische oder elektrochemische Methoden angewandt werden. Häufig, sowie auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit, wird die Leitfähigkeitsdetektion genutzt. Sie kann universell für alle mittels IC trennbaren Substanzen eingesetzt werden und wird oftmals durch die sogenannte Suppressions-Technik unterstützt. Bei dieser Technik wird die Grundleitfähigkeit des Eluenten vor dem Eintritt in den Detektor durch einen Suppressor erniedrigt. Der Suppressor ist auch eine Ionenaustauschersäule und tauscht bei der Kationenchromatographie die Anionen gegen Hydroxid-Ionen ( $\text{OH}^-$ ) und in der Anionenchromatographie die Kationen gegen Protonen ( $\text{H}^+$ ) aus. In der Regel werden drei Suppressoren pro System verwendet, welche automatisch abwechselnd eingesetzt und regeneriert werden (Skoog und Leary, 1996; Cammann, 2001).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Anionengehalte der labortechnisch hergestellten salzhaltigen Ruße sowie die Anionengehalte der Proben der TRANSPHORM-Messkampagne mittels Ionenchromatographie festgestellt.

Für diesen Zweck wurden die Proben, welche auf Quarzfaserfiltern gesammelt wurden, zunächst für 30 min bei 423 K erhitzt. Dies diente der Entfernung leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe, welche die Anionenaustauschersäule verschmutzen könnten. Anschließend wurden die Proben in jeweils 20 mL Reinstwasser bei Raumtemperatur für 3 Tage extrahiert. Zu Beginn und am Ende der Extraktionsprozedur wurden die Proben im Ultraschallbad für jeweils 30 min behandelt. Die wässrigen Lösungen wurden vor der ionenchromatographischen Analyse gefiltert (Spritzenfilter, Cellulose, Porengröße 0,20 µm, Carl Roth GmbH, Deutschland). Als Ionenchromatograph diente das Gerät Dionex LC25 (Thermo Fisher, USA) mit einer Anionenaustauschersäule (AS9 Thermo Fisher, USA) und elektrochemischer Detektion mit Suppression. Im Falle der mit  $\text{Ca}(\text{MeSO}_3)_2$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  synthetisierten Ruße wurde der Gehalt an Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$  bestimmt, im Falle des mit NaCl hergestellten Rußes wurde der Gehalt an Chlorid  $\text{Cl}^-$  analysiert. Anhand der ermittelten Anionengehalte wurden die jeweiligen Gehalte an  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw. NaCl berechnet. Dabei wurde anhand der erhaltenen Chromatogramme gesichert, dass diese die jeweils einzigen in den Proben vorkommenden Salze sind. Die Salzgehalte sind auf die Gesamtrußmasse bezogen und in % (m/m) angegeben.

### **3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX) und Clusteranalyse (CA)**

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die Oberfläche einer Feststoffprobe mit einem scharf fokussierten Elektronenstrahl nach einem bestimmten Abtastmuster, dem Raster, überstrichen. Im Gegensatz zu den optischen Mikroskopieverfahren, wird bei der REM kein echtes Bild der Probe erzeugt, sondern eine Art Oberflächenkartographie anhand der gewonnenen Informationen erstellt (Skoog und Leary, 1996). Diese REM-Bilder weisen hohe Tiefenschärfen im Submikrometerbereich auf. Neben dem Erhalt von Informationen über die physikalischen Eigenschaften der Probenoberfläche lassen sich mittels REM auch Rückschlüsse auf deren chemische Zusammensetzung (siehe unten) ziehen.

Als Elektronenquellen dienen häufig Elektrodenkanonen, Kathoden aus Lanthanhexaborid  $\text{LaB}_6$  oder Feldemissionskathoden (Skoog und Leary, 1996). Im Rahmen dieser Studie kam die letztere Elektronenquelle zum Einsatz. Eine solche Feldemissionskathode besteht aus

einer Wolfram- oder Kohlenstoffkathode mit einer scharfen Spitze von einem Durchmesser von 100 nm oder weniger. An die Kathode wird ein so hohes Potential angelegt, dass Elektronen der Kathode aufgrund des hohen elektrischen Feldes durch einen Tunnelprozess freigesetzt werden. Die freigesetzten Elektronen werden folgend mittels Elektronenoptiken zu einem Strahl fokussiert und der Strahl mittels elektromagnetischer Spulen rasterförmig über die Probenoberfläche bewegt (Skoog und Leary, 1996).

Nach Wechselwirkung der Probe mit dem Elektronenstrahl können unterschiedliche Signale beobachtet werden. Unter anderem können rückgestreute Elektronen, Sekundärelektronen, Auger-Elektronen, Röntgenfluoreszenzphotonen sowie Photonen anderer Energien detektiert werden (Skoog und Leary, 1996). Zur Detektion der rückgestreuten Elektronen und der Sekundärelektronen werden häufig Szintillationsdetektoren oder Halbleiterdetektoren eingesetzt. Die Sekundärelektronen geben dabei Aufschluss über die Probentopographie und die Rückstreuelektronen geben Informationen über den Materialkontrast der Probe. Anhand des Materialkontrasts lassen sich so Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung ziehen (Skoog und Leary, 1996). Eine noch detailliertere chemische Analyse ist durch die zusätzliche Detektion der Röntgenfluoreszenzphotonen möglich. Diese Photonen können mit wellenlängendispersiven (WDX, engl.: *wavelength-dispersive X-ray spectroscopy*) oder energiedispersiven (EDX, engl.: *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) Detektoren erfasst werden (Cammann, 2001). Im Rahmen der vorliegenden Studien wurde für die Untersuchung eisenhaltiger Proben ein EDX-Detektor eingesetzt.

In der Literatur wurde REM/EDX bereits als leistungsstarke Methode zur Charakterisierung der Größe, Morphologie und Zusammensetzung von vielzähligen Einzelpartikeln multikomponenter Verbrennungsprodukte dargestellt (Hand et al., 2005; Johnson et al., 2005; Kireeva et al., 2009).

Die REM/EDX-Analysen der labortechnisch synthetisierten eisenhaltigen Pulverruße wurden größtenteils an der Staatlichen Universität Moskau (Russland) durch die Forschungsgruppe von Dr. Olga Popovicheva durchgeführt. Sie führte außerdem Clusteranalysen (CA) anhand dieser REM/EDX-Daten durch.

Dazu wurden die eisenhaltigen Pulverrußproben mit einem LEO 1430-vp Rasterelektronenmikroskop (Carl Zeiss, Deutschland) mit Feldemissionskathode und einem energiedispersiven Röntgenstrahldetektor (INCA, Oxford Instruments, UK) untersucht. Die Probenvorbereitung bestand in der Überführung von Einzelpartikeln der Pulverproben auf eine Siliziumscheibe mittels Ultraschallbehandlung für 30 min. Die Proben wurden ohne

weitere Beschichtung untersucht. Die EDX-Spektren der Elemente mit Protonenzahlen  $Z \geq 5$  wurden im Rastermodus aufgenommen und die elementaren Konzentrationen anhand der entsprechenden Intensitäten im jeweiligen EDX-Spektrum ermittelt. Die Analysen erfolgten im Hochvakuum und die Aufnahmezeit jedes Spektrums betrug 20 s. Die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls betrug 10 kV bei einem Strom von 1 nA. Die Vergrößerung der REM-Aufnahmen lag zwischen  $2\times$  und  $10\,000\times$ , so dass bis zu 30 Partikel innerhalb eines Detektionsfeldes analysiert werden konnten. Insgesamt wurden pro Probe etwa 300 Einzelpartikel untersucht, um eine statistisch repräsentative Elementzusammensetzung zu erhalten (Chen et al., 2006). Partikel mit Durchmessern von 100 nm bis  $3\ \mu\text{m}$  wurden untersucht. Aufgrund der vielfältigen Geometrien der untersuchten Partikel wurde hierfür der einer Kugel äquivalente Durchmesser herangezogen. Dieser Durchmesser wurde mittels einer Abbildungsverarbeitungssoftware geschätzt. Partikel mit Durchmessern  $\leq 100\ \text{nm}$  konnten nicht aufgelöst werden; Partikel mit Durchmessern  $\geq 3\ \mu\text{m}$  wurden hingegen als Aggregate, welche aus vielen Einzelpartikeln bestehen, betrachtet.

Ergebnis der Analysen war eine Datenmatrix bestehend aus Reihenvektoren, welche den Massenanteil der Elemente C, Fe und O an den Gesamtmassen (% (m/m)) der Einzelpartikel beinhalteten. Um die analysierten Partikel gemäß ihrer Zusammensetzung zu gruppieren, wurden Clusteranalysen (CA) durchgeführt. Bei einer CA wird die multidimensionale Gesamtdatenmenge in einzelne Gruppen, sogenannte Cluster, so unterteilt, dass die Zusammensetzung einzelner Partikel innerhalb einer Gruppe ähnlich ist, sich aber von der Zusammensetzung von Partikeln anderer Gruppen unterscheidet. Die CA wurde schon vielfältig für die Interpretation von Elektronenmikroskopie-Analysen an Einzelpartikeln angewandt (van Borm und Adams, 1988; Bernard und Van Grieken, 1992; Bondarenko et al., 1996). So beschrieben Osán et al. (2002) und Xie et al. (2005) eine CA-Prozedur für die Bestimmung von Partikelgruppen in Umgebungsluft von Industrie- und Kohleverbrennungsanlagen sowie in Holzverbrennungsemissionen.

Für die erfolgreiche Durchführung einer CA ist die korrekte Wahl der Clusteranzahl entscheidend. Für diesen Zweck wurde eine Kombination aus hierarchischer und partitionierender CA durchgeführt. Bei einer hierarchischen CA wird von einer definierten Partition der Gesamtmenge ausgegangen. Das bedeutet, dass vor der CA eine maximale Distanz bzw. minimale Ähnlichkeit zwischen Objekten eines Clusters vorgegeben wird. Partikel mit einer größeren Distanz bzw. geringeren Ähnlichkeit gehören zu verschiedenen Clustern. Bei partitionierenden Verfahren wird hingegen eine genaue Anzahl von Clustern, in die die einzelnen Objekte eingeordnet werden sollen, vor der CA vorgegeben. Bei der

durchgeführten Vorgehensweise wurde zunächst eine partitionierende CA durchgeführt und die sich ergebende Clusteranzahl mit der Clusteranzahl, welche durch eine hierarchische CA erhalten wurde, verglichen (Bondarenko et al., 1996). Hierfür wurde die Software Deductor (BaseGroup Labs, Russland) verwendet. Nach Abschluss der Analyse wurden die erhaltenen Cluster gemäß ihrer mittleren chemischen Zusammensetzung benannt.

Zu einem späteren Zeitpunkt ergab sich die Möglichkeit, zusätzlich zu den REM/EDX-Analysen durch Dr. Olga Popovicheva weitere REM-Analysen mit höherer Auflösung an der Pulverrußprobe mit dem höchsten Eisengehalt von 53 % (m/m) sowie einer Filterrußprobe mit  $\text{CaSO}_4$  von Herrn Dr. Schertel und Frau Dr. Ganskow (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) durchführen zu lassen. Die Analysen erfolgten an dem REM-Gerät SIGMA HD mit einem energiewahlbaren Elektronenrückstreudetektor (Zeiss ESB detector; engl.: *energy selected backscattered detector*) und einem Sekundärelektronendetektor (InLens, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland).

### 3.2.4 Sekundärionen-Massenspektrometrie (NanoSIMS)

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS; engl.: *secondary ion mass spectrometry*) ist eine annähernd nichtdestruktive Analysetechnik zur Untersuchung der Oberflächen von Festkörpern (Ireland, 2004). Sie wird sowohl zur Molekül- als auch Atomspektroskopie dieser Oberflächen eingesetzt. Dabei werden für Elemente Nachweisgrenzen von 1000 bis  $10^{-3}$  ppm in einem dynamischen Bereich von bis zu sechs Größenordnungen erreicht. Während der Analyse wird die Probenoberfläche stetig mit negativ geladenen Sauerstoffionen ( $\text{O}^-$ ) oder positiv geladenen Cäsiumionen ( $\text{Cs}^+$ ) des Primärionenstrahls bombardiert. Diese hochenergetischen Primärionen dringen etwa 1 bis 10 nm in die Probe ein. Infolge des Beschusses treten Atome und Moleküle aus der Probe aus. Einige dieser Moleküle und Atome werden folglich ionisiert. Diese sogenannten Sekundärionen können schlussendlich mittels eines Massenspektrometers qualifiziert und quantifiziert werden. Durch Rastern der Probenoberfläche mit dem Primärionenstrahl sind Oberflächenanalysen mit guter Ortsauflösung möglich. Im Vergleich zum herkömmlichen SIMS, welche Primärionenstrahlen von Durchmessern von 0,3 bis 5,0 mm verwendet, ist der Primärionenstrahl beim NanoSIMS nur 0,05 bis 2  $\mu\text{m}$  groß. Dadurch kann die räumliche Auflösung des NanoSIMS gegenüber dem SIMS deutlich verbessert werden und sogar Werte von lediglich 50 nm erreichen. Mit Hilfe bildgebender Verfahren lassen sich so Abbildungen der räumlichen

Elementverteilungen an der Probenoberfläche erstellen (Cammann, 2001; Herrmann et al., 2007; Lehrstuhl für Bodenkunde, Technische Universität München).

Der Aufbau des verwendeten NanoSIMS-Instruments Cameca NanoSIMS 50 L (Cameca, Frankreich) ist schematisch in Abbildung 3.6 gezeigt. Es beinhaltet eine koaxiale Ausrichtung des Primärionen- und des Sekundärionenstrahls (Herrmann et al., 2007). Dadurch kann eine hohe Übertragungseffizienz der Sekundärionen in das Massenspektrometer gewährleistet werden. Vor dem Massendetektor werden der Primärionen- und der Sekundärionenstrahl durch Ionenlinsen aufgetrennt. Infolge des koaxialen Aufbaus können jedoch nur Sekundärionen mit einer den Primärionen entgegengesetzten Ladung zum Massendetektor geleitet werden. Im Sektorfeld-Massenspektrometer werden die Trajektorien der Sekundärionen in Abhängigkeit ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses abgelenkt. Bis zu sieben verschiedene Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse können dabei parallel mittels sieben Photomultipliern detektiert werden (Lehrstuhl für Bodenkunde, Technische Universität München).

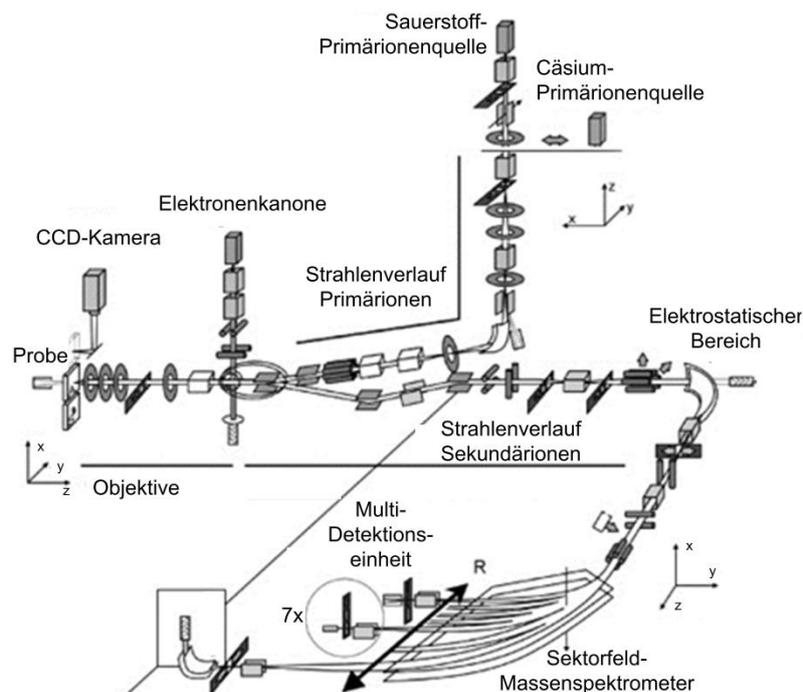


Abbildung 3.6. Schematischer Aufbau eines NanoSIMS (Herrmann et al., 2007; übersetzt).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden NanoSIMS-Analysen am Lehrstuhl für Bodenkunde der Technischen Universität München unter der Leitung von Dr. Katja Heister durchgeführt. Dabei wurde jeweils eine Quarzfaserfilterprobe ohne Eisenzugabe und eine Quarzfaserfilterprobe von Ruß mit 24 % (m/m) Eisenanteil untersucht. Bevor die Proben in das Ultrahochvakuum (10 bis 11 mbar) des Gerätes überführt wurden, wurden sie unter Argonatmosphäre mit Gold und Palladium beschichtet (Emitech Sputtercoater SC 7620, Gala

Instruments, Deutschland). Die Beschichtung diente der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Proben. Im Hochvakuum wurden die Proben zusätzlich durch den Cs<sup>+</sup>-Primärionenstrahl gesputtert, um Cs<sup>+</sup> in die Oberfläche zu implantieren und Oberflächenkontaminationen zu entfernen. Die Messungen wurden schließlich mit einem Cs<sup>+</sup>-Primärionenstrahl von 16 keV und einer Sekundärionen-Extraktionsspannung von 8 kV durchgeführt. Aufgrund des beschriebenen coaxialen Aufbaus konnten nur negativ geladene Sekundärionen analysiert werden. Dementsprechend wurden Kohlenstoff als <sup>12</sup>C<sup>-</sup> und Eisen als <sup>56</sup>Fe<sup>16</sup>O<sup>-</sup> detektiert. Weiterhin wurden zusätzlich die Sekundärelektronen (SE) detektiert. Für deren Detektion wurde ein Sekundärelektronenvervielfacher verwendet.

Die Stromstärke des Primärionenstrahls während des Abrasterns der Probe betrug 1 pA. Jede Abbildung der räumlichen Elementverteilung der Proben wurde aus drei Einzelmessungen nach Driftkorrektur und mit einer räumlichen Auflösung von 85 nm sowie einer Verweildauer von 1 ms pro Pixel akkumuliert.

### 3.2.5 Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA)

Die Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) beruht auf der Bestrahlung der Probe mit monofrequenter Röntgenstrahlung und wird deshalb auch als Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS; engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*) bezeichnet. Auf diese Weise können mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium alle Elemente der Probe quantitativ analysiert werden. Anhand der Energie der anregenden Strahlung und der kinetischen Energie der daraufhin von der Probe emittierten Photoelektronen, kann die Bindungsenergie dieser Photoelektronen berechnet werden (Niessner, 1991). Diese Bindungsenergie ist spezifisch für die Elemente und ihre jeweiligen Bindungszustände. Elektronen geladener Atome besitzen höhere Bindungsenergien als Elektronen desselben ungeladenen Atoms. Nachteil der ESCA ist allerdings, dass wegen der geringen Eindringtiefe der anregenden Röntgenstrahlung, bei Festkörpern lediglich Oberflächenschichten mit einer Dicke von 2 bis 10 nm analysiert werden können (Skoog und Leary, 1996; Baer et al., 2010).

Als Strahlungsquellen werden häufig Röntgenröhren mit Aluminium- oder Magnesiumtargets verwendet. Die Bandbreiten der K<sub>α</sub>-Linien dieser beiden Elemente sind relativ gering, wodurch eine höhere Auflösung erzielt werden kann (Skoog und Leary, 1996).

ESCA-Messungen wurden im Rahmen der vorliegenden Studie an der Universität Tübingen von Johannes Uihlein durchgeführt. Ziel der Analysen war es, den Oxidationszustand des

Eisens in den labortechnisch hergestellten eisenhaltigen Rußen festzustellen. Dazu wurde eine Pulverrußprobe ohne Eisenzusatz und eine Pulverprobe mit 53 % (m/m) Eisen analysiert. Vor der Analyse wurden die Proben in eine Indiumfolie eingerieben. Die Folie diente der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Probe.

Das ESCA-Gerät bestand aus einem Multikammersystem unter Ultrahochvakuum ( $< 5 \times 10^{-10}$  mbar), einer Röntgenröhre mit Mg  $K_{\alpha}$ -Target und einem Elektronen-Spektrumanalysator (EA 125, Omicron, Deutschland). Der Detektor wurde auf die Bindungsenergie von Au4f<sub>7/2</sub> (84,0 eV) kalibriert. Es wurden jeweils Übersichtsspektren aus zwei Scans und einer Durchlassenergie (DE) der Röntgenquelle von 50 eV sowie Detailspektren aus 20 Scans bei einer DE von 30 eV erstellt. Alle Spektren wurden zusätzlich auf die Bindungsenergie von C1s (285,0 eV) feinkalibriert. Die Rohdaten wurden mittels eines numerischen Routineverfahrens gefittet (Hesse et al., 2003). Gemäß der genannten Eindringtiefe der Röntgenstrahlung wurden die Rußpartikel vorwiegend in ihrer obersten Schicht von etwa 2 bis 10 nm erfasst.

### 3.2.6 Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) wird sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Analytik angewandt. Eines der wichtigsten Anwendungsgebiete ist jedoch die Identifizierung organischer Verbindungen. Diese zeigen sehr komplexe Infrarot-Spektren und lassen sich gut anhand ihrer sogenannten Fingerabdruckspektren im Mittinfrarot-Bereich ( $\sim 1500$  bis  $500 \text{ cm}^{-1}$ ) unterscheiden (Vollhardt und Schore, 2005). Eine infrarote Strahlungsquelle regt dabei Molekülschwingungen nach bestimmten Auswahlregeln an. Klassisch wird das Intensitätsverhältnis der nach dem Probendurchgang detektierten Strahlung und der eingestrahlten Strahlung bei einer bestimmten Wellenlänge gemessen. Als Strahlungsquellen können unter anderem Nernst-Stifte, Globare oder Wolframlampen eingesetzt werden. Detektoren können thermische, pyroelektrische oder photoleitende Detektoren sein (Cammann, 2001). Außerdem kann zwischen dispersiven Gitterspektralphotometern, Fourier-Transform-Spektrometern (FTIR-Spektrometer), nicht-dispersiven Spektrometern und Reflexions-Spektralphotometern unterschieden werden (Skoog und Leary, 1996).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Infrarot-Spektren der eisenhaltigen Pulverrußproben mittels eines DRIFTS-Spektrometers (IRPrestige-21, Shimadzu, Japan) von Elena Kireeva, Staatliche Universität Moskau, Russland analysiert. DRIFTS steht für *diffuse*

*reflectance infrared Fourier transform spectroscopy* (Fuller und Griffiths, 1978). Gemäß ihrem Namen wird bei dieser Methode die diffuse Reflexion der Infrarot-Strahlung an der Probe gemessen. Für die eisenhaltigen Proben wurde ein spektraler Bereich von 450 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  gewählt. Die Basislinienkorrektur wurde mittels der IR-Solution-Software (Shimadzu, Japan) durchgeführt. Die Identifizierung der Infrarot-Banden erfolgte unter Zuhilfenahme von FTIR-Datenbanken (Bellamy, 1975; Lin-Vien et al., 1991; Coates, 2000).

Weiterhin wurde die FTIR-Spektroskopie zur qualitativen und quantitativen Analyse der bei den TPO-Experimenten entstehenden, gasförmigen Verbrennungsprodukte angewandt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Analysen ist in Kapitel 3.5 gegeben.

### 3.3 Rußstrukturanalyse mittels Raman-Mikrospektroskopie (RM)

Die Raman-mikrospektroskopischen Analysen wurden mit dem Raman-Spektroskop LabRAM HR Raman Microscope System (Horiba, Jobin Yvon, Japan) und der zugehörigen Software LabSpec 5.58.25 (Horiba, Jobin Yvon, Japan) durchgeführt. Die in diesem Kapitel gegebene Beschreibung orientiert sich an der Bedienungsanleitung des Gerätes (HR800 User Manual, 2010). Das Prinzip der Raman-Mikrospektroskopie (RM) und deren Einsatz zur Rußstrukturanalyse sind in Kapitel 2.4.1 beschrieben. Ein schematischer Aufbau des Mikroskops mit den für die durchgeführten Raman-Analysen relevanten Komponenten ist in Abbildung 3.7 gezeigt.

Zu dem System gehören drei Laser mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen  $\lambda_0$ , nämlich 785 nm (Diodenlaser, 300 mW Initiallaserleistung, 55 mW an der Probe), 633 nm (He-Ne-Laser, 35 mW Initiallaserleistung, 15 mW an der Probe) und 532 nm ( $\text{Ar}^+$ -Laser, 100 mW Initiallaserleistung, 25 mW an der Probe). Diese können je nach Bedarf durch entsprechende Spiegel in das System eingekoppelt werden. Im Raman-System passiert der Laserstrahl zunächst einen Bandpassfilter, welcher die Plasmalinien des Laserstrahls bei kürzeren und längeren Wellenlängen als der Laseranregungswellenlänge absorbiert. Der Bandpassfilter wird entsprechend der verwendeten Laseranregungswellenlänge gewählt.

Folgend wird der Strahl durch zwei Spiegel auf einen optischen Dichtefilter gelenkt. Dieser Filter befindet sich in einem verstellbaren Rad mit insgesamt sechs solcher Filter verschiedener optischer Dichte (0,3, 0,6, 1,0, 2,0, 3,0 und 4,0). Durch Verstellen des Rades kann die Intensität des Laserlichts an der Probe zwischen 100 % und 0,01 % der Initiallaserintensität variiert werden. Nach der Passage einer Blende und der Reflektion durch

zwei weitere Spiegel wird der Strahl nochmals an einem Kanten- oder Kerbfilter reflektiert. Dieser Kanten- bzw. Kerbfilter wird entsprechend der gewählten Laseranregungswellenlänge gewählt und mit einem entsprechenden Abstandhalter positioniert.

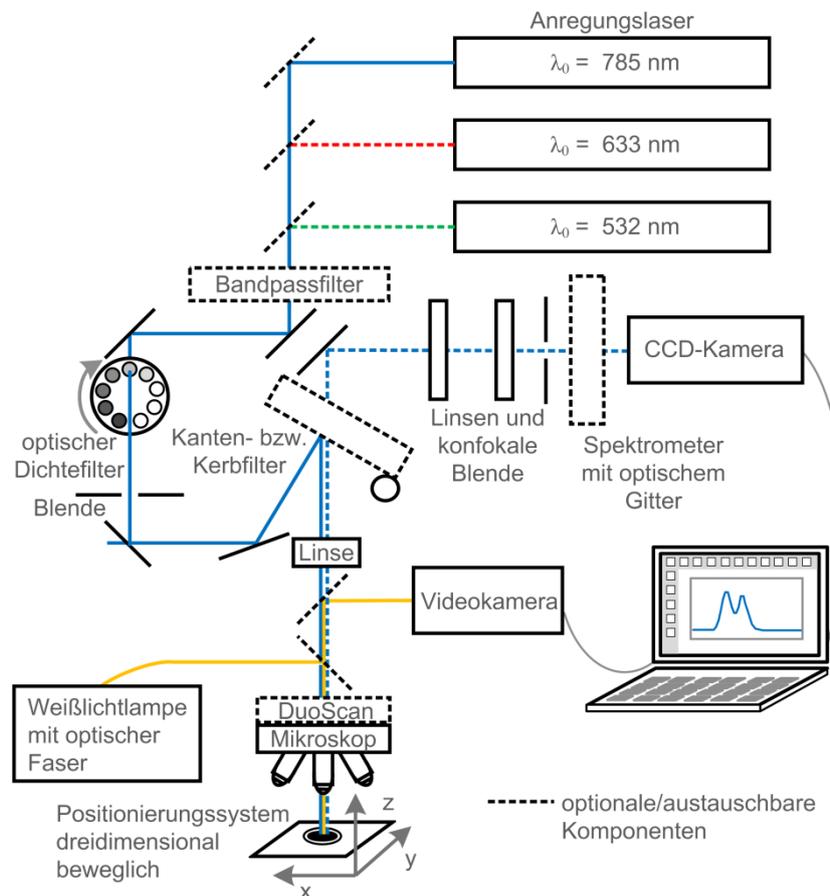


Abbildung 3.7. Vereinfachter schematischer Aufbau des verwendeten Raman-Mikroskops LabRAM HR.

Anschließend wird der Strahl durch eine Linse fokussiert. Folgend besteht die Möglichkeit, den Strahl durch die DuoScan-Einheit zu leiten. Diese besteht aus zwei orthogonal zur Probe beweglichen Spiegeln, welche den Laserstrahl über einen gewählten rechtwinkligen Ausschnitt der Probenoberfläche linienweise bewegen können. Auf diese Weise können Flächen Raman-mikroskopisch analysiert werden, ohne die Probe unter dem punktförmigen Fokus des Laserstrahls zu bewegen. Nach der DuoScan-Einheit wird der Laserstrahl in das Mikroskop geleitet und durch eines der Objektive (4 $\times$ , 10 $\times$ , 20 $\times$ , 50 $\times$  oder 100 $\times$ ) auf die Probe gelenkt. Die Fokussierung erfolgt durch die Bewegung der Probe mittels des dreidimensional beweglichen Positionierungssystems in z-Richtung.

Das gestreute Signal, welches durch das Objektiv in 180°-Rückstreugeometrie gesammelt wird, folgt bis zum Kanten- bzw. Kerbfilter dem Weg des eingestrahnten Laserstrahls. Der Kerbfilter blockt den Anteil des gesamten rückgestreuten Signals, welcher der Rayleigh-Streuung entspricht, und ist durchlässig für die Stokes- und Anti-Stokes-Linien der Raman-

Streuung. Ein Kantenfilter blockt sowohl Rayleigh-Streuung als auch Anti-Stokes-Streuung und ist durchlässig für den Stokes-Anteil der Raman-Streuung. Beide Filter müssen daher entsprechend der verwendeten Laseranregungswelle gewählt werden. Vorteil des Kerbfilters gegenüber dem Kantenfilter ist die Möglichkeit, mit einem Kerbfilter Anti-Stokes-Banden untersuchen zu können. Allerdings ist die Kante eines Kantenfilters deutlich schärfer als die eines Kerbfilters, so dass mit einem Kantenfilter – im Gegensatz zum Kerbfilter – die Stokes-Streuung bereits bei sehr geringen Raman-Verschiebungen beobachtbar ist. Zudem blockt ein Kantenfilter das Licht der Laseranregungswellenlänge besser als ein Kerbfilter. Aus den genannten Gründen werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur Kantenfilter verwendet.

Über einen weiteren Spiegel, zwei Linsen, die Konfokalblende und das Spektrometer wird die Raman-Streuung zur CCD-Kamera geleitet. Durch die Konfokalblende wird nur das Raman-Signal einer definierten dünnen Probenschicht entlang der z-Richtung der Probe detektiert. Je geringer die Apertur dieser Blende ist, umso dünner ist die Raman-spektroskopisch erfasste Probenschicht. Im Spektrometer mit einem austauschbaren, optischen Gitter wird das Licht nach seiner Wellenlänge aufgespalten. Das Spektrometer ist nach dem Czerny-Turner-Prinzip aufgebaut. Das optische Gitter bestimmt die Auflösung des Raman-Spektrums. Es kann zwischen optischen Gittern mit Strichdichten von 300, 600 und 1800 Linien  $\text{mm}^{-1}$  gewählt werden. Mit steigender Strichdichte steigt die spektrale Auflösung. Allerdings verringert der sich durch das optische Gitter erfasste spektrale Bereich mit steigender Strichdichte. Um einen größeren spektralen Bereich als den vom Gitter erfassten Bereich zu detektieren, kann der *extended range*-Modus in der Software gewählt werden. In diesem Modus wird das Gitter zur Erfassung des gesamten gewählten Spektralbereichs während der Messung sukzessive bewegt. Die CCD-Kamera (Synapse, Horiba Jobin Yvon, Japan) mit  $1024 \times 256$  Pixeln erfasst das Raman-Spektrum und wird kontinuierlich durch eine Peltierkühlung auf 201 K temperiert, um das thermische Rauschen zu minimieren.

Zusätzlich kann die Probe lichtmikroskopisch untersucht werden. Hierfür wird die Probe durch Weißlicht, welches über eine optische Faser und einen Spiegel in das Mikroskop mit dem gewählten Objektiv gelenkt wird, erleuchtet. Die Beobachtung erfolgt über eine Videokamera.

Die Kalibrierung der Raman-Spektren erfolgte stets anhand der Spiegelreflektion des Gitters (nullte spektrale Ordnung) sowie anhand einer Siliziumscheibe und deren charakteristischer Phononenbande erster Ordnung bei  $520,7 \text{ cm}^{-1}$  (De Wolf, 1996).

Für die Raman-mikrospektroskopischen Analysen an eisenhaltigem Ruß wurde die höchstmögliche Laseranregungswellenlänge von 785 nm verwendet, da dieser Ruß stark fluoreszierte und die Fluoreszenz mit steigender Laseranregungswellenlänge abnimmt. Für die salzhaltigen Ruße wurde der He-Ne-Laser (633 nm) eingesetzt. Für die Raman-mikroskopischen Analysen an Partikeln der Schiffsrußproben wurde der Laser mit der Anregungswellenlänge von 532 nm verwendet.

Es wurde ein Kantenfilter verwendet und stets der Stokes'sche Bereich von 50 bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  erfasst. Hierfür wurde ein Gitter mit  $600\text{ Linien mm}^{-1}$  gewählt. Die Vergrößerung des verwendeten Objektivs betrug  $50\times$  (numerische Apertur  $NA = 0,75$ ). Die Intensität des auf die Probe eingestrahlten Laserlichtes wurde mittels der optischen Dichtefilter auf 10 %, 1 % oder 0,1 % verringert, so dass es zu einem möglichst geringen thermischen Eintrag in der Rußprobe kam und somit ein laserinduzierter Abbrand der Probe vermieden wurde. Ausgenommen sind hiervon allerdings jene Rußpartikel, bei denen der Abbrand mittels des eingestrahlten Laserlichts beabsichtigt simuliert wurde (siehe unten). Für die Raman-mikroskopische Strukturanalyse der Ruße wurden stets deren Filterproben herangezogen. Dabei wurden Aufnahmezeiten zwischen 10 und 20 s gewählt und jeweils 10 bis 20 Spektren pro Messung akkumuliert. Häufig wurde hierfür aufgrund der sehr ebenen Rußschicht der DuoScan-Modus eingesetzt und damit Probenflächen von  $15 \times 15\text{ }\mu\text{m}$  gescannt.

Des Weiteren wurden Einzelpartikel des pulverförmigen, eisenhaltigen Rußes untersucht und deren Abbrand mittels des eingestrahlten Laserlichts simuliert. Aufgrund der finiten Größe des Laserfokus konnten nur Partikel bzw. Agglomerate mit Durchmessern  $\geq 2\text{ }\mu\text{m}$  analysiert werden.

Die Basislinienkorrektur der Spektren erfolgte mittels der Software und die spektralen Intensitäten wurden auf den rußspezifischen G-Peak bei  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  normiert. Für die Rußstrukturanalyse wurden entsprechend dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis die akkumulierten und basislinienkorrigierten Spektren von fünf bis zehn Messpositionen eines rußbeladenen Filters gemittelt, nachdem die Vergleichbarkeit dieser Spektren festgestellt wurde.

### 3.4 Coulometrische Bestimmung des Kohlenstoffgehalts

Der Gehalt an elementarem Kohlenstoff (EC; engl.: *elemental carbon*) und Gesamtkohlenstoff (TC; engl.: *total carbon*) wurde bei Quarzfaserfilterproben des eisenhaltigen Rußes coulometrisch bestimmt. Die Durchführung erfolgte am Gerät Coulomat 702 (Ströhlein Instruments, Deutschland) gemäß der VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1. Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Bestimmung des Kohlenstoffs erfolgt dabei durch die Verbrennung der Probe und die coulometrische Titration des dabei gebildeten  $\text{CO}_2$ . Die Richtlinie definiert elementaren Kohlenstoff EC als den Anteil des Gesamtkohlenstoffs TC, der nach der Vorbehandlung der Probe durch einen Extraktions- und einen Thermodesorptionsschritt erfasst wird.

Vor und nach der Probennahme ist der zu analysierende Filter zu wiegen, um die Masse aller auf dem Filter abgeschiedenen Partikel zu erfassen. Anschließend werden die Filter halbiert und eine Filterhälfte einer Flüssigextraktion unterzogen. Die Extraktion erfolgt in 10 mL einer 50/50 vol.% Mischung aus Toluol und 2-Propanol in einem Wägegläschen mit Schliff bei Raumtemperatur. Nach 24-stündiger Extraktion wird das Lösungsmittel abpipettiert und die Filterhälfte für 24 h bei 303 K unter Luft getrocknet.

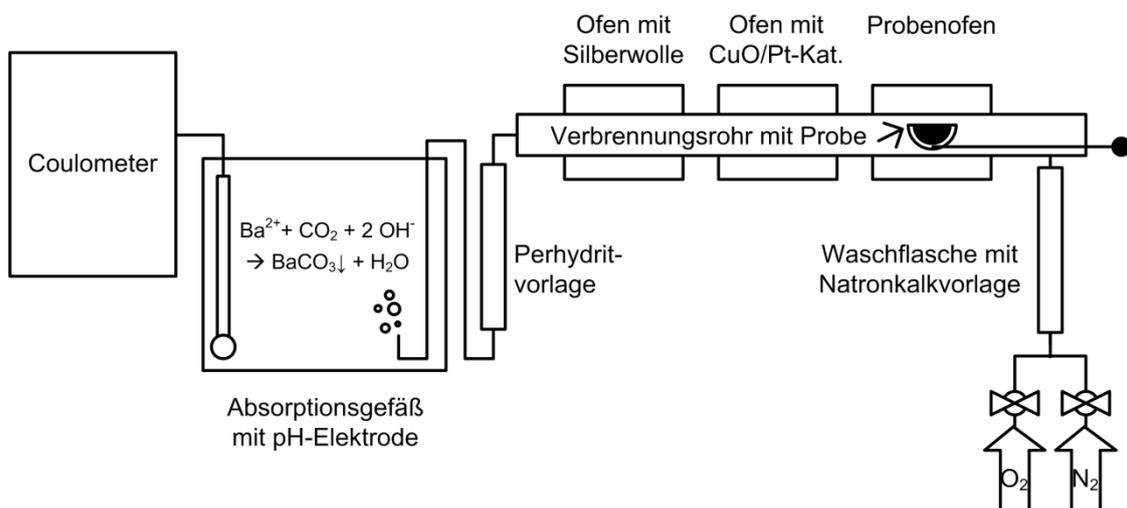


Abbildung 3.8. Schematischer Aufbau für die coulometrische Kohlenstoffbestimmung (nach VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1).

Die Bestimmung des TC-Gehaltes erfolgt durch die Verbrennung der kohlenstoffhaltigen Verbindungen der unbehandelten Filterhälfte in einem offenen Quarzglasrohr. Es wird hierfür ein Gasstrom von  $\text{O}_2$  (Reinheit 5.0, Westfalen AG, Deutschland) über die Probe geleitet. Die Temperatur des Gasstroms an der Probe wird während der Messung zunächst für 1 min auf 473 K gehalten und anschließend innerhalb von 7 min auf 923 K erhöht. Während der Nachtitrationszeit von 2 min wird der Ofen auf die ursprüngliche Temperatur von 473 K

gekühlt. Die Temperaturkontrolle und -steuerung erfolgt über einen NiCrNi-Thermofühler (Typ K, HKMTSS-150, Newport Omega, Deutschland), dessen Spitze die Probe mittig berührt. Das Verbrennungsprodukt  $\text{CO}_2$  wird während der Verbrennung und der anschließenden Nachtitrationszeit coulometrisch erfasst. Zusätzlich befinden sich zwischen dem Verbrennungsofen und dem Coulometer mit Absorptionsgefäß zwei weitere Öfen. Der erste dieser Öfen ist mit einem CuO/Pt-Katalysator gefüllt und wird bei 1173 K betrieben. Er dient der vollständigen Oxidation von emittiertem CO zu  $\text{CO}_2$ . Der zweite dieser Öfen ist mit Silberwolle gefüllt und wird auf 773 K geheizt. An der Silberwolle werden Schwefeloxide  $\text{SO}_x$  und Chlorwasserstoff HCl, welche die coulometrische Detektion negativ beeinflussen können, abgeschieden. Das  $\text{CO}_2$  wird schließlich in die Absorptionsvorlage des Coulometers eingeleitet. Die Absorptionsvorlage ist eine alkalische Bariumperchlorat-Lösung  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  und reagiert mit  $\text{CO}_2$  wie folgt:



Die bei der Reaktion verbrauchten Hydroxid-Ionen  $\text{OH}^-$  werden während der Reaktion elektrolytisch gemäß RG 3.2 rücktitiert. Eine pH-Elektrode verfolgt die Reaktion. Die Umrechnung des verbrauchten Stromes auf die verbrannte Kohlenstoffmenge erfolgt über eine Analysenfunktion.



Die Bestimmung des Gehaltes an EC erfolgt nach ähnlicher Prozedur. Hierfür wird die extrahierte Probenhälfte verwendet. Um etwaige Reste der Extraktionslösungsmittel oder nicht extrahierbare organische Substanzen vor der Analyse zu entfernen, wird der Probenofen mit der extrahierten Probe zuvor in einem  $\text{N}_2$ -Strom beheizt. Dabei wird der Probenofen zunächst für 1 Minute bei 473 K gehalten und anschließend innerhalb von 7 Minuten auf 773 K geheizt. Während der Nachtitrationszeit von 2 Minuten kühlt der Ofen auf 473 K ab. Vor diesem Desorptionsschritt wird das Gerät für  $\text{N}_2$  konditioniert. Nach dem Desorptionsschritt wird der EC-Gehalt nach gleichem Heizprotokoll wie bei der Bestimmung des TC-Gehalts ermittelt. Der Gehalt an organischen Kohlenstoff OC (engl.: *organic carbon*) ergibt sich aus der Differenz aus TC und EC.

Zu Beginn jeden Messtages wurde die Funktionsweise des Coulometers überprüft. Für diesen Zweck wurden der Rohrleerwert und der Kohlenstoffgehalt einer Kalibrierprobe unter  $\text{O}_2$  bestimmt. Die Kalibrierprobe wurde durch Auftropfen von 50  $\mu\text{L}$  einer wässrigen Zitronensäurelösung definierter Konzentration auf einen konditionierten Quarzfaserfilter hergestellt.

## **3.5 Analyse der Rußreaktivität mittels Temperatur-programmierter Oxidation (TPO) und Desorption (TPD)**

### **3.5.1 Probenvorbereitung und -nachbereitung**

Die TPO soll die Abgasnachbehandlung in einem mit Diesel betriebenen Fahrzeug simulieren.

Vor jedem Experiment der Temperatur-programmierten Oxidation (TPO) bzw. der Temperatur-programmierten Desorption (TPD) wurde die zu analysierende Probe gewogen. Weiterhin wurde sie für 30 min auf 423 K in einem Trockenschrank (Memmert, Deutschland) erhitzt. Anschließend wurde durch eine erneute Wägung der desorbierte Anteil der Probe ermittelt. Das Erhitzen der Probe diente dem Verdampfen von Wasser oder leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen, welche die Detektion der Verbrennungsgase  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  mittels FTIR-Spektrometer (insbesondere beim alten, ursprünglichen TPO-Aufbau, vergleiche Kapitel 3.5.2) negativ beeinflussen können. Bei den Untersuchungen von Rußproben auf Metallfaserfiltern wurden diese einzeln in die TPO-Apparatur mit der berußten Seite nach unten eingelegt. Bei der Analyse von berußten Quarzfaserfiltern wurden diese jeweils mit einem weiteren Quarzfaserfilter und einem Metallfaserfilter in den Filterhalter der TPO-Anlage eingespannt. Dabei zeigte der Probenfilter mit der berußten Seite nach unten und wurde als erster der drei Filter vom Gasstrom durchflossen. Der Metallfaserfilter diente der mechanischen Stabilisation des Probenfilters und wurde als letzter der drei Filter vom Gaststrom durchflossen. Der mittige, unbeladene Quarzfaserfilter erfüllte den Zweck, den Probenfilter nach der Analyse gut vom Metallfaserfilter abtrennen zu können. Trotz dieser Maßnahmen war es oftmals schwer, die Quarzfaserfilter nach der Analyse reproduzierbar zu wiegen, da diese Filter besonders am Rand durch das Zu- und Aufschrauben des Filterhalters lädiert wurden.

### **3.5.2 Ursprünglicher Aufbau zur Oxidation unter $\text{O}_2$**

#### **Allgemeiner Aufbau mit Filterhalter**

Der Modellgasprüfstand wurde im folgend beschriebenen Zustand übernommen. Die TPO- und TPD-Analysen der mit Eisen oder Salzen intern gemischten Ruße sowie der Schiffsrußproben wurden an diesem ursprünglichen Aufbau durchgeführt. Die TPO-Analysen unter  $\text{NO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgten am überarbeiteten Prüfstand (Kapitel 3.5.3). Abbildung 3.9 zeigt ein Schema des ursprünglichen Aufbaus und Abbildung 3.10 ein Foto dessen.

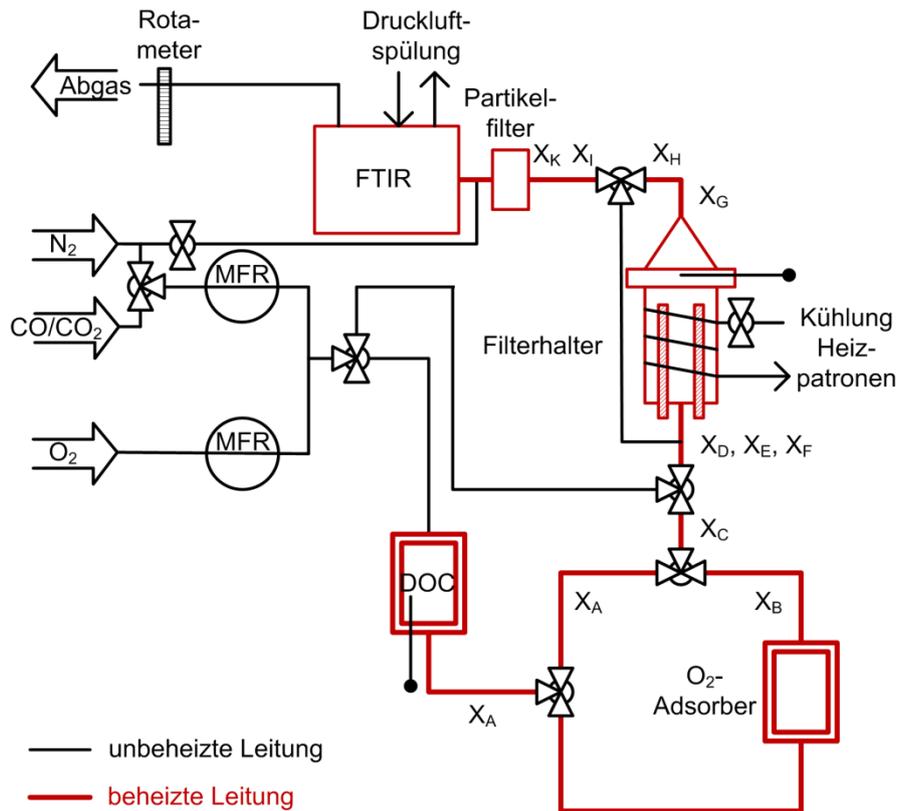


Abbildung 3.9. Schema des ursprünglichen Aufbaus des Modellgasprüfstands zur TPO-Analyse unter sauerstoffhaltiger und sauerstofffreier Atmosphäre: Massendurchflussregler (MFR), Dieseloxidationskatalysator (DOC), Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR), beheizte Leitungen (rot mit X, Heiztemperaturen siehe Tabelle 3.1).



Abbildung 3.10. Foto des ursprünglichen TPO-Prüfstands.

Sämtliche Leitungen des Prüfstandes bestanden aus Edelstahl (DIN 1.4571) und wiesen Innendurchmesser von 4 mm (Gasdosierung) oder 8 mm (restliche Gasleitungen) auf. Die Dosierung der Gase  $N_2$  und  $O_2$  erfolgte mittels zwei digitaler Massendurchflussregler (Vögtlin Smart, GSC-C9TS-BB26 und GSC-B9TS-BB23, Vögtlin Instrument AG, Deutschland) und wurde mit Hilfe der zugehörigen Software gesteuert. Gasförmiges  $N_2$  wurde dabei aus einem Kühltank mit Flüssigstickstoff (Westfalen AG, Deutschland) entnommen,  $O_2$  stammte aus

einer Gasflasche (O<sub>2</sub>, Reinheit 5.0, Air Liquide, Deutschland). Zur Kalibrierung des FTIR-Spektrometers konnte ebenfalls ein Prüfgas von 400 ppmv CO<sub>2</sub> und 250 ppmv CO in N<sub>2</sub> (Westfalen AG, Deutschland) mittels des für N<sub>2</sub> kalibrierten Massendurchflussreglers (MFR) aufgegeben werden. Dies war möglich, da das Prüfgas in Summe weniger als 2000 ppmv CO<sub>2</sub> und CO in N<sub>2</sub> enthielt und dadurch die Kalibrierung des MFRs für N<sub>2</sub> noch gegeben war. Für die TPO-Experimente wurde stets ein Gesamtgasfluss von 3,0 L min<sup>-1</sup> gewählt, um eine Vergleichbarkeit verschiedener Analysen zu ermöglichen. Dabei wurden die einzelnen Gasflüsse gemäß des gewünschten Sauerstoffanteils mittels der MFR dosiert. In der Regel wurden die TPO-Experimente mit 5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> durchgeführt, da dies dem Sauerstoffgehalt im realen Abgas bei Vollastbetrieb des Motors entspricht (Schmid, 2012). Hingegen erfolgten die Experimente zur TPD lediglich in einem N<sub>2</sub>-Strom von 3,0 L min<sup>-1</sup> ohne zusätzlichen O<sub>2</sub>-Anteil, um einen O<sub>2</sub>-Gehalt unter 1 ppmv zu gewährleisten.

Nach Zusammenführung der dosierten Gasströme wurde der Gesamtgasstrom auf beheizten Rohrleitungen zunächst durch einen Dieseloxydationskatalysator (DOC) geleitet. Dieser diente lediglich zur Vorwärmung der dosierten Gase, da weder CO, NO noch flüchtige Kohlenwasserstoffe aufgegeben wurden. Anschließend wurde das Gas durch den Filterhalter mit der zu analysierenden Probe und schließlich durch das FTIR-Spektrometer geleitet. Für TPD-Analysen wurde der N<sub>2</sub>-Gasstrom zusätzlich durch einen O<sub>2</sub>-Adsorber geführt. Dieser Adsorber bestand aus einem Edelstahlgehäuse, welches mit Cu-Wolle gefüllt war. Durch sechs Heizpatronen (200 W, Watlow, USA) wurde der Adsorber auf 558 K erhitzt. Die Cu-Wolle adsorbierte die restlichen Spuren von O<sub>2</sub> im N<sub>2</sub>-Gasstrom; sie musste regelmäßig durch Reduktion mit H<sub>2</sub> regeneriert werden. Zusätzliche Filter am Ein- und Ausgang des O<sub>2</sub>-Adsorbers verhinderten den Eintrag von Partikeln in die restliche TPO-Anlage. Die Beheizung der Rohrleitungen erfolgte mittels der Umwicklung mit elektrischen Heizschnüren (Typ HS, 100 - 350 W je nach Schnurlänge, max. Temperatur 723 K; Typ HSQ, 170 - 370 W je nach Schnurlänge, max. Temperatur 1173 K; Hillesheim GmbH, Deutschland). Zur Temperaturregelung dieser Heizschnüre wurden PID-Regler (TR-45, Pohl Technik GmbH, Deutschland) und NiCrNi-Thermofühler (Typ K, Genauigkeit ± 0,7 K, HKMTSS-M100U-150, Newport Omega, Deutschland) verwendet. Die gewählten Heiztemperaturen für die einzelnen Komponenten und Leitungen der ursprünglichen TPO-Anlage sind in Tabelle 3.1 gegeben. Die Edelstahlleitungen und die zugehörigen Heizschnüre waren mit Keramikfaserbändern (IsoKeram-Band mit Chromstahldraht, 50 mm Breite, Sahlberg, Deutschland) zur Isolierung umwickelt.

Der beheizbare Filterhalter wurde im Rahmen vorhergehender Arbeiten konstruiert (Messerer, 2006; Knauer, 2009; Schmid, 2009 und 2012). Im unteren Abschnitt des Filterhalters wurde der vorgeheizte Gasstrom auf einem Rohrstück mit 8 mm Durchmesser gemäß der gewählten Temperaturrampe erwärmt. Dazu durchfloss der Gasstrom zentrisch einen zylindrischen Metallblock, in welchem sechs Hochtemperaturheizpatronen (Firerod, 300 W, Durchmesser 12,5 mm, Länge 185,0 mm, KMFJ0185V002A, Watlow, USA) symmetrisch von außen eingespannt waren. Wärmeleitpaste (Thermigrease, TG20033 DO0500, Dr. D. Müller GmbH, Deutschland) zwischen Filterhaltermaterial und Heizpatronen diente zusätzlich einem verbesserten Wärmeübergang. Der beschriebene untere Abschnitt des Filterhalters war zusätzlich von einer Edelstahlrohrspirale umwickelt. Durch diese konnte Druckluft (Kompressor) oder Wasser (Hausleitung) geleitet werden, um den Filterhalter nach einer TPO- bzw. TPD-Analyse möglichst schnell abkühlen zu können. Um diese Kühlschleife war ein Keramikfaserband mehrlagig gewickelt, um den unteren Abschnitt der Filterhalters während des Aufheizens zu isolieren und somit die Heizpatronen bestmöglich zu entlasten.

Am Ende der Heizstrecke wurde der Gasstrom kegelförmig von 8 mm auf 43 mm Durchmesser aufgeweitet und anschließend wieder auf 8 mm verjüngt. An der breitesten Stelle konnte die Verschraubung des Filterhalters gelöst werden und dadurch der Filterhalter geöffnet und ein zu analysierender Filter eingelegt werden. Der Filter wurde mittels einer Edelstahlblende fixiert und der Filterhalter mit einem Kupferring dicht verschraubt. Eine Stahlblechverschalung, welche mit Keramikfaser gefüllt war, diente der zusätzlichen Isolierung des oberen Abschnitts des Filterhalters. Der Rußfilter wurde vom erwärmten Gasstrom durchflossen. Die Temperatur des Gasstromes wurde durch einen NiCrNi-Thermofühler (Typ K, HKMTSS-M100U-150, Newport Omega, Deutschland) und einem entsprechendem PID-Regler (HT52-30N, Hillesheim, Deutschland) in einem Abstand von ~1 mm vor der Rußoberfläche gesteuert. TPO- und TPD-Analysen wurden stets bei 373 K gestartet und die Heizrate auf  $5 \text{ K min}^{-1}$  geregelt. Üblicherweise wurden die Messungen bei 973 K manuell abgebrochen. Falls bei dieser Temperatur noch Emissionen von CO und/oder CO<sub>2</sub> beobachtet wurden, wurde die Messung erst bei 1018 K abgebrochen. Eine höhere Endtemperatur war nicht möglich, ohne dabei eine Schädigung der Heizpatronen zu riskieren. Für die TPO-Analysen von Graphitpulver wurde gegebenenfalls ausnahmsweise bis 1043 K erhitzt, wobei die Temperaturen der dem Filterhalter vorgelagerten Gasrohrleitung zusätzlich erhöht wurden.

Im Folgenden wurden die Emissionsprodukte mit dem Gasstrom auf beheizten Gasleitungen zum Spektrometer geleitet. Ein Partikelfilter, welcher unmittelbar vor dem Spektrometer

installiert war, verhinderte den Eintrag von Partikeln in das Gerät. So konnten partikelförmige Ablagerungen auf den optischen Komponenten des Spektrometers vermieden werden.

**Tabelle 3.1** Heiztemperaturen der Komponenten und Leitungen der ursprünglichen TPO-Anlage während eines TPO-Experiments.

Heizleitung, Komponente	Position Thermofühler	Heiztemperatur [K]
DOC	Gasstrom im DOC	573
X <sub>A</sub>	Rohraußenwand	438
X <sub>B</sub>	Rohraußenwand	418 (nur für TPD)
O <sub>2</sub> -Adsorber	Rohraußenwand	558 (nur für TPD)
X <sub>C</sub>	Rohraußenwand	473
X <sub>D</sub>	Rohraußenwand	623
X <sub>E</sub>	Gasstrom	573
X <sub>F</sub>	Gasstrom	473
Filterhalter	Gasstrom, ~1 mm vor Rußschicht	373 – 1018 mit 5 K min <sup>-1</sup>
X <sub>G</sub>	Rohraußenwand	413
X <sub>H</sub>	Rohraußenwand	413
X <sub>I</sub>	Gasstrom	403
X <sub>K</sub>	Gasstrom	403
FTIR-Spektrometer	Gasstrom innerhalb der Gasmesszelle	398

### Emissionsgasanalytik mittels FTIR-Spektroskopie

Die qualitative und quantitative Detektion der gasförmigen Verbrennungsprodukte erfolgte Infrarot-spektrometrisch.

Bei der Infrarot-Spektrometrie (IR) werden, wie in Kapitel 3.2.6 beschrieben, Molekülschwingungen der zu analysierenden Probe durch eine infrarote Strahlungsquelle nach bestimmten Auswahlregeln angeregt und mittels eines geeigneten Detektors wahrgenommen. Im Vergleich zur IR-Spektroskopie an Festkörpern können bei der IR-Spektroskopie an Gasen zusätzlich zu den Schwingungsbanden auch die Rotationsbanden innerhalb dieser Schwingungsbanden aufgelöst werden (Atkins, 2004).

Das im ursprünglichen TPO-Aufbau verwendete Infrarot-Spektrometer (IFS66/S, Bruker, Deutschland) zur Analytik der Abgase CO<sub>2</sub> und CO ist ein FTIR-Spektrometer. Dessen schematischer Aufbau mit dem entsprechenden Strahlengang ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

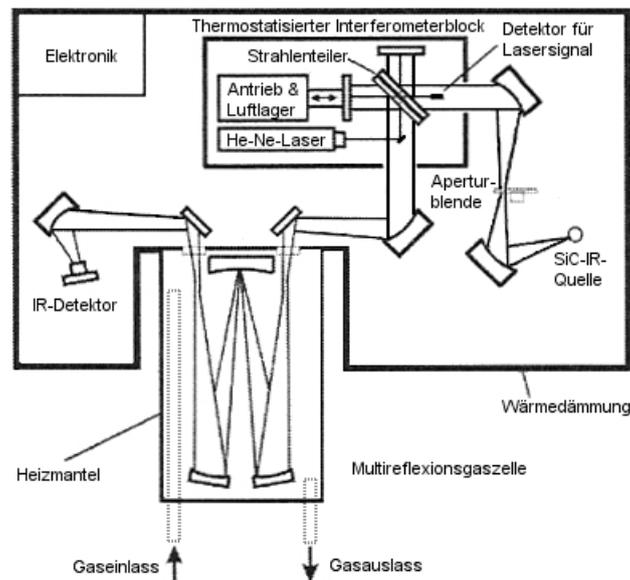


Abbildung 3.11. Schematischer Aufbau des Bruker IFS66/S FTIR-Spektrometers mit Multireflexionszelle (Messerer, 2006).

Als Strahlungsquelle wurde ein Globar eingesetzt. Dieser ist elektrisch auf 1300 bis 1500 K geheizt (Skoog und Leary, 1996). Eine Wasserkühlung beugt der Überhitzung des Globars vor. Das Emissionsspektrum umfasst den Spektralbereich von  $500$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  mit einem Maximum bei etwa  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Nach dem Durchgang des Strahls durch eine Aperturblende, welche mit einem Schrittmotor auf  $1\text{ mm}$  Öffnungsdurchmesser justiert war, wurde die infrarote Strahlung in das Interferometer nach Michelson-Prinzip gespiegelt (Atkins, 2004). Das Gerät erlaubt eine Auflösung von  $0,1\text{ cm}^{-1}$ . Um eine akzeptable Messzeit, d.h. eine Messfrequenz von  $1\text{ min}$  passend zur Heizrate von  $5\text{ K min}^{-1}$  zu ermöglichen, wurde die Auflösung allerdings auf  $0,5\text{ cm}^{-1}$  eingestellt. Der verwendete Spiegel sowie das Interferometer sind luftgelagert, um durch bereits geringe Erschütterungen hervorgerufene Messstörungen zu minimieren. Im Interferometer spaltet ein sogenannter Strahlteiler aus mit Germanium beschichtetem Kaliumbromid den Infrarot-Strahl in zwei intensitätsgleiche Strahlen auf. Dabei passiert ein Strahl den Strahlteiler, während der andere Strahl rechtwinklig abgelenkt wird. Beide Strahlen legen eine definierte Weglänge zurück, werden wiederum an jeweils einem Spiegel reflektiert und vereinigen sich schließlich wieder, wobei sie interferieren können. Durch Verschieben einer der zwei Spiegel entlang des Strahlengangs, kann die Teilstrecke des jeweiligen Teilstrahls in ihrer Länge variiert werden. Ein He-Ne-Laser dient dabei als Referenzstrahlungsquelle zur genauen Ortsbestimmung des beweglichen Spiegels. Während der Variation der Weglängendifferenz beider Teilstrahlen, oszilliert die Intensität des vereinigten Strahls an einem festen Ort aufgrund zeitlich abwechselnder konstruktiver und destruktiver Interferenz beider Teilstrahlen. Das oszillierende Signal ist von der Frequenz der Strahlungsquelle abhängig und wird nach dem

Durchgang durch die Probe registriert. Mittels der Fourier-Transformation wird das erhaltene Spektrum mit Zeitdomäne in ein Spektrum mit Frequenzdomäne numerisch umgewandelt. Im Vergleich zur klassischen IR-Spektroskopie, bei der sich ein Spektrum aus der sukzessiven Messung der Signalintensität bei definierten Frequenzen ergibt, ermöglicht die FTIR-Spektroskopie die simultane Aufnahme des gesamten Spektrums bei allen Frequenzen. Daraus resultieren eine erhebliche Zeitersparnis und die Möglichkeit, die Rußverbrennung zeit- bzw. temperaturlöst zu analysieren.

Nach dem Durchgang durch das Interferometer wurde der Strahl durch die Gasmesszelle geleitet. Die zylindrische Gasmesszelle bestand aus Quarzglas und hatte ein Volumen von 2 L. Sie wurde mittels eines Heizmantels und eines PID-Reglers auf 398 K temperiert und zur Umgebung isoliert. Der Strahl wurde innerhalb der Gasmesszelle von drei Hohlspiegeln reflektiert, bevor er wieder aus der Gasmesszelle Richtung Detektor austrat. Die Gesamtweglänge des Strahls durch die Gasmesszelle betrug dadurch 6,4 m. Die eingesetzten Hohlspiegel bestanden aus Aluminium, welche mit Nickel und Gold beschichtet waren. In vorhergehenden Arbeiten von Messerer (2006) konnte gezeigt werden, dass das Hohlspiegelmaterial unter dem Einfluss nitroser Gase korrodiert und daher das FTIR-Spektrometer IFS66/S für die Rußreaktivitätsanalyse unter Einfluss dieser Gase nicht geeignet ist.

Das Messsignal wurde mittels eines photoleitenden MCT-Quantendetektors (Bruker D316, Bruker, Deutschland) erfasst. Dieser bestand aus einer Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Legierung (MCT; engl.: *mercury-cadmium-telluride*) und war laut Hersteller im Mittinfrarot-Bereich von  $\sim 600$  bis  $\sim 12000$   $\text{cm}^{-1}$  einsetzbar. Der Detektor wurde mit flüssigem  $\text{N}_2$  auf 77 K gekühlt, um das thermische Rauschen zu reduzieren.

Das Spektrometer wurde kontinuierlich mit Druckluft gespült. Diese wurde vor dem Einführen in das Spektrometers mittels eines Spülgasgenerators (CO2F70L mit 6 L Pufferbehälter, Texol Products Ltd., UK) mit zwei Molekularsieben so konditioniert, dass sie  $< 3$  ppmv  $\text{CO}_2$  und  $< 10$  ppmv  $\text{H}_2\text{O}$  enthielt. Somit konnte das Hintergrundsignal dieser Substanzen stabilisiert und minimiert werden.

Die Steuerung des FTIR-Spektrometers erfolgte über die Software OPUS (OPUS 3.1 Build 3,0,19 (20010420), Bruker, Deutschland). Für die Rußreaktivitätsanalysen wurde ein spektraler Messbereich von 1000 bis  $4000$   $\text{cm}^{-1}$  gewählt. Eine Messung wurde aus 30 Einzelmessungen generiert. Jede Einzelmessung dauerte 1 s. Vor jedem Experiment wurde bei der Anfangstemperatur von 373 K ein Hintergrundspektrum zur Referenzierung der

Messspektren aufgenommen. Mit dem Beginn des Experiments wurden von 373 K bis 973 K bzw. 1018 K alle 5 K (jede Minute) ein Spektrum aufgenommen. Mittels der Software wurden anhand der Spektren die Konzentrationen an  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  im Messverlauf gemäß ihrer Kalibrierung berechnet.

Die Kalibrierung des Spektrometers wurde mit einem Prüfgasgemisch von 400 ppmv  $\text{CO}_2$  und 250 ppmv  $\text{CO}$  in  $\text{N}_2$  durchgeführt (Knauer, 2009). Dafür wurde das Prüfgas mit  $\text{N}_2$  zu unterschiedlichen Konzentrationen verdünnt. Es ergaben sich Nachweisgrenzen von 0,1 ppmv für  $\text{CO}_2$  und 0,3 ppmv für  $\text{CO}$ .

### 3.5.3 Überarbeiteter Aufbau zur Oxidation unter $\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ und/oder $\text{NO}_2$

#### Überarbeitung der Gasleitungen

Zur Untersuchung des Einflusses nitroser Gase und Wasser auf die Rußreaktivität war eine umfassende Überarbeitung des Prüfstands erforderlich. Ein Schema des überarbeiteten Aufbaus sowie ein Foto dessen sind in den Abbildungen 3.12 und 3.13 gezeigt.

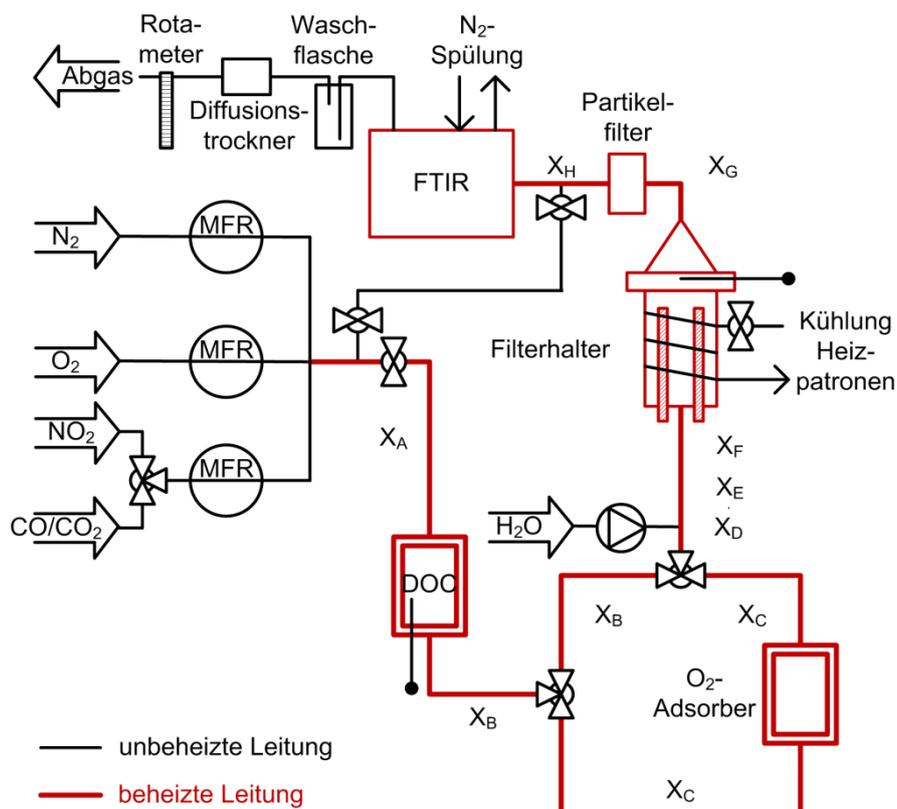


Abbildung 3.12. Schema des überarbeiteten Aufbaus des Modellgasprüfstands zur TPO-Analyse in Anwesenheit von  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und/oder  $\text{H}_2\text{O}$ . Massendurchflussregler (MFR), Dieseloxidationskatalysator (DOC), Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR), beheizte Leitungen (rot mit X, Heiztemperaturen siehe Tabelle 3.2).



**Abbildung 3.13.** Foto des überarbeiteten TPO-Prüfstands. FTIR-Spektrometer, Waschflasche und Diffusionstrockenrohr befinden sich hinter der Wand. Die H<sub>2</sub>O-Dosierung und weitere Gasleitungen befinden sich unterhalb der Arbeitsfläche.

Kernstück der Überarbeitung war der Ersatz des bisher verwendeten FTIR-Spektrometers durch ein FTIR-Spektrometer, welches für die Analyse von Abgasen im Spurenbereich in Anwesenheit nitroser Gase und Wasser optimiert worden ist. Zusätzlich mussten Dosierungseinheiten für NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O dem Aufbau zugefügt werden. Im Zuge des Umbaus wurden weiterhin sämtliche Gasleitungen bezüglich ihrer Heizung und Isolierung überarbeitet und zum Teil grundlegend verkürzt, um das Totvolumen der Anlage und somit das Risiko der Wasserkondensation zu minimieren.

Für die Dosierung von NO<sub>2</sub> wurde dem Aufbau ein weiterer Massendurchflussregler (Vögtlin Smart, GSC-B3TS-BB22, Vögtlin Instrument AG, Deutschland) hinzugefügt. NO<sub>2</sub> stammte aus einer Gasflasche mit einer nominellen Soll-Konzentration von 2000 ppmv NO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. Die Dosierung des Gases erfolgte gemäß der vom Gaslieferanten genannten Ist-Konzentration und der vom FTIR-Spektrometer ermittelten NO<sub>2</sub>-Konzentration.

Für die Wasserdosierung wurde eine HPLC-Pumpe (LC 6A, Shimadzu, Japan) installiert. Die Pumpe befördert destilliertes Wasser aus einem Glasgefäß durch eine Edelstahlkanüle in die Gasleitung vor dem Filterhalter. Am Einlass der Kanüle in die Gasleitung ist ein aufgerolltes Metallfaservlies angebracht. Dieses besteht aus dem gleichen Material wie die Metallfaserfilter, wurde jedoch statt bei 773 K bei 973 K für 24 h unter Luft im Muffelofen vorbehandelt. Dadurch wurde die Oberfläche des Materials stark oxidiert und somit hydrophil. Das Vlies saugt das dosierte Wasser auf, verhindert dadurch den Siedeverzug und somit die stoßartige Verdampfung des Wassers.

Weiterhin wurden sämtliche Heizschnüre überprüft und ggf. repariert oder erneuert. Die ursprüngliche Isolierung aller Gasleitungen wurde verbessert. Der Filterhalter wurde unverändert übernommen. Zusätzlich wurde ein Bypass zwischen dem Gaseinlass und dem Spektrometer-Eingang gelegt. Dieser wird bei Öffnung des Filterhalters genutzt, um den Eintrag der Raumluft, welche die zu analysierenden Gase beinhaltet, in die Anlage zu verhindern. Die Heiztemperaturen der einzelnen Gasleitungen sowie aller anderen Komponenten sind in Tabelle 3.2 gegeben.

Für das Arbeiten mit  $\text{NO}_2$  und/oder  $\text{H}_2\text{O}$  müssen die Gasleitungen mit der gewünschten Gaszusammensetzung von  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und/oder  $\text{H}_2\text{O}$  konditioniert werden. Gleiches ist nötig, um nach der Messung mit  $\text{NO}_2$  wieder  $\text{NO}_2$ -frei messen zu können. Diese Konditionierung kann einige Stunden dauern, weshalb es sich als zeitsparend erwies, Proben, welche mit der gleichen Gaszusammensetzung analysiert werden sollen, nacheinander zu messen. Außerdem sind für die schnellstmögliche Konditionierung kurze, beheizte Leitungen vorteilhaft.

**Tabelle 3.2. Heiztemperaturen der Komponenten und Leitungen der überarbeiteten TPO-Anlage während eines TPO-Experiments.**

Heizleitung, Komponente	Position Thermofühler	Heiztemperatur [K]
$X_A$	Rohraußenwand	298 (während Experiment)
		423 (während Konditionierung)
DOC	Rohraußenwand	573
$X_B$	Rohraußenwand	573
$\text{O}_2$ -Adsorber	Rohraußenwand	558 (nur für TPD)
$X_C$	Rohraußenwand	558 (nur für TPD)
$X_D$	Rohraußenwand	583 (ohne $\text{H}_2\text{O}$ -Zufuhr)
		603 (mit $\text{H}_2\text{O}$ -Zufuhr)
$X_E$	Rohraußenwand	573 - 823
$X_F$	Gasstrom	528 - 903
Filterhalter	Gasstrom, ~1 mm vor Filterebene	373 - 1018
$X_G$	Rohraußenwand	523
$X_H$	Gasstrom	483
FTIR-Spektrometer	Gasstrom im Gaseinlass	464
	Gasstrom innerhalb der Gasmesszelle	464

### **Mehrkomponentenabgasanalytik in Anwesenheit nitroser Gase und Wasser**

Wie beschrieben, war das ursprünglich verwendete FTIR-Spektrometer nicht für die Analyse nitroser Gase und Wasser geeignet und wurde daher durch ein FTIR-Instrument, das für diese Problemstellung entwickelt wurde, ersetzt. Das neue FTIR-Spektrometer MultiGas Analyzer 2030 (MKS Instruments, USA) ist bereits in der Automobilindustrie erprobt und eignet sich für die Analyse der meisten Infrarot-aktiven Gase im ppbv- bis vol.-%-Bereich. Als Strahlungsquelle dient ein Globar, welcher auf 1200 K temperiert ist. Die Strahlung wird ebenfalls durch ein Interferometer geführt. Auch hier dient ein He-Ne-Laser als Referenzstrahlungsquelle. Der aus dem Interferometer austretende Infrarot-Strahl wird folgend in die auf 464 K temperierte Gasmesszelle geführt. Über einen auf 464 K temperierten Gaseinlass werden die Emissionsgase der Filterprobe in die Gasmesszelle überführt. Die Fenster dieser Gasmesszelle bestehen aus Zinkselenid ZnSe. Das Volumen der Zelle beträgt mit 0,2 L nur ein Zehntel des Zellvolumens der Gasmesszelle des ursprünglich genutzten Spektrometers IFS66/S. Innerhalb der Gasmesszelle des neuen Spektrometers wird der Strahl ebenfalls durch Spiegel mehrfach reflektiert, so dass die Pfadlänge des Strahls innerhalb der Zelle insgesamt 5,11 m beträgt. Das Spiegelmaterial besteht aus Aluminium, welches mit Nickel und Gold beschichtet ist und für die Gasanalyse in Anwesenheit nitroser Gase und Wasser optimiert ist. Als Detektor dient ebenfalls ein mit flüssigem N<sub>2</sub> gekühlter MCT-Detektor. Die Detektoroptik und das Interferometer werden kontinuierlich mit gasförmigen N<sub>2</sub> gespült.

Das FTIR-Spektrometer wird mit der zugehörigen Software MG2000 (MKS Instruments, USA) bedient. Die vom Hersteller vorgegebene Methode *Diesel method 191* mit einer zusätzlichen Kalibrierdatei für CO<sub>2</sub> im ppmv-Bereich wurde für die TPO-Experimente getestet und für die Problemstellung als sehr geeignet eingeschätzt. Sie erlaubt die Quantifizierung zahlreicher Gase in ihren abgasrelevanten Konzentrationen. So können CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub> und NO in Konzentrationen im unteren ppmv-Bereich und Wasser in Konzentrationen im unteren vol.-%-Bereich quantifiziert werden. Die Spektren werden mit einer Auflösung von 0,5 cm<sup>-1</sup> bei einer Scandauer von 1 s gemessen. Für die Messungen wurde eine Scanzeit von 3 s gewählt und der Mittelwert der jeweiligen Gaskonzentration aus sechs Einzelmessungen ermittelt. Vor jedem Experiment wurde ein Hintergrundspektrum mit einer Scanzeit von 64 s aufgenommen.

Ergebnis der Messung ist das sogenannte TPO- bzw. TPD-Profil, welches die Emissionen von CO<sub>2</sub>, CO bzw. die Summe beider in Abhängigkeit der Gastemperatur unmittelbar vor der

Rußschicht darstellt. Wie beschrieben, wird die Temperatur der maximalen Emission  $T_{\max}$  von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  als Kriterium für die Rußreaktivität verwendet.

Zur Validierung des überarbeiteten Aufbaus wurden Testmessungen an GfG-Ruß durchgeführt. Abbildung 3.14 zeigt den Vergleich der Emissionsprofile von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  bei der TPO-Analyse von GfG-Ruß bei einer Gaszusammensetzung von 5 vol.%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  mittels altem, ursprünglichem Aufbau und neuem, überarbeitetem Aufbau. Die beiden Proben wurden parallel gesammelt, um den Einfluss zufälliger Fehler bei der Probennahme ausschließen zu können. Die Positionen und relativen Intensitäten des Hauptemissionspeaks und der vorgelagerten Emissionsschulter sind annähernd gleich. Zudem sind die TPO-Profile reproduzierbar.

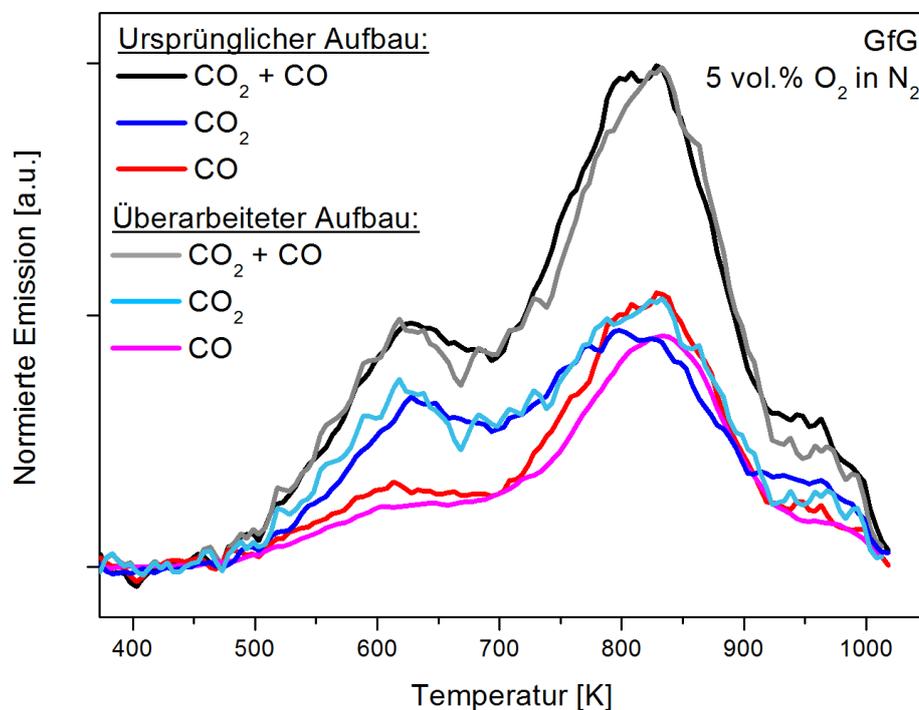


Abbildung 3.14. Vergleich der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Emission von GfG-Ruß auf Metallfaserfilter bei Analyse mittels ursprünglichem und überarbeitetem Aufbau.

Zusätzlich zeigt Abbildung 3.15 die Ergebnisse von vier Messungen des GfG-Rußes bei der Standardgaszusammensetzung von 5 vol.%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ . Eine der Proben wurde mit dem ursprünglichen Aufbau gemessen, die restlichen drei Proben mit dem überarbeiteten Aufbau. Es bestätigt sich, dass die Ergebnisse des alten Aufbaus mit dem neuen Aufbau gut reproduzierbar sind. Daher lassen sich auch die Messungen vorheriger Arbeiten mit denen der vorliegenden Arbeit vergleichen. Ferner sind drei der in Abbildung 3.15 gezeigten GfG-Rußproben auf Metallfaserfilter (MF) gesammelt, während eine Probe auf einem Quarzfaserfilter (QF) abgeschieden wurde. Trotz der unterschiedlichen Filtersubstrate ist keine Abweichung zwischen den einzelnen Proben zu erkennen. Demnach üben weder die

chemischen noch physikalischen Eigenschaften der verwendeten Filtermaterialien einen Einfluss auf die TPO-Analyse aus. Sowohl die relativen Intensitäten von Hauptemissionspeak und vorgelagerter Emissionsschulter als auch die Temperatur der maximalen Emission  $T_{\max}$  stimmen bei allen Messungen gut überein. Insgesamt ergibt sich für  $T_{\max}$  eine einfache Standardabweichung von 8,5 K.

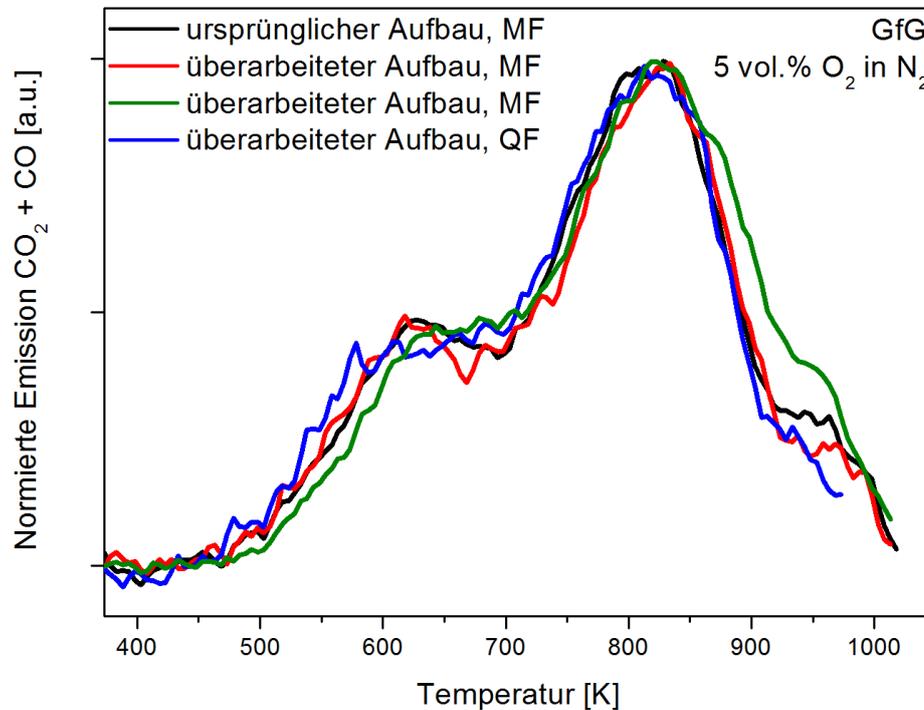


Abbildung 3.15. Vergleich der Gesamtemission an  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  während der TPO-Analyse von GfG-Ruß mit ursprünglichem Aufbau und überarbeitetem Aufbau (MF = Metallfaserfilter, QF = Quarzfaserfilter).

Die verschiedenen angewendeten Gaszusammensetzungen von  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und/oder  $\text{NO}_2$  sind in Tabelle 3.3 gelistet. Die Anteile der jeweiligen Gase am Gesamtvolumen orientieren sich an der Gaszusammensetzung nach Reif (2012) und Schmid (2012).

Tabelle 3.3. Für TPO-Analysen verwendete Gaszusammensetzungen. \*Die Standardgaszusammensetzung (1) wurde für alle Untersuchungen an intern gemischten Laborrüßen sowie Schiffsrüßen angewendet.

Gaszusammensetzung	Gehalt $\text{O}_2$ (vol.%)	Gehalt $\text{NO}_2$ [ppmv]	Gehalt $\text{H}_2\text{O}$ [vol.%]
1*	5	0	0
2	5	0	8
3	5	100	8
4	0	500	0
5	5	500	0
6	0	500	8
7	5	500	8

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Intern gemischte eisenhaltige Modellrußaerosole

#### 4.1.1 Chemische Zusammensetzung mittels Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX)

Für die Analyse einzelner Partikel laborsynthetisch hergestellten, eisenhaltigen Rußes wurde die Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX) in Kombination mit einer Clusteranalyse (CA) angewandt. Es wurden die Pulverrußproben ohne Eisenzugabe sowie mit Eisengehalten von 17 % (m/m), 24 % (m/m) und 53 % (m/m) Fe untersucht. Anhand der chemischen Information des jeweiligen EDX-Spektrums und der morphologischen Information der zugehörigen REM-Aufnahme konnten die analysierten Partikel Clustergruppen zugeordnet werden. Die Clustergruppen wurden anschließend gemäß der Zusammensetzung der zugehörigen Partikel benannt.

Tabelle 4.1 stellt die Partikelgruppen mit deren mittleren chemischen Zusammensetzungen und Häufigkeiten innerhalb einer Rußprobe definierten Eisengehalts zusammen.

**Tabelle 4.1. Partikelgruppen, deren Häufigkeit und mittlere chemische Zusammensetzung (mit 1s-Standardabweichung) anhand von REM/EDX-Analysen mit kombinierter Clusteranalyse.**

Eisengehalt im Ruß bestimmt durch ICP-MS	Identifikation der Partikelgruppe	Häufigkeit [%]	Mittlerer Gewichtsanteil der analysierten Elemente (1s) [% (m/m)]		
			C	O	Fe
ohne Eisenzugabe	Typischer Ruß (Gruppe 1)	94	99 (0.5)	1 (0.5)	-
	Elementarer Kohlenstoff (Gruppe 2)	6	100 (0)	0 (0)	-
17 % (m/m)	Typischer Ruß (Gruppe 1)	41	95 (1.5)	5 (1.5)	-
	Elementarer Kohlenstoff (Gruppe 2)	25	100 (0)	-	-
	Ruß mit Eisen (Gruppe 4)	34	84 (3.1)	5 (1.4)	11 (2.9)
24 % (m/m)	Typischer Ruß (Gruppe 1)	21	93 (7.7)	7 (1.7)	-
	Oxidierter Ruß (Gruppe 3)	25	82 (10.1)	18 (10.1)	-
	Ruß mit Eisen (Gruppe 4)	54	76 (6.5)	8 (5.2)	16 (5.1)
53 % (m/m)	Elementarer Kohlenstoff (Gruppe 2)	12	100 (0)	0 (0)	-
	Oxidierter Ruß (Gruppe 3)	21	74 (7.1)	26 (7.1)	-
	Ruß mit Eisen (Gruppe 4)	67	40 (10.3)	17 (4.1)	43 (7.4)

Ruß ohne Eisenzugabe zeigt die typischen morphologischen Eigenschaften von Dieseldieselruß und Flammruß (Megaridis und Dobbins, 1990; Su et al., 2004b): Es sind kettenförmige Agglomerate von kugelförmigen Primärpartikeln mit Durchmessern von etwa 20 bis 100 nm identifizierbar. Die meisten Partikel (94 %) des Rußes ohne Eisenzugabe sind in die Gruppe 1 „typischer Ruß“ einzuordnen. Partikel dieser Gruppe bestehen durchschnittlich zu 99 % (m/m) aus Kohlenstoff und 1 % (m/m) aus Sauerstoff. Damit repräsentieren sie die typische Zusammensetzung labortechnisch und kommerziell hergestellten Rußes (Clague et al., 1999).

Die Abbildungen 4.1a und 4.1e zeigen eine REM-Aufnahme eines Partikels der Gruppe 1 „typischer Ruß“ dieses eisenfreien Rußes und dessen EDX-Spektrum. Außerdem ist eine weitere Gruppe mit einer Häufigkeit von 6 % in der Rußprobe ohne Eisenzugabe identifizierbar. Partikel dieser Gruppe 2 bestehen lediglich aus Kohlenstoff. Gruppe 2 wird deshalb als „elementarer Kohlenstoff“ bezeichnet.

Durch die Dotierung der Propan/Luft-Diffusionsflamme mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  wird die Morphologie und Zusammensetzung der gebildeten Rußpartikel maßgeblich verändert. Für die Rußproben mit 17 % (m/m) und 24 % (m/m) Fe wird die Gruppe 1 „typischer Ruß“ ebenfalls identifiziert. Allerdings ist die Häufigkeit der Gruppe 1 in diesen zwei eisenhaltigen Rußproben gegenüber der eisenfreien Probe verringert und liegt bei 41 % bzw. 21 %. Demgegenüber ist die Häufigkeit der Gruppe 2 „elementarer Kohlenstoff“ bei dem Ruß mit 17 % (m/m) Fe auf 25 % gestiegen. Für den Ruß mit 24 % (m/m) Fe ist Gruppe 2 hingegen nicht identifizierbar. Die Abbildungen 4.1b und 4.1f zeigen die REM-Aufnahme eines Partikels der Gruppe 2 und dessen EDX-Spektrum.

Bei einem auf 24 % (m/m) erhöhten Eisengehalt wird Gruppe 2 „elementarer Kohlenstoff“ durch die Gruppe 3 „oxidiertes Ruß“ ersetzt. Gruppe 3 besitzt mit 18 % (m/m) O einen deutlich höheren Anteil an Sauerstoff als Gruppe 1 „typischer Ruß“. Dieser Effekt kann durch die Interaktion von Eisen und Kohlenstoff in der Flamme bewirkt werden. Partikel der Gruppe 3 sind in der Rußprobe mit 24 % (m/m) Fe mit einer Häufigkeit von 25 % vertreten. Eine REM-Aufnahme und das zugehörige EDX-Spektrum eines Partikels dieser Gruppe sind in den Abbildungen 4.1c und 4.1g gezeigt.

Bei der Rußprobe mit 53 % (m/m) Fe konnte die Gruppe 1 „typischer Ruß“ nicht identifiziert werden. Hingegen wurden Gruppe 2 „elementarer Kohlenstoff“ und Gruppe 3 „oxidiertes Ruß“ mit einer Häufigkeit von 12 % bzw. 21 % identifiziert.

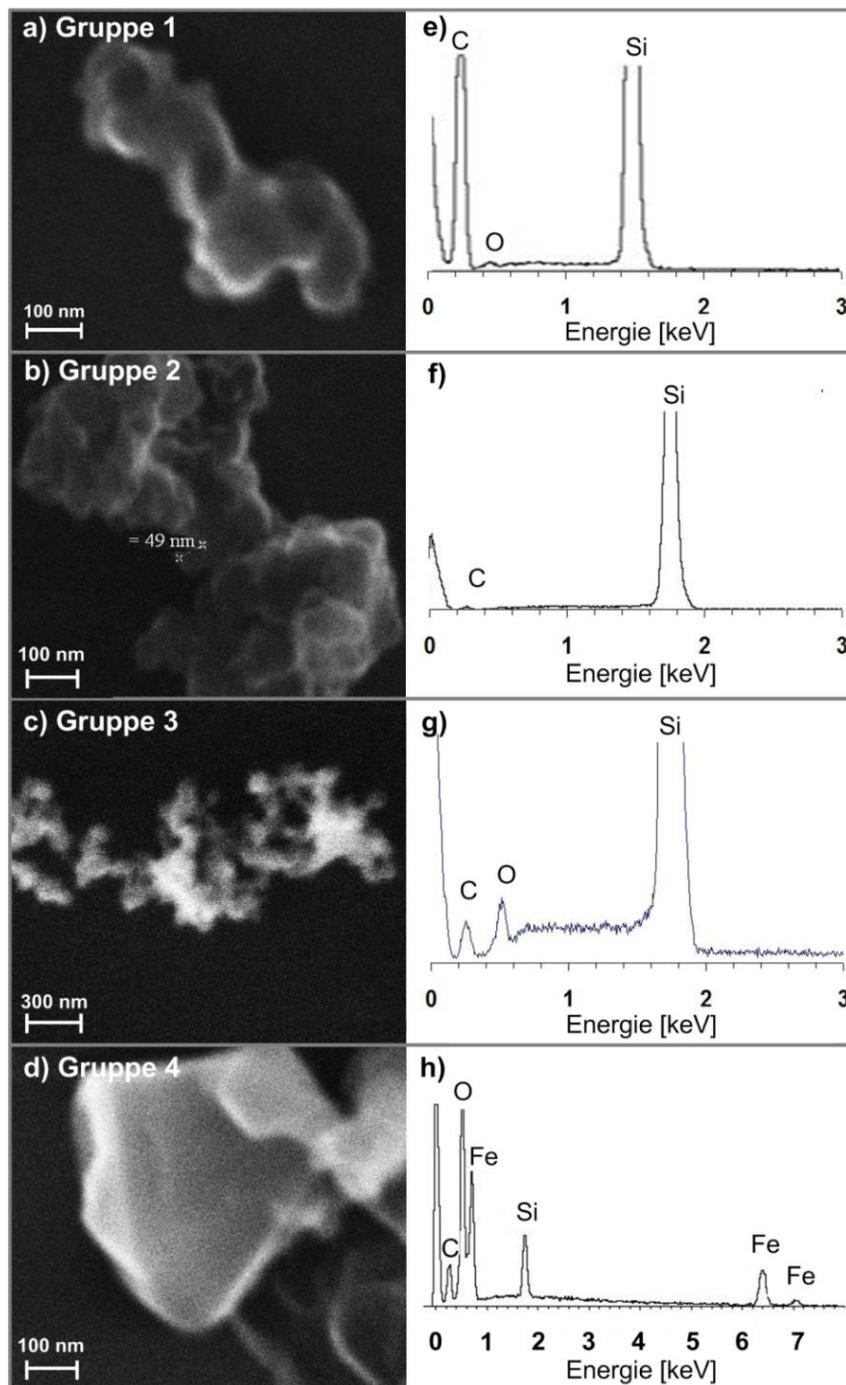


Abbildung 4.1. REM-Aufnahmen (a-d) einzelner Partikel der vier verschiedenen Partikelgruppen des eisenhaltigen Rußes sowie zugehörige EDX-Spektren (e-h).

Für alle eisenhaltigen Rußproben wurde zusätzlich die Gruppe 4 „Ruß mit Eisen“ bestimmt. Ihre Häufigkeit steigt von 34 % über 54 % zu 67 % für Eisengehalte von 17 % (m/m), 24 % (m/m) bzw. 53 % (m/m) im Ruß. Das Verhältnis Fe/O innerhalb der Gruppe 4 beträgt 2,1 für den Ruß mit 17 % (m/m) und 24 % (m/m) Fe und 2,4 für Ruß mit 53 % (m/m). Dieses Verhältnis legt die Bildung ähnlicher oder gleicher Eisenoxide bei unterschiedlich starker  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Dotierung der Flamme nahe. Die Abbildungen 4.1d und 4.1h zeigen die REM-Aufnahme und das zugehörige EDX-Spektrum eines Partikels der Gruppe 4.

Ferner lassen die REM/EDX-Analysen Rückschlüsse auf den Einfluss der Oxidation auf die Rußbildung zu. Es zeigt sich, dass der Sauerstoffgehalt der Partikel und somit die Detektion bestimmter Partikelgruppen wie „typischer Ruß“, „elementarer Kohlenstoff“ und „oxidiertes Ruß“ stark von der Menge des dotierten  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  abhängt. So nimmt der Anteil der Gruppe „typischer Ruß“ mit steigendem Eisengehalt im Ruß ab. Im Gegenzug entstehen Partikel der Gruppen 2 und 3 „elementarer Kohlenstoff“ bzw. „oxidiertes Ruß“.

Die Ergebnisse wurden durch REM-Aufnahmen der Firma Carl Zeiss Microscopy GmbH (Deutschland) an der eisenhaltigen Pulverrußprobe des höchsten Eisengehalts von 56 % (m/m) bestätigt. Die Aufnahme mit dem Sekundärelektronendetektor (Abbildung 4.2, links) verdeutlicht die kettenförmige Struktur und die Morphologie der Rußagglomerate. Die Aufnahme des Rückstreuelektronendetektors (Abbildung 4.2, rechts) zeigt hingegen anhand der starken Bildkontraste die Materialunterschiede innerhalb der Probe. Es ist davon auszugehen, dass dichteres, eisenhaltiges Material Elektronen stärker streut und somit hellere Bildpunkte erzeugt als eisenarmes oder eisenfreies Material. Beim Vergleich beider Aufnahmen wird deutlich, dass das Eisen gleichmäßig und fein verteilt in der Rußmatrix vorliegt und ein Großteil der Partikel Eisen enthält. Dieses steht in Übereinstimmung mit den zuvor dargestellten REM/EDX- und CA-Ergebnissen. Ferner lässt sich aufgrund der Positionen der Signale und der feineren Struktur dieser Signale in der Aufnahme der rückgestreuten Elektronen im Vergleich zur Aufnahme der Sekundärelektronen vermuten, dass sich die Fe-Partikel im Partikelinnern befinden und von einer Rußschicht überzogen sind. Dieses stimmt mit dem von Kasper et al. (1999) postulierten Rußbildungsmechanismus überein, bei dem Fe-Partikel als Nukleationskeime für die Rußbildung dienen.

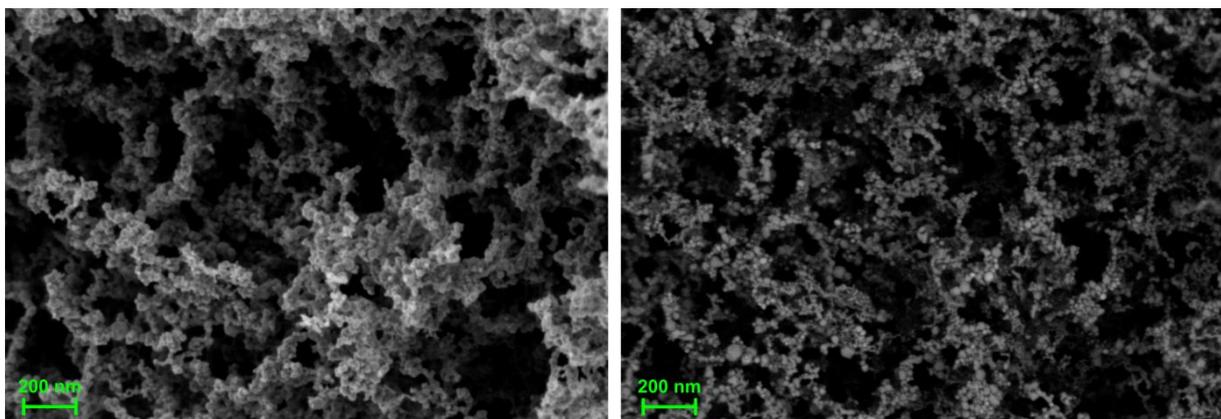


Abbildung 4.2. REM-Aufnahme des Pulverrußes mit 56 % (m/m) Fe. Detektion der Sekundärelektronen (links) und der rückgestreuten Elektronen (rechts).

#### 4.1.2 Verteilung des Eisens im Ruß mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (NanoSIMS)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde für die Untersuchung der Quarzfaserfilterproben des eisenfreien Rußes sowie eines Rußes mit 24 % (m/m) Fe die Sekundärionen-Massenspektrometrie (NanoSIMS) angewandt.

Abbildung 4.3 zeigt die Verteilung der emittierten Sekundärelektronen (SE), Kohlenstoffionen ( $^{12}\text{C}^-$ ) und Eisenoxidionen  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^-$  beider Proben. Die Darstellung der SE vermittelt einen Überblick über die Probenmorphologie. Es sind dabei deutlich die agglomerierten Rußpartikel zu erkennen. Diese sind entlang der Quarzfasern des Filters abgeschieden. Große Agglomerate sind insbesondere an Berührungspunkten der einzelnen Quarzfasern zu erkennen.

Die Abbildung des Signals der emittierten  $^{12}\text{C}^-$  verdeutlicht sowohl für die eisenfreie als auch die eisenhaltige Probe die homogene Verteilung des Rußes innerhalb dieser Proben. Es zeigt sich jeweils eine etwa 1  $\mu\text{m}$  dicke Rußschicht entlang der Quarzfasern.

Die Darstellung des emittierten  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^-$  zeigt annähernd keine Signale für die Probe ohne Eisenzugabe. Lediglich eine Stelle (unterer, rechter Bildrand) scheint Eisen aufzuweisen. Dieses wird auf eine Verunreinigung während der Probennahme zurückzuführen sein. Für die Probe mit 24 % (m/m) Fe sind über die gesamte Abbildungsfläche deutliche Signale für  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^-$  erkennbar. Diese sind gleichmäßig entlang der Quarzfasern, analog zu den Signalen des  $^{12}\text{C}^-$ , verteilt. Das Ergebnis bestätigt, dass das Eisen gleichmäßig in der Rußprobe verteilt ist. Es sind weder räumlich begrenzte Regionen der Eisenverteilung noch große einzelne Agglomerate zu erkennen. Dieses bestätigt das Vorhandensein einer internen Mischung von Ruß und Kohlenstoff im Vergleich zu einer externen Mischung gemäß Neeft et al. (1996), bei der getrennte Regionen von Kohlenstoff und Eisen innerhalb des analysierten Probenbereichs erkennbar wären. Die interne Mischung beider Komponenten und der sich dadurch ergebende sehr enge Kontakt dieser Komponenten sind entscheidend für die Rußoxidation.

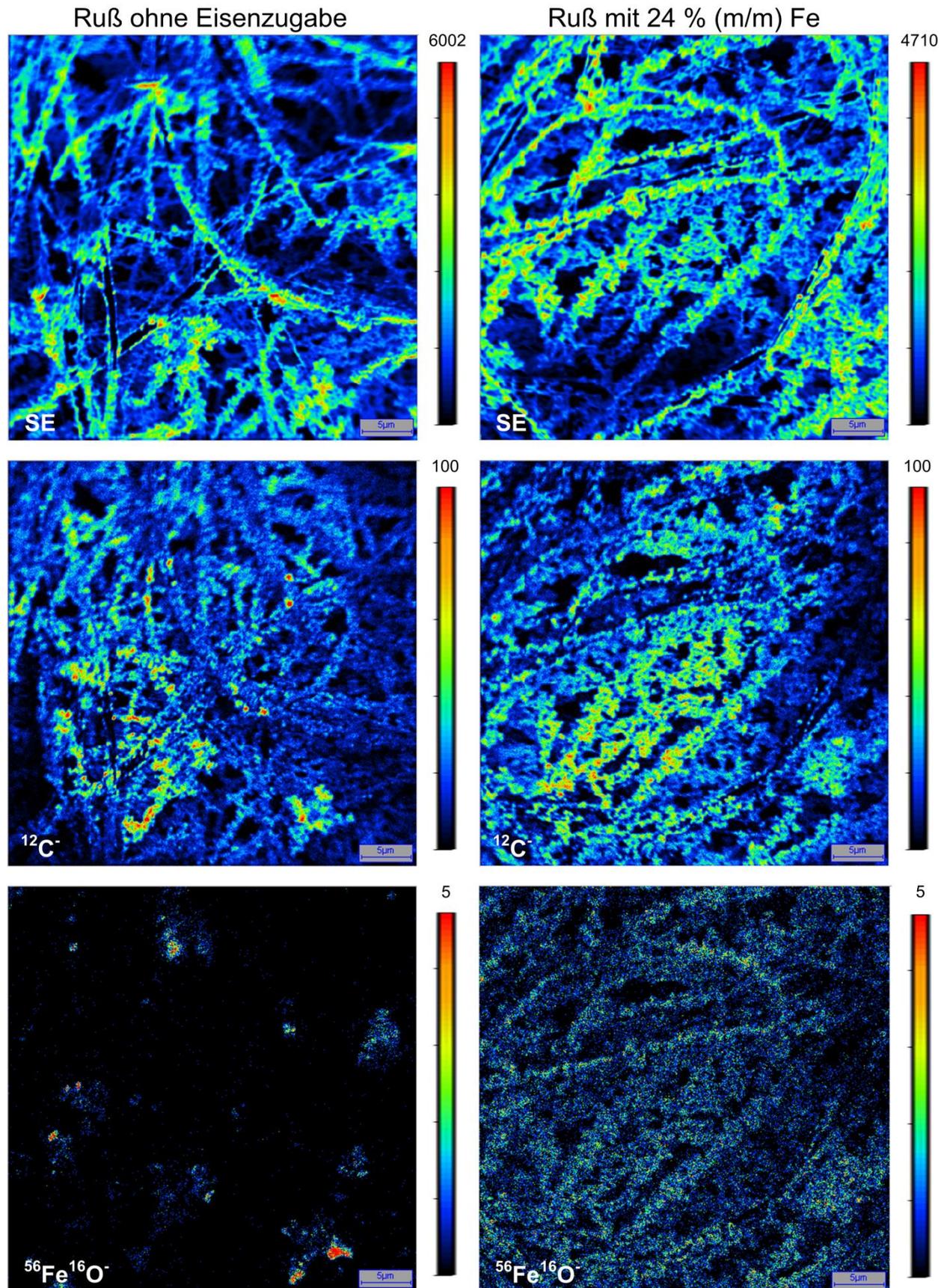
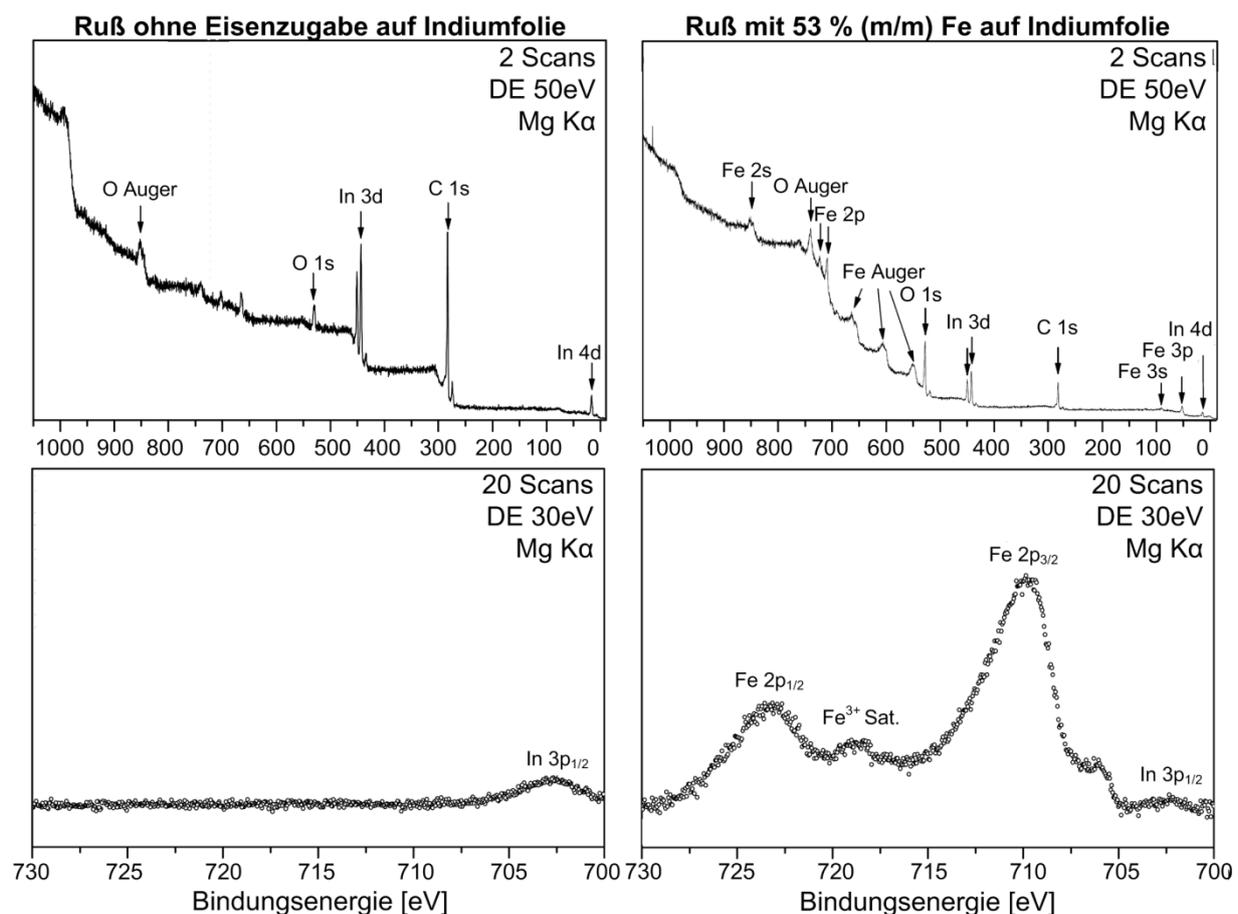


Abbildung 4.3. NanoSIMS-Aufnahmen ( $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ ;  $512 \times 512$  pixel) von Quarzfaserfilterproben mit Ruß ohne Eisenzugabe (links) und mit 24 % (m/m) Fe (rechts). Die Aufnahmen der Sekundärelektronen (SE; obere Reihe), Kohlenstoffionen  $^{12}\text{C}^-$  (mittlere Reihe) und des Ions  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^-$  (untere Reihe) sind gezeigt. Die Farbskalen sind linear und indizieren die Anzahl der Zählimpulse pro Sekunde und Pixel.

### 4.1.3 Eisenspeziesanalyse mittels Elektronenspektroskopie (ESCA)

Für die Charakterisierung der Rußzusammensetzung und insbesondere für die detaillierte Bestimmung der im labortechnisch generierten Ruß enthaltenen Eisenspezies wurde die Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) herangezogen.

Die Methode wurde für Pulverrußproben ohne Eisenzugabe und mit einem Eisengehalt von 53 % (m/m) angewandt. Abbildung 4.4 zeigt die erhaltenen ESCA-Spektren. In der oberen Reihe sind die Übersichtsspektren beider Ruße, in der unteren Reihe die Detailspektren des für Fe(III) relevanten Spektralbereichs gezeigt.



**Abbildung 4.4.** Elektronenspektren (ESCA) von Rußproben ohne Eisenzugabe (links) und mit 53 % (m/m) Fe (rechts; Übersichtsspektren obere Reihe, Detailspektren untere Reihe; DE Durchlassenergie der Röntgenquelle) mit Signalzuordnung.

Alle Spektren zeigen die typischen Signale des Indiums In, da für die Messungen eine Indiumfolie als Substrat verwendet wurde. Des Weiteren zeigen die Übersichtsspektren beider Proben das typische Signal für Kohlenstoff, nämlich das Signal dessen 1s-Elektrons (C 1s) bei einer Bindungsenergie von 285 eV. Demnach ist der Kohlenstoff der Rußproben mittels ESCA nachweisbar. Weiterhin sind in den Spektren beider Proben die schwachen Signale der 1s- und Auger-Elektronen von Sauerstoff (O 1s und O Auger) bei Bindungsenergien von 529 eV bzw. 745 eV deutlich erkennbar. Für den eisenfreien Ruß sind außer dem  $3p_{1/2}$ -Signal

des Indiumsubstrats keine weiteren Signale im Übersichts- und Detailspektrum identifizierbar. Es bestätigt das Ergebnis der Clusteranalyse der REM/EDX-Daten zu diesem Ruß, dass der Ruß hauptsächlich Kohlenstoff und geringe Mengen Sauerstoff enthält.

Beim eisenhaltigen Ruß sind weitere Signale erkennbar, die alle dem Eisen zugeordnet werden können. Im Übersichtspektrum lassen sich die Signale der 2s-, der 2p-, der 3s- und der 3p-Elektronen des Eisens bei 849, 725, 92 bzw. 56 eV zuordnen (NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1). Das Detailspektrum des Spektralbereichs von 700 bis 730 eV zeigt deutliche Signale für die 2p<sub>1/2</sub>- und 2p<sub>3/2</sub>-Elektronen des Eisens bei 723 bzw. 709 eV sowie ein Satellitensignal des 2p<sub>3/2</sub>-Elektrons bei 718 eV. Diese Satellitenstruktur ist typisch für Fe(III) (Krasnikov et al., 2004; Yamashita und Hayes, 2008). Aus den ESCA-Spektren kann geschlossen werden, dass das im Ruß enthaltene Eisen vorwiegend in seiner höchsten Oxidationsstufe als Eisen(III)oxid vorliegt.

Dennoch kann das Vorhandensein geringer Mengen an Eisencarbid nicht ausgeschlossen werden. Insbesondere das häufig auftretende Zementit Fe<sub>3</sub>C weist laut Literatur ein ESCA-Signal bei 708,3 eV auf (Shabanova und Trapeznikov, 1975; Bonnet et al., 2002). Sofern nur geringe Mengen Fe<sub>3</sub>C vorliegen, kann dessen Signal im Detailspektrum des eisenhaltigen Rußes von den Signalen des Fe(III) überlagert werden. Da Fe<sub>3</sub>C bei der Laserpyrolyse von Fe(CO)<sub>5</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gebildet wird (Bi et al., 1993) und die vorliegenden Ruße durch die Dotierung einer Propanflamme mit Fe(CO)<sub>5</sub> generiert wurden, kann Fe<sub>3</sub>C in den eisenhaltigen Proben in geringen Mengen enthalten sein.

Weiterhin erstreckt sich die zu geringeren Bindungsenergien verschobene Schulter des Fe 2p<sub>3/2</sub>-Signals innerhalb einer Region von 707 bis 706 eV. Dieser Bereich ist typisch für die Signale elementaren Eisens Fe(0). Das Vorhandensein geringer Mengen Fe(0) kann somit ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

Diese Daten der ESCA-Analysen bestätigen die Ergebnisse von Charalampopoulos et al. (1992), Skillas et al. (2000) und Yang et al. (2001), dass Fe vorwiegend in seinem höchsten Oxidationszustand als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorliegt. Wie bei Zhang und Megaridis (1996) konnte aber auch bei den vorliegenden Rußproben das Vorhandensein geringer Mengen elementaren Eisens nicht ausgeschlossen werden.

#### 4.1.4 Kohlenwasserstoffzusammensetzung mittels Infrarot-Spektroskopie

Die für die Pulverrußproben ohne und mit Eisengehalten von 17 % (m/m), 24 % (m/m), 28 % (m/m) und 53 % (m/m) erstellten Infrarot-Spektren sind in Abbildung 4.5 gezeigt. Anhand der Spektren wird die komplexe Zusammensetzung des Rußes deutlich. Die Signalzuordnung erfolgte anhand von Bellamy (1975), Lin-Vien et al. (1991) und Coates (2000).

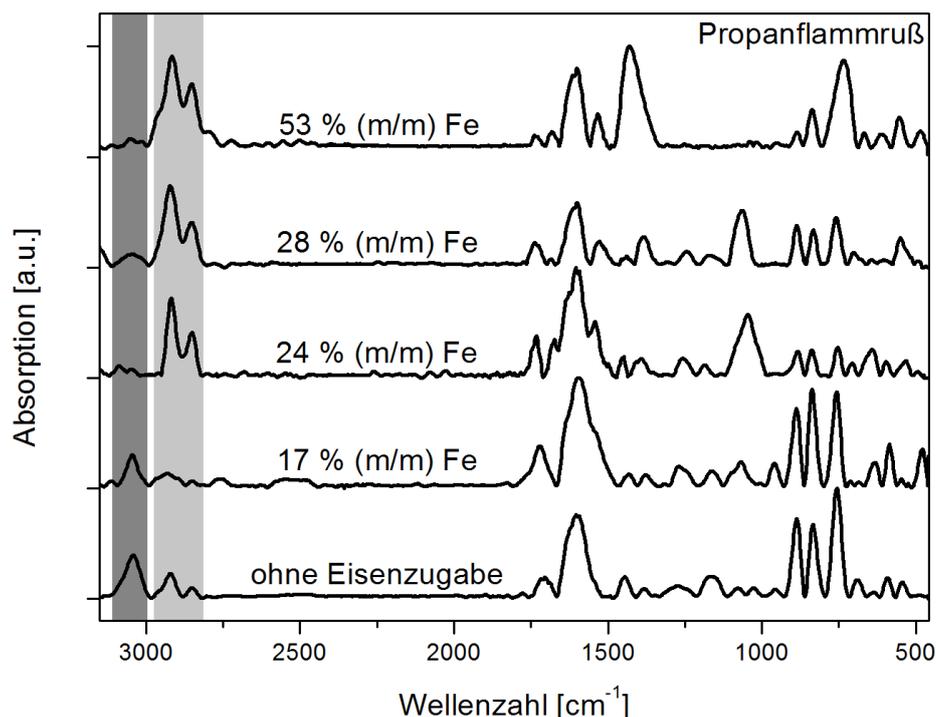


Abbildung 4.5 Infrarot-Spektren der Pulverrußproben unterschiedlichen Eisengehalts. Bereiche der Infrarot-Banden von CH-Streckschwingungen aliphatischer und aromatischer Verbindungen sind hellgrau bzw. dunkelgrau gekennzeichnet.

Das Infrarot-Spektrum des Rußes ohne Eisenzugabe beinhaltet die charakteristischen Banden aromatischer Verbindungen, aliphatischer Verbindungen und Carbonsäuren. Die C=C-Valenzschwingungen zeigen eine ausgeprägte, charakteristische Bande bei  $1602\text{ cm}^{-1}$ . Die intensitätsschwächere Bande bei  $1444\text{ cm}^{-1}$  kann ebenfalls C=C-Valenzschwingungen, aber auch CH-Deformationsschwingungen von Aliphaten zugeordnet werden. Die Bande bei  $3041\text{ cm}^{-1}$  sind den CH-Valenzschwingungen von  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff (Aromaten und Alkene) zuzuordnen. Die entsprechenden CH-Deformationsschwingungen sind in den Banden zwischen  $900$  und  $675\text{ cm}^{-1}$  repräsentiert. Während die CH-Valenzschwingungen von Aromaten Infrarot-Banden im spektralen Bereich mit Wellenzahlen über  $2980\text{ cm}^{-1}$  zeigen, befinden sich die CH-Valenzschwingungen von Alkylgruppen im spektralen Bereich mit Wellenzahlen kleiner als  $2980\text{ cm}^{-1}$ . Letztere erscheinen im Spektrum des Rußes ohne Eisenzugabe bei  $2920$  und  $2850\text{ cm}^{-1}$ . Die Banden bei  $956$  und  $1273\text{ cm}^{-1}$  können den OH-

Deformationsschwingungen von Carbonsäuren bzw. deren C-O-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Bei der Wellenzahl von  $1703\text{ cm}^{-1}$  sind die typischen Banden der C=O-Valenzschwingung vertreten. Das weist auf das Vorhandensein von Carbonsäuren, Estern, Aldehyden und/oder Ketonen hin. Die Banden der C-O-Valenzschwingung von Estern und Alkoholen sind bei  $1165$ ,  $1078$  und  $1028\text{ cm}^{-1}$  erkennbar.

Das Infrarot-Spektrum des Rußes mit  $17\%$  (m/m) Fe ist dem des Rußes ohne Eisenzugabe sehr ähnlich. Es sind die gleichen Banden mit ähnlicher relativer Intensität vorzufinden.

Mit der Steigerung des Eisengehaltes im Ruß auf  $24\%$  (m/m) ist eine Änderung der Rußzusammensetzung erkennbar. Die relativen Intensitäten der Banden im Bereich von  $980$  bis  $790\text{ cm}^{-1}$  sowie der Bande bei  $1273\text{ cm}^{-1}$  verringern sich mit zunehmendem Eisengehalt. Dieses kann auf einen verminderten Gehalt an Carbonsäuren, Estern, Ketonen und/oder Aldehyden zurückzuführen sein. Das Spektrum des Rußes mit  $28\%$  (m/m) Fe ist dem des Rußes mit  $24\%$  (m/m) Fe sehr ähnlich.

Für das Spektrum des Rußes mit dem höchsten Eisengehalt von  $53\%$  (m/m) ist schließlich eine deutlich verringerte Bandenvielfalt zu verzeichnen. Dieses kann mit einem verminderten Anteil bzw. der Abwesenheit einiger organischer Verbindungen begründet werden.

Die Intensität der Infrarot-Banden der aromatischen CH-Valenzschwingungen von  $3100$  bis  $2980\text{ cm}^{-1}$  (dunkelgraue Markierung Abbildung 4.5) sinkt mit steigendem Eisengehalt, während die Intensität der Banden der aliphatischen CH-Valenzschwingungen zwischen  $2920$  und  $2850\text{ cm}^{-1}$  (hellgraue Markierung Abbildung 4.5) zunimmt. Analog Cain et al. (2010) wird das Verhältnis der Integrale dieser zwei Bandenbereiche für den Vergleich des Gehaltes an aromatischen und aliphatischen Verbindungen in den Rußen verschiedenen Eisengehaltes herangezogen. Das Verhältnis sinkt mit steigendem Eisengehalt. Daher sinkt der Gehalt an aromatischen Verbindungen relativ zum Gehalt an aliphatischen Verbindungen mit steigendem Eisengehalt im Ruß.

Weiterhin wurde das Verhältnis der Integrale der spektralen Bereiche von  $1720$  bis  $1703\text{ cm}^{-1}$  und  $2920$  bis  $2850\text{ cm}^{-1}$  gebildet. Ersterer Spektralbereich ist typisch für Banden der C=O-Valenzschwingung. Da das Verhältnis mit steigendem Eisengehalt im Ruß sinkt, ist von einer Abnahme der Carbonylgruppen relativ zu den Alkylgruppen auszugehen.

Typische Banden der Eisen(III)oxide sind üblicherweise im spektralen Bereich unterhalb  $700\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten (Serna et al., 1987). In den Spektren der untersuchten Ruße sind in diesem Bereich tatsächlich Banden vorzufinden. Allerdings ist keine dieser Banden in den Spektren aller eisenhaltigen Ruße vorhanden. Eine genaue Zuordnung der Infrarot-Banden

innerhalb dieses Fingerprintbereichs des Spektrums zu literaturbekannten Infrarot-Banden von Eisenverbindungen ist nicht möglich. Die andere in der vorliegenden Arbeit angewandte Art der Schwingungsspektroskopie, die Raman-Spektroskopie, erweist sich als nutzbar für die Analyse der Eisenverbindungen im Ruß (siehe Kapitel 4.1.5).

#### 4.1.5 Rußstruktur- und Eisenspeziesanalyse mittels Raman-Mikrospektroskopie (RM)

Zur Analyse der Rußstruktur der intern mit Eisen gemischten Ruße wurde die Raman-Mikrospektroskopie (RM) angewandt. Dabei gleichen sich die Ergebnisse der Quarzfaserfilterproben und der Pulverproben. Die Spektren von Rußen unterschiedlicher Eisengehalte sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

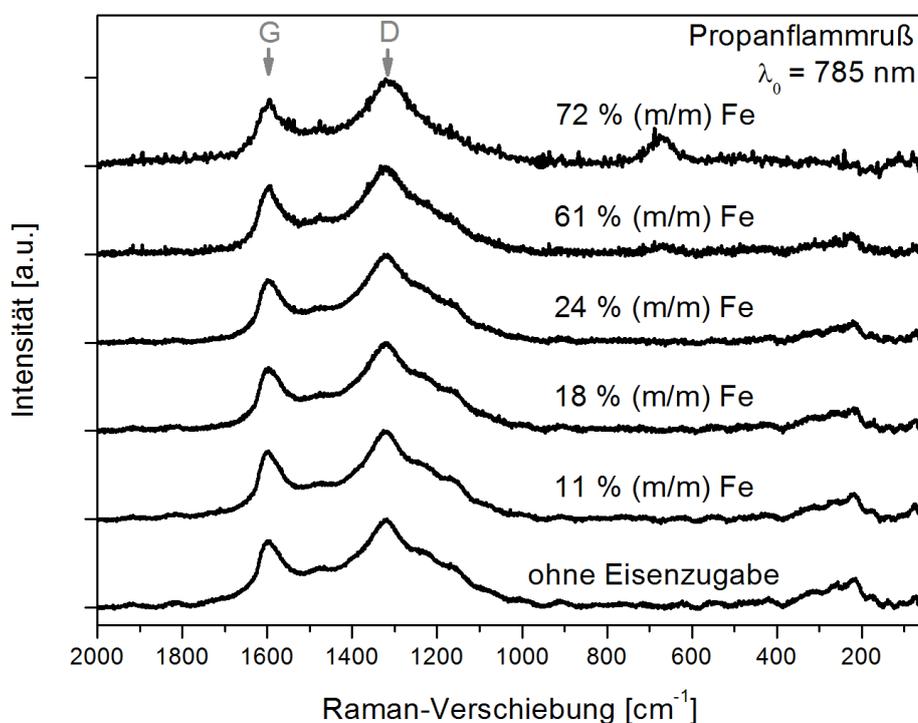


Abbildung 4.6. Raman-Spektren des labortechnisch hergestellten Rußes bei unterschiedlichen Eisengehalten. Graphitischer Peak (G) und Defektpeak (D) sind gekennzeichnet.

Die Spektren aller Ruße weisen den charakteristischen graphitischen Peak (G) und den Defektpeak (D) bei  $1600$  bzw.  $1325 \text{ cm}^{-1}$  auf. Es treten dabei weder in der relativen Intensität, der Position noch in der Breite der Peaks signifikante Unterschiede zwischen den Spektren auf. Folglich wird die Rußstruktur nicht vom Eisengehalt des Rußes und somit nicht durch die Dotierung der Flamme mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  beeinflusst.

Wie in Kapitel 2.4.1 geschildert, können die charakteristischen Raman-Peaks von Ruß durch eine Kombination von vier Lorentz-förmigen Banden (G, D1, D2 und D4) bei  $1580$ ,  $1350$ ,  $1620$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$  und einer Gauß-förmigen Bande (D3) bei  $1500 \text{ cm}^{-1}$  am besten

beschrieben werden (Sadezky et al., 2005). Beim Vergleich der vorliegenden Raman-Spektren zeigt sich jedoch, dass die D4-Bande jeweils in zwei einzelne Banden bei etwa 1240 und 1160  $\text{cm}^{-1}$  aufspaltet. Diese zwei Banden zeigen sich als Schultern des D-Peaks auf der Seite geringerer Raman-Verschiebung. Gemäß Liu et al. (2010) können diese Banden organischen Substanzen mit Carbonylgruppen wie Carbonsäuren, Ketonen oder Anhydriden zugeordnet werden. Da die relativen Intensitäten dieser zwei Banden mit steigendem Eisengehalt im Ruß geringfügig abnehmen, ist von einer Abnahme des Gehaltes dieser Substanzen mit steigendem Eisengehalt auszugehen.

Mit Ausnahme des Raman-Spektrums des Rußes mit dem höchsten Eisengehalt (72 % (m/m) Fe) zeigen alle Spektren einen weiteren sehr breiten Peak in der unteren Verschiebungsregion von 380 bis 150  $\text{cm}^{-1}$ . Dieses Raman-Signal kann durch organische Kohlenwasserstoffe hervorgerufen werden (McDevitt und Fateley, 1970). Mit steigendem Eisengehalt im Ruß nimmt die relative Intensität dieser Bande ab bis die Bande beim höchsten Eisengehalt schließlich verschwindet. Demnach nimmt der Gehalt an organischen Verbindungen im Ruß mit steigendem Eisengehalt ab. Weiterhin wurde anhand der Infrarot-Spektren der eisenhaltigen Ruße gezeigt, dass das Verhältnis von aromatischen zu aliphatischen Verbindungen mit steigendem Eisengehalt abnimmt. Folglich muss entweder nur der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen oder der gesamte Gehalt organischer Verbindungen (aromatisch und aliphatisch) mit steigendem Eisengehalt im Ruß sinken. Letzteres stimmt überein mit den Beobachtungen von Skillas et al. (2000), dass durch die Dotierung einer Flamme mit Ce der Gehalt an organischen Kohlenstoff (OC) im generierten Ruß signifikant erniedrigt wird, während der Gehalt an elementarem Kohlenstoff (EC) unverändert bleibt. Dieses sollte sich ebenfalls in der thermooptischen sowie der coulometrischen Kohlenstoffanalyse bemerkbar machen. Wie in Kapitel 4.1.6 beschrieben, konnte dieser Trend anhand der coulometrischen Kohlenstoffanalyse aufgrund von Problemen bei der Kohlenstoffbestimmung der eisenhaltigen Ruße allerdings nicht nachgewiesen werden.

Weiterhin konnten in den Raman-Spektren keine Banden, welche für Eisenoxide charakteristisch sind, identifiziert werden. Da das Vorhandensein dieser Verbindungen jedoch bereits mittels ICP-MS, REM/EDX, NanoSIMS und ESCA sichergestellt wurde, kann geschlussfolgert werden, dass das Eisenoxid nicht in einer kristallinen, sondern einer amorphen Phase vorliegt. Die Raman-Streuung amorpher Phasen ist von deutlich geringerer Intensität als die von kristallinen Phasen. Lediglich die Raman-Spektren der Ruße der beiden höchsten Eisenkonzentrationen (61 % (m/m) und 72 % (m/m) Fe) zeigen zusätzlich eine

breite Raman-Bande in der Verschiebungsregion von 750 bis 600  $\text{cm}^{-1}$ . Diese kann Eisenoxiden zugeordnet werden (de Faria et al., 1997). Der Grad der Kristallinität dieser Eisenverbindungen ist aufgrund der großen Breite des Signals als sehr gering einzuschätzen.

Im Folgenden wurden Partikel ( $\geq 2 \mu\text{m}$ ) der Pulverrußprobe mit 24 % (m/m) Fe einem laserinduzierten Abbrand am Raman-Mikroskop unterzogen. Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 zeigen die Mikroskopaufnahmen und Raman-Spektren eines solchen Partikels vor und nach der laserinduzierten thermischen Behandlung.

Dazu wurde das einzelne Partikel zunächst bei einer geringen Laserleistung von 0,055 mW (0,1 % Initiallaserleistung), bei welcher noch kein Rußabbrand stattfand, Raman-mikroskopisch untersucht. Im erhaltenen Raman-Spektrum (Abbildung 4.8 unten) sind die rußcharakteristischen Signale erkennbar. Der G-Peak liegt bei 1600  $\text{cm}^{-1}$ , der D-Peak bei 1325  $\text{cm}^{-1}$ . In dem Spektrum dieses thermisch unbehandelten Partikels sind keine weiteren Raman-Peaks vorhanden. Die im thermisch unbehandelten Ruß enthaltenen Eisenspezies zeigen demnach keine Raman-Banden. Die zugehörige Mikroskopaufnahme (Abbildung 4.7 links) zeigt das Partikel mit durchgehend dunkler Oberfläche.

Nach einer Erhöhung der auf die Probe eingestrahlten Laserenergie auf 0,55 mW (1 % Initiallaserleistung) wird der Abbrand des Partikels eingeleitet. Dabei kommen zusätzlich zu dem rußcharakteristischen G- und D-Peak weitere Peaks im unteren Verschiebungsbereich des Spektrums auf (Abbildung 4.8 Mitte). Diese Peaks bei 1321, 611, 497, 411, 292, 245 und 226  $\text{cm}^{-1}$  können eindeutig Hämatit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden (de Faria et al., 1997).

Eine weitere Erhöhung der eingestrahlten Laserenergie auf 5,5 mW (10 % der Initiallaserleistung) führt zum vollständigen Abbrand des Partikels an der untersuchten Position. Im zugehörigen Raman-Spektrum (Abbildung 4.8 oben) sind lediglich die hämatittypischen Signale sichtbar. Weder die rußcharakteristischen Signale, noch Signale, welche auf das Vorhandensein von Eisencarbiden schließen lassen, sind vorhanden. Leider ist Zementit  $\text{Fe}_3\text{C}$ , welches das am wahrscheinlichsten zu erwartende Eisencarbid ist, Raman-inaktiv (Park et al., 2001). In der anschließend erstellten Mikroskopaufnahme (Abbildung 4.7 rechts) ist an der dem Laserfokus exponierten Position des Partikels der orangefarbene Rückstand von Hämatits deutlich erkennbar.

Nach der TPO-Analyse der eisenhaltigen Proben wurden in den Raman-Spektren der verbrannten Proben ebenfalls ausschließlich die hämatittypischen Signale identifiziert.

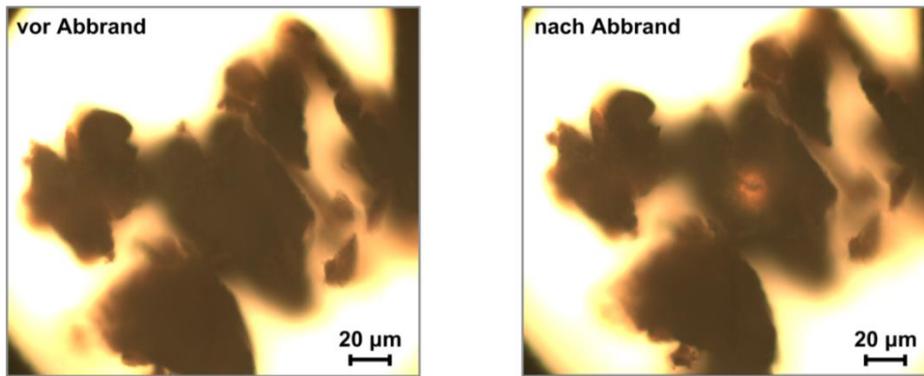


Abbildung 4.7. Mikroskopische Aufnahme eines Partikels des eisenhaltigen Rußes (24 % (m/m) Fe) vor (links) und nach (rechts) Abbrandsimulation mittels erhöhter Intensität des eingestrahnten Laserlichts (5,5 mW).

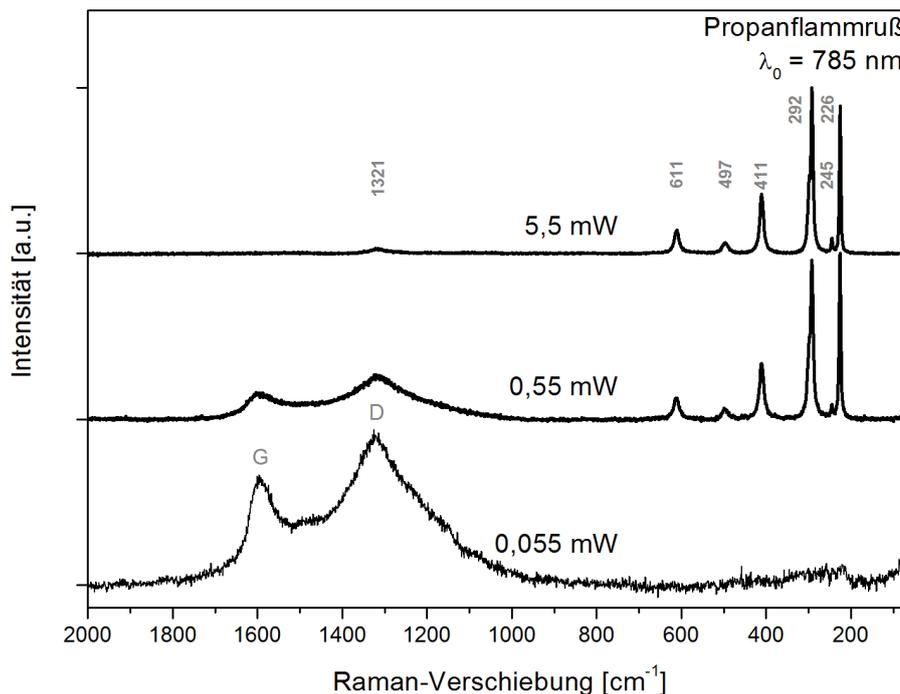


Abbildung 4.8. Raman-Spektren des in Abbildung 4.7 gezeigten Partikels bei verschiedenen Laserleistungen auf der Probe (0,055 mW, 0,55 mW und 5,5 mW).

Anhand der ESCA-Studien ist gezeigt worden, dass das Eisen im thermisch unbehandelten Ruß als Eisen(III)oxid vorliegt. Dieses konnte jedoch vor der thermischen Behandlung des Rußes nicht Raman-mikroskopisch nachgewiesen werden. Es wird daher angenommen, dass das Eisen(III)oxid in einer amorphen Phase vorliegt. Wäre es bereits vor der thermischen Behandlung kristallin, würde es selbst dann Raman-Signale aufweisen, wenn es von einer Rußschicht mit einer Dicke im Nanometerbereich überzogen wäre. Wie erwähnt, verursachen amorphe Materialien im Vergleich zu kristallinen Materialien meist nur eine geringe Raman-Streuung. Während der thermischen Behandlung durch das intensive Laserlicht oder durch eine Temperatur-programmierte Oxidation erfahren die Eisenspezies einen Phasenübergang von der amorphen Phase des Eisen(III)oxids zum Hämatit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Letzteres ist kristallin und weist im Gegensatz zum amorphen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eine starke Raman-Streuung auf. Folglich ändern

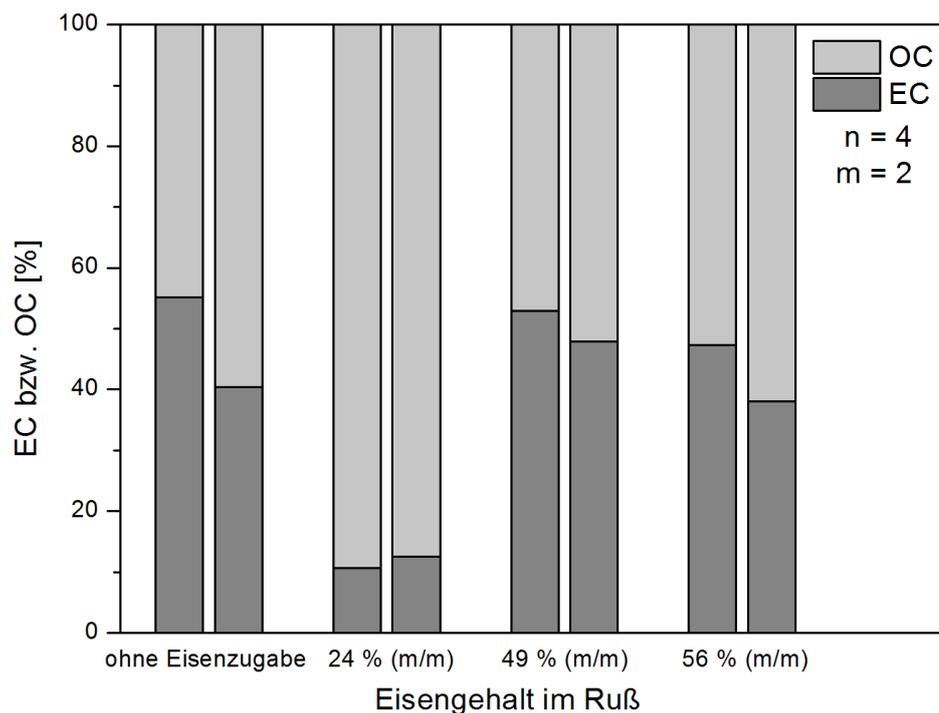
sich die optischen Eigenschaften der intern gemischten Eisenspezies während der thermischen Behandlung des Rußes. Das Vorhandensein einer amorphen Phase des Eisenoxids im Ruß ist mit den Ergebnissen von Song et al. (2006) übereinstimmend. In den Studien von Song et al. wurde Ruß durch einen Dieselmotor bei 25 % Last generiert. Der Motor wurde mit Diesel, welcher mit dem kommerziellen Additiv Octimax 4804 dotiert war, betrieben. Das Additiv enthält Fe und Sr in einem Verhältnis von 4:1. Die Autoren nehmen ebenfalls eine amorphe Phase des Katalysators im Ruß an, da sie in den HRTEM-Aufnahmen und deren invertierten Fast-Fourier-Transformationen keine Merkmale kristalliner Strukturen erkennen konnten. Hingegen konnten sie für einen Ruß, der bei höherer Motorlast von 75 % mit dem Additiv im Diesel generiert wurde, eindeutige Signale im Röntgenbeugungsspektrum vorfinden. Diese Signale ließen die Autoren auf das Vorhandensein kristallinen  $\text{SrFeO}_{2,5}$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  schließen.

Zudem generierte Yang et al. (2001) ähnlich der vorliegenden Studie Ruß durch die labortechnische Verbrennung von Ethen und Ethin in Gegenwart von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in einer Diffusionsflamme. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit konnten Yang et al. eisenhaltige Kristalle im Ruß nachweisen. Yang et al. nehmen dabei ebenfalls an, dass das Eisen in Form von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vorliegt. Das Ergebnis von Yang et al. kann auf eine fortgeschrittenere Oxidation des Rußaerosols bei der Synthese in der Flamme zurückgeführt werden. Durch eine längere Verweilzeit der Partikel in der Nähe der Flamme erfahren diese bereits bei der Synthese eine höhere thermische Belastung. Wie anhand der Experimente zur Abbrandsimulation mittels Laserlicht gezeigt, kann eine starke Erwärmung zur Kristallisation der amorphen Partikel führen. Da in den Experimenten der vorliegenden Studie das Rußaerosol bereits unmittelbar oberhalb der Flamme noch im Brenner verdünnt und somit abgekühlt wurde, setzte die Kristallisation der in der Flamme gebildeten amorphen Eisenoxidpartikel noch nicht ein. Eine Kristallisation erfolgte erst beim anschließenden Erhitzen der Rußproben.

Weiterhin bestätigt das Abbrandexperiment, wie bereits die REM/EDX- und NanoSIMS-Experimente, dass tatsächlich die gewünschte interne Mischung aus Ruß und Eisen mit der labortechnischen Methode hergestellt wurde. Die Ergebnisse der Abbrandsimulation mittels RM und der Clusteranalyse der REM/EDX-Daten stimmen überein. Die Ramanmikroskopisch erfassten Partikel sind mit Partikelgrößen  $\geq 2 \mu\text{m}$  in der Regel größer als die mittels REM/EDX analysierten Partikel mit Partikelgrößen von 100 nm bis  $3 \mu\text{m}$ . So umfassten die mittels RM erfassten Partikel Agglomerate der mit REM/EDX analysierten Nanopartikel.

#### 4.1.6 Coulometrische Kohlenstoffbestimmung

Die coulometrische Bestimmung des Kohlenstoffgehalts erfolgte nach der VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1. Es wurden der Ruß ohne Eisenzugabe sowie die Ruße mit 24 % (m/m), 49 % (m/m) und 56 % (m/m) Fe analysiert und jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt. Die bestimmten Gehalte an elementarem Kohlenstoff EC (engl.: *elemental carbon*) und organischen Kohlenstoff OC (engl.: *organic carbon*) am Gesamtkohlenstoff TC (engl.: *total carbon*) sind in Abbildung 4.9 prozentual dargestellt. Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, entspricht die Differenz aus TC und EC dem Gehalt an OC, wobei TC als 100 % definiert ist.



**Abbildung 4.9.** Ergebnisse der coulometrischen Kohlenstoffbestimmung nach VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1 für Quarzfaserfilterproben des eisenfreien und des eisenhaltigen Modellrußes. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung bei allen vier Proben durchgeführt ( $n = 4$ ,  $m = 2$ ).

Beim Vergleich der vier Proben lässt sich keine Abhängigkeit zwischen dem Eisengehalt der Rußprobe und deren EC- bzw. OC-Gehalt feststellen.

Für den Ruß ohne Eisenzugabe ergibt sich ein EC-Gehalt von durchschnittlich 48 % und damit ein durchschnittlicher OC-Gehalt von 52 %. Die EC-Gehalte der Ruße mit 49 % (m/m) und 56 % (m/m) Fe liegen im gleichen Bereich zwischen 38 % und 53 %, die entsprechenden OC-Gehalte zwischen 62 % und 47 %. Dementsprechend gibt es keinen statistischen Unterschied zwischen den Proben ohne Eisenzugabe und den Proben mit 49 % (m/m) und 56 % (m/m) Fe.

Der EC-Gehalt, welcher für den Ruß mit 24 % (m/m) Fe bestimmt wurde, liegt für beide Proben innerhalb der Doppelbestimmung deutlich unter den EC-Gehalten, die für die Ruße

anderer Eisengehalte bestimmt wurden. Hier wurden Werte von 11 % und 13 % bestimmt. Die OC-Gehalte liegen entsprechend bei 89 % und 87 %. Bei diesen Filterproben war der während des Desorptionsschrittes emittierte Kohlenstoffanteil verhältnismäßig groß. Der Desorptionsschritt wird in reinem N<sub>2</sub> durchgeführt und dient eigentlich der Verflüchtigung von Resten des Extraktionslösungsmittels von der für die EC-Bestimmung vorgesehenen Filterhälfte. Erst nach dem Desorptionsschritt erfolgt die eigentliche Bestimmung des EC-Gehaltes. Bei den restlichen drei Rußen ohne Eisenzugabe und mit Eisengehalten von 49 % (m/m) und 56 % (m/m) wurden im Desorptionsschritt zwischen 100 und 340 counts erhalten. Hingegen wurden beim Ruß mit 24 % (m/m) Fe mehr als die dreifache Menge, nämlich 1054 bzw. 1068 counts, bei beiden Bestimmungen erhalten. Gemäß der Analysenfunktion des Gerätes entsprechen 5000 counts einer Masse von 1 mg verbrannten Kohlenstoff.

Es ist davon auszugehen, dass während des Desorptionsschritts bereits ein Teil des EC ohne die Zufuhr externen Sauerstoffs verbrannte. Dabei lieferte das im Ruß vorhandene Eisenoxid Sauerstoff für die Rußverbrennung. Der dann im folgenden Oxidationsschritt bestimmte EC-Gehalt ist demnach um den Anteil vermindert, welcher bereits während des Desorptionsschritts verbrannt wurde. Für die Proben mit 49 % (m/m) und 56 % (m/m) Fe wurde dies jedoch nicht beobachtet. Es ist möglich, dass in diesen Rußen der absolute Gesamtkohlenstoffgehalt aufgrund des hohen Eisengehalts bereits zu gering ist, um diesen Effekt zu beobachten.

Es lässt sich schlussfolgern, dass sich die thermische Bestimmung der EC- und OC-Gehalte von mit Eisenoxid intern gemischten Rußen als problematisch erweist. Die Oxidation wird entscheidend durch das Eisenoxid beeinflusst. Dieses bestätigt die Ergebnisse von Wang et al. (2010), dass EC/OC-Verhältnisse von Umweltaerosolen, welche mittels thermischer bzw. thermooptischer Methoden bestimmt werden, aufgrund der Anwesenheit von Mineralien große Messunsicherheiten aufweisen. Dabei stellten Wang et al. (2010) für verschiedene extern mit Salzen gemischte Ruße eine Erniedrigung des EC-Gehaltes ab einem bestimmten Verhältnis von Salz zu Kohlenstoff fest. Dieses wurde ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Arbeit für den intern mit Fe gemischten Ruß von 24 % (m/m) Fe beobachtet. Die Problematik wird in Kapitel 4.3 detailliert erläutert.

#### 4.1.7 Rußreaktivität mittels Temperatur-programmierter Oxidation (TPO) und Desorption (TPD)

Zur Untersuchung des katalytischen Effekts von eisenhaltigen Kontaminationen im Ruß auf dessen Oxidation wurde die Temperatur-programmierte Oxidation (TPO) und die Temperatur-programmierte Desorption (TPD) herangezogen. Wie eingangs beschrieben, sind diese Methoden bereits in der Analyse der thermochemischen Eigenschaften von Ruß etabliert (Neri et al., 1997; Schmid et al., 2011).

Die TPO-Experimente an den auf Quarzfaserfiltern abgeschiedenen Rußen wurden mit dem ursprünglichen Aufbau des Modellgasprüfstands bei einer Gaszusammensetzung von 5 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> durchgeführt. Abbildung 4.10 zeigt ein Foto eines Quarzfaserfilters, der mit eisenhaltigem Ruß beladen wurde. Die linke Seite der Abbildung zeigt den Filter vor der TPO-Analyse, die rechte Seite zeigt den Filter nach der TPO-Analyse. Nach der TPO-Analyse ist der orangefarbene Rückstand von Eisenoxid offensichtlich. Mittels Raman-Analysen wurde nachgewiesen, dass dieser Rückstand aus  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht (Kapitel 4.1.5).



Abbildung 4.10. Mit eisenhaltigem Ruß beladener Quarzfaserfilter vor TPO (links, schwarz) und nach TPO (rechts, orange) mit Rückstand von Hämatit  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Abbildung 4.11 stellt die auf den Kohlenstoffgehalt normierte Emission an CO<sub>2</sub> + CO in Abhängigkeit der angewendeten Temperatur dar. Die Peakprofile verlieren bei steigendem Eisengehalt aufgrund des in gleicher Weise abnehmenden Kohlenstoffanteils im Ruß an Intensität. Die TPO-Profile der Ruße ohne Eisenzugabe und der Ruße mit 18 % (m/m), 24 % (m/m) und 61 % (m/m) Fe bestehen aus einem Hauptemissionspeak und einer Emissionsschulter. Für die Ruße mit 11 % (m/m) und 72 % (m/m) Fe wurde jeweils nur ein Hauptemissionspeak beobachtet. Für den Ruß mit 11 % (m/m) Fe ist es möglich, dass sich der Hauptemissionspeak und die Emissionsschulter überlagern und somit letztere nicht identifiziert werden kann. Für den Ruß mit dem höchsten Eisengehalt von 72 % (m/m) Fe sind die absoluten Emissionen aufgrund der geringen Kohlenstoffmenge der Probe sehr niedrig. Daher ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu den TPO-Profilen der

anderen Proben deutlich schlechter und eine Emissionsschulter möglicherweise nicht zu erkennen.

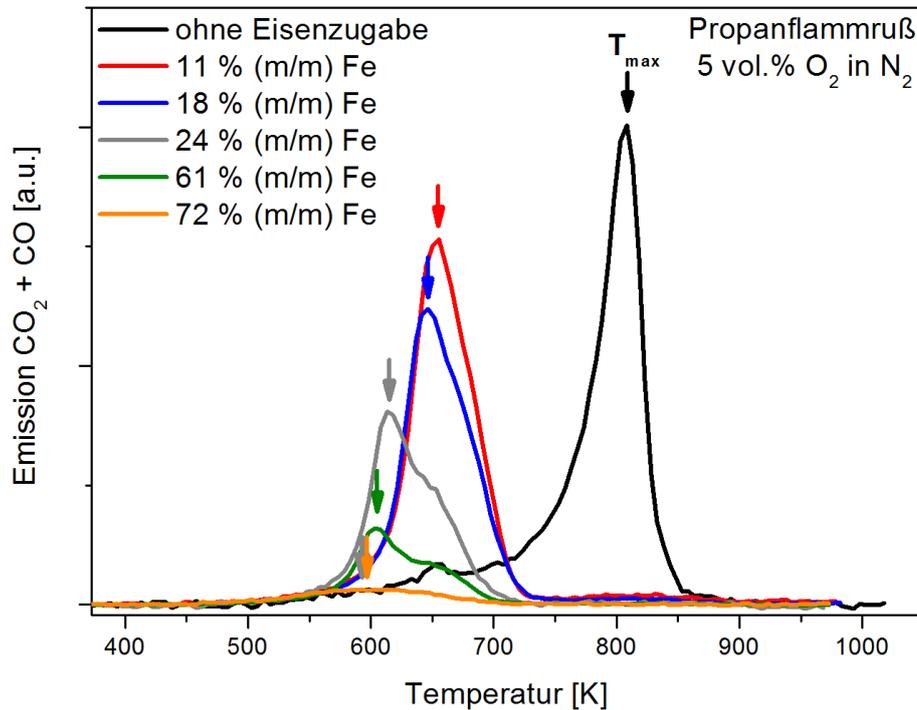


Abbildung 4.11. TPO-Profile der Ruße ohne Eisenzugabe und mit verschiedenen Eisengehalten. Die Emissionen sind auf die Rußmasse des jeweiligen Rußes normiert, Temperaturen der maximalen Emission von  $\text{CO}_2 + \text{CO}$   $T_{\text{max}}$  sind markiert.

Die Position des Hauptemissionspeaks ist stark abhängig vom Eisengehalt des Rußes. Das Maximum  $T_{\text{max}}$  dieses Peaks verschiebt sich von 808 K für den Ruß ohne Eisenzugabe zu 598 K für den Ruß mit dem höchsten Eisengehalt von 72 % (m/m). Dabei ist bereits bei dem geringsten Eisengehalt von 11 % (m/m) eine Verschiebung von  $T_{\text{max}}$  um 155 K zu verzeichnen. Der Hauptemissionspeak entspricht der Verbrennung eisenhaltiger Rußagglomerate mit einer ungeordneten graphitischen Struktur. RM-Analysen (Kapitel 4.1.5) zeigten bereits, dass sich die Rußstruktur mit variierendem Eisengehalt nicht verändert. Gemäß Ivleva et al. (2007b), Al-Qurashi und Boehman (2008), Knauer et al. (2009a) und Schmid et al. (2011) nimmt mit steigender Unordnung der Rußstruktur die Rußreaktivität zu. Da keine Änderung der Rußstruktur mit variierendem Eisengehalt bei dem hier dargestellten Ruß mittels RM beobachtet wurde, ist einzig die katalytische Wirkung des Eisens Grund für die Reaktivitätserhöhung mit steigendem Eisengehalt.

Entgegen dem Hauptemissionspeak ist die Emissionsschulter der TPO-Profile nicht vom Eisengehalt beeinflusst und befindet sich im Temperaturbereich zwischen 650 und 690 K. Diese Emissionsschulter kann analog Neri et al. (1997) der Oxidation nichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe zugeordnet werden. Zu diesen nichtflüchtigen Substanzen können die mittels RM und IR-Spektroskopie nachgewiesenen organischen Verbindungen gehören.

Allerdings kann diese Zuordnung nicht eindeutig belegt werden, da Neri et al. für extern gemischten Ruß zeigte, dass die Anwesenheit von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die Oxidation dieser Kohlenwasserstoffe stärker beeinflusst als die Oxidation von graphitischen Kohlenstoff. Daher sollte nach Neri et al. in Anwesenheit von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die Position der Emissionsschulter signifikant verschoben sein, die Position des Hauptemissionspeaks jedoch kaum beeinflusst werden. Für die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Ruße wurde ein gegenteiliger Trend beobachtet. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind jedoch in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Kim et al. (2010) für intern gemischten Ruß, dass  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vorwiegend die Oxidation der Graphenschichten und weniger die Oxidation der adsorbierten Kohlenwasserstoffe beeinflusst. Es ist daher möglich, dass intern gemischte Metalloxide (wie in der vorliegenden Arbeit und durch Kim et al., 2010 gezeigt) die Rußreaktivität auf andere Weise beeinflussen als extern gemischte Metalloxide (wie von Neri et al., 1997 gezeigt). Außerdem ist eine Zuordnung der Emissionsschulter zu der Verbrennung von Eisencarbid nicht auszuschließen. Tajima und Hirano (1990) sowie Yumoto et al. (2002) zeigten bereits, dass Eisencarbid im Temperaturbereich der Emissionsschulter (~600 bis 700 K) unter Luft oxidieren.

Weiterhin wurde Dieselflammruß, welcher von Dr. Olga Popovicheva (Staatliche Universität Moskau) bereitgestellt wurde, mittels TPO analysiert. Dieser Ruß wurde durch Verbrennung von Diesel nach EURO-3-Standard mit einer Öllampe mit Docht generiert (Popovicheva et al., 2003). So wurden ein eisenfreier Dieselflammruß und ein eisenhaltiger Ruß hergestellt. Für die Synthese des eisenhaltigen Rußes wurde der Diesel mit 2 Gewichts-% Ferrocen ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) dotiert (Kireeva et al., 2009). Mittels der beschriebenen ICP-MS-Methode (Kapitel 3.2.1) wurde für diesen Ruß ein Eisengehalt von 20 % (m/m) festgestellt. Diese Probe ist somit bezüglich des Eisengehalts mit dem bisher beschriebenen eisenhaltigen Propanflammruß gut vergleichbar. Die TPO-Profile der beiden Dieselflammruße sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Sie zeigen einen Hauptemissionspeak, eine Emissionsschulter ist nur geringfügig zu erkennen. Die Position des Hauptemissionspeaks verschiebt sich wie bei den eisenhaltigen Propanflammrußen mit steigendem Eisengehalt zu niedrigeren Temperaturen. Für den Dieselflammruß ohne Eisenzugabe liegt das Maximum dieses Peaks bei 877 K, für das eisenhaltige Analogon bei 751 K. Somit ist der Dieselflammruß ohne Eisenzugabe bereits weniger reaktiv als der Propanflammruß ohne Eisenzugabe. Durch die Dotierung des Rußes mit Eisen erhöht sich bei beiden Rußarten die Reaktivität. Der Dieselflammruß mit 20 % (m/m) Fe ist jedoch stets weniger reaktiv als ein vergleichbarer eisenhaltiger Propanflammruß mit 18 % (m/m).

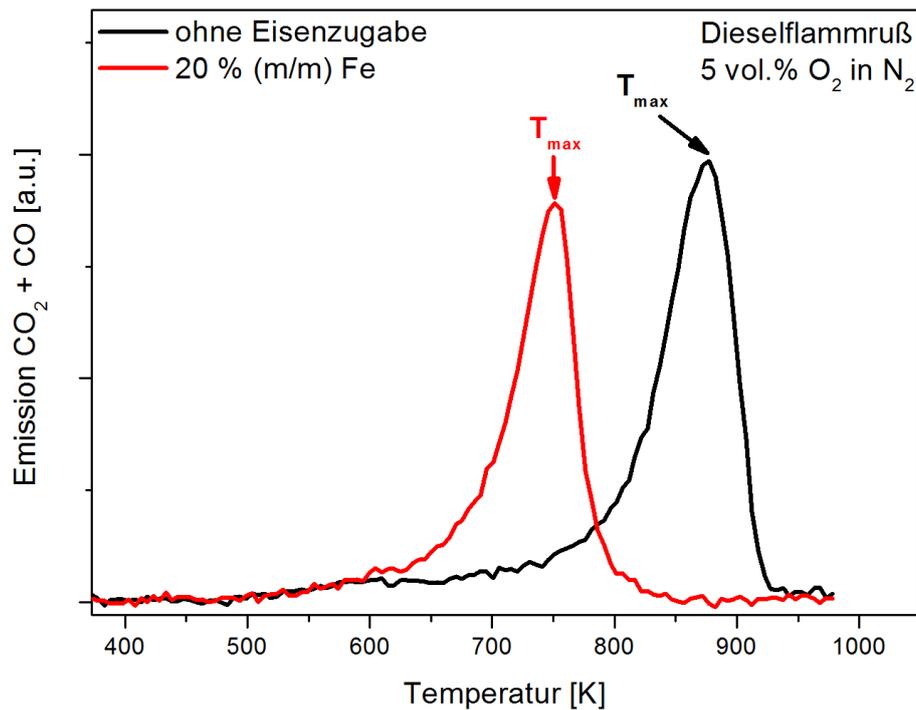


Abbildung 4.12. TPO-Profil des Dieselflammrußes ohne Eisenzugabe und des Dieselflammrußes mit Eisengehalt von 20 % (m/m) Fe. Die Emissionen sind auf die Rußmasse des jeweiligen Rußes normiert, Temperaturen der maximalen Emission  $T_{\max}$  von  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  sind markiert.

Da sowohl für den Propan- als auch den Dieselflammruß die Position des Hauptemissionspeaks vom Eisengehalt des Rußes stark abhängig ist, wird analog Schmid et al. (2011) die Temperatur der maximalen Emission  $T_{\max}$  von  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  als Kriterium für die Rußreaktivität herangezogen. Eine Darstellung der  $T_{\max}$  in Abhängigkeit des Eisengehalts im Ruß ist in Abbildung 4.13 gegeben. Die Datenreihen beider Rußarten bestätigen die starke Abhängigkeit zwischen  $T_{\max}$  und dem Eisengehalt des Rußes. Diese Abhängigkeit kann für die Propanflammruße durch eine abfallende Exponentialfunktion von  $T_{\max}$  mit steigendem Eisengehalt beschrieben werden. Insbesondere bei geringen Eisengehalten  $< 20$  % (m/m) erniedrigt sich  $T_{\max}$  bereits drastisch. Die Rußreaktivität wird daher bereits durch geringe Eisenmengen signifikant erhöht. Eine Steigerung des Eisengehalts zwischen  $\sim 20$  % (m/m) und  $\sim 30$  % (m/m) vermindert  $T_{\max}$  nur noch geringfügig. Ab Eisengehalten  $> 30$  % (m/m) ist die maximale Rußreaktivität bei einer minimalen  $T_{\max}$  von  $\sim 600$  K erreicht. Eine weitere Steigerung der Rußreaktivität kann durch höhere Eisengehalte nicht erreicht werden.

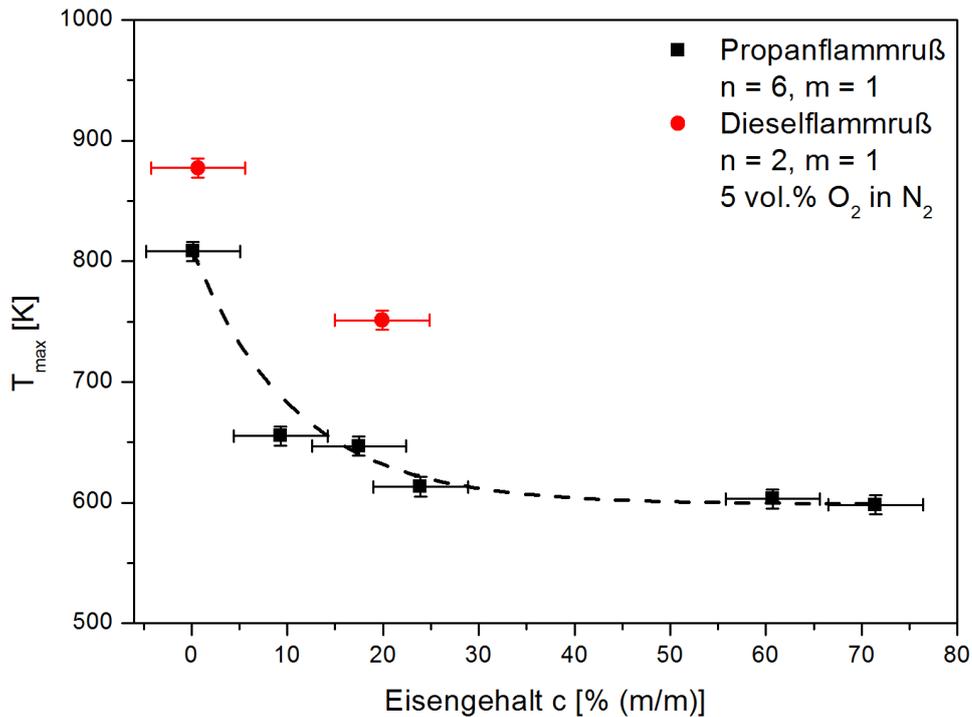


Abbildung 4.13. Korrelation der Temperatur der maximalen Emission  $T_{\max}$  mit dem Eisengehalt der Propanflamruße und Dieselflamruße. Fehlerbalken stellen jeweils die methodische 1s-Standardabweichung von  $T_{\max}$  und Eisengehalt dar (Fit für Propanflamruß (■)  $T_{\max} = t + k \cdot e^{-c/u}$  mit  $t = 603,8$  K,  $k = 205,2$  K,  $u = 8,5$  % (m/m);  $R^2 = 0,966$ ,  $n = 6$ ,  $m = 1$ ).

Des Weiteren wurden die Emissionen von  $\text{CO}_2$  und CO während der TPO-Experimente separat quantifiziert und das Verhältnis beider bei  $T_{\max}$  bestimmt. In Abbildung 4.14 ist das Verhältnis  $\text{CO}/\text{CO}_2$  in Abhängigkeit vom Eisengehalt dargestellt. Dieses Verhältnis sinkt sowohl für den Propanflamruß als auch für den Dieselflamruß mit steigendem Eisengehalt. Das Verhältnis weist für Propanflamruß ohne Eisenzugabe einen Wert von 0,65 auf und sinkt bereits bei einem geringen Eisengehalt von 11 % (m/m) drastisch auf 0,14. Weitere Eisenzugabe erniedrigt das  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnis nicht mehr maßgeblich. Für den Dieselflamruß ohne Eisenzugabe liegt das  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnis bei 1,19. Für das eisenhaltige Analogon liegt das Verhältnis bei 0,32. Bei beiden Rußarten begünstigen folglich die im Ruß enthaltenen Eisenverbindungen die vollständige Oxidation des Rußes zu  $\text{CO}_2$ .

Für die Abnahme des  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnisses mit steigendem Eisengehalt können zwei mögliche Erklärungen gegeben werden. Einerseits erhöht sich das Verhältnis gemäß Neft et al. (1997a) mit steigender Temperatur. Da  $T_{\max}$  mit sinkendem Eisengehalt steigt, kann die dargestellte Abhängigkeit durch die unterschiedlichen  $T_{\max}$ , an denen die  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnisse der Ruße verschiedener Eisengehalte gebildet wurden, bedingt sein. Andererseits ist nanopartikuläres  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als effektiver Katalysator für die Oxidation von CO zu  $\text{CO}_2$  bekannt (Li et al., 2003). Das im Ruß fein verteilt vorliegende Eisen(III)oxid kann somit die vollständige Rußoxidation zu  $\text{CO}_2$  fördern.

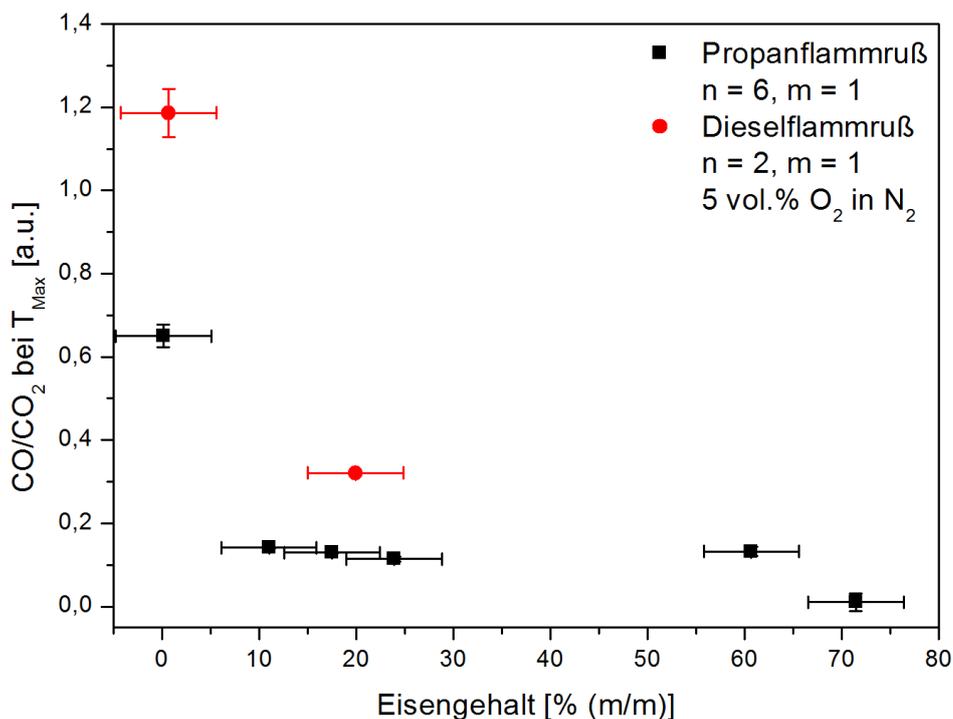
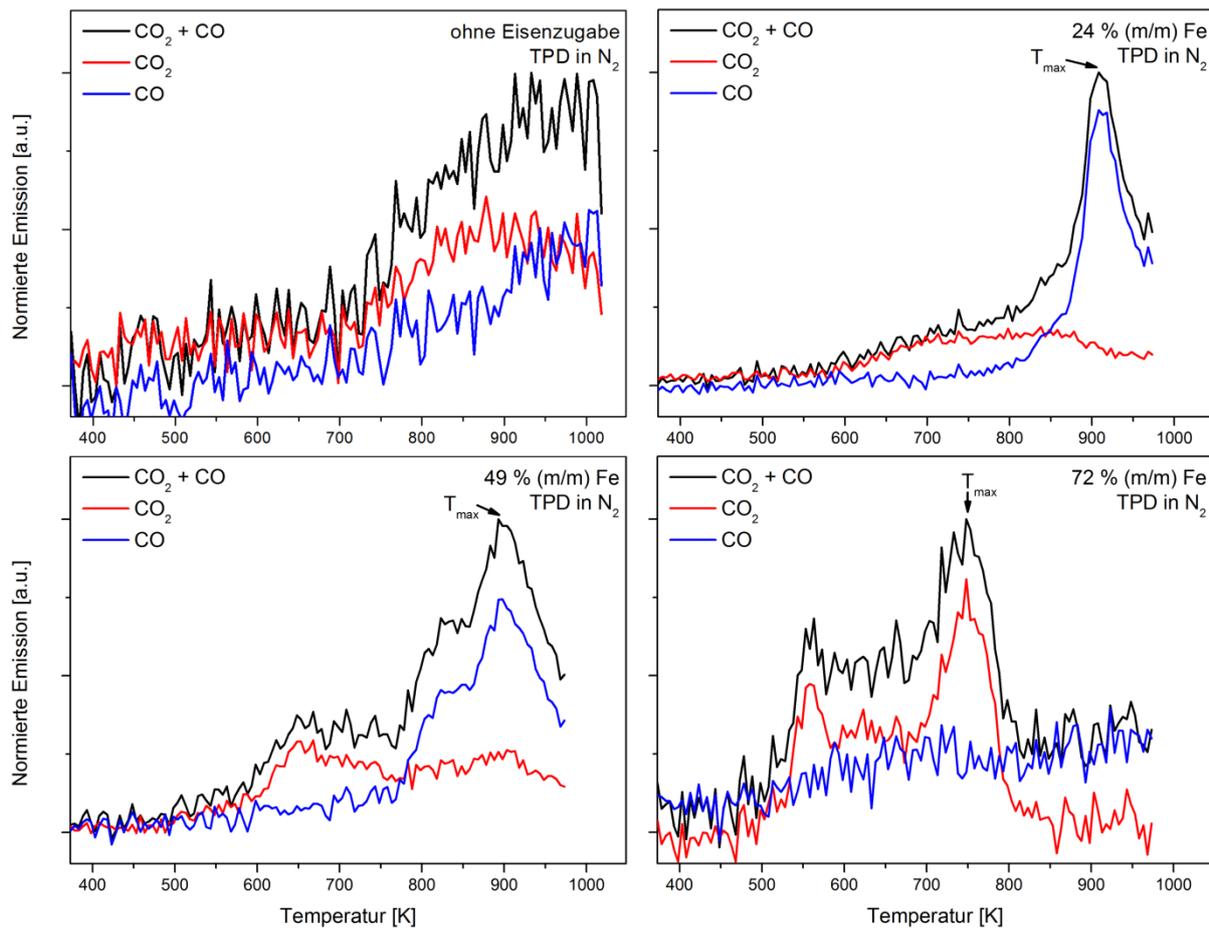


Abbildung 4.14. Verhältnis  $\text{CO}/\text{CO}_2$  an  $T_{\text{max}}$  für Propanflamruß und Dieselflamruß. Fehlerbalken stellen jeweils die methodische 1s-Standardabweichung in  $\text{CO}/\text{CO}_2$  und Eisengehalt dar.

An den Propanflamrußen wurden zusätzlich zu den TPO-Experimenten TPD-Untersuchungen unter Ausschluss von externem  $\text{O}_2$  in reinem  $\text{N}_2$  durchgeführt. Da die Emissionen während der TPD-Untersuchungen deutlich geringer sind als bei den TPO-Experimenten, zeigen die TPD-Profile ein entsprechend geringeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Trotzdem konnten deutliche  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Emissionen während der TPD-Experimente für alle eisenhaltigen Ruße detektiert werden. Die TPD-Profile der absoluten Emission von  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  verschiedener eisenhaltiger Propanflamruße sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Alle Filter wiesen eine Beladung von  $\sim 4$  mg auf, weshalb sich die absoluten Emissionen gut vergleichen lassen. Der Ruß ohne Eisenzugabe zeigt nur eine sehr geringe Emission von  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  unterhalb 5 ppmv während des gesamten TPD-Verlaufs. Bei einem Eisengehalt von 24 % (m/m) zeigt sich bereits eine deutliche Emission mit einem Emissionsmaximum von 22 ppmv  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  bei 908 K. Bei Steigerung des Eisengehalts auf 49 % (m/m) verschiebt sich diese Emission weiter zu geringeren Temperaturen. Die Intensität der Emission sinkt aber deutlich, da die auf dem Filter beladene Menge an Kohlenstoff aufgrund steigenden Eisengehalts abnimmt. So liegt  $T_{\text{max}}$  für den Ruß mit 49 % (m/m) Fe bei 893 K und 12 ppmv  $\text{CO}_2 + \text{CO}$ . Für den Ruß mit dem höchsten Eisengehalt von 72 % (m/m) ist eine noch geringere Emission von  $< 5$  ppmv bei einer noch geringeren  $T_{\text{max}}$  von 748 K festzustellen.





**Abbildung 4.16.** Normierte Emissionen von  $\text{CO}_2 + \text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  bei der TPD-Analyse eisenhaltiger Propanflammläue.

Der Ruß mit 72 % (m/m) Fe wurde bei der TPD-Analyse vollständig verbrannt. Bei der anschließenden Raman-Analyse des orangefarbenen Rückstands wurden nur noch Hämatit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und keine kohlenstoffhaltigen Substanzen nachgewiesen. Es ist allerdings möglich, dass niedervalenteres Eisen innerhalb des kurzen Zeitraums zwischen TPD- und RM-Analyse aufgrund der hohen Reaktivität von Fe(0) oder Fe(II) gegenüber Sauerstoff zu Fe(III) oxidiert wurde. In diesem Fall wäre es nicht möglich gewesen, den während des TPD-Experiments reduzierten Eisen-Katalysator nachzuweisen. Trotzdem ist anhand der bisherig geschilderten Ergebnisse davon auszugehen, dass das im Ruß vorhandene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in einer Thermit-analogen Reaktion Sauerstoff für die Rußoxidation bereitstellt und somit reduziert wird. Im Falle eines TPO-Experimentes könnte das dabei reduzierte Eisen(oxid) durch externen Sauerstoff wieder oxidiert werden und der katalytische Kreislauf geschlossen werden. Eine eingehendere Betrachtung der katalytischen Eigenschaften intern mit Ruß gemischter Mineralien erfolgt bei der Beschreibung der Studien zu den salzhaltigen Rußen (Kapitel 4.2.4).

## 4.2 Intern gemischte salzhaltige Modellrußaerosole

### 4.2.1 Salzgehalte mittels Ionenchromatographie (IC)

Das Verhältnis der Salzgehalte der labortechnisch hergestellten Ruße und der Salzkonzentrationen der dazu verwendeten Spraylösungen ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Die Salzgehalte wurden anhand der ermittelten Anionenkonzentrationen berechnet. Erwartungsgemäß steigt für jedes verwendete Salz der Salzgehalt der Ruße mit steigender Salzkonzentration im Spray. Somit ist die entwickelte Methode zur Herstellung intern gemischter, salzhaltiger Ruße erfolgreich. Weiterhin bestätigt der hohe Sulfatgehalt in den Proben, welche durch das Versprühen von Calciummethansulfonat  $\text{Ca}(\text{MeSO}_3)_2$  in die Flamme hergestellt wurden, dass diese Methode ebenfalls für die labortechnische Synthese  $\text{CaSO}_4$ -haltigen Rußes erfolgreich ist. Im Falle des  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -haltigen Rußes war der ermittelte Sulfatgehalt im Vergleich zu den Sulfatgehalten der anderen Ruße, welche bei ähnlichen Salzkonzentrationen im Spray hergestellt wurden, gering. Es ist daraus zu schließen, dass sich  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  in der Flamme zu  $\text{CeO}_2$  zersetzt.  $\text{CeO}_2$  wurde mittels Ionenchromatographie jedoch nicht erfasst. Dieses führte zu einer Unterbestimmung des tatsächlichen, gesamten Mineralgehalts  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{CeO}_2$ . Im Folgenden wird dieser Ruß daher als Ce(IV)-haltiger Ruß bezeichnet.

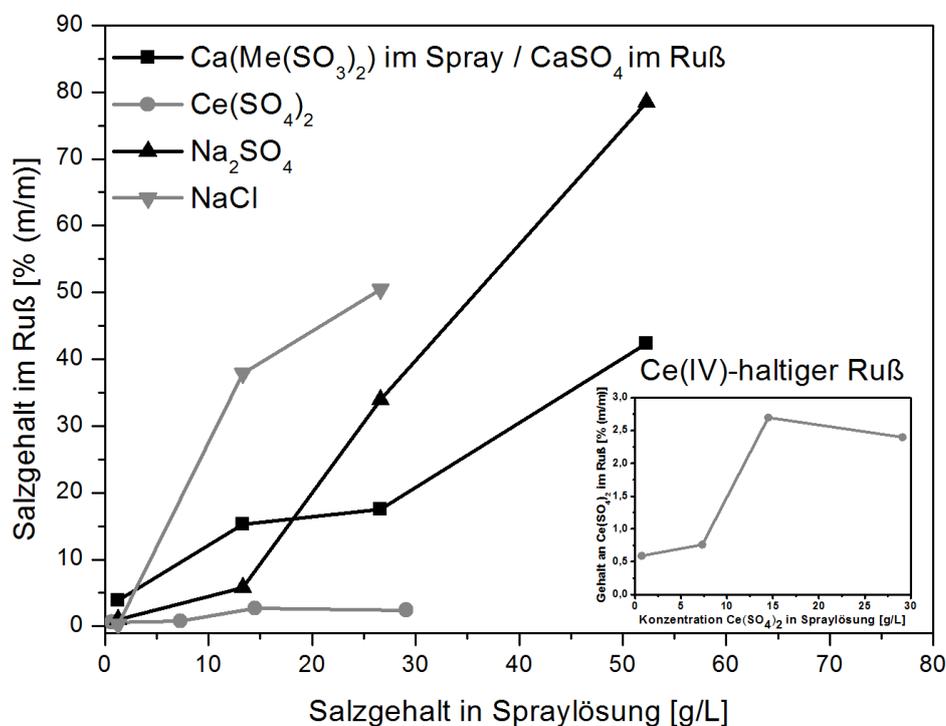


Abbildung 4.17. Gehalt an  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaCl}$  im Ruß in Abhängigkeit von der Konzentration an  $\text{Ca}(\text{MeSO}_3)_2$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{NaCl}$  in den verwendeten Spraylösungen.

#### 4.2.2 Chemische Zusammensetzung mittels REM/EDX

Die chemische Zusammensetzung der Filterrußprobe höchsten  $\text{CaSO}_4$ -Gehalts wurde mittels REM/EDX bezüglich ihrer Zusammensetzung analysiert. Dabei zeigte sich, dass  $\text{CaSO}_4$  in Form von Kristallen in der Rußmatrix vorliegt. Dieses wird in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.18 deutlich. Dabei ist in der linken Aufnahme der Sekundärelektronen die schwammähnliche Morphologie des Rußes dargestellt. In der rechten Aufnahme der rückgestreuten Elektronen wird hingegen der Materialkontrast zwischen den weiß dargestellten  $\text{CaSO}_4$ -Kristallen und dem dunkel dargestellten Ruß deutlich. Die Kristalle sind in die Rußmatrix eingebettet. Es wird dadurch das Vorhandensein einer internen Mischung aus Ruß und  $\text{CaSO}_4$  bestätigt.

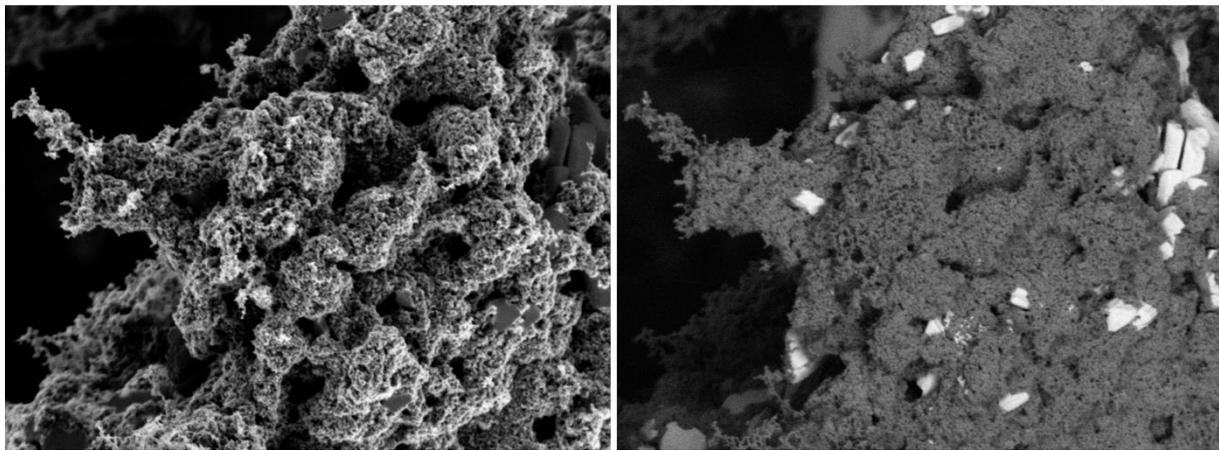


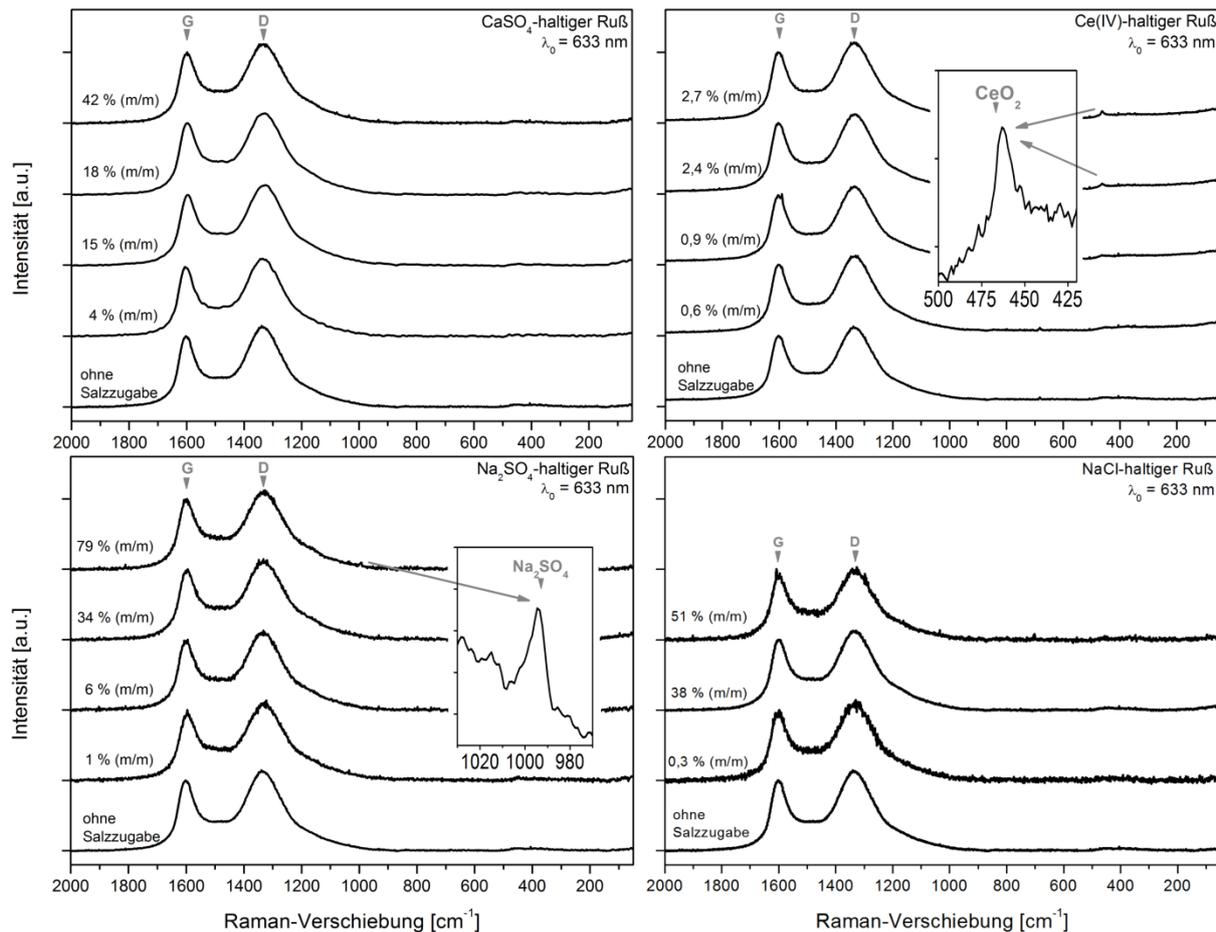
Abbildung 4.18. REM-Aufnahme der Filterrußprobe mit 42 % (m/m)  $\text{CaSO}_4$ . Detektion der Sekundärelektronen (links) und der rückgestreuten Elektronen (rechts).

#### 4.2.3 Rußstruktur mittels Raman-Mikrospektroskopie (RM)

Die labortechnisch hergestellten, salzhaltigen Ruße wurden mittels Raman-Mikrospektroskopie (RM) bezüglich des Einflusses der Salze auf die Rußstruktur untersucht. Alle Ruße wurden unter den gleichen Bedingungen hergestellt, lediglich der Salzgehalt in den Spraylösungen wurde variiert. Die Spektren der einzelnen Ruße bei unterschiedlichen Gehalten der jeweiligen Salze sind in Abbildung 4.19 gezeigt.

Alle Spektren weisen die rußcharakteristischen Banden erster Ordnung auf: Der graphitische Peak (G) hat sein Maximum bei  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ , der Defektpeak (D) besitzt sein Maximum bei  $1335 \text{ cm}^{-1}$  (Sadezky et al., 2005). Die Spektren des Rußes ohne Salzzugabe und die Spektren aller salzhaltigen Ruße sind nicht unterscheidbar. Folglich nimmt weder die Salzspezies noch der Gehalt des Salzes Einfluss auf die Rußstruktur. Dieses entspricht den Ergebnissen zum eisenhaltigen Ruß. Gemäß Ivleva et al. (2007b), Al-Qurashi und Boehman (2008), Knauer et

al. (2009a und 2009b) und Schmid et al. (2011) korreliert die Struktur des Rußes mit dessen Oxidationsreaktivität. Da sowohl für die salzhaltigen als auch die eisenhaltigen Ruße keine Strukturänderung mit variierendem Mineraliengehalt beobachtet wurde, kann generell geschlossen werden, dass Mineralien die Rußstruktur nicht beeinflussen. Weiterhin kann eine Änderung der Rußreaktivität aufgrund einer Änderung der Rußstruktur der labortechnisch hergestellten, intern gemischten Multikomponenten-Rußaerosole ausgeschlossen werden.



**Abbildung 4.19. Raman-Spektren von Ruß mit unterschiedlichen Gehalten an  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ce(IV)}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaCl}$ .**

In einigen der Spektren von Rußen mit hohen Gehalten an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Ce(IV)}$  sind intensitätsschwache Peaks bei  $992$  bzw.  $464 \text{ cm}^{-1}$  zu identifizieren. Diese Peaks sind entsprechend Murugan et al. (2000) bzw. Twu et al., (1997) den Mineralien  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CeO}_2$  zuzuordnen. Hiermit wird die Annahme bestätigt, dass sich  $\text{Ce(SO}_4)_2$  in der Flamme zu einem großen Anteil zu  $\text{CeO}_2$  zersetzt. Im entsprechenden Ruß ist daher hauptsächlich  $\text{CeO}_2$  und wenig  $\text{Ce(SO}_4)_2$  enthalten.

In den Spektren des  $\text{CaSO}_4$ -haltigen Rußes sind solche mineraltypischen Raman-Signale, eventuell aufgrund der geringen Sulfatkonzentration, nicht zu beobachten. Auch für  $\text{NaCl}$ -

haltigen Ruß konnten entsprechende Signale nicht beobachtet werden. NaCl besitzt keine Raman-Banden erster Ordnung, sondern nur sehr schwache Raman-Banden zweiter Ordnung (Rasetti, 1931; Fermi und Rasetti, 1931; Burstein et al., 1965), weshalb die Raman-Signale des NaCl in der Rußmatrix nicht nachweisbar sind.

Nach der Reaktivitätsanalyse mittels TPO wurden die Rückstände der Proben erneut mittels RM untersucht. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 4.20 dargestellt.

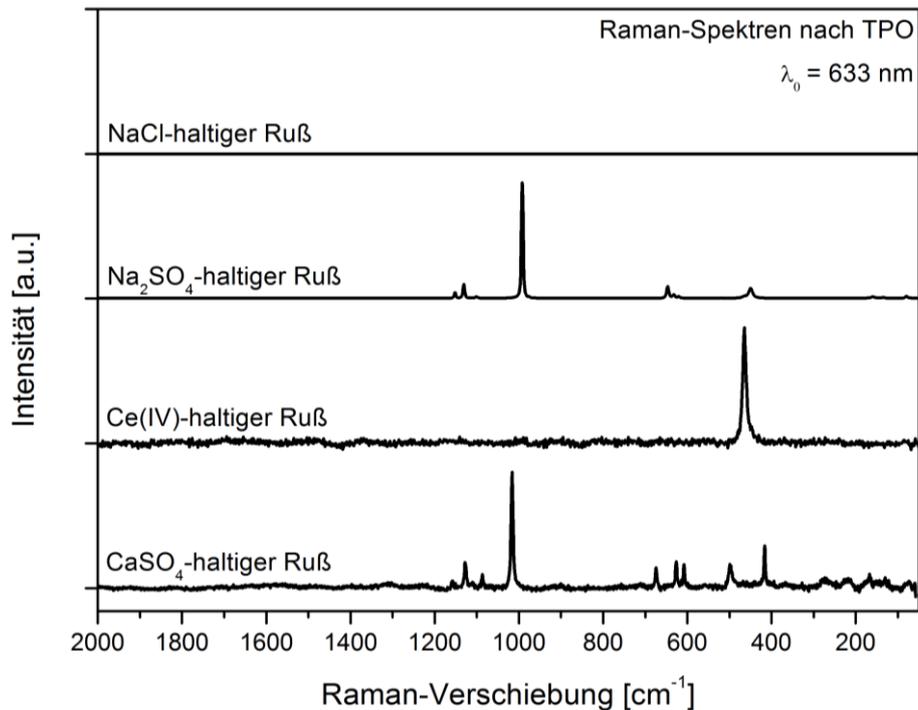


Abbildung 4.20. Raman-Spektren CaSO<sub>4</sub>-, Ce(IV)-, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- und NaCl-haltiger Ruße nach TPO.

Nach den TPO-Experimenten an den salzhaltigen Filterrußproben sind anhand der mikroskopischen Aufnahmen und der Raman-Spektren keine Rückstände kohlenstoffhaltiger Materialien auf den Filtern vorzufinden. Der Ruß wurde demnach vollständig während der TPO-Untersuchung verbrannt. Es wurden lediglich die Salzkristalle als Rückstände in den mikroskopischen Aufnahmen beobachtet und anhand ihrer Raman-Spektren identifiziert. Im Falle des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltigen Rußes konnten die charakteristischen Raman-Banden des Minerals bei 1131, 992, 647 und 450 cm<sup>-1</sup> (Murugan et al., 2000) nachgewiesen werden. Für CaSO<sub>4</sub>-haltigen Ruß wurden nach der TPO die typischen Banden des Anhydrits CaSO<sub>4</sub> bei 1127, 1016, 626 und 416 cm<sup>-1</sup> (Handbook of Minerals Raman Spectra, Ens de Lyon) beobachtet. In den Spektren des Ce(IV)-haltigen Rußes nach der TPO ist die Raman-Bande des CeO<sub>2</sub> bei 464 cm<sup>-1</sup> (Twu et al., 1997) zu finden. NaCl-haltiger Ruß zeigt vor und nach der TPO keine mineraltypischen Raman-Signale.

Abbildung 4.21 vergleicht nochmals die Spektren des  $\text{CaSO}_4$ -haltigen Rußes vor und nach der TPO sowie das Spektrum des für die Spraylösung verwendeten pulverförmigen  $\text{Ca}(\text{MeSO}_3)_2$ . Dabei ist deutlich ersichtlich, dass nach der TPO nur die charakteristischen Signale des  $\text{CaSO}_4$  zu beobachten sind. Die Raman-Signale des Sulfonats  $\text{Ca}(\text{MeSO}_3)_2$  sind nicht zu erkennen. Demnach muss eine vollständige Umsetzung des Sulfonats zum Sulfat in der Brennerflamme erfolgt sein.

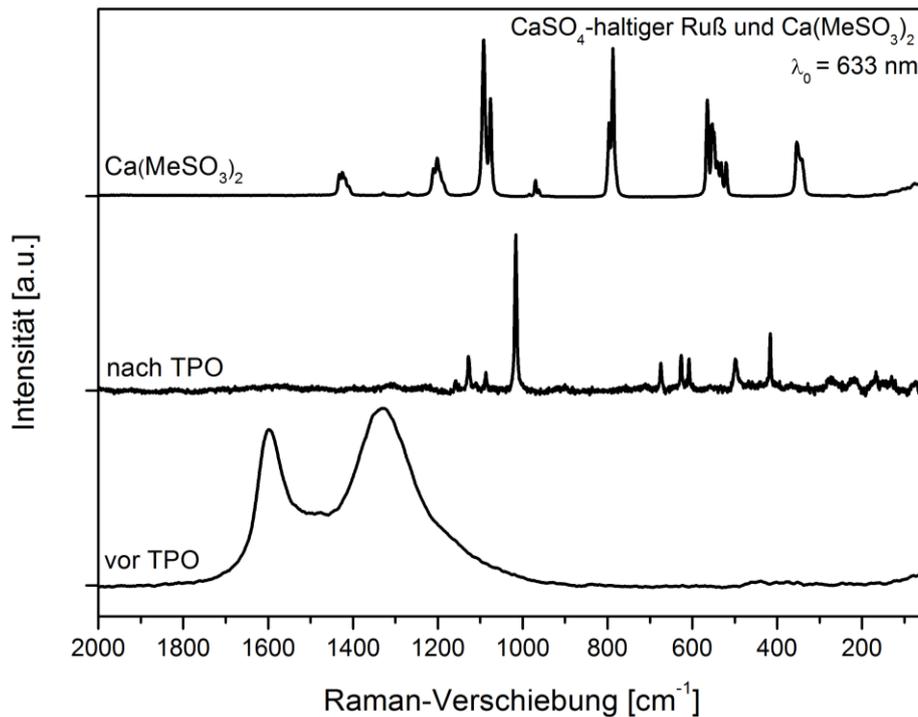


Abbildung 4.21. Raman-Spektren von  $\text{CaSO}_4$ -haltigem Ruß vor und nach TPO sowie Raman-Spektrum von pulverförmigem  $\text{Ca}(\text{MeSO}_3)_2$ .

#### 4.2.4 Rußreaktivität mittels Temperatur-programmierter Oxidation (TPO)

Die thermochemische Reaktivität der salzhaltigen Ruße wurde mittels TPO mit der Standardgaszusammensetzung von 5 vol.%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  analysiert. Die erhaltenen TPO-Profile sind in Abbildung 4.22 dargestellt.

Das TPO-Profil des undotierten, salzfreien Rußes zeigt einen Emissionspeak mit einer Temperatur der maximalen Emission  $T_{\text{max}}$  von  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  bei 878 K. Diese  $T_{\text{max}}$  ist vergleichbar mit den  $T_{\text{max}}$  automobiler Dieseldieselruße (Schmid et al., 2011). Außer dem Emissionspeak weist das TPO-Profil des undotierten Rußes keine Emissionsschultern oder weitere Emissionspeaks auf.

Wie der undotierte Ruß weisen auch die dotierten, salzhaltigen Ruße einen einzelnen Emissionspeak mit der entsprechenden  $T_{\text{max}}$  und keine weiteren Peaks oder

Emissionsschultern auf. Dennoch sind sämtliche Emissionsprofile der salzhaltigen Ruße gegenüber dem Emissionsprofil des undotierten, salzfreien Rußes zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Mit steigendem Salzgehalt nimmt der Betrag dieser Verschiebung zu. Die Rußreaktivität nimmt entsprechend mit steigendem Salzgehalt im Ruß zu. Demnach können nicht nur Metalloxide die Rußreaktivität erhöhen, wie am Eisen- oder Ceroxid anhand der erstellten Studien sowie von Neri et al. (1997) und Stratakis und Stamatelos (2003) gezeigt. Mineralien wie  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaCl}$  begünstigen ebenfalls den Rußabbrand.

Für den  $\text{CaSO}_4$ -haltigen Ruß sinkt  $T_{\text{max}}$  im Vergleich zum undotierten Ruß bereits bei einem  $\text{CaSO}_4$ -Gehalt von lediglich 4 % (m/m) von 878 K um 65 K auf 813 K. Bei 14 % (m/m)  $\text{CaSO}_4$  im Ruß ist  $T_{\text{max}}$  um weitere 40 K auf 773 K verschoben. Bei einem  $\text{CaSO}_4$ -Gehalt von 18 % (m/m) liegt  $T_{\text{max}}$  bei 738 K. Für den höchsten  $\text{CaSO}_4$ -Gehalt von 42 % (m/m) beträgt  $T_{\text{max}}$  723 K und ist somit 155 K niedriger als  $T_{\text{max}}$  des undotierten Rußes.

Der Mineraliengehalt des Ce(IV)-haltigen Rußes wurde als Gehalt von  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  angegeben. Wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, entspricht der  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Gehalt nicht dem gesamten Mineraliengehalt, da der Ruß überwiegend  $\text{CeO}_2$  und nur geringe Mengen an  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  enthält. Für den geringsten  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Gehalt von 0,6 % (m/m) beträgt  $T_{\text{max}}$  858 K. Bei  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Gehalten von 0,8 und 2,4 % (m/m) betragen die  $T_{\text{max}}$  773 bzw. 753 K. Bei dem höchsten Gehalt an  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  liegt  $T_{\text{max}}$  bei 743 K.

Für  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -haltigen Ruß ist  $T_{\text{max}}$  bei dem geringsten Salzgehalt von nur 1 % (m/m) bereits um 140 K gegenüber  $T_{\text{max}}$  des undotierten Rußes vermindert.  $T_{\text{max}}$  liegt in diesem Fall bei 738 K. Eine weitere Steigerung des Salzgehaltes auf 6 % (m/m) verschiebt  $T_{\text{max}}$  um weitere 45 K auf 693 K. Bei 34 % (m/m)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  liegt  $T_{\text{max}}$  bei 688 K. Eine weitere Steigerung auf 79 % (m/m)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vermindert  $T_{\text{max}}$  nur geringfügig um weitere 10 K.

Der Ruß, welcher intern mit  $\text{NaCl}$  gemischt ist, zeigt bei dem geringsten Salzgehalt von 0,3 % (m/m) bereits eine signifikante Verminderung von  $T_{\text{max}}$  um 95 K gegenüber dem Ruß ohne Salzzugabe. Bei einem  $\text{NaCl}$ -Gehalt von 38 % (m/m) im Ruß beträgt  $T_{\text{max}}$  698 K. Bei 51 % (m/m)  $\text{NaCl}$  im Ruß liegt  $T_{\text{max}}$  bei 708 K. Demnach scheint der Ruß mit 51 % (m/m)  $\text{NaCl}$  weniger reaktiv als der Ruß mit 38 % (m/m)  $\text{NaCl}$  zu sein. Allerdings entspricht die Differenz beider  $T_{\text{max}}$  in etwa der methodischen Standardabweichung der TPO von 8,5 K. Dementsprechend besitzen die zwei Ruße eine ähnliche Reaktivität. Es scheint ein Reaktivitätslimit mit  $T_{\text{max}} \approx 700$  K erreicht.

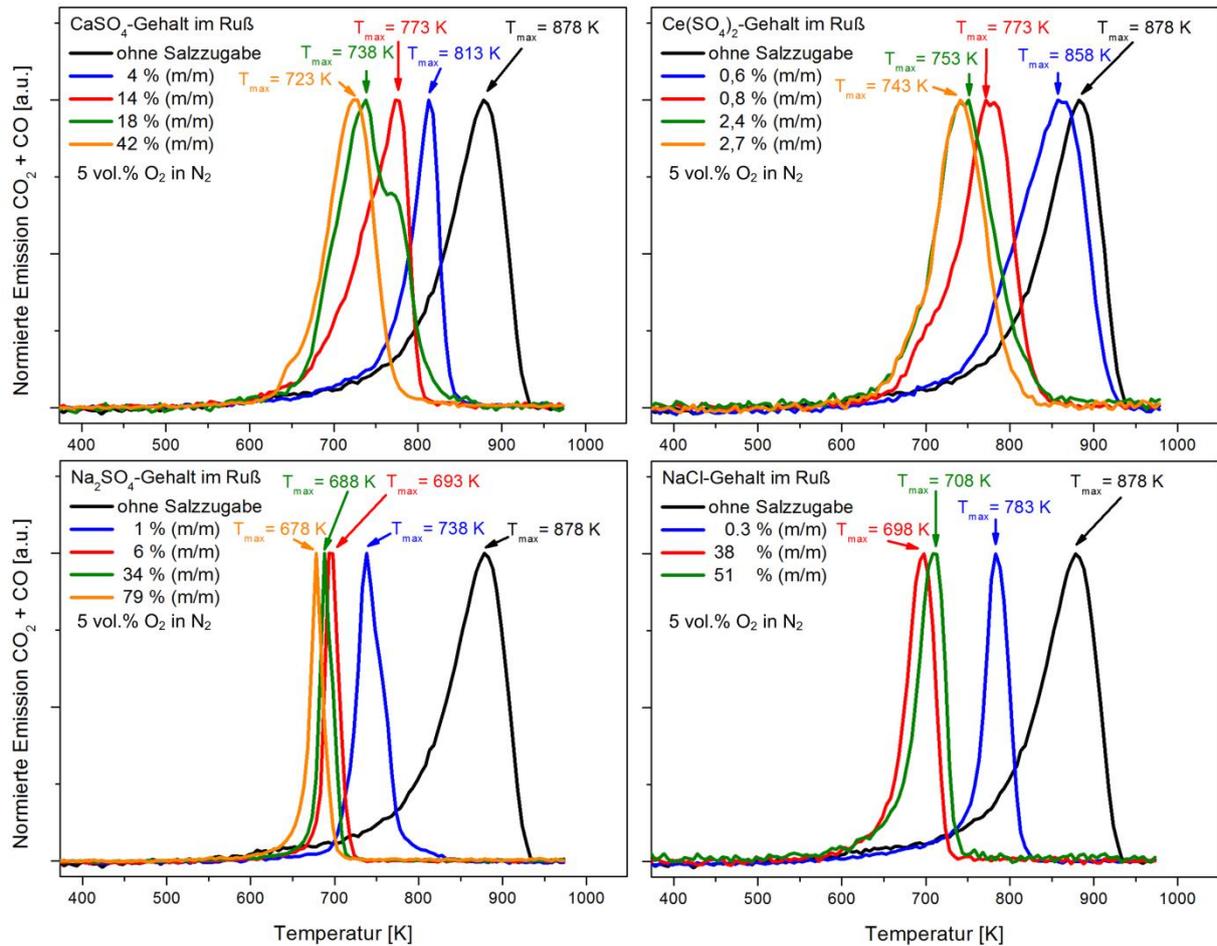


Abbildung 4.22. TPO-Profile der Ruße mit unterschiedlichen Gehalten an CaSO<sub>4</sub>, Ce(IV), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NaCl.

Eine Zusammenstellung der ermittelten  $T_{\max}$  in Abhängigkeit der Salzgehalte der einzelnen Ruße ist in Abbildung 4.23 gegeben. Es wird dabei nochmals deutlich, dass  $T_{\max}$  für alle getesteten Mineralien mit steigendem Gehalt dieser Mineralien signifikant sinkt. Die Rußreaktivität steigt demnach drastisch mit wachsendem Mineraliengehalt. Bereits sehr geringe Gehalte intern gemischter Mineralien, erhöhen die Rußreaktivität bedeutend, wie beispielsweise am Ruß mit 0,3 % (m/m) NaCl gezeigt. Eine weitere Erhöhung des Mineraliengehaltes erhöht die Reaktivität nur noch in geringerem Maße. Bei höheren Mineraliengehalten scheint ein Reaktivitätsmaximum erreicht zu sein. Dieses ist besonders am Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- als auch am NaCl-haltigen Ruß ab einem Salzgehalt von 10 bzw. 35 % (m/m) ersichtlich.

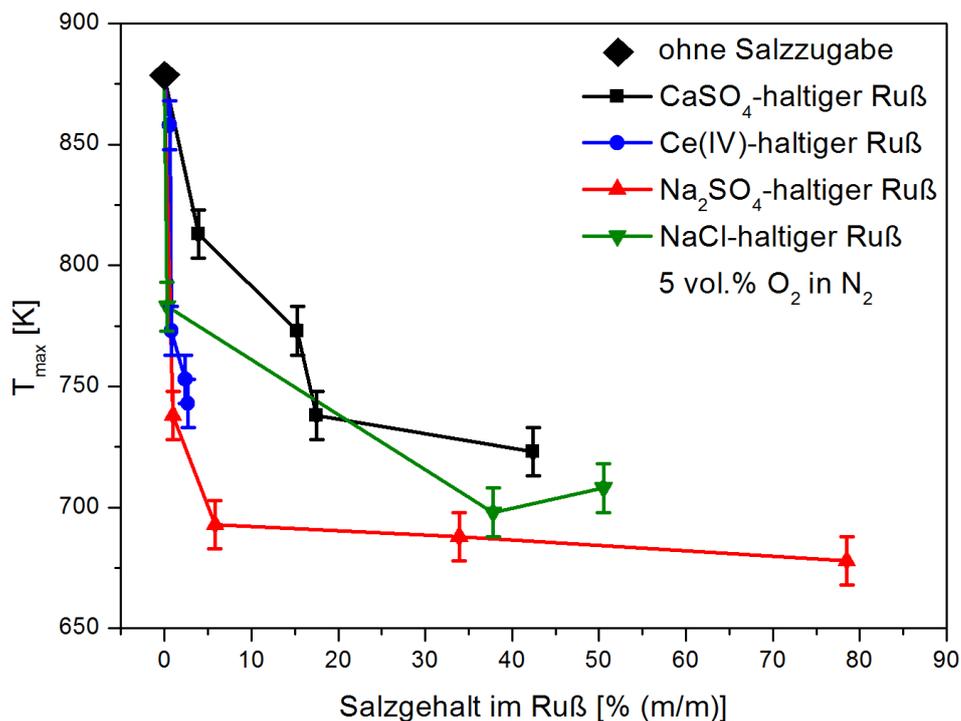


Abbildung 4.23.  $T_{\max}$  der TPO-Profile der intern mit  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ce(IV)}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{NaCl}$  gemischten Ruße.

Außerdem weisen die Emissionsprofile des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - und des  $\text{NaCl}$ -haltigen Rußes einen steiler werdenden Anstieg der Emission mit steigendem Salzgehalt auf. Daher verschmälern sich die Emissionsprofile mit wachsendem Eisengehalt. Bei den  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -haltigen Rußen ist dieses Verhalten stärker ausgeprägt als bei den  $\text{NaCl}$ -haltigen Rußen. Es kennzeichnet eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit gleichzeitiger Abnahme der Aktivierungsenergie für die Rußoxidation bei steigendem Salzgehalt. Ähnliches wurde für die Verbrennung von intern gemischtem, eisenhaltigem Ruß (Kim et al., 2010) sowie für die Verbrennung von Ruß, welcher extern mit einem  $\text{Cu/V/K}$ -basierten Katalysator gemischt ist (Ciambelli et al., 1996b), gezeigt.

Weiterhin wurden während der Verbrennung von  $\text{CaSO}_4$ -,  $\text{Ce(IV)}$ - und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -haltigen Rußen keine Emissionen von  $\text{SO}_2$  oder  $\text{SO}_3$  anhand der Infrarot-Spektren der TPO-Analyse detektiert. Einerseits zeigt dieses Ergebnis, dass sich  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  während der Rußoxidation nicht zu ihren Oxiden zersetzen. Andererseits bestätigt es, dass  $\text{CeO}_2$  nicht nur nach der TPO, wie anhand der Raman-mikrospektroskopischen Studien gezeigt, sondern auch vor der TPO die vorwiegend vorliegende Spezies des Ce im  $\text{Ce(IV)}$ -haltigen Ruß ist.

Abbildung 4.24 zeigt das Verhältnis von  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$  bei  $T_{\max}$  für alle untersuchten salzhaltigen Ruße. Es ist klar ersichtlich, dass dieses Verhältnis generell mit steigendem Salzgehalt im Ruß sinkt. Für den undotierten, salzfreien Ruß liegt das Verhältnis bei 1,8. Bereits bei geringen Salzgehalten sinkt das Verhältnis stark und nähert sich mit steigendem

Salzgehalt einem Grenzwert von  $\sim 0,1$ . Dieses entspricht den Ergebnissen der TPO-Experimente am eisenhaltigen Ruß. Wie bereits erwähnt, sinkt das Verhältnis  $\text{CO}/\text{CO}_2$  mit sinkender Temperatur (Neeft et al., 1997a). Allerdings erklärt dieses nicht das vollständige Ausmaß der Veränderung des Verhältnisses  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . Vielmehr scheint die vollständige Oxidation des Rußes durch das Vorhandensein intern gemischter Mineralien begünstigt.

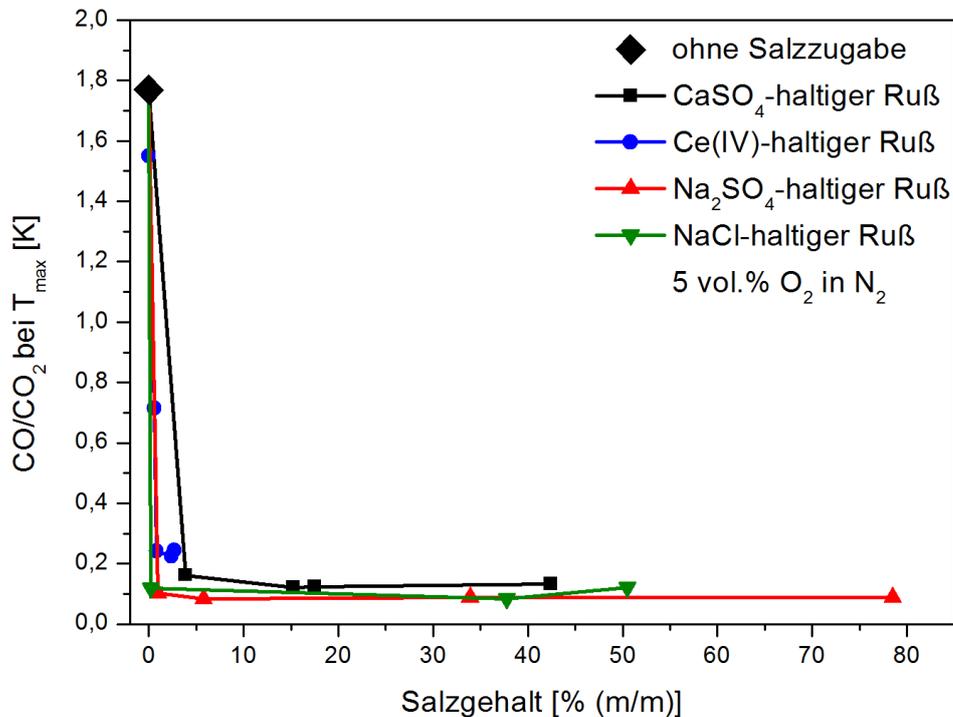


Abbildung 4.24. Verhältnis  $\text{CO}/\text{CO}_2$  an  $T_{\text{max}}$  für intern mit  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ce(IV)}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{NaCl}$  gemischte Ruße.

Im Gegensatz zu den untersuchten Salzen  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaCl}$  besitzen die Metalloxide wie die des Eisens und des Cers die Möglichkeit Sauerstoff für die Rußoxidation zur Verfügung zu stellen. Anschließend können die reduzierten Metallspezies durch externen Sauerstoff reoxidiert werden und somit der katalytische Zyklus geschlossen werden (Neri et al., 1997). Es wird bei dieser Metalloxid-katalysierten Rußoxidation davon ausgegangen, dass der Kohlenstoff metallgebundene Sauerstoffatome besser als molekulargebundene Sauerstoffatome adsorbiert (Stanmore et al., 2001). Hingegen ist ein solcher redoxartiger Reaktionsmechanismus für die internen Mischungen von Ruß mit den Salzen  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaCl}$  nicht plausibel. Trotzdem ist das Sinken von  $T_{\text{max}}$  und des Verhältnisses  $\text{CO}/\text{CO}_2$  mit steigendem Mineralgehalt für die  $\text{CaSO}_4$ -,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{NaCl}$ -haltigen Ruße denen des  $\text{Ce(IV)}$ -haltigen Rußes (welcher vorwiegend  $\text{CeO}_2$  enthält) und des eisenhaltigen Rußes (welcher vorwiegend  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthält) ähnlich. Da gleichartige Ergebnisse für die Alkalisalze, Erdalkalisalze und die Metalloxide erhalten wurden, ist von einer eher physikalischen statt chemischen Ursache für die Erhöhung der Rußreaktivität mit steigendem Mineralgehalt auszugehen. Neeft et al. (1996) und Castoldi et al. (2009) zeigten für verschiedene

Metalloxidkatalysatoren, dass deren katalytische Aktivität ebenfalls durch deren Mobilität beeinflusst wird. Mit steigender Mobilität steigt demnach die Aktivität des Katalysators. Wie für die extern mit Metalloxiden gemischten Ruße der Studien von Neeft et al. und Castoldi et al., ist es bei den intern gemischten Rußen der vorliegenden Studie ebenfalls plausibel, dass die direkt in die Flamme dotierten  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Dämpfe und Salzaerosole bereits die Rußbildung beeinflussen. So können die mineralischen Partikel den Abstand primärer Rußpartikel im Agglomerat erhöhen. Dadurch kann die Interaktion von externem Sauerstoff mit Ruß begünstigt werden. Dieser Effekt wäre mit steigendem Salzgehalt ausgeprägter. Auch eine Erhöhung des Schichtabstands der Graphenebenen in den graphitischen Kristalliten wäre denkbar, konnte anhand der Raman-mikrospektroskopischen Analysen allerdings nicht bestätigt werden. In beiden Fällen können die untersuchten Mineralien allerdings nicht mehr als Katalysatoren bezeichnet werden, da gemäß dessen strengen Definition ein Katalysator eine Substanz ist, welche an der Reaktion durch Bildung einer intermediären Spezies teilnimmt.

### **4.3 Schlussfolgerungen für thermooptische Analyseverfahren**

Die Ergebnisse der TPO- und TPD-Analysen werfen Fragen bezüglich der Durchführbarkeit thermischer und thermooptischer Methoden zur Quantifizierung der EC- und OC-Gehalte intern gemischter Ruße auf. Wie dargestellt, sind verschiedenste Salze in der Lage, die Rußreaktivität bedeutend zu steigern, aber auch den Anteil der Emissionen unter Inertgasatmosphäre zu erhöhen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass nicht nur die untersuchten Salze und Metalloxide diese Eigenschaft besitzen, sondern auch andere Mineralien, welche häufig in Umweltaerosolen und insbesondere in Motorenabgasen vorkommen, dieses vermögen.

Folglich kann die Verbrennung des EC-Anteils einer kohlenstoffhaltigen Probe in Anwesenheit von Mineralien drastisch zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden. Diese Verschiebung kann gegebenenfalls bis in den Protokollbereich vor dem Pyrolysesplitpunkt, welcher normalerweise der Emission von OC zugeordnet wird, reichen. In diesem Fall ist das EC/OC-Verhältnis maßgeblich verringert. Die dargestellten Ergebnisse zu intern gemischtem Ruß bestätigen die Beobachtungen von Wang et al. (2010) für extern gemischte Ruße.

Zusätzlich kann die Verschiebung der Emission zu einer falschen Zuordnung der einzelnen Fraktionen von EC1 bis EC3 und OC1 bis OC4 zu den einzelnen Temperaturschritten unter inerter und oxidativer Atmosphäre führen (Chow et al., 2001).

Eine Beeinträchtigung der Pyrolysekorrektur durch Mineralien ist ebenfalls denkbar. So können die Mineralien, wie am Beispiel des eisenhaltigen Rußes demonstriert, während der thermischen Behandlung ihre chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften ändern. Solche Änderungen können unter anderem Phasenübergänge oder die Zersetzung umfassen. So erfolgte im Falle der thermischen Behandlung des eisenhaltigen Rußes ein Phasenübergang vom amorphen Eisen(III)oxid zum kristallinen Hämatit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Wang et al. (2012) untersuchten ferner den Einfluss von Eisenoxid auf die thermooptische Kohlenstoffanalyse von Schnee- und Eisproben mittels IMPROVE-TOR-Protokoll und konnten eine reversible Abnahme des Lichtreflektionssignals bei der Erwärmung von Hämatit feststellen. Ebenso wurde anhand von RM-Experimenten der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass die Raman-Signale der Mineralien intern gemischter Ruße nicht oder nur sehr schwach erscheinen. Dieses ist eventuell mit der geringen Konzentration an Mineralien im Ruß zu erklären. Nach der Rußoxidation weisen die mineralischen Rückstände jedoch sehr starke Raman-Signale auf, sofern diese Raman-aktiv sind. Demnach können die Mineralien ihre optischen Eigenschaften im Verlauf der thermischen Analyse ändern und somit die Pyrolysekorrektur in unvorhersehbarer Weise beeinflussen. Abgesehen von den ohnehin großen Diskrepanzen der mittels verschiedener Messprotokolle ermittelten EC/OC-Verhältnisse (Chow et al., 2001; Schmid et al., 2001) ist somit auch ein Vergleich der mittels des gleichen Messprotokolls analysierten EC/OC-Verhältnisse verschiedener kohlenstoffhaltiger Proben, welche undefinierte Mengen unterschiedlicher, unbekannter Mineralien beinhalten, sehr problematisch.

## 4.4 Schiffsmotorenruße

### 4.4.1 Chemische Zusammensetzung

Die Messkampagne TRANSPHORM beinhaltet die Analyse der chemischen Zusammensetzung und der thermochemischen Reaktivität der partikulären Schiffsabgase eines RoRo-Containerschiffs (engl.: *Roll on Roll off*; Ladung wird auf das Schiff gefahren und nicht gehoben). Beprobte wurden dabei der Hauptmotor bei 80 % Last (HaM80) und der Hilfsmotor bei 50 % Last (HiM50). Es wurde jeweils die gesamte Partikelmasse (TSP, engl.: *total suspended particles*) und die Partikelfraktion mit Partikelgrößen  $\leq 2,5 \mu\text{m}$  (PM<sub>2.5</sub>) analysiert.

Die chemische Zusammensetzung der TSP-Proben von Haupt- und Hilfsmotor wurde mittels Ionenchromatographie (IC) und induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) erfasst und durch Raman-Analysen an Einzelpartikeln ergänzt. Die Ergebnisse der IC und ICP-MS wurden in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

**Tabelle 4.2. Chemische Zusammensetzung der TRANSPHORM-Proben des Hauptmotors bei 80 % Last (HaM80) und des Hilfsmotors bei 50 % Last (HiM50). Die Elemente Ce, La, Li, Mn, Mo, Ba, Ga, Rb, Sb, Sr, Y und Zr wurden mit Gehalten von  $< 0,01$  % (m/m) im Ruß nachgewiesen (n. d. nicht detektiert; NWG Nachweisgrenze).**

	HaM80 [% (m/m)]	HiM50 [% (m/m)]
<b>Ionen mittels Ionenchromatographie</b>		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,55	0,74
<b>Elemente mittels ICP-MS</b>		
Al	n. d.	0,22
Cd	0,04	0,05
Na	0,85	55,12
Co	0,03	< NWG
Cr	0,02	< NWG
Cu	0,03	0,03
Fe	0,21	< NWG
Pb	< NWG	< NWG
V	1,09	0,06
Ni	0,54	< NWG
Zn	0,07	0,34

Die Konzentrationen der Abgasprobe des Hauptmotors HaM80 an Al, Fe und Na gemäß ICP-MS-Analysen sowie an SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> gemäß IC-Analysen korrelieren mit den entsprechenden Konzentrationen von Al, Fe, Na und S im Schweröl, mit dem der Motor betrieben wurde (Moldanová et al., 2013). In der Abgasprobe des Hilfsmotors HiM50 ist die Konzentration an

Zn relativ hoch. Da die Konzentration an Zn im Schmieröl deutlich höher als in dem für den Motor verwendeten Gasöl ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Kontaminationen im Schmieröl zu einem großen Anteil zu den Kontaminationen in der Probe HiM50 beitragen. Die Gehalte an Ni und V sind im Abgas des Hauptmotors (HaM80) deutlich höher als im Abgas des Hilfsmotors (HiM50). Es bestätigt die Ergebnisse von Viana et al. (2009), dass diese Elemente als Marker für die Verbrennungsprodukte von Schweröl dienen können.

Weiterhin wurden 55 Partikel der Probe des Hauptmotors HaM80 Ramanmikrospektroskopisch analysiert. Diese Rußagglomerate besaßen Partikelgrößen  $\geq 2 \mu\text{m}$ . Die Raman-Spektren der meisten dieser Partikel wiesen lediglich die rußcharakteristischen Raman-Peaks (G- und D-Peak) auf und zeigten keine deutlichen Unterschiede zu den Raman-Spektren automobiler Ruße (Moldanová et al., 2013). Daher ist von keiner grundlegend abweichenden Rußstruktur der Schiffsdieseluße gegenüber den automobilen Dieselußen auszugehen. In den Spektren weniger Partikel konnten außer den rußcharakteristischen Raman-Signalen die typischen Raman-Banden von Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $1007 \text{ cm}^{-1}$ ), Aragonit  $\text{CaCO}_3$  ( $1084$ ,  $703$ ,  $205$  und  $150 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $1312$ ,  $665$ ,  $611$ ,  $407$ ,  $289$  und  $223 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{KNO}_3$  ( $1052$ ,  $716$  und  $121 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{NaNO}_3$  ( $1068 \text{ cm}^{-1}$ ) identifiziert werden.

Ferner wurden REM/EDX-Analysen mit anschließender Clusteranalyse an den Proben des Haupt- und Hilfsmotors durch Dr. Olga Popovicheva (Staatliche Universität Moskau) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Popovicheva et al. (2012) aufgeführt.

#### 4.4.2 Thermochemische Reaktivität

Die Messkampagne TRANSPHORM beinhaltet weiterhin die TPO-Analyse der partikulären Bestandteile der Schiffsabgase des Haupt- (HaM80) und Hilfsmotors (HiM50). Es wurde jeweils die gesamte Partikelmasse (TSP, engl.: *total suspended particles*) und die Partikelfraktion mit Partikelgrößen  $\leq 2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) analysiert. Die TPO-Analysen erfolgten in der Standardgaszusammensetzung von 5 vol.%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ . Die TPO-Profile sind in Abbildung 4.25 dargestellt.

Das Emissionsprofil der TSP des Hauptmotors (HaM80\_TSP) zeigt zwei Emissionspeaks. Das Hauptemissionsmaximum liegt bei  $T_{\text{max}}$  von 723 K. Das vorgelagerte, tiefere Emissionsmaximum liegt bei einer Temperatur von 638 K. Unter  $\sim 520 \text{ K}$  ist keine Emission an  $\text{CO}_2$  oder CO zu verzeichnen. Gemäß Schmid et al. (2011) wird der Hauptemissionspeak der Verbrennung höher geordneter Rußstrukturen zugewiesen. Der vorgelagerte Emissionspeak wird der Verbrennung amorpher und hoch ungeordneter Rußstrukturen

zugeordnet. Gemäß den Ergebnissen von Ciajolo und Barbella (1984) kann der vorgelagerte Emissionspeak aber auch der Oxidation von unverbrannten oder partiell verbrannten Kraftstoff zugewiesen werden. So können bei der motorischen Verbrennung von Schweröl unter anderem sogenannte Kohlenstoffzenosphären entstehen (Moszkowicz et al., 1996). Diese Zenosphären sind hohl und hochporös. Sie sollten daher bei relativ geringen Temperaturen im Bereich der Emissionsschulter oxidierbar sein.

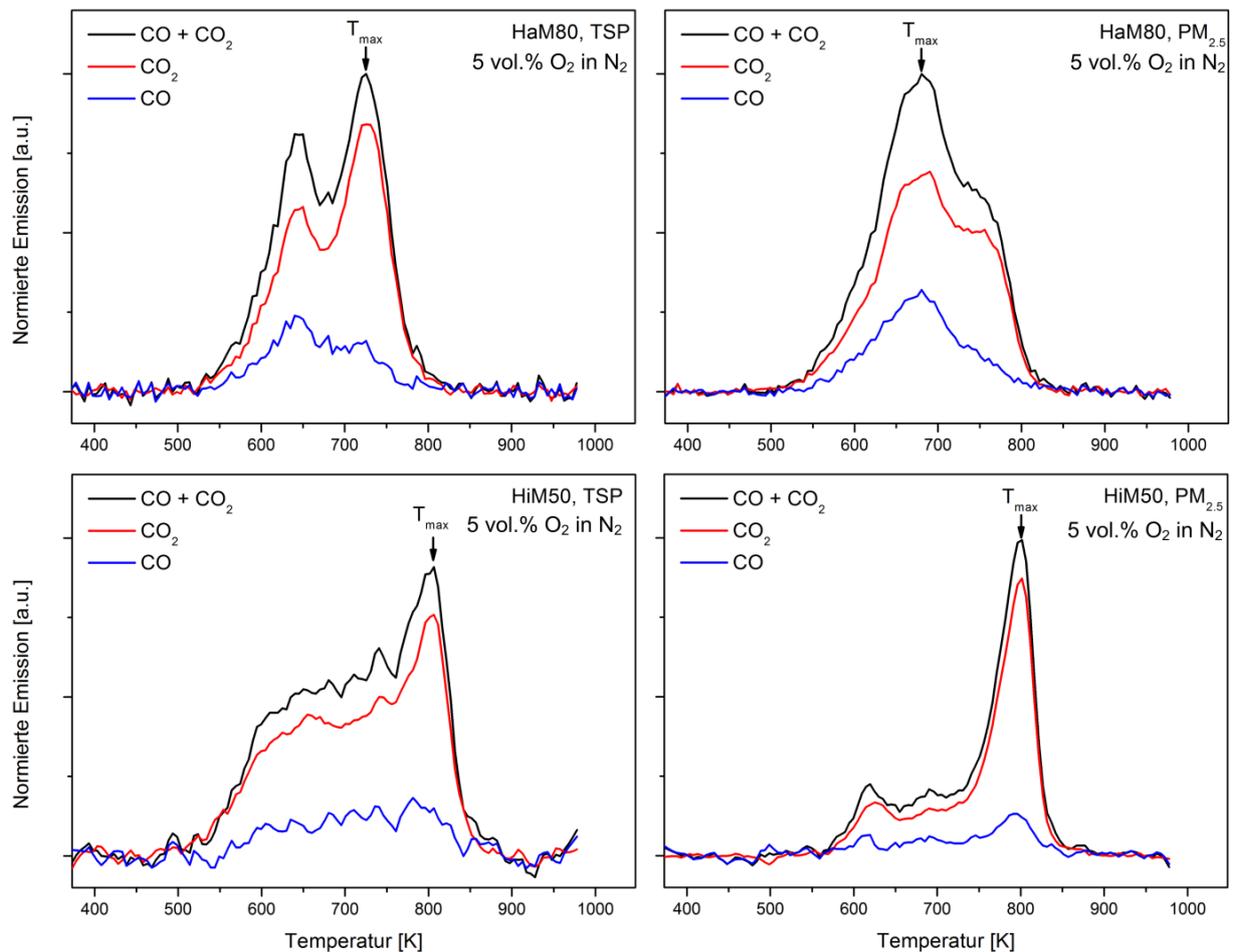


Abbildung 4.25. TPO-Profile der TRANSPHORM-Schiffsmotorenabgasproben (Hauptmotor 80 % Last HaM80, Hilfsmotor 50 % Last HiM50, gesamte Partikelmasse TSP, Partikelfraktion mit Partikelgrößen  $\leq 2,5 \mu\text{m}$   $\text{PM}_{2,5}$ ).

Im Vergleich zu den Dieselrußproben automobilen Ursprungs von Schmid et al. (2011) sind die Temperaturen der Emissionsmaxima sehr gering. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die Oxidation des HaM80\_TSP durch anorganische Salze und/oder Oxide begünstigt wird. Diese Annahme wird durch den hohen Anteil an Al, Fe, Na, Ni, V und  $\text{SO}_4^{2-}$ , welcher durch IC und ICP-MS nachgewiesen wurde, gerechtfertigt.

Für das vorgelagerte Emissionsmaximum ist das Verhältnis von  $\text{CO}/\text{CO}_2$  mit  $\sim 0,43$  relativ hoch, während das entsprechende Verhältnis für den Hauptemissionspeak bei  $0,18$  liegt. Dieses Ergebnis ist widersprüchlich zu den Berichten von Neeft et al. (1997a), welche aussagen, dass das  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnis mit steigender Temperatur zunimmt. Es deutet

ebenfalls auf den Einfluss anorganischer Verbindungen auf die Rußverbrennung hin. Wie an den labortechnisch synthetisierten Rußen (Kapitel 4.1 und 4.2) demonstriert, begünstigen Mineralien die vollständige Verbrennung von Ruß zu  $\text{CO}_2$  und mindern dadurch das  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnis. Da das  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnis für den Hauptemissionspeak geringer ist als für den vorgelagerten Emissionspeak, scheint Ersterer stärker durch Mineralien beeinflusst zu sein. Die klare Trennung beider Emissionspeaks unterstützt diese Schlussfolgerung.

Das TPO-Profil der  $\text{PM}_{2.5}$ -Probe des Hauptmotors bei 80 % Last (HaM80\_ $\text{PM}_{2.5}$ ) weist einen Hauptemissionspeak mit einem Maximum  $T_{\text{max}}$  bei 678 K und eine nachgelagerte Emissionsschulter bei ~738 K auf. Wie auch HaM80\_TSP ist HaM80\_ $\text{PM}_{2.5}$  sehr reaktiv. Es kann ebenfalls von der Anwesenheit anorganischer Verbindungen, welche die Rußoxidation begünstigen, ausgegangen werden. So enthalten die Proben des Hauptmotors gemäß TEM/EDX-Analysen (Moldanová et al., 2013) hohe Konzentrationen an V und Fe, deren Oxide als Katalysatoren für die Rußoxidation bekannt sind (siehe Kapitel 4.1.7; Neeft et al., 1997b, Kim et al., 2010). Die Position des Maximums der Emissionsschulter der Probe HaM80\_ $\text{PM}_{2.5}$  ist mit 738 K vergleichbar mit der Temperatur der maximalen Emission  $T_{\text{max}}$  von HaM80\_TSP mit 723 K. Demnach ist es sehr wahrscheinlich, dass beide Emissionen ähnlich durch Mineralien beeinflusst werden.

Das Hauptemissionsmaximum von HaM80\_ $\text{PM}_{2.5}$  erscheint bei einer  $T_{\text{max}}$  von 678 K und entspricht somit keinem der Emissionsmaxima von HaM80\_TSP. Demnach werden die Emissionen von HaM80\_ $\text{PM}_{2.5}$  und HaM80\_TSP der Verbrennung von Rußeinheiten unterschiedlicher struktureller Ordnung zugeordnet und/oder unterschiedlich durch Oxidationskatalysatoren verschiedener Quantität und Effektivität beeinflusst.

Die  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnisse des Emissionspeaks und der Emissionsschulter von HaM80\_ $\text{PM}_{2.5}$  sind ähnlich und liegen mit 0,32 bzw. 0,28 über dem  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnis des Hauptemissionsmaximums von HaM80\_TSP. Dieses deutet auf einen geringeren Einfluss von anorganischen Substanzen auf die Verbrennung von HaM80\_ $\text{PM}_{2.5}$  gegenüber HaM80\_TSP hin.

Das TPO-Profil der TSP-Probe des Hilfsmotors HiM50\_TSP weist einen Hauptemissionspeak bei 803 K auf. Der Peak besitzt eine vorgelagerte Emissionsschulter, welche bei ~520 K einsetzt. Dementsprechend beginnt die Verbrennung der TSP-Proben des Haupt- und des Hilfsmotors bei ähnlichen Temperaturen und entspricht somit der Oxidation ähnlicher Rußbestandteile. Die Emission der Verbrennung von HiM50\_TSP endet bei um etwa 50 K höheren Temperaturen als die Verbrennung von HaM80\_TSP. HaM80\_TSP scheint somit

eine höhere Reaktivität zu besitzen als HiM50\_TSP. Daher beinhaltet die Probe des Hauptmotors Ruß mit einem geringeren Gehalt an Oxidationskatalysatoren und/oder effektiveren Oxidationskatalysatoren. Diese Hypothesen werden durch die Ergebnisse der Ionenchromatographie und der ICP-MS bestätigt. Demnach enthält HaM80 deutlich mehr Fe, Ni, V und  $\text{SO}_4^{2-}$  als HiM50.

Das Verhältnis von CO zu  $\text{CO}_2$  beträgt innerhalb der Emissionsschulter des TPO-Profiles von HiM50\_TSP etwa 0,33. Am Emissionsmaximum beträgt das Verhältnis 0,18. Die Verbrennung am Emissionsmaximum läuft somit vollständiger ab als im Temperaturbereich der Emissionsschulter.

Das TPO-Profil von HiM50- $\text{PM}_{2,5}$  ähnelt dem von HiM50\_TSP sehr stark. Es weist einen Emissionspeak mit einem Maximum bei 798 K auf. Die Emissionsmaxima von HiM50\_TSP ( $T_{\text{max}} = 803 \text{ K}$ ) und HiM50- $\text{PM}_{2,5}$  ( $T_{\text{max}} = 798 \text{ K}$ ) sind somit sehr ähnlich und der Oxidation ähnlicher Rußbestandteile zuzuordnen. Des Weiteren zeigt das TPO-Profil von HiM50- $\text{PM}_{2,5}$  eine dem Emissionspeak vorgelagerte Emissionsschulter auf. Diese hat im Vergleich zur Emissionsschulter im TPO-Profil von HiM50\_TSP eine deutlich geringere relative Intensität und setzt bei um 40 K höheren Temperaturen ein. Demnach trägt die Partikelfraktion  $\text{PM}_{2,5}$  stärker zum Hauptemissionspeak als zur Emissionsschulter der gesamten partikulären Masse (TSP) bei. Partikel mit Größen  $\geq 2,5 \mu\text{m}$  werden eher bei geringeren Temperaturen oxidiert, nämlich im Temperaturbereich der Emissionsschulter von HaM80. Das Verhältnis  $\text{CO}/\text{CO}_2$  am Emissionsmaximum von HiM- $\text{PM}_{2,5}$  beträgt  $\sim 0,15$  und deutet somit auf eine annähernd vollständige Verbrennung am Emissionsmaximum hin.

Vergleicht man die TPO-Profile der Proben des Hauptmotors mit den Proben des Hilfsmotors, ist ersichtlich, dass die Proben des Hauptmotors bei geringeren Temperaturen als die Proben des Hilfsmotors oxidiert werden. Die Ergebnisse der IC- und ICP-MS-Analysen belegen, dass die Proben des Hauptmotors mehr anorganische Substanzen beinhalten als die Proben des Hilfsmotors. Diese anorganischen Substanzen sind für die höhere Reaktivität der Hauptmotorproben verantwortlich.

Zudem ist hervorzuheben, dass sowohl die Ruße des Hauptmotors HaM80 als auch jene des Hilfsmotors HiM50 aufgrund ihrer hohen Mineralascheanteile reaktiver als die von Schmid et al. (2011) analysierten automobilen Dieseldieselruße sind.

#### 4.5 Einfluss von NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O auf den Rußabbrand

Bei der Analyse der Rußreaktivität ist es wichtig, den Einfluss von im realen Abgas enthaltenen Gasen zu berücksichtigen. Im Gegensatz zum ursprünglichen TPO-Aufbau, der nur die Analyse unter O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> erlaubte, war es mit dem überarbeiteten Prüfstand möglich, auch den Einfluss von NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O auf die Rußverbrennung zu untersuchen. Die Temperaturrampe mit 5 K min<sup>-1</sup> wurde bei allen Messungen beibehalten, lediglich die Zusammensetzung des Abgasstroms von O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub> wurde variiert. Für die Referenzruße GfG-Ruß und Graphitpulver, die kommerziellen Ruße Spezialschwarz 4 und Flammruß 101 sowie für die Dieselrußprobe 1 wurde für jede angewendete Gaszusammensetzung eine Doppelbestimmung durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Analysen zu überprüfen. Analog den Ergebnissen der TPO-Analysen von GfG-Ruß in 5 vol.% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (vergleiche Abbildung 3.15) zeigte sich eine hohe Reproduzierbarkeit der TPO-Profile gleicher Rußproben bei gleicher Gaszusammensetzung. Bei den Dieselrußproben 2, 3 und 4 war jedoch aufgrund geringer Probenmengen jeweils nur eine Einfachbestimmung bei drei verschiedenen Gaszusammensetzungen möglich.

Abbildung 4.26 zeigt die TPO-Profile von GfG-Ruß bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen. Es ist jeweils exemplarisch das TPO-Profil einer der Doppelbestimmungen gezeigt. Gemäß den erhaltenen TPO-Profilen des GfG-Rußes werden die untersuchten Gaszusammensetzungen nach steigender Reaktivität in der Legende der Abbildung gelistet.

Für die Oxidation des GfG-Rußes unter 5 vol.% O<sub>2</sub> zeigt sich wie bei Schmid et al. (2011) eine Emission, welche, verglichen mit herkömmlichen Dieselrußen, sehr breit ist. Die Oxidation setzt bei ~520 K ein und ist erst bei ~1010 K vollständig abgeschlossen. Das TPO-Profil gliedert sich in einen Hauptemissionspeak mit T<sub>max</sub> bei ~833 K und eine vorgelagerte Emissionsschulter. Gemäß Schmid et al. (2011) entspricht der Hauptemissionspeak der Verbrennung ungeordneter graphitischer Strukturen und die Emissionsschulter der Verbrennung amorpher Bestandteile des GfG-Rußes.

Wird der Gasstrom mit 5 vol.% O<sub>2</sub> zusätzlich mit 8 vol.% H<sub>2</sub>O versetzt, zeigt sich ein ähnliches TPO-Profil. Die Verbrennung setzt ebenfalls bei ~520 K ein, ist aber bereits bei ~950 K abgeschlossen. Dennoch ist der Hauptemissionspeak gegenüber dem Hauptemissionspeak bei der Gaszusammensetzung von nur 5 vol.% O<sub>2</sub> ohne H<sub>2</sub>O um ~12 K zu höheren Temperaturen verschoben. Des Weiteren ist der Hauptemissionspeak schmaler und die relative Intensität der Emissionsschulter geringer. Folglich wird die Reaktivität des GfG-

Rußes in  $O_2$  durch den Einfluss von  $H_2O$  leicht erniedrigt. Dementsprechend verlangsamt  $H_2O$  die Oxidation des GfG-Rußes in  $O_2$ .

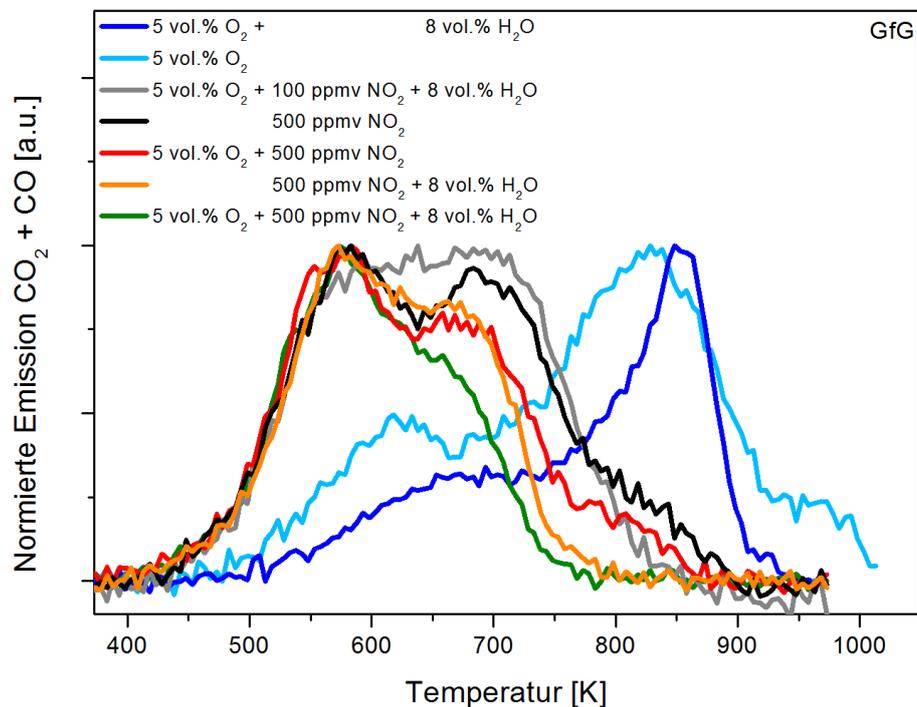


Abbildung 4.26. TPO-Profile von GfG-Ruß bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen.

Wenn die Oxidation des GfG-Rußes unter  $NO_2$  (in An- oder Abwesenheit von  $O_2$  und/oder  $H_2O$ ) durchgeführt wird, zeigen sich deutliche Änderungen in den TPO-Profilen. In allen Fällen beginnt die Oxidation bereits bei tieferen Temperaturen, nämlich unmittelbar mit dem Messbeginn bei 373 K. Folgend verlaufen die Emissionsanstiege aller TPO-Profile mit Gaszusammensetzungen, die  $NO_2$  enthalten, bis  $\sim 550$  K ähnlich. Generell ist im Vergleich zu den TPO-Profilen  $NO_2$ -freier Analysen eine Verschiebung von  $T_{max}$  zu niedrigeren Temperaturen zu beobachten. Demnach wird bestätigt, dass  $NO_2$  ein deutlich reaktiveres Oxidans als  $O_2$  ist. Entgegen den TPO-Profilen der Gaszusammensetzungen ohne  $NO_2$  befindet sich die Emissionsschulter stets nach dem Emissionsmaximum und deren relative Intensität zum Emissionsmaximum ist stets groß. Mitunter ist die Emissionsschulter von ähnlicher Intensität wie der Hauptemissionspeak oder bildet mit diesem sogar einen einzigen breiten Emissionspeak.

Letzteres ist der Fall bei der Oxidation des GfG-Rußes bei einer Gaszusammensetzung von 5 vol.%  $O_2$  + 100 ppmv  $NO_2$  + 8 vol.%  $H_2O$ . Wie beschrieben, beginnt die Emission bereits unmittelbar mit Analysenbeginn und steigt bis  $\sim 550$  K steil an. Folgend besitzt das Profil ein Plateau bis etwa  $\sim 710$  K und fällt anschließend wieder stetig ab.  $T_{max}$  wurde in der Mitte des Plateaus bestimmt.

Das Emissionsprofil bei einer Gaszusammensetzung von 500 ppmv NO<sub>2</sub> ohne O<sub>2</sub> und ohne H<sub>2</sub>O zeigt ein ähnliches Emissionsprofil wie bei der Gaszusammensetzung 5 vol.% O<sub>2</sub> + 100 ppmv NO<sub>2</sub> + 8 vol.% H<sub>2</sub>O. Beide Profile sind ähnlich breit, jedoch sind bei der Gaszusammensetzung von 500 ppmv NO<sub>2</sub> zwei Maxima zu erkennen. Der Hauptemissionspeak mit dem globalen Maximum liegt bei ~583 K, das nachgelagerte und geringfügig intensitätsschwächere Maximum erscheint bei um ~100 K höheren Temperaturen.

Enthält das Gas zusätzlich zu den 500 ppmv NO<sub>2</sub> auch O<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>O, ändert sich die Position des globalen Maximums nicht signifikant. Die Intensität des nachgelagerten Peaks nimmt jedoch ab, so dass dessen Form in die einer nachgelagerten Emissionsschulter übergeht. Bei der reaktivsten Gaszusammensetzung von 5 vol.% O<sub>2</sub> + 500 ppmv NO<sub>2</sub> + 8 vol.% H<sub>2</sub>O besitzt die nachgelagerte Emissionsschulter die geringste relative Intensität.

Beim Vergleich der Emissionsprofile der Gaszusammensetzungen von 5 vol.% O<sub>2</sub> + 500 ppmv NO<sub>2</sub> mit 5 vol.% O<sub>2</sub> + 500 ppmv NO<sub>2</sub> + 8 vol.% H<sub>2</sub>O zeigt sich, dass T<sub>max</sub> gleich ist. Daher ist die Reaktivität des GfG-Rußes gemäß der Reaktivitätsbeurteilung anhand T<sub>max</sub> für beide Gaszusammensetzungen gleich. Allerdings ist für die Gaszusammensetzung mit H<sub>2</sub>O im Vergleich zu jener ohne H<sub>2</sub>O die relative Intensität der Emissionsschulter kleiner und die Oxidation bereits bei geringeren Temperaturen abgeschlossen. Beurteilt man die Reaktivität anhand dieser Kriterien, besitzt der GfG-Ruß für die Gaszusammensetzung mit H<sub>2</sub>O eine höhere Reaktivität. Demnach fördern O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O die Rußoxidation mit NO<sub>2</sub> kumulativ.

Beim Vergleich der TPO-Profile der Gaszusammensetzungen von 500 ppmv NO<sub>2</sub> mit 500 ppmv NO<sub>2</sub> + 8 vol.% H<sub>2</sub>O zeigt sich ebenfalls ein positiver Einfluss des H<sub>2</sub>O auf die Rußoxidation. Folglich begünstigt H<sub>2</sub>O nicht nur die Oxidation mit NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, sondern auch die Rußoxidation mit NO<sub>2</sub> als alleinigem Oxidans. Dieses bestätigt die Ergebnisse von Jacquot et al. (2002) und Jeguirim et al. (2005), welche den Einfluss von H<sub>2</sub>O als katalytisch beschrieben.

Abbildung 4.27 stellt die TPO-Profile des Graphitpulvers bei den unterschiedlichen Gaszusammensetzungen dar. Bei keiner der Gaszusammensetzungen wurde das Maximum der Emission im Temperaturbereich bis 1048 K erreicht. Dabei sind zwei Typen von TPO-Profilen zu unterscheiden. Einerseits überlagern sich alle TPO-Profile der Gaszusammensetzungen, welche kein NO<sub>2</sub> oder nur 100 ppmv NO<sub>2</sub> enthalten. Bei diesen TPO-Profilen beginnt die Emission bei ~850 K und steigt bis zur Endtemperatur von 1048 K steil an. Andererseits überlagern sich alle TPO-Profile der Gaszusammensetzungen, die NO<sub>2</sub>

in einer Konzentration von 500 ppmv enthalten. Bei letzteren TPO-Profilen setzt die Oxidation bereits  $\sim 100$  K tiefer (bei  $\sim 750$  K) als bei den TPO-Profilen der Gaszusammensetzungen ohne oder mit nur 100 ppmv  $\text{NO}_2$  ein. Der Anstieg dieser TPO-Profile besitzt eine ähnliche Steigung wie die Anstiege der TPO-Profile des ersten Typs, flacht allerdings ab etwa 950 K ab. Demnach sind die nur 100 ppmv  $\text{NO}_2$  oder kein  $\text{NO}_2$  beinhaltenden Gaszusammensetzungen weniger reaktiv. Die Anwesenheit von  $\text{O}_2$  und/oder  $\text{H}_2\text{O}$  in den Gaszusammensetzungen mit 500 ppmv  $\text{NO}_2$  hat keinen Einfluss auf die Reaktivität des Graphitpulvers. Daher sind  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nicht maßgeblich an der Oxidation des Graphitpulvers beteiligt, sobald ausreichend  $\text{NO}_2$  zur Verfügung steht.

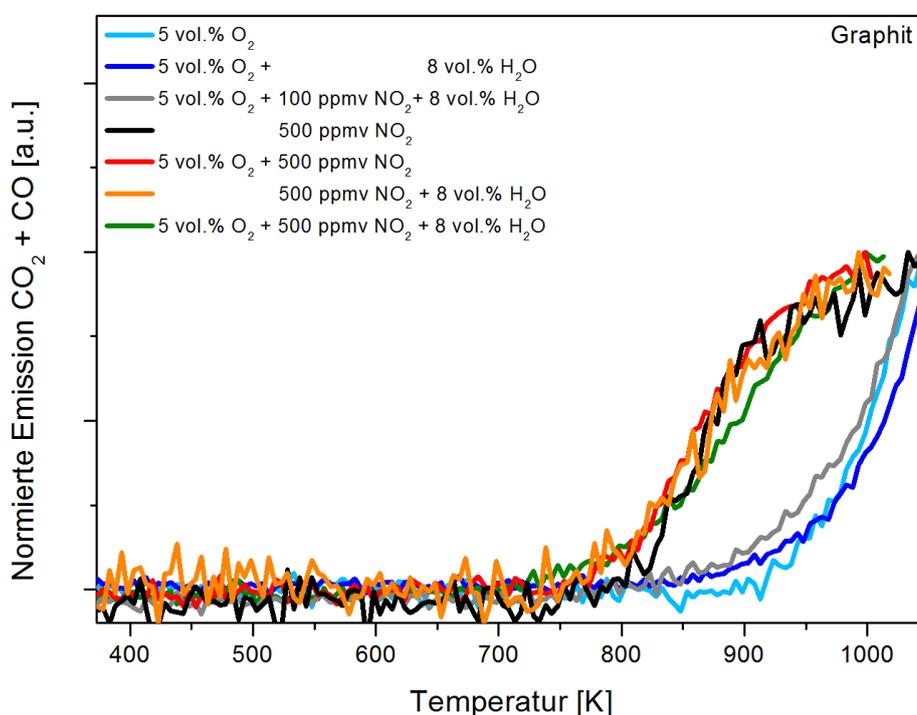


Abbildung 4.27. TPO-Profil von Graphitpulver bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen.

Die TPO-Profile der kommerziellen Ruße Flammruß 101 und Spezienschwarz 4 sowie der Dieselruße 1, 2, 3 und 4 bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen sind in Abbildung 4.28 dargestellt. Die Legende gibt die Gaszusammensetzung in der Reihenfolge steigender Reaktivität an. Im Unterschied zur Reaktivitätsreihenfolge, welche sich für den GfG-Ruß ergibt, ist für alle kommerziellen Ruße und alle Dieselruße die Gaszusammensetzung von 5 vol.%  $\text{O}_2$  + 8 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  reaktiver als jene mit 5 vol.%  $\text{O}_2$  ohne  $\text{H}_2\text{O}$ . In diesen Fällen begünstigt  $\text{H}_2\text{O}$  die Oxidation mit  $\text{O}_2$ . Nefft et al. (1997a) beobachteten ebenfalls eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Einfluss von Wasser auf die Oxidation von kommerziellen Ruß mit  $\text{O}_2$ . Allerdings konnten sie diesen Effekt für Dieselruß nicht bestätigen.

Wie für den GfG-Ruß ist für Speziarschwarz 4 die Gaszusammensetzung mit 500 ppmv  $\text{NO}_2$  reaktiver als jene mit 5 vol.% (m/m)  $\text{O}_2$  + 100 ppmv  $\text{NO}_2$  + 8 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Für Dieselruß 1 und Flammruß 101 sind die  $T_{\text{max}}$  beider Gaszusammensetzungen ähnlich, die Profile der Gaszusammensetzung mit 500 ppmv  $\text{NO}_2$  sind jedoch breiter und enden bei höheren Temperaturen als bei 5 vol.% (m/m)  $\text{O}_2$  + 100 ppmv  $\text{NO}_2$  + 8 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$ .

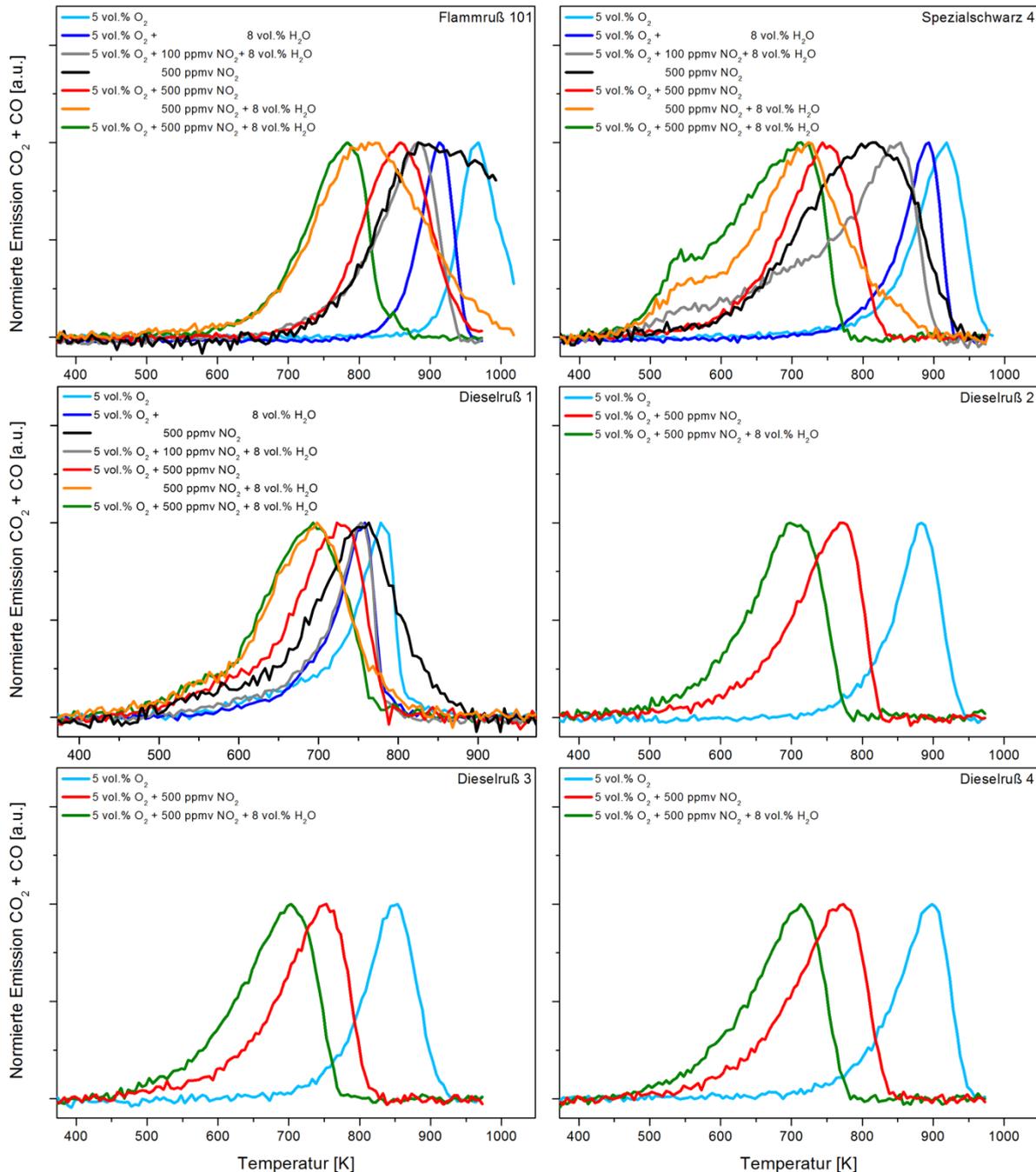


Abbildung 4.28. TPO-Profile der kommerziellen Ruße Flammruß 101 und Speziarschwarz 4 sowie der Dieselruße 1, 2, 3 und 4 bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen.

Für alle kommerziellen Ruße und Dieselruß 1 zeigt sich, dass die Zugabe von 5 vol.%  $\text{O}_2$  zur Gaszusammensetzung mit 500 ppmv  $\text{NO}_2$  die Reaktivität erhöht. Die Oxidation setzt zwar bei beiden Gaszusammensetzungen bei gleichen Temperaturen ein, der Emissionsanstieg ist in

Anwesenheit von  $O_2$  jedoch stets steiler und das Maximum bei geringeren Temperaturen  $T_{max}$  erreicht. Demnach sind bei Anwesenheit von  $O_2 + NO_2$  im Gasstrom beide Oxidantien an der Rußverbrennung beteiligt. Somit ist davon auszugehen, dass gemäß Jeguirim et al. (2005) sowohl die direkte Rußoxidation mit  $NO_2$  als auch die kooperative Rußoxidation mit  $NO_2 + O_2$  stattfinden. Weiterhin verschiebt  $O_2$  das Gleichgewicht zwischen  $NO_2$  und  $NO$  zugunsten der Bildung von  $NO_2$ . Das während der Rußoxidation gebildete  $NO$  wird somit partiell und abhängig von der vorherrschenden Temperatur durch  $O_2$  reoxidiert. Dadurch könnte sich die Konzentration an  $NO_2$  in unmittelbarer Nähe der Rußschicht wieder zur Gleichgewichtskonzentration erhöhen und  $NO_2$  somit erneut für die Rußoxidation zur Verfügung stehen.

Wird die Gaszusammensetzung von 500 ppmv  $NO_2$  mit  $H_2O$  versetzt, erhöht sich die Reaktivität der drei unter diesen Bedingungen analysierten Ruße Flammruß 101, Spezielschwarz 4 und Dieselruß 1 sogar stärker als bei Zusatz von  $O_2$ . Demnach begünstigt  $H_2O$  die Oxidation unter  $NO_2$  und übt einen stärkeren Einfluss auf die Rußoxidation mit  $NO_2$  aus als  $O_2$ . Wie beschrieben, bildet  $NO_2$  in Anwesenheit von  $H_2O$  salpetrige Säure  $HNO_2$  und Salpetersäure  $HNO_3$ .

Die reaktivste Gaszusammensetzung für die zwei kommerziellen Ruße ist jene mit 5 vol.%  $O_2 + 500$  ppmv  $NO_2 + 8$  vol.%  $H_2O$ . Sowohl  $H_2O$  als auch  $O_2$  verstärken die Reaktivität. Für den Dieselruß 1 ist kein signifikanter Unterschied zwischen den TPO-Profilen der beiden Gaszusammensetzungen 5 vol.%  $O_2 + 500$  ppmv  $NO_2 + 8$  vol.%  $H_2O$  und 500 ppmv  $NO_2 + 8$  vol.%  $H_2O$  zu erkennen.

Im Falle des Spezielschwarz 4 ist bei den TPO-Profilen der vier Gaszusammensetzungen 5 vol.%  $O_2$ , 5 vol.%  $O_2 + 8$  vol.%  $H_2O$ , 500 ppmv  $NO_2$  und 5 vol.%  $O_2 + 500$  ppmv  $NO_2$  lediglich ein Hauptemissionspeak zu erkennen. Hingegen besitzen die TPO-Profile der drei Gaszusammensetzungen, welche  $NO_2 + H_2O$  enthalten (5 vol.%  $O_2 + 100$  ppmv  $NO_2 + 8$  vol.%  $H_2O$ , 500 ppmv  $NO_2 + 8$  vol.%  $H_2O$  und 5 vol.%  $O_2 + 500$  ppmv  $NO_2 + 8$  vol.%  $H_2O$ ), einen Hauptemissionspeak sowie eine vorgelagerte Emissionsschulter. Daher müssen bestimmte Struktureinheiten des Spezielschwarz 4 eine erhöhte Reaktivität gegenüber  $NO_2$  und  $H_2O$  bzw.  $HNO_2$  und  $HNO_3$  aufweisen.

Wie beschrieben, wurden die Dieselruße 2, 3 und 4 lediglich bei den drei Gaszusammensetzungen 5 vol.%  $O_2$ , 5 vol.%  $O_2 + 500$  ppmv  $NO_2$  und 5 vol.%  $O_2 + 500$  ppmv  $NO_2 + 8$  vol.%  $H_2O$  untersucht. Es bestätigt sich für alle drei Ruße die Reaktivitätsreihenfolge der Gaszusammensetzungen, welche sich auch für den GfG-Ruß ergab, sowie der positive

Effekt des  $\text{H}_2\text{O}$  auf die Rußoxidation mit  $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ . Alle drei Ruße weisen für alle drei Gaszusammensetzungen jeweils nur einen Hauptemissionspeak und keine Emissionsschulter auf.

Eine Übersicht über die ermittelten  $T_{\text{max}}$  aller untersuchten Ruße bei den angewendeten Gaszusammensetzungen ist in Abbildung 4.29 gegeben.

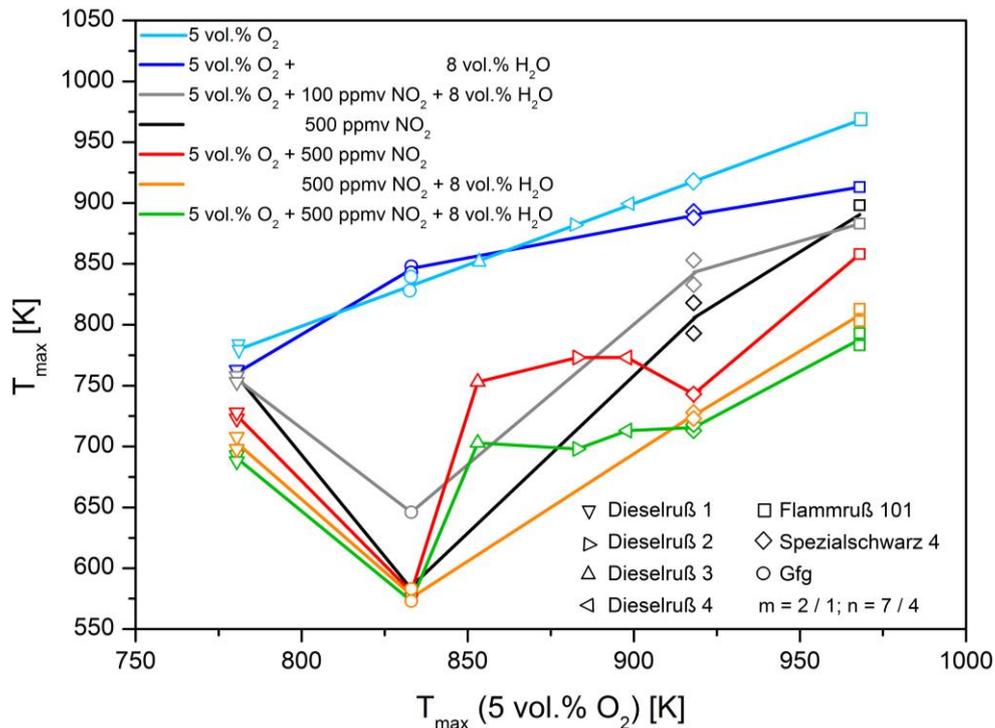


Abbildung 4.29.  $T_{\text{max}}$  aller untersuchten Ruße bei den angewendeten Gaszusammensetzungen. Es sind jeweils die einzelnen Datenpunkte der Doppelbestimmung dargestellt und deren Mittelwerte durch Geraden verbunden.

Dabei sind jeweils die  $T_{\text{max}}$  der Einzel- und Doppelbestimmungen als einzelne Datenpunkte dargestellt. Die sich aus den Doppelbestimmungen ergebenden Mittelwerte sind durch Geraden verbunden. Für alle Gaszusammensetzungen wird die erhaltene  $T_{\text{max}}$  gegen die  $T_{\text{max}}$  der Standardgaszusammensetzung von 5 vol.%  $\text{O}_2$  aufgetragen. Mit Ausnahme der Gaszusammensetzung 5 vol.%  $\text{O}_2 + 8$  vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  für den GfG-Ruß (siehe obige Diskussion) sind alle Gaszusammensetzungen reaktiver als die Standardgaszusammensetzung von 5 vol.%  $\text{O}_2$ . Die geringsten  $T_{\text{max}}$  werden für den GfG-Ruß bei Gaszusammensetzungen, welche u.a. 500 ppmv  $\text{NO}_2$  beinhalten, erreicht. Die  $T_{\text{max}}$  dieser Gaszusammensetzungen mit 500 ppmv  $\text{NO}_2$  unterscheiden sich für den GfG-Ruß nicht signifikant. Demnach ist die nach  $T_{\text{max}}$  definierte Reaktivität des GfG-Rußes in diesen Gaszusammensetzungen gleich. Die höchsten  $T_{\text{max}}$  ergeben sich bei allen Gaszusammensetzungen für den Flammruß 101.

Bei der Standardgaszusammensetzung mit 5 vol.%  $\text{O}_2$  ist Dieselruß 1 der reaktivste, untersuchte Ruß, da er gemäß Schmid et al. (2012) Mineralien wie  $\text{CaSO}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

enthält und diese Mineralien die Rußreaktivität erhöhen. Im Vergleich zu den anderen Rußen zeigt sich jedoch, dass die Reaktivitätserhöhung, d.h. der Betrag der Verschiebung von  $T_{\max}$  zu niedrigeren Temperaturen, weniger stark ausgeprägt ist. So ist für Dieselruß 1 lediglich eine Verschiebung um  $\sim 90$  K von der am wenigsten reaktiven Gaszusammensetzung (5 vol.%  $O_2$ ) zur reaktivsten Gaszusammensetzung (5 vol.%  $O_2$  + 500 ppmv  $NO_2$  + 8 vol.%  $H_2O$ ) festzustellen, während für GfG-Ruß eine Verschiebung von  $T_{\max}$  um  $\sim 260$  K zu verzeichnen ist.

Weiterhin wurde das  $CO/CO_2$ -Verhältnis bei der Temperatur  $T_{\max}$  ermittelt. In Abbildung 4.30 sind für alle untersuchten Ruße bei allen angewendeten Gaszusammensetzungen die erhaltenen Werte der Doppelbestimmungen als einzelne Datenpunkte dargestellt und die entsprechenden Mittelwerte durch Geraden verbunden. Die Werte sind jeweils gegen die entsprechenden Werte bei der TPO-Analyse unter Standardgaszusammensetzung von 5 vol.%  $O_2$  aufgetragen.

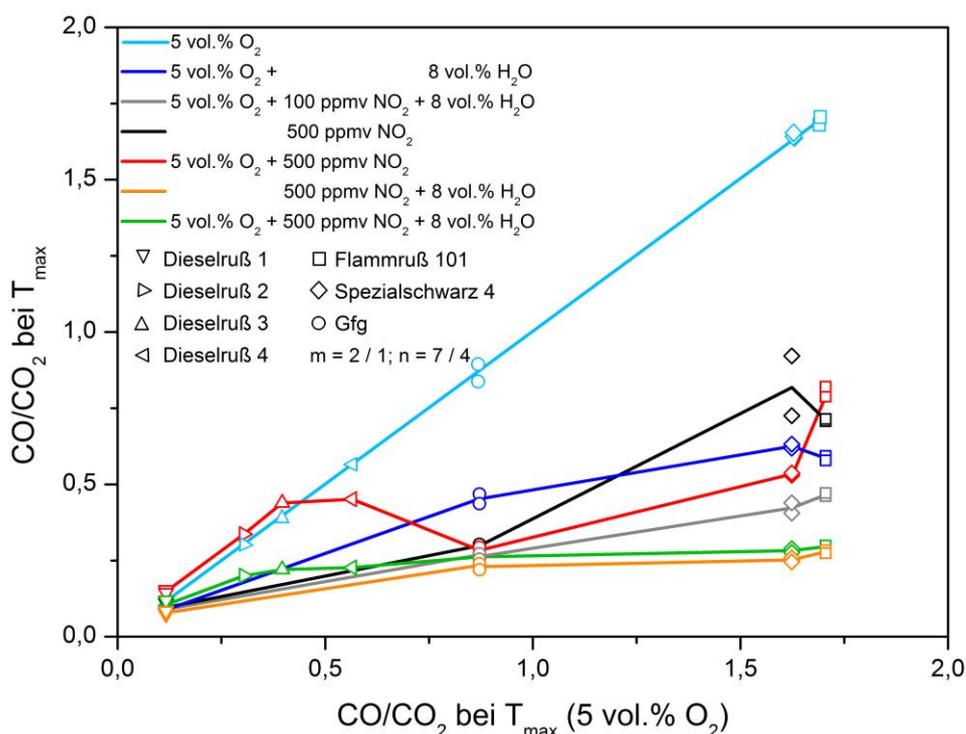


Abbildung 4.30  $CO/CO_2$ -Verhältnis bei  $T_{\max}$  für alle untersuchten Ruße und alle angewendeten Gaszusammensetzungen.

Entgegen den Ergebnissen von Neeft et al. (1997a) mit der Feststellung, dass bei der Oxidation von Ruß mit  $O_2$  die Emissionen von  $CO_2$  und  $CO$  in stets etwa gleichen Mengen auftreten, konnte anhand der verschiedenen Ruße in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass das Verhältnis der emittierten Mengen an  $CO$  und  $CO_2$  sehr variabel ist. So beträgt das  $CO/CO_2$ -Verhältnis bei der Standardgaszusammensetzung von 5 vol.%  $O_2$  zwischen  $\sim 0,12$  für Dieselruß 1 und 1,71 für Flammruß 101.

Im Vergleich zur Standardgaszusammensetzung mit 5 vol.% O<sub>2</sub> ist das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis für alle Ruße und Gaszusammensetzungen bis auf Ausnahmen bei der Gaszusammensetzung 5 vol.% O<sub>2</sub> + 500 ppmv NO<sub>2</sub> für die Dieselruße 1, 2 und 3 stets kleiner. Allerdings folgt die Reihenfolge der CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnisse für die einzelnen Gaszusammensetzungen nicht in jedem Fall der Reihenfolge der zu den entsprechenden Gaszusammensetzungen gehörigen T<sub>max</sub>. Somit kann das Ergebnis von Neeft et al. (1997a), dass der CO<sub>2</sub>-Anteil mit sinkender Temperatur zunimmt, nicht bestätigt werden. Insbesondere zeigt sich, dass der Zusatz von H<sub>2</sub>O zur Standardgaszusammensetzung von 5 vol.% O<sub>2</sub> das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis bedeutend vermindert. Dieses bestätigt die Ergebnisse von Neeft et al. (1997a) für Flammruß und Dieselruß. Als Begründung dieses Effektes sind die Destabilisierung der intermediär gebildeten C(O)-Komplexe durch Wasserdampf sowie der Einfluss des Wassergasgleichgewichtes zu nennen (vergleiche Kapitel 2.3.1).

Beim Vergleich der CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnisse für die Gaszusammensetzungen 500 ppmv + 8 vol.% H<sub>2</sub>O und 5 vol.% O<sub>2</sub> + 500 ppmv NO<sub>2</sub> + 8 vol.% H<sub>2</sub>O zeigt sich für Letztere ein geringfügig niedrigerer CO<sub>2</sub>-Anteil. Es wird demnach bei ersterer Gaszusammensetzung etwas weniger CO gebildet, die Rußoxidation verläuft vollständiger.

Die Gaszusammensetzung 5 vol.% O<sub>2</sub> + 500 ppmv NO<sub>2</sub>, welche für alle Ruße angewendet wurde, zeigt bezüglich des CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnisses starke Unterschiede zwischen den Rußen. Für alle Dieselruße liegt das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis nahe dem CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis für die Standardgaszusammensetzung 5 vol.% O<sub>2</sub>. Für alle kommerziellen Ruße und den GfG-Ruß liegt der Wert des Verhältnisses jedoch deutlich tiefer als bei der Standardgaszusammensetzung. Dieses deutet auf unterschiedlich strukturierte Rußdomänen im Dieselruß im Vergleich zu den kommerziellen Rußen und dem GfG-Ruß hin.

Ferner wurden exemplarisch die TPO-Daten des Dieselrußes 1 bezüglich der Sauerstoffbilanz bei der Anwesenheit von NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>O in der Gaszusammensetzung ausgewertet. Die Berechnungen befinden sich im Anhang (Kapitel 6.5.2). Es wurde dabei das Verhältnis des Gesamtsauerstoffverbrauchs durch Oxidation mit O<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> mit dem Sauerstoffverbrauch durch die alleinige Oxidation mit NO<sub>2</sub> ermittelt. Dabei zeigt sich, dass H<sub>2</sub>O dieses Verhältnis beeinflusst. H<sub>2</sub>O begünstigt insbesondere die Oxidation durch NO<sub>2</sub> infolge der Bildung von HNO<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub>, während es weniger die Oxidation durch O<sub>2</sub> begünstigt. Dieses wurde insbesondere für die Gaszusammensetzung 5 vol.% O<sub>2</sub> + 500 ppmv NO<sub>2</sub> + 8 vol.% H<sub>2</sub>O beobachtet. Für die Gaszusammensetzung 5 vol.% O<sub>2</sub> + 100 ppmv NO<sub>2</sub> + 8 vol.% H<sub>2</sub>O ist der Einfluss des H<sub>2</sub>O geringer.

Schließlich nehmen nicht nur die Rußstruktur und die im Ruß enthaltenen Mineralien Einfluss auf die Rußreaktivität. Die Gaszusammensetzung wirkt sich ebenfalls maßgeblich auf die ermittelte Rußreaktivität und den Grad der Vollständigkeit der Oxidation aus. So ist nicht nur die Reaktivität der einzelnen, im Abgas enthaltenen gasförmigen Oxidantien entscheidend, sondern ihre kooperative und additive Wirkung maßgeblich. Es konnte gezeigt werden, dass verschiedene Ruße unterschiedlich mit verschiedenen Gaszusammensetzungen reagieren. Es bestätigt sich somit die Komplexität der Abgaszusammensetzung und ihrer oxidativen Wirkung bei der DPF-Regeneration.

Anhand der dargestellten Ergebnisse konnte ferner die erfolgreiche Umstrukturierung des TPO-Prüfstands demonstriert werden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Dieselmotorische Verbrennungsaerosole beinhalten gesundheits- und umweltgefährdende Schadstoffe, die wesentlich zur Feinstaubbelastung insbesondere in städtischen Gebieten beitragen. Für die Bewertung der von Dieselaabgasen ausgehenden Gefährdung und die auf dieser Bewertung basierende Festlegung von Emissionsgrenzwerten ist es essentiell, die spezifischen Eigenschaften dieser Emissionen zu kennen. Insbesondere die Ruß(oxidations)reaktivität ist für die Funktionsweise von Dieselpartikelfiltern (DPFs) entscheidend. DPFs entfernen die partikulären Abgaskomponenten im Abgasstrang und sichern dadurch die Einhaltung von Emissionsgrenzwerten für Partikelanzahl und Partikelmasse. Sie müssen durch die Oxidation des gefilterten Rußes zu CO und CO<sub>2</sub> regelmäßig oder kontinuierlich regeneriert werden. Die DPF-Regeneration bzw. der für diesen Prozess entscheidende Parameter der Rußreaktivität werden maßgeblich von der Rußstruktur, der Rußzusammensetzung und der Zusammensetzung der gasförmigen Abgaskomponenten beeinflusst.

Der Einfluss der Rußstruktur auf die Rußreaktivität wurde bereits in vorangehenden Studien belegt (Su et al., 2004a; Ivleva et al., 2007b; Al-Qurashi und Boehman, 2008; Knauer et al., 2009a; Knauer, 2009; Schmid et al., 2011). So wurde die Multiwellenlängen-Raman-Mikrospektroskopie (MWRM) als schnelle, nichtdestruktive Methode zur Vorhersage der Rußreaktivität von automobilen Dieselrußen auf Basis der strukturellen Eigenschaften des Rußes von Schmid et al. (2011) entwickelt. Die Methode versagte allerdings für Dieselruße, die mineralische Asche in Form von Sulfaten und Eisenoxiden enthielten. Die Mineralien begünstigen die Oxidation und führen dadurch zu einer höheren tatsächlichen Rußreaktivität als mittels MWRM ermittelt. Sie stammen von Verunreinigungen und/oder Additiven des Kraftstoffs und/oder des Schmieröls, können durch Korrosion im Abgasstrang oder Verschleiß entstehen und bilden interne Mischungen mit dem vom Motor emittierten Ruß.

Die systematische Untersuchung des Einflusses intern gemischter Mineralien im Ruß auf die Rußzusammensetzung, -struktur und -reaktivität ist Gegenstand des ersten Teils der vorliegenden Arbeit. Für diesen Zweck wurden Modellflamruße, welche mit definierten Mengen verschiedener Mineralien gemischt waren, mit einem Diffusionsbrenner hergestellt.

Dazu wurden zunächst mittels der Diffusionsflamme ein eisenfreier Ruß sowie durch Dotierung dieser Diffusionsflamme mit Eisenpentacarbonyl Fe(CO)<sub>5</sub> Ruße mit Eisengehalten von 11 bis 72 % (m/m) synthetisiert. Die Ruße wurden bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer Struktur und ihrer thermochemischen Eigenschaften mit induktiv

gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS), Ionenchromatographie (IC), Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX) und Clusteranalyse (CA), Sekundärionen-Massenspektrometrie (NanoSIMS), Elektronenspektroskopie (ESCA), Infrarot-Spektroskopie (IR), Raman-Mikrospektroskopie (RM), Temperatur-programmierter Oxidation (TPO) und Temperatur-programmierter Desorption (TPD) charakterisiert. Das Vorhandensein einer internen Mischung von Ruß und Eisen wurde anhand verschiedener Methoden verifiziert. Die einzelnen Partikel der eisenhaltigen Ruße wurden in die Gruppen „typischer Ruß“, „elementarer Kohlenstoff“, „oxidierter Ruß“ und „Ruß mit Eisen“ klassifiziert. Die Häufigkeit dieser Gruppen ist dabei stark abhängig vom Gesamteisengehalt des jeweiligen Rußes. Ferner kann davon ausgegangen werden, dass sich die Eisenverbindungen im Innern der Rußpartikel befinden und somit als Keim für die Rußbildung dienen. Die überwiegend vorliegende Spezies des Eisens ist amorphes Eisen(III)oxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , welches infolge thermischer Behandlung des jeweiligen Rußes zu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  kristallisiert. Das Vorhandensein geringer Mengen des Eisencarbids Zementit  $\text{Fe}_3\text{C}$  oder elementaren Eisens kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Der Gesamtgehalt an organischen Verbindungen und insbesondere an aromatischen Verbindungen sinkt mit steigendem Eisengehalt im Ruß. Die Struktur des Rußes bleibt jedoch auch bei variierendem Eisengehalt unbeeinflusst. So waren keine signifikanten Unterschiede in den rußcharakteristischen Raman-Banden der Ruße mit unterschiedlichem Eisengehalt zu beobachten.

Die TPO und TPD erwiesen sich als geeignete Methoden zur Untersuchung der thermochemischen Eigenschaften der eisenhaltigen Ruße. Die typischen TPO-Profile der Ruße zeigen einen Hauptemissionspeak, welcher der Verbrennung eisenhaltiger Rußagglomerate entspricht, sowie eine Emissionsschulter, die durch den Abbrand von amorphen und ungeordneten graphitischen Rußstrukturen (sowie wahrscheinlich  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) verursacht wird. Während die Position der Emissionsschulter nicht vom Eisengehalt beeinflusst wird, ist die Position des Hauptemissionspeaks und somit die zugehörige Temperatur der maximalen Emission  $T_{\text{max}}$  stark abhängig vom Eisengehalt der Rußprobe. So sinkt  $T_{\text{max}}$ , welche als Kriterium für die Rußreaktivität definiert wurde (Schmid et al., 2011), exponentiell mit steigendem Eisengehalt. Die Rußreaktivität steigt daher insbesondere bei geringen Eisenkonzentrationen signifikant an. Da mittels RM keine Strukturunterschiede zwischen den Rußen unterschiedlicher Eisengehalte beobachtet wurden, kann davon ausgegangen werden, dass einzig der Eisengehalt die Rußreaktivität beeinflusst. So verringert sich  $T_{\text{max}}$  bereits bei geringen Eisengehalten  $< 20\%$  (m/m) um 155 K gegenüber der eisenfreien Probe. Ab

Eisengehalten  $> 30 \%$  (m/m) ist eine maximale Reaktivität mit einem minimalen Grenzwert der  $T_{\max}$  von  $\sim 600 \text{ K}$  erreicht. Des Weiteren sinkt das  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnis bei  $T_{\max}$ . Dieses ist auf die zunehmende Vollständigkeit der Rußoxidation mit wachsendem Eisengehalt zurückzuführen. Den TPO-Experimenten zufolge wirkt Eisen, welches intern mit Ruß gemischt ist, katalytisch auf die Rußoxidation.

Die katalytische Wirkung des Eisens auf die Rußoxidation erwies sich nicht nur unter oxidativer Atmosphäre der TPO-Analysen, sondern auch unter inerter Atmosphäre der TPD-Analysen. So konnten signifikante Emissionen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  für alle eisenhaltigen Ruße beobachtet werden. Zudem war wie bei den TPO-Analysen eine Verminderung der  $T_{\max}$  und somit eine Erhöhung der Rußreaktivität mit steigendem Eisengehalt zu verzeichnen. Bei einem Eisengehalt von  $72 \%$  (m/m) verbrennt der Ruß vollständig während der TPD-Analyse.

Basierend auf den Ergebnissen zum  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -haltigen, intern gemischten Modellruß ergab sich die Fragestellung, ob lediglich Metalloxide wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in der Lage sind, die Rußoxidation zu katalysieren und somit die Rußreaktivität zu erhöhen, oder ob nichtoxidische Mineralien wie die Salze  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  dieses ebenfalls vermögen. Für diesen Zweck wurde ein Diffusionsbrenner, welcher mit wässrigen Lösungen der Salze bzw. entsprechender Vorgängerstufen dotiert wurde, verwendet. Im Gegensatz zu bereits aus der Literatur bekannten Studien war es möglich, Ruße, welche intern statt extern mit den genannten Salzen gemischt sind, zu synthetisieren und deren Eigenschaften umfassend zu analysieren. Wie bei den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -haltigen Rußen, wird die Rußstruktur weder durch die Salzspezies noch durch deren Konzentration beeinflusst. Die Rußreaktivität wird jedoch durch alle untersuchten Salze in etwa gleichem Maße wie durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beeinflusst. Bereits bei sehr geringen Salzgehalten ist ein starker Abfall der  $T_{\max}$  zu beobachten. So ist ein  $\text{NaCl}$ -Gehalt von  $0,3 \%$  (m/m) im Ruß ausreichend, um  $T_{\max}$  um  $95 \text{ K}$  gegenüber der  $T_{\max}$  des salzfreien Rußes zu senken. Durch die untersuchten Salze wird außerdem die vollständige Oxidation begünstigt, da das  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Verhältnis am  $T_{\max}$  mit steigendem Salzgehalt abnimmt.

Da entsprechend der Ergebnisse dieser Arbeit nicht nur Metalloxide wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$ , sondern auch Salze wie  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaCl}$  in der Lage sind, die Rußreaktivität drastisch zu erhöhen, ist davon auszugehen, dass Mineralien, welche intern mit Ruß gemischt sind, generell die Rußreaktivität steigern. Die Ursache für die Reaktivitätserhöhung ist demnach überwiegend physikalischer Natur. Es erscheint möglich, dass die mineralischen Partikel den Abstand primärer Rußpartikel im Agglomerat erhöhen. Dadurch wird die

Interaktion von externem Sauerstoff mit Ruß bei steigendem Mineralgehalt zunehmend begünstigt.

Die beschriebene Erhöhung der Rußreaktivität durch intern mit dem Ruß gemischte Mineralien birgt grundlegende Fragen bezüglich der Anwendbarkeit von thermischen und thermooptischen Methoden zur Untersuchung des Kohlenstoffgehalts in Rußproben aber auch in anderen kohlenstoffhaltigen Proben. Gemäß den dargestellten Ergebnissen der TPO- und TPD-Analysen kann davon ausgegangen werden, dass die während der thermischen oder thermooptischen Analyse detektierten Emissionen in Anwesenheit von Mineralien bereits bei geringeren Temperaturen auftreten. Dieses kann in einer falschen Zuordnung der Emissionen zu einzelnen Fraktionen des elementaren Kohlenstoffs EC1 bis EC3 und organischen Kohlenstoffs OC1 bis OC4 (Chow et al., 1993) und schlimmstenfalls zu der Zuordnung von EC zu OC führen. Letzteres resultiert in einem verminderten EC/OC-Verhältnis. Ferner konnte im Rahmen der vorliegenden Dissertation gezeigt werden, dass sich die optischen Eigenschaften der Mineralien während der thermischen Behandlung infolge von Phasenänderungen oder Zersetzungen ändern. So lag vor der thermischen Behandlung der intern gemischten, eisenhaltigen Ruße das Eisen vorwiegend als amorphes Eisen(III)oxid vor, welches infolge der thermischen Behandlung zu Hämatit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  kristallisierte. Das wiederum birgt potentielle Fehler bei der Durchführung der im Rahmen der thermooptischen Analysen angewendeten Pyrolysekorrekturen in sich. Abgesehen von den ohnehin großen Diskrepanzen der mittels verschiedener Messprotokolle ermittelten EC/OC-Verhältnisse, ist somit auch ein Vergleich der mittels des gleichen Messprotokolls analysierten EC/OC-Verhältnisse verschiedener kohlenstoffhaltiger Proben, welche undefinierte Mengen unterschiedlicher, unbekannter Mineralien beinhalten, sehr problematisch.

Im Rahmen der Untersuchung intern gemischter Ruße wurden ferner Schiffsdieseluße des Haupt- und Hilfsmotors eines RoRo-Containerschiffes (engl.: *Roll on Roll off*; Ladung wird auf das Schiff gefahren und nicht gehoben) untersucht. Hierbei zeigte sich, dass diese Proben gegenüber automobilen Rußen eine stark erhöhte Reaktivität aufweisen. Das ist in den hohen Mineralgehalten dieser Ruße gegenüber automobilen Rußen begründet. So konnten in den partikulären Emissionen des Hauptmotors große Mengen an V, Ni, Fe und  $\text{SO}_4^{2-}$  nachgewiesen werden, welche vorwiegend auf Verunreinigungen des verwendeten Schweröls zurückzuführen sind. Die partikuläre Emission des Hilfsmotors wies hingegen eine hohe Konzentration an Zn auf, welches aus Verunreinigungen des Schmieröls stammt.

Gegenstand des zweiten Teils dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses gasförmiger Bestandteile des Abgases wie  $O_2$ ,  $NO_2$  und/oder  $H_2O$  auf die Rußreaktivität.

Der hierfür entscheidende Arbeitsschritt war die Modifikation der bestehenden TPO-Anlage, mit welcher die TPO nur unter  $O_2$  durchgeführt werden konnte. Diese Modifikation umfasste den Ersatz des bisher genutzten FTIR-Spektrometers durch ein FTIR-Spektrometer, welches für die Abgasanalytik ausgelegt ist, den Einbau der Dosierungseinheiten für  $NO_2$  und  $H_2O$  sowie die Rekonstruktion eines Großteils der Gasleitungen.

Folgend konnten erste TPO-Untersuchungen in verschiedenen Gaszusammensetzungen von  $O_2$ ,  $NO_2$  und/oder  $H_2O$  an verschiedenen Referenzrußen, kommerziellen Rußen und automobilen Dieselrußen durchgeführt werden. Es zeigte sich, dass die verschiedenen Gaszusammensetzungen starke Unterschiede bezüglich der Position der Emissionen im TPO-Profil, für einige Ruße aber auch bezüglich der relativen Position und Intensität von Hauptemissionspeak und Emissionsschulter, bewirken. Für die meisten Ruße ist die Gaszusammensetzung, welche lediglich 5 vol.%  $O_2$  enthält, am wenigsten reaktiv und jene Gaszusammensetzung mit 5 vol.%  $O_2$  + 500 ppmv  $NO_2$  + 8 vol.%  $H_2O$  am reaktivsten.  $H_2O$  begünstigt in den meisten Fällen sowohl die Oxidation mit  $O_2$ , die Oxidation mit  $NO_2$  als auch die Oxidation mit  $O_2$  +  $NO_2$ . Für die Oxidation mit  $NO_2$  +  $O_2$  ist davon auszugehen, dass sowohl  $O_2$  als auch  $NO_2$  an der Rußoxidation beteiligt sind und eine kooperative Rußoxidation mit beiden Oxidantien stattfindet. Neben der Reaktivität wird auch der Grad der Vollständigkeit der Oxidation des Rußes zu  $CO_2$  maßgeblich durch die Gaszusammensetzung bestimmt.

Demnach beeinflussen nicht nur die Rußstruktur, wie in vorhergehenden Arbeiten gezeigt, sondern auch der Gehalt an mineralischer Asche sowie die spezifische Gaszusammensetzung des Abgases die Rußreaktivität maßgeblich. Bei der umfassenden Begutachtung der Rußreaktivität müssen daher alle drei Faktoren eingehend betrachtet werden.

Zukünftig bleibt es, den Mechanismus der Oxidation von Ruß detailliert zu erforschen. In diesem Rahmen wird innerhalb eines Folgeprojekts die Interaktion von  $NO_2$  mit Ruß mittels der Methode der Elektronenspinresonanz (ESR) untersucht. Zielstellung dabei ist, mögliche radikalische Zentren des Rußes zu identifizieren sowie zu lokalisieren und mögliche Korrelationen zwischen den Daten der ESR-Analysen und Struktur- und Reaktivitätsinformationen der RM bzw. der TPO zu erkennen.

Des Weiteren verspricht die Untersuchung des Einflusses der Abgaszusammensetzung auf die Oxidation nicht nur rein kohlenstoffhaltiger Ruße, sondern intern gemischter Ruße

vielsagende Ergebnisse. So wäre es interessant zu untersuchen, inwieweit die Rußreaktivität durch die Kombination von intern gemischten Mineralien und sehr reaktiven Abgaszusammensetzungen zu steigern ist. Anhand dessen könnten die Abgasbedingungen, insbesondere jene von Schiffsdieselmotoren, noch realer simuliert werden und somit möglicherweise die Einführung von DPFs in der Schifffahrt unterstützt werden.

Ferner werden in dem laufenden Projekt „Oxidationsreaktivität von Biodieselrußen“ mit drei weiteren universitären Projektpartnern und Industriepartnern (Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. und Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.) die Zusammenhänge zwischen dem Anteil an Biokraftstoff am Kraftstoffgemisch, den motorischen Parametern, der Rußstruktur, der Rußreaktivität und der Rußabbrandkinetik untersucht. Durch einen erhöhten Sauerstoffanteil in Biokraftstoffen gegenüber fossilen Kraftstoffen kann einerseits die Bildung von partikulärer Emission verringert und andererseits das Abbrandverhalten des emittierten Rußes verbessert werden. Zudem soll im Rahmen des Projektes auch der Gehalt mineralischer Asche im Biodieselruß in Bezug auf die Rußreaktivität untersucht werden.

Des Weiteren ist die parallele Analyse von Rußzusammensetzung, Rußstruktur und Rußreaktivität vielversprechend für die Herleitung plausibler Rußoxidationsmechanismen. Ein entsprechendes Projekt wird zurzeit am Lehrstuhl durchgeführt. Dabei wird innerhalb einer miniaturisierten Messzelle die TPO durchgeführt und parallel die Strukturänderungen des Rußes mittels RM beobachtet. Zusätzlich soll simultan die Leitfähigkeit des Rußes während der Oxidation verfolgt werden. Die Leitfähigkeit lässt ebenfalls Rückschlüsse auf den während der Oxidation fortschreitenden Abbrand und den Graphitisierungsgrad des Rußes zu (Grob et al., 2012).

## 6 Anhang

### 6.1 Abkürzungsverzeichnis

[x]	Konzentration des Stoffes x
#	Anzahl
1s	einfache Standardabweichung
amu	atomare Masseneinheit (engl.: <i>atomic mass unit</i> )
bzw.	beziehungsweise
CA	Clusteranalyse
CCD	engl.: <i>charged coupled device</i>
D	Raman-Defektbande von Ruß (engl.: <i>disordered</i> ); Partikeldurchmesser
DE	Durchlassenergie der Röntgenquelle
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOC	Dieseloxidationskatalysator
DPF	Dieselpartikelfilter
EC	elementarer Kohlenstoff (engl.: <i>elemental carbon</i> )
ECA	Emissionskontrollzone (engl.: <i>emission control area</i> )
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> )
engl.	englisch
EU	Europäische Union
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot(-Spektrometer)
G	graphitische Raman-Bande von Ruß (engl.: <i>graphitic</i> )
GfG	Graphitfunkengenerator / Graphitfunkenruß
h	Stunde
HACA	H-Abstraktion-und-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Addition (engl.: <i>H-abstraction-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-addition</i> )
HaM80	Hauptmotor bei 80 % Last (TRANSPHORM-Kampagne)
He-Ne	Helium-Neon
HFO	Schweröl (engl.: <i>heavy fuel oil</i> )
HiM50	Hilfsmotor bei 50 % Last (TRANSPHORM-Kampagne)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: <i>high performance liquid chromatography</i> )
Hrsg.	Herausgeber
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: <i>high-resolution transmission electron microscopy</i> )
IC	Ionenchromatographie

---

ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (engl.: <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i> )
IMO	Internationale Seeschiffahrts-Organisation (engl.: <i>International Maritime Organisation</i> )
IR	Infrarot
IWC	Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität München
Kfz	Kraftfahrzeug
kWh	Kilowattstunde
Lkw	Lastkraftwagen
LNG	verflüssigtes Erdgas (engl.: <i>liquefied natural gas</i> )
$\lambda$	Wellenlänge bzw. Luftzahl
$\lambda_0$	Laseranregungswellenlänge
m	Anzahl wiederholter Messungen
MARPOL	engl.: <i>International Convention for the Prevention of Marine Pollution from Ships</i>
MCT	engl.: <i>mercury-cadmium-telluride</i>
Me	Methyl/Methan
MDO	Marinedieselöl (engl.: <i>marine diesel oil</i> )
MFR	Massendurchflussregler
MGO	Marinegasöl (engl.: <i>marine gas oil</i> )
$\mu\text{m}$	Mikrometer, $10^{-6}$ m
n	Anzahl der Messpunkte; Partikelkonzentration
NanoSIMS	engl.: <i>secondary ion mass spectrometry at the nano scale</i>
Nfz	Nutzfahrzeug
NIST	engl.: <i>National Institute of Standards and Technology</i>
nm	Nanometer, $10^{-9}$ m
NO <sub>x</sub>	Stickoxide
NWG	Nachweisgrenze
OC	organischer Kohlenstoff (engl.: <i>organic carbon</i> )
p.a.	per analysis
PID	engl.: <i>proportional integral derivative</i>
Pkw	Personenkraftwagen
PM	engl.: <i>particulate matter</i>
PM <sub>2.5</sub>	Partikel mit Partikeldurchmessern $\leq 2,5$ $\mu\text{m}$
ppmv	engl.: <i>part(s) per million by volume</i> , $10^{-6}$
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß

---

REM	Rasterelektronenmikroskop
rL	relative Luftfeuchte
RM	Raman-Mikrospektroskopie
RoRo	engl.: <i>Roll on Roll off</i> ; Ladung wird auf das Schiff gefahren und nicht gehoben
SCR	selektive katalytische Reduktion (engl.: <i>selective catalytic reduction</i> )
SE	Sekundärelektronen
TC	Gesamtkohlenstoff (engl.: <i>total carbon</i> )
T <sub>max</sub>	Temperatur der maximalen Emission von CO <sub>2</sub> + CO
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
TPO	Temperatur-programmierte Oxidation
TSP	gesamte Partikelanzahl (engl.: <i>total suspended particles</i> )
TUM	Technische Universität München
u.a.	unter anderem
U min <sup>-1</sup>	Umdrehungen pro Minute
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
vol.%	Volumenprozent
% (m/m)	prozentualer Massenanteil an Gesamtmasse

## 6.2 Chemikalien

### Gase

Argon (99.9975 % Argon, Westfalen AG, Deutschland)

Propan (nach DIN 51622, Tyczka Totalgaz, Deutschland)

Sauerstoff (Reinheit 5.0, Air Liquide, Deutschland)

Stickstoff (reinst, gewonnen aus Flüssigstickstoff, Westfalen AG, Deutschland)

Stickstoffdioxid (2000 ppmv in Nitrogen; Westfalen AG, Deutschland)

### Chemikalien

2-Propanol ( $\geq 99,5$  %, zur Synthese, Roth, Deutschland)

Bariumperchlorat (p.a., Merck KGaA, Deutschland)

Calciummethansulfonat (ABCR GmbH und Co. KG, Deutschland)

Cersulfat-Tetrahydrat (puriss p.a.  $\geq 98$  %; Sigma Aldrich, USA)

Dieseluß (bereitgestellt durch MAN Truck & Bus AG)

Eisenpentacarbonyl (Sigma Aldrich, USA)

Flammruß 101 (Kontrollnummer 0086102; Evonik Carbon Black GmbH, Deutschland)

Flüssigstickstoff (Westfalen AG, Deutschland)

Graphitpulver ( $< 20$   $\mu\text{m}$ , Sigma Aldrich, USA)

Graphitelektroden (Durchmesser 6 mm,  $> 99.9994\%$  Kohlenstoff, Alfa Aesar, Deutschland)

Kupferoxid (Drahtform, p.a., Merck KGaA, Deutschland)

Natriumchlorid (purum p.a.,  $\geq 99.5$  %, Sigma-Aldrich, USA)

Natriumsulfat (Sigma Aldrich, USA)

Phosphorpentoxid (wasserentziehend,  $\geq 98$  %, Sigma Aldrich, USA)

Reinstwasser (gereinigt durch Reinstwasseranlage Milli-Q Plus 185, Merck Millipore, USA)

Silberwolle (zur Elementaranalyse, Merck KgaA, Deutschland)

Silicagel (Perlen, 2-5 mm, mit Indikator, Carl Roth GmbH und Co., Deutschland)

Spezialschwarz 4 (Kontrollnummer 0050201; Evonik Carbon Black GmbH, Deutschland)

Toluol (wasserfrei, 99,8 %, Sigma Aldrich, USA)

Zitronensäure-Monohydrat (reinst, Merck KGaA, Deutschland)

### 6.3 Material

Edelstahlleitungen, -ventile, -gewinde etc. (FITOK, USA)

Metallfaservlies Bekipor ST DPF 701 (Bekeart, Belgien)

Quarzfaserfilter (Durchmesser 47 mm, ohne Bindemittel, QR-100, Advantec, Japan)

Spritzenfilter (Cellulose, Porengröße 0,20 µm, Carl Roth GmbH, Deutschland)

Wärmeleitpaste (Thermigrease, TG20033 DO0500, Dr. D. Müller GmbH, Deutschland)

### 6.4 Instrumente

#### Coulometrische Kohlenstoffbestimmung

Coulomat 702 (Ströhlein Instruments, Deutschland)

Probenofen Control 100 (Ströhlein Instruments, Deutschland)

Ofen mit CuO/Pt-Katalysator D-02 GTE (Ströhlein Instruments, Deutschland)

Ofen mit Silberwolle D-02 GTE (Ströhlein Instruments, Deutschland)

#### ICP-MS

ICP-MS Elan 6100 (PerkinElmer, USA)

Mikrowellenaufschlussgerät MARSXpress (CEM GmbH, Deutschland)

#### Ionenchromatographie

Ionenchromatograph Dionex LC25 (Thermo Fisher, USA) mit Anionenaustauschersäule (AS9 Thermo Fisher, USA)

Ultraschallbad Sonorex RK 510S (Bandelin, Deutschland)

#### Labortechnische Rußherstellung

Heizbad Haake F3 (Haake, Deutschland)

Kühlaggregat (Kryo Thermat 140, Haake, Deutschland)

Muffelofen (Heraeus, Deutschland)

NiCrNi-Thermofühler (Typ K, Messgenauigkeit  $\pm 0,7$  K, HKMTSS-150, verschiedene Durchmesser, Newport Omega, Deutschland)

Rotameter (Rota, Deutschland)

Seifenblasen-Durchflussmesser Gilibrator 2 (Sensidyne, USA)

Trockenschrank (Mettler, Deutschland)

Vakuumpumpe VDE 0530 (KNF Neuberger, Deutschland)

Modellgasprüfstand

Elektrische Heizschnüre (Typ HS, 100 – 350 W je nach Schnurlänge, max. Temperatur 450 °C und Typ HSQ, 170 -370 W je nach Schnurlänge, max. Temperatur 900 °C; Hillesheim GmbH, Deutschland)

HPLC-Pumpe LC 6A (Shimadzu, Japan)

Hochtemperaturheizpatronen für DOC (200 W, Watlow, USA)

Hochtemperaturheizpatronen für Filterhalter (Firerod, 300 W, Durchmesser 12,5 mm, Länge 185,0 mm, KMFJ0185V002A, Watlow, USA)

Keramikfaserbänder (IsoKeram-Band mit Chromstahldraht, 50 mm Breite, Sahlberg, Deutschland)

Massendurchflussregler Vögtlin Smart GSC-B3TS-BB22, GSC-B9TS-BB23 und GSC-C9TS-BB26 (Vögtlin Instrument AG, Deutschland) mit zugehöriger Software get red-y 5

NiCrNi-Thermofühler (Typ K, Messgenauigkeit  $\pm 0,7$  K, HKMTSS-150, verschiedene Durchmesser, Newport Omega, Deutschland)

PID-Temperaturregler Gasleitungen, DOC und O<sub>2</sub>-Adsorber XMT7100 (Pohltechnic.com GbR, Deutschland)

PID-Temperaturregler Heizpatronen Filterhalter HT52 (Hillesheim, Deutschland)

Rotameter (Rota, Deutschland)

Spülluftgenerator CO<sub>2</sub>-F70L (Texol Products Ltd., UK)

Ursprüngliches FTIR-Spektrometer:

Auswertesoftware OPUS 3.1 Build 3,0,19 (20010420) (Bruker, Deutschland)

FTIR-Spektrometer Bruker IFS66/S (Bruker, Deutschland)

MCT-Detektor D 316 (Bruker, Deutschland)

Multireflexionsgaszelle A 136 (Bruker, Deutschland)

Steuersoftware OPUS 1 (Bruker, Deutschland)

Neues FTIR-Spektrometer:

Auswertesoftware MG2000 (MKS Instruments, USA)

Multigas Analyzer 2030 (MKS Instruments, USA) inklusive Globar, MCT-Detektor, Multireflexionsgaszelle und FTIR-Spektrometer

Wärmeleitpaste Thermigrease (TG20033 DO0500, Dr. D. Müller GmbH, Deutschland)

Raman-Mikrospektroskopie

Ar<sup>+</sup>-Laser 532 nm MPC 3000 (Laser Quantum Ltd. UK)

Diodenlaser 785 nm XTRA-PS 65 (TOPICA Photonics, Deutschland)

He-Ne-Laser 633 nm 25-LHP-928-230 (Melles Griot, USA)

LabRAM HR Raman Microscope System mit CCD-Kamera Synapse und Software LabSpec 5.58.25 (Horiba, Jobin Yvon, Japan)

Sonstige Geräte

Feinwaage Kern 770 (Kern & Sohn GmbH, Deutschland)

FTIR-Spektrometer für Feststoffe (IRPrestige-21, Shimadzu, Japan) mit IR-Solution-Software (Shimadzu, Japan); Messungen durch Staatliche Universität Moskau durchgeführt.

Graphitfunkengenerator GfG 1000 (Palas GmbH, Deutschland)

NanoSIMS-Instrument Cameca NanoSIMS 50 L (Cameca, Frankreich) und Emitech Sputtercoater SC 7620 (Gala Instruments, Deutschland); Messungen durch Lehrstuhl für Bodenkunde, Technische Universität München durchgeführt.

Photoelektronenspektroskop mit Elektronen-Spektrumanalysator (EA 125, Omicron, Deutschland); Messungen durch Universität Tübingen durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskop LEO 1430-vp (Carl Zeiss, Deutschland) mit energiedispersivem Röntgenstrahldetektor (INCA, Oxford Instruments, Vereinigtes Königreich UK) und Software Deductor (BaseGroup Labs); Messung durchgeführt von Staatliche Universität Moskau.

Rasterelektronenmikroskop SIGMA HD (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland)

Reinstwasseranlage Milli-Q Plus 185, Merck Millipore, USA

Waage (Sartorius AG, Deutschland)

## 6.5 Datenanhang

### 6.5.1 Rußalterung

Abbildung 6.1 zeigt die Raman-Spektren der Rußproben direkt nach der Probennahme sowie nach 6 und 13 Tagen trockener Lagerung unter  $P_2O_5$  in Luft und unter  $P_2O_5$  in Argon (Ar) bzw. feuchter Lagerung unter 76 % relativer Luftfeuchte (rL). Die Spektren sind zur besseren Vergleichbarkeit nicht basislinienkorrigiert. Wie ersichtlich, sind keine deutlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren erkennbar. Es sind jeweils die G- und die D-Bande erkennbar. Die D4-Bande ist analog zu den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.5 in zwei Banden gespalten.

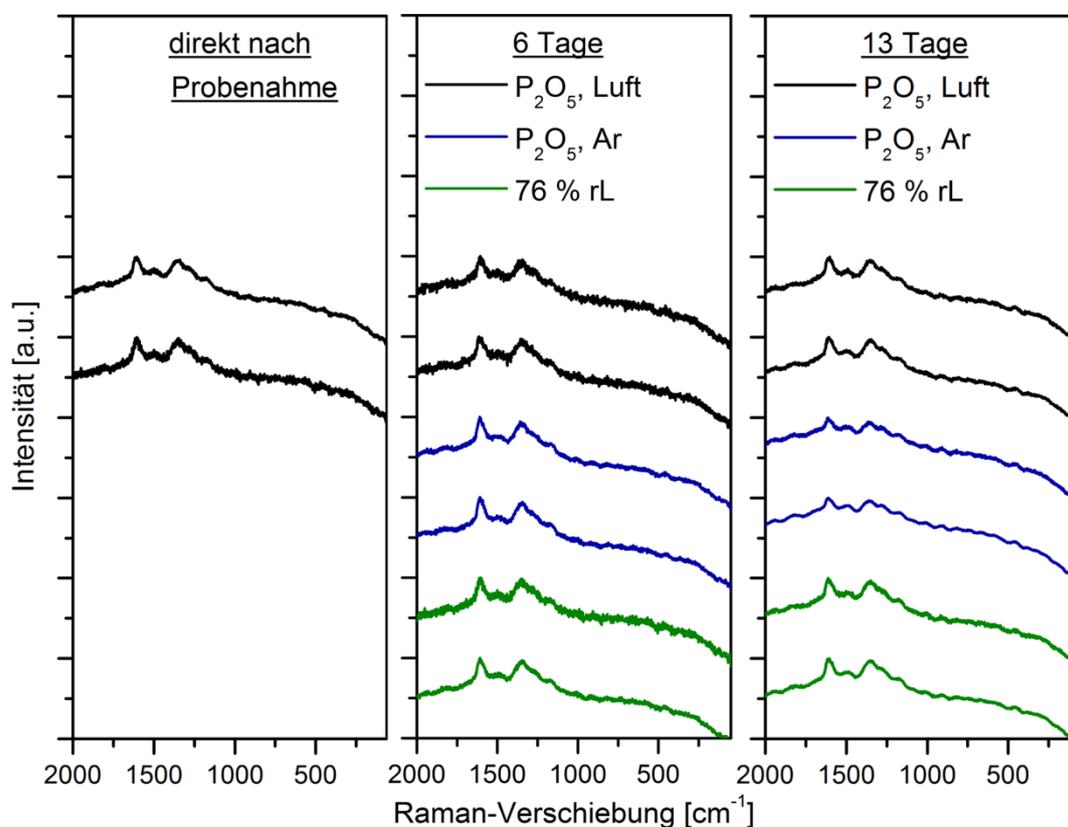


Abbildung 6.1. Raman-Spektren eisenhaltigen Propanflamrußes direkt nach Probennahme sowie nach 6 und 13 Tagen Lagerung unter  $P_2O_5$  in Luft, unter  $P_2O_5$  in Argon (Ar) und unter 76 % relativer Luftfeuchte (rL). Die Spektren sind normiert und horizontal verschoben.

Abbildung 6.2 zeigt beispielhaft das TPD-Profil einer solchen Analyse. Aufgrund leicht unterschiedlicher Synthesebedingungen (erhöhter Propanfluss) ist das gezeigte TPD-Profil nicht mit denen aus Kapitel 4.1.7 vergleichbar. Das Profil der Emission von  $CO_2 + CO$  weist zwei Emissionsmaxima auf. Das Hauptmaximum liegt bei 878 K, das Nebenmaximum liegt bei 958 K. Beide Maxima werden durch die CO-Emission bestimmt. Diese ist deutlich stärker als die  $CO_2$ -Emission. Letztere bewirkt das Erscheinen einer Emissionsschulter im Emissionsprofil von  $CO_2 + CO$ .

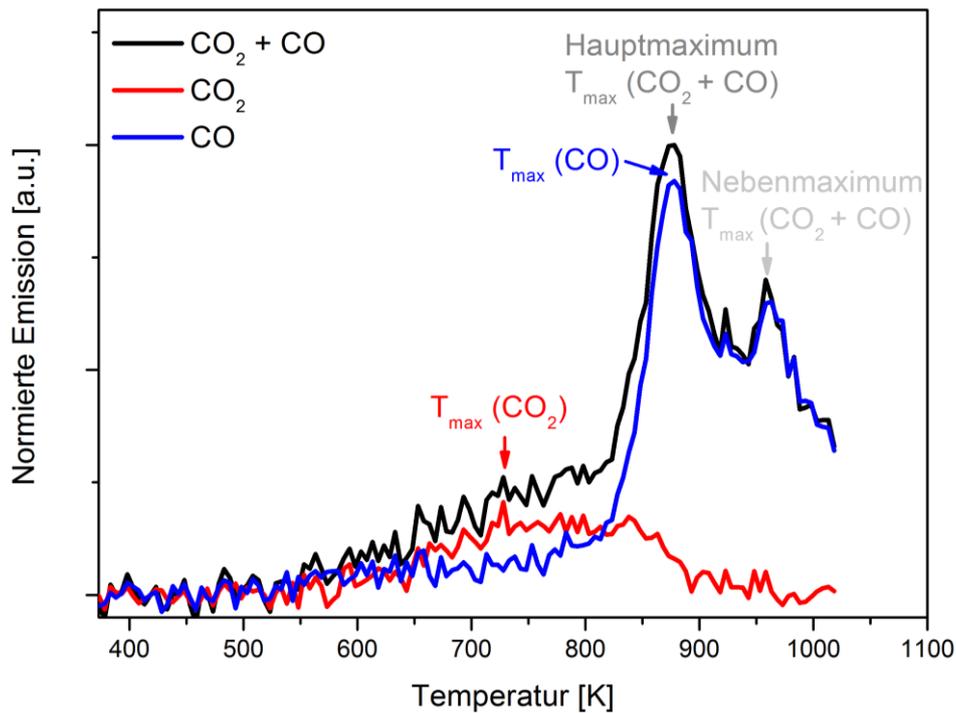


Abbildung 6.2. Beispiel einer TPD-Analyse eines eisenhaltigen Rußes.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Temperaturen der Hauptmaxima und Nebenmaxima der Emission von  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  sowie der Maxima der einzelnen Emissionen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  ist in Abbildung 6.3 gegeben.

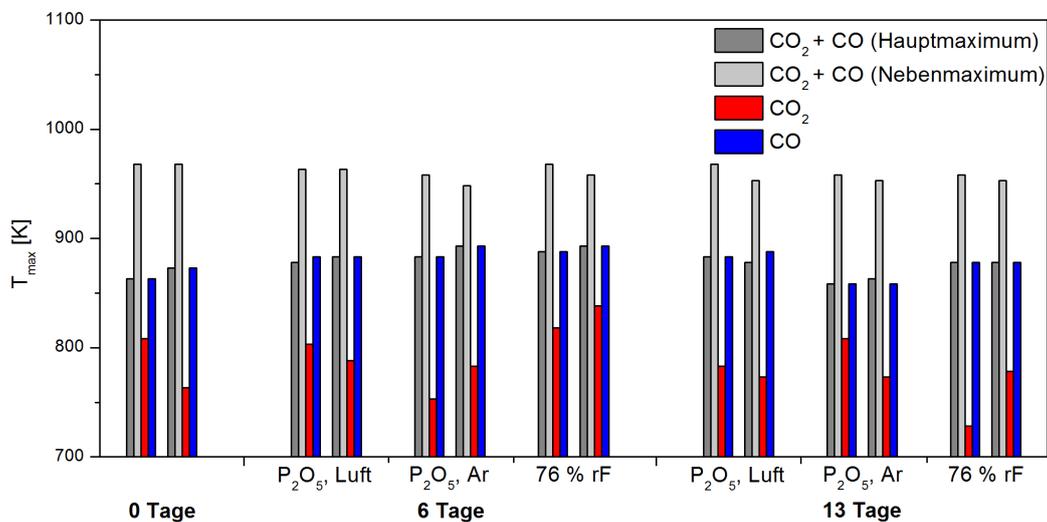
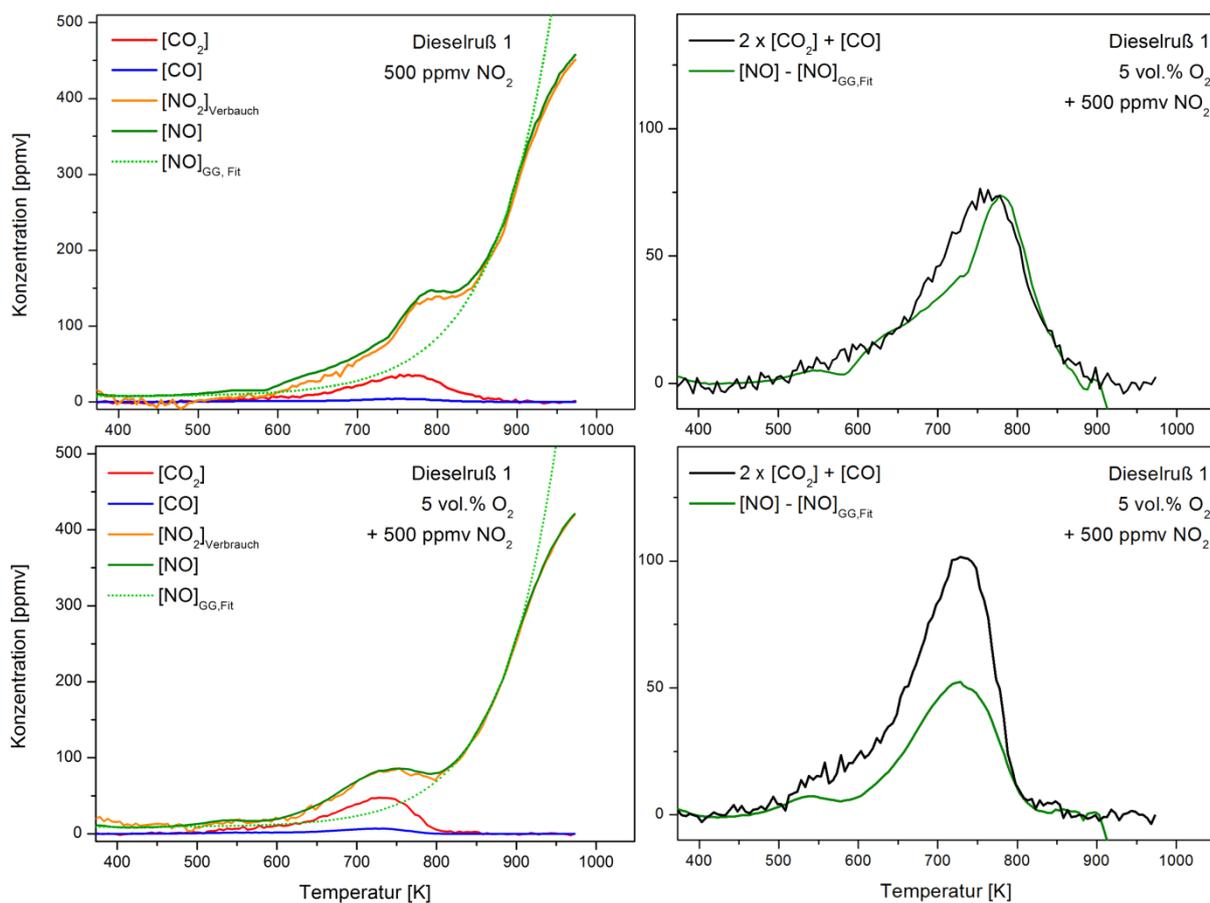


Abbildung 6.3. Temperatur der maximalen Emission an  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  am Hauptmaximum (1. Max.) und am Nebenmaximum (2. Max.) sowie der maximalen Emission von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  nach bestimmter Lagerzeit und -bedingung. Es werden jeweils die Ergebnisse der Doppelbestimmungen gezeigt.

Es ist kein Trend bezüglich einer Verschiebung dieser Temperaturen mit steigender Lagerdauer oder variierender Lagerbedingung zu erkennen. Die Temperaturen des Haupt- und Nebenmaximums sowie die Temperatur der maximalen  $\text{CO}_2$ -Emission zeigen keine signifikanten Unterschiede. Das Maximum der  $\text{CO}_2$ -Emission schwankt stark. Dies ist auf die geringe Intensität dieser Emission und somit auf das geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnis zurückzuführen.

### 6.5.2 Sauerstoffbilanz der Rußoxidation unter $\text{NO}_2$ und $\text{O}_2$

Im Folgenden wird der Beitrag von  $\text{O}_2$  an der Rußoxidation in Gaszusammensetzungen mit  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_2$  bzw.  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  beschrieben. Um diesen Anteil zu ermitteln, müssen die absoluten Emissionen an  $\text{CO}_2$  ( $[\text{CO}_2]$ ),  $\text{CO}$  ( $[\text{CO}]$ ) und  $\text{NO}$  ( $[\text{NO}]$ ) sowie der Verbrauch an  $\text{NO}_2$  ( $[\text{NO}_2]_{\text{Verbrauch}}$ ) und die Konzentration an  $\text{NO}$  im Gleichgewicht der Reaktion mit RG 2.9 ( $[\text{NO}]_{\text{GG, Fit}}$ ) verglichen werden. Dieses wurde beispielhaft für Dieselruß 1 durchgeführt. In den linken Darstellungen der Abbildung 6.4 sind die entsprechenden absoluten Konzentrationen der Gase für die Gaszusammensetzungen 500 ppmv  $\text{NO}_2$  und 5 vol.%  $\text{O}_2$  + 500 ppmv  $\text{NO}_2$  demonstriert.



**Abbildung 6.4.** Darstellung der emittierten Konzentrationen der Gase  $\text{CO}_2$  ( $[\text{CO}_2]$ ),  $\text{CO}$  ( $[\text{CO}]$ ) und  $\text{NO}$  ( $[\text{NO}]$ ), des Verbrauchs an  $\text{NO}_2$  ( $[\text{NO}_2]_{\text{Verbrauch}}$ ) und der gefitteten Gleichgewichtskonzentration an  $\text{NO}$  ( $[\text{NO}]_{\text{GG, Fit}}$ ) während der TPO von Dieselruß 1 (links); sowie ermittelter Gesamtverbrauch an Sauerstoff der Oxidation durch  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}_2$  ( $2 \times [\text{CO}_2] + [\text{CO}]$ ) im Vergleich zum Sauerstoffverbrauch durch Oxidation mit  $\text{NO}_2$  ( $[\text{NO}] - [\text{NO}]_{\text{GG, Fit}}$ ) (rechts). Es sind jeweils die Profile bei den Gaszusammensetzungen 500 ppmv  $\text{NO}_2$  (obere Reihe) und 5 vol.%  $\text{O}_2$  + 500 ppmv  $\text{NO}_2$  (untere Reihe) gezeigt.

Die Konzentration  $[\text{NO}_2]_{\text{Verbrauch}}$  ergibt sich aus dem Betrag der Differenz zwischen der Initialkonzentration von 500 ppmv  $\text{NO}_2$  und der gemessenen Konzentration an  $\text{NO}_2$ . Somit umfasst  $[\text{NO}_2]_{\text{Verbrauch}}$  sowohl dessen Verbrauch bei der Rußoxidation als auch bei der Gleichgewichtsverschiebung zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$ . Die Kurvenverläufe von  $[\text{NO}]$  und  $[\text{NO}_2]_{\text{Verbrauch}}$  sind für beide Gaszusammensetzungen annähernd identisch. Daher kann davon

ausgegangen werden, dass NO das hauptsächlich gebildete Stickoxid bei der Rußoxidation mit NO<sub>2</sub> bzw. NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> ist. Gleiches wurde für sämtliche anderen angewendeten Gaszusammensetzungen mit NO<sub>2</sub> beobachtet und bestätigt die Ergebnisse von Tabor et al. (1994), Zawadzki et al. (2003) und Jeguirim et al. (2005).

Um den Verbrauch an NO<sub>2</sub> bei der Rußverbrennung vom Verbrauch durch die Gleichgewichtsreaktion mit NO zu separieren, wurde der Anstieg der Gleichgewichtskonzentration von NO ([NO]<sub>GG,Fit</sub>) mit einem exponentiellen Fit folgender Form.

$$[NO]_{GG,Fit} = A \cdot e^{(T/t)} + c \quad \text{mit } T = \text{Temperatur in K, und } A, t \text{ und } c \text{ Konstanten}$$

genähert. Der Fit basiert auf den Datenpunkten von [NO] vor und nach der CO<sub>2</sub>- und CO-Emission bis zu einer Temperatur von 900 K. Bei Temperaturen oberhalb von 900 K war die exponentielle Annäherung der NO-Konzentration nicht zielführend. Die Differenz ([NO] - [NO]<sub>GG,Fit</sub>) entspricht allein der Bildung von NO durch die Rußoxidation mit NO<sub>2</sub>.

Statt der mathematischen Annäherung von [NO]<sub>GG,Fit</sub> wurde versucht, die Gleichgewichtskonzentration von NO ([NO]<sub>Blind</sub>), welche sich anhand von Blindmessungen bei gleicher Gaszusammensetzung ergab, von der gemessenen Konzentration [NO] während der TPO-Analyse zu subtrahieren. Bereits geringste Unterschiede in den Kurvenverläufen von [NO] und [NO]<sub>Blind</sub> vor und nach der Rußoxidation ergeben große Diskrepanzen bei der Ermittlung der NO-Konzentration, welche aus der Rußoxidation mit NO<sub>2</sub> hervorgeht. Dementsprechend wurde die beschriebene mathematische Annäherung von [NO]<sub>GG,Fit</sub> durch einen exponentiellen Fit durchgeführt.

In der rechten Darstellung der Abbildung 6.4 ist für beide Gaszusammensetzungen jeweils die Differenz ([NO] - [NO]<sub>GG,Fit</sub>) und die Summe der doppelten CO<sub>2</sub>-Emission und der einfachen CO-Emission (2 × [CO<sub>2</sub>] + [CO]) dargestellt. Die Differenz ([NO] - [NO]<sub>GG,Fit</sub>) beschreibt den Anteil an Sauerstoff, welcher durch die Rußoxidation mit NO<sub>2</sub> verbraucht wird. Die Summe (2 × [CO<sub>2</sub>] + [CO]) stellt den Gesamtverbrauch an Sauerstoff durch die Oxidation mit O<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> dar. Es ist anhand Abbildung 6.4 für beide dargestellten Gaszusammensetzungen ersichtlich, dass die Profile (2 × [CO<sub>2</sub>] + [CO]) und ([NO] - [NO]<sub>GG,Fit</sub>) jeweils einen annähernd gleichen Kurvenverlauf besitzen und bei etwa gleicher Temperatur ihr Maximum aufweisen. Demnach stellt ([NO] - [NO]<sub>GG,Fit</sub>) eine gute Näherung der auf der Rußoxidation basierenden NO-Bildung dar. Anhand der Abbildung ist ersichtlich, dass der Gesamtverbrauch an Sauerstoff für die Oxidation im Gas mit der Zusammensetzung 500 ppmv NO<sub>2</sub> nur geringfügig größer ist als der Verbrauch an Sauerstoff, welcher durch die

alleinige Oxidation mit  $\text{NO}_2$  erfolgt. Gründe für die geringe Abweichung werden nachfolgend genannt.

Für die Gaszusammensetzung 5 vol.%  $\text{O}_2$  + 500 ppmv  $\text{NO}_2$  ist der Gesamtverbrauch an Sauerstoff durch die Oxidation mit  $\text{O}_2$  +  $\text{NO}_2$  deutlich höher als der Verbrauch an Sauerstoff durch die Oxidation mit  $\text{NO}_2$ . Demnach ist nicht nur  $\text{NO}_2$ , sondern auch  $\text{O}_2$  maßgeblich an der Oxidation des Rußes beteiligt.

Weiterhin wird das Verhältnis  $R$  der Integrale beider TPO-Profile ( $2 \times [\text{CO}_2] + [\text{CO}]$  und  $[\text{NO}] - [\text{NO}]_{\text{GG,Fit}}$ ) nach der Temperatur  $T$  (siehe Abbildung 6.5) eingeführt. Es beschreibt den Gesamtsauerstoffverbrauch der Rußoxidation mit  $\text{NO}_2$  +  $\text{O}_2$  in Relation zum Sauerstoffverbrauch der Rußoxidation mit  $\text{NO}_2$  als alleinigem Oxidans. Besitzt  $R$  den Wert 1, so erfolgt die Rußoxidation nur durch  $\text{NO}_2$  und ohne den Einfluss von  $\text{O}_2$ . Das Verhältnis  $R$  beträgt 1,32 bzw. 1,17 für die Doppelbestimmungen der TPO-Profile von Dieselruß 1 bei der Gaszusammensetzung 500 ppmv  $\text{NO}_2$ . Demnach ist  $R$  größer als 1, obwohl kein externer Sauerstoff für die Rußoxidation zur Verfügung steht. Dieses kann einerseits auf die mathematische Näherung der Gleichgewichtskonzentration des  $\text{NO}$  durch  $[\text{NO}]_{\text{GG,Fit}}$  zurückgeführt werden. Andererseits besitzen alle Ruße auch einen geringen Anteil molekular gebundenen Sauerstoffs (Stanmore et al., 2001), welcher ebenfalls eine partielle Oxidation des Rußes bewirken kann.

Für die Gaszusammensetzung 5 vol.%  $\text{O}_2$  + 500 ppmv  $\text{NO}_2$  werden für  $R$  bei den Doppelbestimmungen deutlich höhere Werte von 1,94 bzw. 2,07 ermittelt. Demnach erfolgt in diesem Fall neben dem Verbrauch an  $\text{NO}_2$  auch ein deutlicher Verbrauch an  $\text{O}_2$ .

Gleiche Berechnungen wurden für den Dieselruß 1 bei den Gaszusammensetzungen 5 vol.%  $\text{O}_2$  + 500 ppmv  $\text{NO}_2$  + 8 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  und 5 vol.%  $\text{O}_2$  + 100 ppmv  $\text{NO}_2$  + 8 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Die Ergebnisse zu den Doppelbestimmungen sind in Abbildung 6.5 zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass sich  $R$  bei einem Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  zu der Gaszusammensetzung 5 vol.%  $\text{O}_2$  + 500 ppmv  $\text{NO}_2$  auf 1,48 bzw. 1,63 erniedrigt. Demnach steigt der Anteil von Sauerstoffverbrauch durch die Rußoxidation mit  $\text{NO}_2$  gegenüber dem Gesamtsauerstoffverbrauch. Wasser begünstigt daher die Oxidation mit  $\text{NO}_2$  gegenüber der Rußoxidation mit  $\text{O}_2$ . Beträgt der  $\text{NO}_2$ -Gehalt der Gaszusammensetzung mit  $\text{O}_2$  +  $\text{NO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$  allerdings nur 100 ppmv, sinkt der Anteil des  $\text{NO}_2$ -Verbrauchs für die Rußoxidation jedoch wieder gegenüber dem Gesamtsauerstoffverbrauch. Die relativen Konzentrationen der

Oxidantien  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_2$  bestimmen somit das Ausmaß der direkten Rußoxidation mit  $\text{NO}_2$  und der kooperativen Rußoxidation mit  $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ .

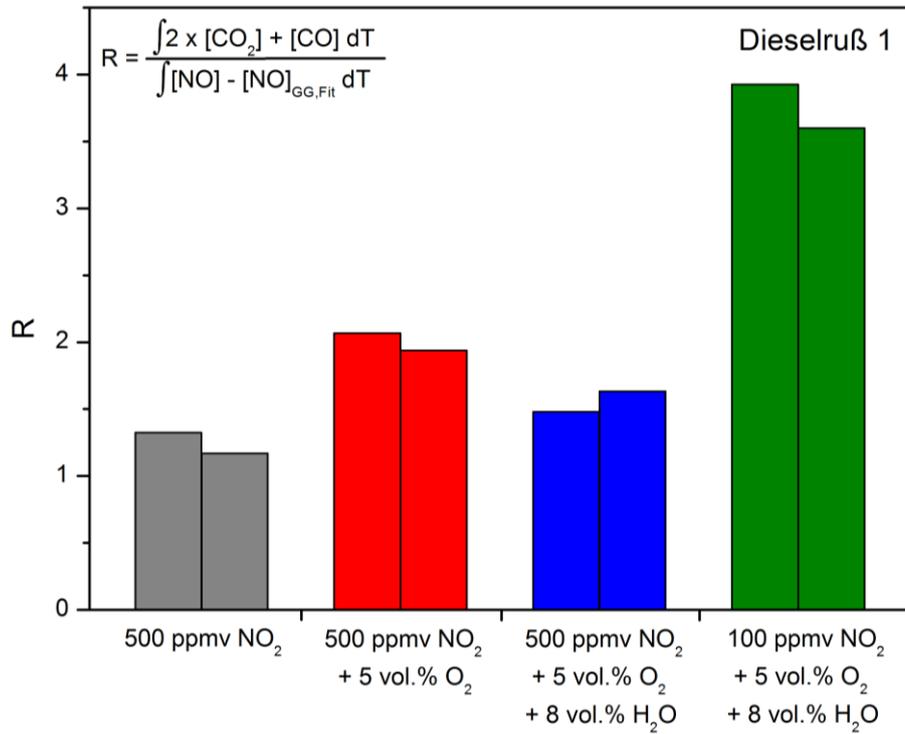


Abbildung 6.5. Verhältnis  $R$  des Gesamtsauerstoffverbrauchs der Rußoxidation mit  $\text{NO}_2 + \text{O}_2$  zum Sauerstoffverbrauch durch Rußoxidation mit  $\text{NO}_2$ .

## 7 Literaturverzeichnis

Agrawal, H., Malloy, Q.G.J., Welch, W.A., Miller, J.W., Cocker III, D.R. (2008) In-Use Gaseous and Particulate Matter Emissions From a Modern Ocean Going Container Vessel. *Atmospheric Environment*. **42**:5504-5510.

Al-Jishi, R., Dresselhaus, G. (1982) Lattice-Dynamical Model for Graphite. *Physical Review B*. **26**:4514-4522.

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

Ammann, M., Kalberer, M., Jost, D.T., Tobler, L., Rössler, E., Piguet, D., Gäggeler, H.W., Baltensperger, U. (1998) Heterogeneous Production of Nitrous Acid on Soot in Polluted Air Masses. *Nature*. **395**:157-160.

Appel, J., Bockhorn, H., Frenklach, M. (2000) Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C<sub>2</sub> Hydrocarbons. *Combustion and Flame*. **121**:122-136.

Arens, F., Gutzwiller, L., Baltensperger, U., Gäggeler, H.W., Ammann, M. (2001) Heterogeneous Reaction of NO<sub>2</sub> on Diesel Soot Particles. *Environmental Science and Technology*. **35**:2191-2199.

Atkins, P.W. (2004) *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim.

Baer, D.R., Gaspar, D.J., Nachimuthu, P., Techane, S.D., Castner, D.G. (2010) Application of Surface Chemical Analysis Tools for Characterization of Nanoparticles. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **396**:983-1002.

BaseGroup Labs. Abgerufen unter <http://www.basegroup.ru/> am 11.11.2011.

Bäumer, D., Vogel, B., Versick, S., Rinke, R., Möhler, O., Schnaiter, M. (2008) Relationship of Visibility, Aerosol Optical Thickness and Aerosol Size Distribution in an Ageing Air Mass Over South-West Germany. *Atmospheric Environment*. **42**:989-998.

Bellamy, L.Y. (1975) *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*. John Wiley and Sons, New York.

Bernard, P.C., van Grieken, R.E. (1992) Comparison and Evaluation of Hierarchical Cluster Techniques Applied to Automated Electron Probe X-ray Microanalysis Data. *Analytica Chimica Acta*. **267**:81-93.

Berthelot, M. (1866) Ueber die Wirkung der Hitze auf einige Kohlenwasserstoffe. *Justig Liebigs Annalen der Chemie*. **139**:272-282.

Bi, X.-X., Ganguly, B., Huffmann, G.P., Huggins, F.E., Endo, M., Eklund, P.C. (1993) Nanocrystalline  $\alpha$ -Fe, Fe<sub>3</sub>C, and Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> Produced by CO<sub>2</sub> Laser Pyrolysis. *Journal of Materials Research*. **8**:1666-1674.

Bonczyk, P.A. (1988) Investigation of Fuel Additive Effects on Sooting Flames. Annual Scientific Report. Abgerufen unter [www.dtic.mil/dtic/](http://www.dtic.mil/dtic/) am 01.12.2011.

Bondarenko, I., Treiger, B., van Grieken, R., van Espen, P. (1996) IDAS: A Windows Based Software Package for Cluster Analysis. *Spectrochimica Acta Part B*. **51**:441-456.

Bonnefoy, F., Gilot, P., Stanmore, B.R., Prado, G. (1994) A Comparative Study of Carbon Black and Diesel Fuel Soot Reactivity in the Temperature Range 500 - 600°C – Effect of Additives. *Carbon*. **32**:1333-1340.

Bonnet, F., Ropital, F., Lecour, P., Espinat, D., Huiban, Y., Gengembre, L., Berthier, Y., Marcus, P. (2002) Study of the Oxide/Carbide Transition on Iron Surfaces During Catalytic Coke Formation. *Surface and Interface Analysis*. **34**:418-422.

Burstein, E., Johnson, F.A., Loudon, R. (1965) Selection Rules for Second-Order Infrared and Raman Processes in the Rocksalt Structure and Interpretation of the Raman Spectra of NaCl, KBr, and NaI. *Physical Review*. **139**:A1239-A1245.

Burtscher, H. (2005) Physical Characterization of Particulate Emissions from Diesel Engines: A Review. *Journal of Aerosol Science*. **36**:896-932.

Cachier, H., Brémond, M.-P., Buat-Ménard, P. (1989a) Thermal Separation of Soot Carbon. *Aerosol Science and Technology*. **10**:358-364.

Cachier, H., Brémond, M.-P., Buat-Ménard, P. (1989b) Determination of Atmospheric Soot Carbon with a Simple Thermal Method. *Tellus*. **41B**:379-390.

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

Calcote, H.F., Olson, D.B., Keil, D.G. (1988) Are Ions Important in Soot Formation? *Energy and Fuels*. **2**:494-504.

Cammann, K. (2001) Instrumentelle Analytische Chemie. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg.

Carrara, M., Wolf, J.-C., Niessner, R. (2010) Nitro-PAH Formation Studied by Interacting Artificially PAH-Coated Soot Aerosol with NO<sub>2</sub> in the Temperature Range of 295-523 K. *Atmospheric Environment*. **44**:3878-3885.

Carrara, M., Niessner, R. (2011) Impact of a NO<sub>2</sub>-Regenerated Diesel Particulate Filter on PAH and NPAH Emissions from an EURO IV Heavy Duty Engine. *Journal of Environmental Monitoring*. **13**:3373-3379.

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

Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.-P. (2010) Toward a Standardised Thermo-Optical Protocol for Measuring Atmospheric Organic and Elemental Carbon: The EUSAAR Protocol. *Atmospheric Measurement Techniques*. **3**:79-89.

Charalampopoulos, T.T., Hahn, D.W., Chang, H. (1992) Role of Metal Additives in Light Scattering From Flame Particulates. *Applied Optics*. **31**:6519-6528.

Chen, Y., Shah, N., Huggins, F.E., Huffman, G.P. (2006) Microanalysis of Ambient Particles from Lexington, KY, by Electron Microscopy. *Atmospheric Environment*. **40**:651-663.

Chow, J.C., Watson, J.G., Pritchett, L.C., Pierson, W.R., Frazier, C.A., Purcell, R.G. (1993) The DRI Thermal/Optical Reflectance Carbon Analysis System: Description, Evaluation and Applications in U.S. Air Quality Studies. *Atmospheric Environment*. **27A**:1185-1201.

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

Ciajolo, A., Barbella, R. (1984) Pyrolysis and Oxidation of Heavy Fuel Oils and Their Fractions in a Thermogravimetric Apparatus. *Fuel*. **63**:657-661.

Ciambelli, P., Corbo, P., Parrella, P., Scialò, M., Vaccaro, S. (1990) Catalytic Combustion of Soot From Diesel Exhaust Gases. 1. Screening of Metal Oxide Catalysts by TG-DTG-DTA Analysis. *Thermochimica Acta*. **162**:83-89.

Ciambelli, P., Corbo, P., Gambino, M., Palma, V., Vaccaro, S. (1996a) Catalytic Combustion of Carbon Particulate. *Catalysis Today*. **27**:99-106.

Ciambelli, P., D'Amore, M., Palma, V., Vaccaro, S. (1996b) Catalytic Combustion of Carbon Particulate at High Values of the Carbon/Catalyst Mass Ratio. Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute. 1789-1796.

Clague, A.D.H., Donnet, J.B., Wang, T.K., Peng, J.C.M. (1999) A Comparison of Diesel Engine Soot with Carbon Black. *Carbon*. **37**:1553-1565.

Coates, J. (2000) Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach. in Encyclopedia of Analytical Chemistry. R. A. Meyers (Hrsg.). John Wiley and Sons, Chichester.

Cooper, B.J., Jung, H.J., Thoss, J.E. (1990) Treatment of Diesel Exhaust Gases. *United States Patent 4,902,487*.

Corbett, J.J., Winebrake, J.J., Green, E.H., Kasibhatla, P., Eyring, V., Lauer, A. (2007) Mortality from Ship Emissions: A Global Assessment. *Environmental Science and Technology*. **41**:8512-8518.

Crippa, M., DeCarlo, P.F., Slowik, J.G., Mohr, C., Heringa, M.F., Chrico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozik, J., Di Marco, C.F., Elsasser, M., Nicolas, J.B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J.-L., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U. (2013) Wintertime Aerosol Chemical Composition and Source Apportionment of the Organic Fraction in the Metropolitan Area of Paris. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **13**:961-981.

De Faria, D.L.A., Venâncio Silva, S., de Oliveira, M.T. (1997) Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*. **28**:873-878.

De Wolf, I. (1996) Micro-Raman Spectroscopy to Study Local Mechanical Stress in Silicon Integrated Circuits. *Semiconductor Science and Technology*. **11**:139-154.

Dearden, P., Long, R. (1968) Soot Formation in Ethylene and Propane Diffusion Flames. *Journal of Applied Chemistry*. **18**:243-251.

Det Norske Veritas (DNV) Germany (2011) LNG als Schiffsantrieb. Abgerufen unter [www.dnv.de](http://www.dnv.de) am 21.09.2013.

Dippel, B., Jander, H., Heintzenberg, J. (1999) NIR FT Raman Spectroscopic Study of Flame Soot. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **1**:4707-4712.

Doherty, S.J., Warren, S.G., Grenfell, T.C., Clarke, A.D., Brandt, R.E. (2010) Light-Absorbing Impurities in Arctic Snow. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **10**:11647-11680.

Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C. (1996) Science of the Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications. Academic Press Inc., San Diego.

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

Ehrburger, P., Brilhac, J.F., Drouillot, Y., Logie, V., Gilot, P. (2002) Reactivity of Soot With Nitrogen Oxides in Exhaust Stream. *SAE Technical Paper*. **01**:1683.

Elsasser, M., Crippa, M., Orasche, J., DeCarlo, P.F., Oster, M., Pitz, M., Gustafson, T.L., Pettersson, J.B.C., Schnelle-Kreis, J., Prévôt, A.S.H., Zimmermann, R. (2012) Organic Molecular Markers and Signature From Wood Combustion Particles in Winter Ambient Aerosols: Aerosol Mass Spectrometer (AMS) and High Time-Resolved GC-MS Measurements in Augsburg, Germany. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **12**:6113-6128.

EN 590 (2004) European Standard EN 590. English Version. Automotive Fuels – Diesel-Requirements and Test Methods.

ETH Zürich (2013). Skript „Aerosole“ zur Vorlesung „Atmosphärenphysik“. Abgerufen unter [www.iac.ethz.ch](http://www.iac.ethz.ch) am 21.11.2013.

Eyring, V., Isaksen, I.S.A., Berntsen, T., Collins, W.J., Corbett, J.J., Endresen, O., Grainger, R.G., Moldanová, J., Schlager, H., Stevenson D.S. (2010) Transport Impacts on Atmosphere and Climate: Shipping. *Atmospheric Environment*. **44**:4735-4771.

Fermi, E., Rasetti, F. (1931) Über den Ramaneffekt des Steinsalzes. *Zeitschrift für Physik*. **71**:689-695.

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

Fino, D., Fino, P., Saracco, G., Specchia, V. (2003) Innovative Means for the Catalytic Regeneration of Particulate Traps for Diesel Exhaust Cleaning. *Chemical Engineering Science*. **58**:951-958.

Fino, D., Specchia, V. (2008) Open Issues in Oxidative Catalysis for Diesel Particulate Abatement. *Powder Technology*. **180**:64-73.

Frenklach, M. (1996) On Surface Growth Mechanism of Soot Particles. Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute. 2285-2293.

Frenklach, M. (2002) Reaction Mechanism of Soot Formation in Flames. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **4**:2028-2037.

Fuller, M.P., Griffiths, P.R. (1978) Diffuse Reflectance Measurements by Infrared Fourier Transform Spectrometry. *Analytical Chemistry*. **50**:1906-1910.

Germanischer Lloyd (2012) Schiffsantrieb: Aufbruch in eine neue Ära. *Nonstop*. **01**:12-15.

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

Hall-Roberts, V.J., Hayhurst, A.N., Knight, D.E., Taylor, S.G. (2000) The Origin of Soot in Flames: Is the Nucleus an Ion? *Combustion and Flame*. **120**:578-584.

Han, S., Bian, H., Zhang, Y., Wu, J., Wang, Y., Tie, X., Li, Y., Li, X., Yao, Q. (2012) Effect of Aerosols on Visibility and Radiation in Spring 2009 in Tianjin, China. *Aerosol and Air Quality Research*. **12**:211-217

Hand, J.L., Malm, W.C., Laskin, A., Day, D., Lee, T., Wang, C., Carrico, C., Carrillo, J., Cowin, J. P., Collett, J., Jr., Iedema, M.J. (2005) Optical, Physical, and Chemical Properties of Tar Balls Observed During the Yosemite Aerosol Characterization Study. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. **110**:D21210.

Handbook of Minerals Raman Spectra, Ens de Lyon. Abgerufen unter [www.ens-lyon.fr/LST/Raman/](http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/) am 05.07.2013.

Hartschuh, A., Sánchez, E.J., Xie, X.S., Novotny, L. (2003) High-Resolution Near-Field Raman-Microscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*. **90**:095503-1-4.

Hasegawa, S., Ohta, S. (2002) Some Measurements of the Mixing State of Soot-Containing Particles at Urban and Non-Urban Sites. *Atmospheric Environment*. **36**:3899-3908.

Heeb, N.V., Schmid, P., Kohler, M., Gujer, E., Zennegg, M., Wenger, D., Wichser, A., Ulrich, A., Gfeller, U., Honegger, P., Zeyer, K., Emmenegger, L., Petermann, J.-L., Czerwinski, J., Mosimann T., Kasper, M., Mayer, A. (2008) Secondary Effects of Catalytic

Diesel Particulate Filters: Conversion of PAHs Versus Formation of Nitro-PAHs. *Environmental Science and Technology*. **42**:3773-3779.

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

Helsper, C., Mölter, W., Löffler, F., Wadenpohl, C, Kaufmann, S., Wenninger, G. (1993) Investigations of a New Aerosol Generator for the Production of Carbon Aggregate Particles. *Atmospheric Environment*. **27A**:1271-1275.

Herrmann, A.M., Ritz, K., Nunan, N., Clode, P.L., Pett-Ridge, J., Kilburn, M.R., Murphy, D.V., O'Donnell, A.G., Stockdale, E.A. (2007) Nano-Scale Secondary Ion Mass Spectrometry – A New Analytical Tool in Biogeochemistry and Soil Ecology: A Review Article. *Soil Biology and Biochemistry*. **39**:1835-1850.

Hesse, R., Chassé, T., Szargan, R. (2003) Unifit 2002--Universal Analysis Software for Photoelectron Spectra. *Analytical Bioanalytical Chemistry*. **375**:856-863.

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

Horvath, H. (1993) Atmospheric Light Absorption – A Review. *Atmospheric Environment*. **27A**:293-317.

HR 800 User Manual (2010) Horiba Jobin Yvon, Japan.

Hudson, L.K., Eastoe, J., Dowding, P.J. (2006) Nanotechnology in Action: Overbased Nanodetergents as Lubricant Oil Additives. *Advances in Colloid and Interface Science*. **126**:425-431.

IMO, Internationale Schifffahrts-Organisation (2009) Second IMO GHG Study 2009. Abgerufen unter [www.imo.org](http://www.imo.org) am 11.01.2013.

International Agency for Research on Cancer. Outdoor Air Pollution a Leading Environmental Cause of Cancer Deaths. Pressemitteilung N° 221 vom 17.10.2013. Abgerufen unter [www.iarc.fr](http://www.iarc.fr) am 10.11.2013.

Internationale Schifffahrts-Organisation IMO. Abgerufen unter [www.imo.org](http://www.imo.org) am 22.09.2013.

Ireland, T.R. (2004) SIMS Measurement of Stable Isotopes. in Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques. De Groot, P.A. (Hrsg.). Elsevier, Amsterdam.

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

Ivleva, N.P., Niessner, R., Panne, U. (2005) Characterization and Discrimination of Pollen by Raman Microscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **381**:261-267.

Ivleva, N.P., McKeon, U., Niessner, R., Pöschl, U. (2007a) Raman Microspectroscopic Analysis of Size-Resolved Atmospheric Aerosol Particle Samples Collected With an ELPI: Soot, Humic-Like Substances, and Inorganic Compounds. *Aerosol Science and Technology*. **41**:655-671.

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

Jacquot, F., Logie, V., Brilhac, J.F., Gilot, P. (2002) Kinetics of the Oxidation of Carbon Black by NO<sub>2</sub> – Influence of the Presence of Water and Oxygen. *Carbon*. **40**:335-343.

Jawhari, T., Roid, A., Casado, J. (1995) Raman Spectroscopic Characterization of Some Commercially Available Carbon Black Materials. *Carbon*. **33**:1561-1565.

Jeguirim, M., Tschamber, V., Brilhac, J.F., Ehrburger, P. (2005) Oxidation Mechanism of Carbon Black by NO<sub>2</sub>: Effect of Water Vapour. *Fuel*. **84**:1949-1956.

Johnson, K.S., Zuberi, B., Molina, L.T., Molina, M.J., Iedema, M.J., Cowin, J.P., Gaspar, D.J., Wang, C., Laskin, A. (2005) Processing of Soot in an Urban Environment: Case Study from the Mexico City Metropolitan Area. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **5**:3033-3043.

Johnson, T.V. (2009) Review of Diesel Emissions and Control. *International Journal of Engine Research*. **10**:275-285.

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

Kaiser, F.-W., Konieczny, R., Emitec GmbH (2006) Filtersysteme zur Rußpartikel-Reduktion im Abgas von Diesel-Kraftfahrzeugen - Technologien und Randbedingungen. Abgerufen unter [www.emitec.com](http://www.emitec.com).

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

Kim, K.B., Masiello, K.A., Hahn, D.W. (2008) Reduction of Soot Emissions by Iron Pentacarbonyl in Isooctane Diffusion Flames. *Combustion and Flame*. **154**:164-180.

Kim, Y.H., Kim, Y.-T., Kim, S.H., Lee, D. (2010) 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.

Kirchstetter, T.W., Corrigan, C.E., Novakov, T. (2001) Laboratory and Field Investigation of the Adsorption of Gaseous Organic Compounds onto Quartz Filters. *Atmospheric Environment*. **35**:1663-1671.

Kireeva, E.D., Popovicheva, O.B., Perseantseva, N.M., Timofeev, M.A., Shonija, N.K. (2009) Fractionation Analysis of Transport Engine-Generated Soot Particles with Respect to Hygroscopicity. *Journal of Atmospheric Chemistry*. **64**:129-147.

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

Knauer, M. (2009) Dissertation. Struktur-Reaktivitäts-Korrelation von Dieseleruß und Charakterisierung von PAHs und Carbonylen im Abgas von Biokraftstoffen. Technische Universität München, Lehrstuhl für Analytische Chemie.

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

Knauer, M., Carrara, M., Rothe, D., Niessner, R., Ivleva, N.P. (2009b) 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.

Koltsakis, G.C., Stamatelos, A.M. (1996) Modeling Thermal Regeneration of Wall-Flow Diesel Particulate Traps. *Reactors, Kinetics, and Catalysis*. **42**:1662-1672.

Kraftfahrt-Bundesamt (August 2009) Monatliche Neuzulassungen – Neuzulassungsbarometer im August 2009. Abgerufen unter [www.kba.de](http://www.kba.de) am 11.09.2013.

Kraftfahrt-Bundesamt (August 2013) Pressemitteilung Nr. 26/2013 – Fahrzeugzulassungen im August 2013. Abgerufen unter [www.kba.de](http://www.kba.de) am 11.09.2013.

Krasnikov, S.A., Vinogradov, A.S., Hallmeier, K.-H., Höhne, R., Ziese, M., Esquinazi, P., Chassé, T., Szargan, R. (2004) Oxidation Effects in Epitaxial Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Layers on MgO and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Substrates Studied by X-ray Absorption, Fluorescence and Photoemission. *Materials Science and Engineering B*. **109**:207-212.

Krestinin, A.V. (1998) Polyne Model of Soot Formation Process. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute. 1557-1563.

Krestinin, A.V. (2000) Detailed Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis. *Combustion and Flame*. **121**:513-524.

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

Kuentler, J., Moraal, P.E., Christen, U., Yacoub, Y.M.S. (2003) Method for Regenerating a Diesel Particulate Filter. *United States Patent US 6,594,990 B*.

Kyotani, T., Hayashi, S., Tomita, A. (1991) Study of Ca Catalysis on Carbon Gasification with <sup>18</sup>O<sub>2</sub>. *Energy & Fuels*. **5**:683-688.

Laden, F., Neas, L.M., Dockery, D.W., Schwartz, J. (2000) Association of Fine Particulate Matter From Different Sources With Daily Mortality in Six U.S. Cities. *Environmental Health Perspectives*. **108**:941-947.

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

Lappi, M., Borkowski, T., Myskow, J. (2012) Ship Emissions and Abatement Technology Assessment, Part 1. *Clean Shipping Currents*. **1**:1-89.

Lapuerta, M., Oliva, F., Agudelo, J.R., Boehman, A.L. (2012) Effect of Fuel on the Soot Nanostructure and Consequences on Loading and Regeneration of Diesel Particulate Filters. *Combustion and Flame*. **159**:844-853.

Lauer, P., MAN Diesel & Turbo (2012) On the Experience of First DPF Operation at a Medium Speed 4-Stroke Diesel Engine on Board a Commercial Ocean Going Vessel. 16th ETH Conference on Combustion Generated Particles.

Lehrstuhl für Bodenkunde, Technische Universität München. Abgerufen unter <http://www.soil-science.com> am 16.07.2013.

Levy, M., Wong, P. (1964) The Oxidation of Pyrolytic Graphite at Temperatures of 1400°–1800°F and at Air Velocities of 25–100 cm/sec. *Journal of The Electrochemical Society*. **111**:1088-1091.

Li, P., Miser, D.E., Rabiei, S., Yadav, R.T., Hajaligol, M.R. (2003) The Removal of Carbon Monoxide by Iron Oxide Nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*. **43**:151-162.

Lin, C., Friedlander, S.K. (1988) Soot Oxidation in Fibrous Filters. 2. Effect of Temperature, Oxygen Partial Pressure, and Sodium Additives. *Langmuir*. **4**:898-903.

Lin-Vien, D., Colthup, N.B., Fateley, W.G., Grasselly, J.G. (1991) The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Academic Press, Boston.

Liu, J., Zhao, Z., Xu, C., Duan, A., Zhu, L., Wang, X. (2005) Diesel Soot Oxidation Over Supported Vanadium Oxide and K-Promoted Vanadium Oxide Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. **61**:36-46.

Liu, Y., Liu, C., Ma, J., Ma, Q., He, H. (2010) Structural and Hygroscopic Changes of Soot During Heterogeneous Reaction with O<sub>3</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **12**:10896-10903.

Lloyd, A.C., Cackette, T.A. (2001) Diesel Engines: Environmental Impact and Control. *Journal of the Air & Waste Management Association*. **51**:809-847.

Lyyränen, J., Jokiniemi, J., Kauppinen, E.I., Joutsensaari, J. (1999) Aerosol Characterization in Medium-Speed Diesel Engines Operating with Heavy Fuels. *Journal of Aerosol Science*. **30**:771-784.

Maricq, M.M. (2007) Chemical Characterization of Particulate Emissions From Diesel Engines: A Review. *Journal of Aerosol Science*. **38**:1079-1118.

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

Mattes, P., Remmels, W., Sudmanns, H. (1999) Untersuchungen zur Abgasrückführung am Hochleistungsdieselmotor. *MTZ Motorentechnische Zeitschrift*. **60**:234-243.

Matthews, M.J., Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., Endo, M. (1999) Origin of Dispersive Effects of the Raman D Band in Carbon Materials. *Physical Review B*. **59**:R6585-R6588.

McDevitt, N.T., Fateley, W.G. (1970) The Character of Low Frequency (250-40 cm<sup>-1</sup>) Raman Bands from Organic Liquids and Their Comparison to Far Infrared Absorption. *Journal of Molecular Structure*. **5**:477-490.

McGeehan, J., Yeh, S., Rutherford, J., Couch, M., Otterholm, B., Hinz, A., Walker, A. (2009) 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.

MECA, Member Companies of the Manufacturers of Emission Controls Association. Abgerufen unter [www.meca.org](http://www.meca.org) am 20.09.2013.

Megaridis, C.M., Dobbins, R.A. (1990) Morphological Description of Flame-Generated Materials. *Combustion Science and Technology*. **71**:95-109.

Merker, G.P. (2002) Hat der Verbrennungsmotor eine Zukunft? J. Cramer Verlag, Braunschweig.

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

Messerer, A. (2006) Dissertation. Rußpartikeldeposition und -oxidation in Katalysatoren für Nutzfahrzeuge. Technische Universität München, Lehrstuhl für Analytische Chemie. VDI Verlag: Düsseldorf.

Messerer, A., Niessner, R., Pöschl, U. (2006) 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.

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

Moldanová, J., Fridell, E., Popovicheva, O., Demirdjian, B., Tishkova, V., Faccinetto, A., Focsa, C. (2009) Characterisation of Particulate Matter and Gaseous Emissions From a Large Ship Diesel Engine. *Atmospheric Environment*. **43**: 2632-2641.

Moldanová, J., Fridell, E., Winnes, H., Holmin-Fridell, S., Boman, J., Jedynska, A., Tishkova, V., Demirdjian, B., Joulie, S., Bladt, H., Ivleva, N.P., Niessner, R. (2013) Physical and Chemical Characterisation of PM Emissions From Two Ships Operating in European Emission Control Areas. *Aerosol Measurement Techniques*. **6**:3931-3982.

Mollenhauer, K. (2002) Handbuch Dieselmotoren. Springer-Verlag, Berlin.

Moszkowicz, P., Witzel, L., Claus, G. (1996) Modelling of Very Fast Pyrolysis of Heavy Fuel Oil Droplets. *Chemical Engineering Science*. **51**:4075-4086.

Moulijn, J.A., Kapteijn, F. (1995) Towards a Unified Theory of Reactions of Carbon With Oxygen-Containing Molecules. *Carbon*. **33**:1155-1165.

Moulijn, J.A., van Diepen, A.E., Kapteijn, F. (2001) Catalyst Deactivation: Is It Predictable? What to Do? *Applied Catalysis A: General*. **212**:3-16.

Murugan, R., Ghule, A., Chang, H. (2000) Thermo-Raman Spectroscopic Studies on Polymorphism in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **12**:677-700.

Naschke, W., Seguelong, T., Rocher, L. (2008) Fuel Borne Catalysts (FBC) for Particle Trap Regeneration. in Particle Filter Retrofit for All Diesel Engines. Mayer, A. (Hrsg.). Expert Verlag, Renningen.

Nautischer Verein Hamburg. Begrenzte Ölvorräte und Schärfere Emissionsvorschriften als Treiber: Gas Attraktive Brennstoffalternative für die Schifffahrt. Abgerufen unter [www.nautischer-verein-hamburg.de](http://www.nautischer-verein-hamburg.de) am 22.09.2013.

Neeft, J.P.A., Makkee, M., Moulijn, J.A. (1996) Catalysts for the Oxidation of Soot From Diesel Exhaust Gases. I. An Exploratory Study. *Applied Catalysis B: Environmental*. **8**:57-78.

Neeft, J.P.A., Nijhuis, T.X., Smakman, E., Makkee, M., Moulijn, J.A. (1997a) Kinetics of the Oxidation of Diesel Soot. *Fuel*. **76**:1129-1136.

Neeft, J.P.A., van Pruissen, O.P., Makkee, M., Moulijn, J.A. (1997b) Catalysts for the Oxidation of Soot From Diesel Exhaust Gases II. Contact Between Soot and Catalyst Under Practical Conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*. **12**:21-31.

- Neeft, J.P.A., Makkee, M., Moulijn, J.A. (1998) Catalytic Oxidation of Carbon Black – I. Activity of Catalysts and Classification of Oxidation Profiles. *Fuel*. **77**:111-119.
- Neri, G., Bonaccorsi, L., Donato, A., Milone, C., Musolino, M.G., Visco, A.M. (1997) Catalytic Combustion of Diesel Soot Over Metal Oxide Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. **11**:217-231.
- Newsome, D.S. (1980) The Water-Gas Shift Reaction. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. **21**:275-318.
- Niessner, R. (1991) Chemical Characterization of Aerosols: On-Line and In Situ. *Angewandte Chemie International Edition*. **30**:466-476.
- NIOSH 5040 (1996) Elemental Carbon (Diesel Exhaust). in NIOSH Manual of Analytical Methods. National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH.
- NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1. Abgerufen unter <http://srdata.nist.gov/xps> am 07.08.2013.
- Ogren, J.A., Charlson, R.J. (1983) Elemental Carbon in the Atmosphere – Cycle and Lifetime. *Tellus B*. **35B**:241-254.
- Osán, J., Alföldy, B., Török, S., van Grieken, R. (2002) Characterisation of Wood Combustion Particles Using Electron Probe Microanalysis. *Atmospheric Environment*. **36**:2207-2214.
- ÖVK, Österreichischer Verein für Kraftfahrzeugtechnik (2010) Umweltfreundliche Fahrzeugantriebe. Abgerufen unter [www.auto-umwelt.at](http://www.auto-umwelt.at) am 19.09.2013.
- Palas GmbH, Deutschland (2010) Bedienungsanleitung GfG 1000.
- Palotás, A.B., Rainey, L.C., Feldermann, C.J., Sarofim, A.F., Vander Sande, J.B. (1996) Soot Morphology: An Application of Image Analysis in High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *Microscopy Research and Technique*. **33**:266-278.
- Park, E., Ostrovski, O., Zhang, J., Thomson, S., Howe, R. (2001) Characterization of Phases Formed in the Iron Carbide Process by X-ray Diffraction, Mössbauer, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Raman Spectroscopy Analyses. *Metallurgical and Materials Transactions B*. **32**:839-845.
- Patai, S., Rajbenbach, L., Hoffmann, E. (1952) The Oxidation of Carbon by Air. II\* Catalytic Effects in the Oxidation of Graphite, Nuchar and Sugar Charcoal by Air. *Journal of Applied Chemistry*. **2**:311-314.

Penner, J.E. (1994) Carbonaceous Aerosols Influencing Atmospheric Radiation: Black and Organic Carbon. Lawrence Livermore National Lab., CA , USA.

Peterson, M.R., Richards, M.H. (2002) Thermal-Optical-Transmittance Analysis for Organic, Elemental, Carbonate, Total Carbon, and OCX2 in PM2.5 by the EPA/NIOSH Method - #83. Symposium on Air Quality Management Methods and Technology. Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA. 83-183-19.

Peterson, R.C. (1987) The Oxidation Rate of Diesel Particulate Which Contains Lead. *SAE Technical Paper*. 870628.

Petzold, A., Ogren, J.A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.-M., Baltensperger, U., Holzner-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., Zhang, X.-Y. (2013) Recommendations for Reporting „Black Carbon“ Measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **13**:8365-8379.

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

Popovicheva, O.B., Perseantseva, N.M., Kuznetsov, B.V., Rakhmanova, T.A., Shonija, N.K., Suzanne, J.; Ferry, D. (2003) Microstructure and Water Adsorbability of Aircraft Combustor and Kerosene Flame Soots: Toward an Aircraft Generated Soot Laboratory Surrogate. *Journal of Physical Chemistry A*. **107**:10046- 10054.

Popovicheva, O.B., Kireeva, E.D., Perseantseva, N.M., Timofeev, M.A., Bladt, H., Ivleva, N.P., Niessner, R., Moldanová, J. (2012) Microscopic Characterization of Individual Particles From Multicomponent Ship Exhaust. *Journal of Environmental Monitoring*. **14**:3101-3110.

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

Prescher, K. (1998) Emissionsarme Schiffsantriebsanlagen – Probleme und Lösungsansätze. *Schiffbauforschung*. **37**:60-66.

Ramanathan, V., Crutzen, P.J., Kiehl, J.T., Rosenfeld, D. (2001) Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle. *Science*. **294**:2119-2124.

Rasetti, E. (1931) Raman Spectra of Crystals. *Nature*. **127**:626-627.

Reif, K. (2012) Dieselmotoren-Management: Systeme, Komponenten, Steuerung und Regelung. Springer Vieweg Verlag, Wiesbaden.

Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft über Europa. Abgerufen unter eur-lex.europa.eu am 09.11.2013.

Riedel, E. (2004) Anorganische Chemie. deGruyter, Berlin.

Rosner, D.E., Allendorf, H.D. (1968) Comparative Studies of the Attack of Pyrolytic and Isotropic Graphite by Atomic and Molecular Oxygen at High Temperature. *AIAA Journal*. **6**:650-654.

Roth, P., Eckhardt, T., Franz, B., Patschull, J. (1998) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Assisted Regeneration of Diesel Particulate Traps at Typical Exhaust Gas Temperatures. *Combustion and Flame*. **115**:28-37.

Rothe, D. (2006) Dissertation. Physikalische und Chemische Charakterisierung der Rußpartikelemission von Nutzfahrzeugdieselmotoren und Methoden der Emissionsminderung. Technische Universität München, Lehrstuhl für Analytische Chemie.

Rumminger, M.D., Reinelt, D., Babushok, V., Linteris, G.T. (1999) Numerical Study of Premixed and Diffusion Flames by Iron Pentacarbonyl. *Combustion and Flame*. **116**:207-219.

Russell, A., Epling, W.S. (2011) Diesel Oxidation Catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. **53**:337-423.

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

Schadt, C.F., Cadle, R.D. (1957) Thermal Forces on Aerosol Particles in a Thermal Precipitator. *Journal of Colloid Science*. **12**:356-362.

Schaefer-Sindlinger, A., Lappas, I., Vogt, C.D., Ito, T., Kurachi, H., Makino, M., Takahashi, A. (2007) Efficient Material Design for Diesel Particulate Filters. *Topics in Catalysis*. **42-43**:307-317.

Schäfer, R., Metzger, B. (2009) Was macht eigentlich das Waldsterben? in Umweltgeschichte und Umweltzukunft. Zur gesellschaftlichen Relevanz einer jungen Disziplin. Masius, P., Sparenberg, O., Sprenger, J. (Hrsg.). Universitätsverlag Göttingen, Göttingen.

Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. (1996) Source Apportionment of Airborne Particulate Matter Using Organic Compounds as Tracers. *Atmospheric Environment*. **30**:3837-3855.

Schiff und Hafen (2011) Premiere für Zweitakt-Gasmotor. *Schiff und Hafen*. **7**:28-29.

Schmid, H., Laskus, L., Abraham, H.J., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H.M., Giesen, K.-P., Hitzenberger, R., Hueglin, C., Meanhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Saunty, D., Puxbaum, H. (2001) Results of the "Carbon Conference" International Aerosol Carbon Round Robin Test Stage I. *Atmospheric Environment*. **35**:2111–2121.

Schmid, J. (2009) Diplomarbeit. Charakterisierung der Reaktivität und Struktur von Dieselruß mittels Temperatur-Programmierter-Oxidation und Raman-Mikroskopie. Technische Universität München, Lehrstuhl für Analytische Chemie.

Schmid, J. (2012) Dissertation. Charakterisierung der Partikulären Emission von Motoren: Reaktivität, Struktur und Leitfähigkeit von Dieselrußen. Technische Universität München, Lehrstuhl für Analytische Chemie.

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

Schmitt, M., Popp, J. (2006) Raman Spectroscopy at the Beginning of the Twenty-First Century. *Journal of Raman Spectroscopy*. **37**:20-28.

Schrader, B. (1973) Chemische Anwendungen der Raman-Spektroskopie. *Angewandte Chemie*. **21**:925-964.

Serna, C.J., Ocana, M., Iglesias, J.E. (1987) Optical Properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microcrystals in the Infrared. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. **20**:473-484.

Setiabudi, A., Makkee, M., Moulijn, J.A. (2004) The Role of NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in the Accelerated Combustion of Soot in Diesel Exhaust Gases. *Applied Catalysis B: Environmental*. **50**:185-194.

Shabanova, I.N., Trapeznikov, V.A. (1975) A Study of the Electronic Structure of Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>Al and Fe<sub>3</sub>Si by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. **6**:297-307.

Shi, J.P., Harrison, R.M., Brear, F. (1999) Particle Size Distribution From a Modern Heavy Duty Diesel Engine. *Science of the Total Environment*. **235**:305-317.

Shrivastava, M., Nguyen, A., Zheng, Z., Wu, H.-W., Jung, H.S. (2010) Kinetics of Soot Oxidation by NO<sub>2</sub>. *Environmental Science and Technology*. **44**:4796-4801.

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

Skoog, D.A., Leary, J.J. (1996) *Instrumentelle Analytik*. Springer Verlag, Berlin.

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

Stampfl, A., Maier, M., Radykewicz, R., Reitmeir, P., Göttlicher, M., Niessner, R. (2011) Langendorff Heart: A Model System To Study Cardiovascular Effects of Engineered Nanoparticles. *ACS Nano*. **5**:5345-5353.

Stanmore, B.R., Brilhac, J.F., Gilot, P. (1999) The Ignition and Combustion of Cerium-Doped Diesel Soot. *SAE Technical Paper*. 1999-01-0115.

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

Stanmore, B.R., Tschamber, V., Brilhac, J.-F. (2008) Oxidation of Carbon by NO<sub>x</sub>, with Particular Reference to NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O. *Fuel*. **87**:131-146.

Steffens, D., Wartsila North America, Inc. (2003) *The Diesel Engine and the Environment*. Dynamic Positioning Conference, Marine Technology Society.

Stern, K.H. (1972) High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts Part 3. Nitrates and Nitrites. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. **1**:747-772.

Stratakis, G.A., Stamatelos, A.M. (2003) Thermogravimetric Analysis of Soot Emitted by a Modern Diesel Engine Run on Catalyst-Doped Fuel. *Combustion and Flame*. **132**:157-169.

Su, D.S., Jentoft, R.E., Müller, J.-O., Rothe, D., Jacob, E., Simpson, C.D., Tomovic, Ž., Müllen, K., Messerer, A., Pöschl, U., Niessner, R., Schlögl, R. (2004a) Microstructure and Oxidation Behaviour of Euro IV Diesel Engine Soot: A Comparative Study With Synthetic Model Soot Substances. *Catalysis Today*. **90**:127-132.

Su, D.S., Müller, J.-O., Jentoft, R.E., Rothe, D., Jacob, E., Schlögl, R. (2004b) Fullerene-Like Soot from Euro IV Diesel Engine: Consequences for Catalytic Automotive Pollution Control. *Topics in Catalysis*. **30/31**:241-245.

Suzuki, T., Kyotani, T., Tomita, A. (1994) Study on the Carbon-Nitric Oxide Reaction in the Presence of Oxygen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **33**:2840-2845.

Sze, S.-K., Siddique, N., Sloan, J.J., Escribano, R. (2001) Raman-Spectroscopic Characterization of Carbonaceous Aerosols. *Atmospheric Environment*. **35**:561-568.

Tabor, K., Gutzwiller, L., Rossi, M.J. (1994) Heterogeneous Chemical Kinetics of NO<sub>2</sub> on Amorphous Carbon at Ambient Temperature. *Journal of Physical Chemistry*. **98**:6172-6186.

Tajima, S., Hirano, S.-i. (1990) Synthesis and Magnetic Properties of Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> Particles with High Saturation Magnetization. *Japanese Journal of Applied Physics*. **29**:662-668.

Taylor, K.C. (1993) Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. **35**:457-481.

Tuinstra, F., Koenig, J.L. (1970) Raman Spectrum of Graphite. *Journal of Chemical Physics*. **53**:1126-1130.

Twu, J., Chuang, C.J., Chang, K.I., Yang, C.H., Chen, K.H. (1997) Raman Spectroscopic Studies on the Sulfation of Cerium Oxide. *Applied Catalysis. B: Environmental*. **12**:309-324.

Umweltbundesamt (2013a) Feinstaub. Abgerufen unter [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de) am 09.11.2013.

Umweltbundesamt (2013b) Grenzwerte Schadstoffemissionen LKW Busse. Abgerufen unter [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de) am 19.09.2013.

Umweltbundesamt (2013c) Aus welchen Quellen stammt Feinstaub? Abgerufen unter [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de) am 08.11.2013.

UNCTAD, United Nations Conference on Trade and Development (2008) Review of Maritime Transport 2008. United Nations, New York und Genf.

Ushakov, S., Valland, H., Nielsen, J.B., Hennie, E. (2013) Particle Size Distributions from Heavy-Duty Diesel Engine Operated on Low-Sulfur Marine Fuel. *Fuel Processing Technology*. **106**:350-358.

van Basshuysen, R., Schäfer, F. (2010) Handbuch Verbrennungskraftmaschinen: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven. Vieweg + Teubner, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden.

van Borm, W.A., Adams, F.C. (1988) Cluster Analysis of Electron Microprobe Analysis Data of Individual Particles for Source Apportionment of Air Particulate Matter. *Atmospheric Environment*. **22**:2297-2307.

Vander Wal, R.L., Yezerets, A., Currier, N.W., Kim, D.H., Wang, C.M. (2007) HRTEM Study of Diesel Soot Collected From Diesel Particulate Filters. *Carbon*. **45**:70-77.

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

VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1 (1996) Chemisch-Analytische Bestimmung des Elementaren Kohlenstoffes nach Extraktion und Thermodesorption des Organischen Kohlenstoffes. Verein Deutscher Ingenieure.

Verband der Automobilindustrie (2013) Jahresbericht 2013. Abgerufen unter [www.vda.de](http://www.vda.de) am 10.10.2013.

Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juni 2007 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. Abgerufen unter [www.europa.eu](http://www.europa.eu) am 19.09.2013.

Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission vom 18. Juli 2008 zur Durchführung und Änderung der 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. Abgerufen unter [www.europa.eu](http://www.europa.eu) am 19.09.2013.

Verordnung (EG) Nr. 595/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2009 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen und Motoren hinsichtlich der Emissionen von schweren Nutzfahrzeugen (Euro VI) und über den Zugang zu Fahrzeugreparatur- und -wartungsinformationen, zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 und der Richtlinie 2007/46/EG sowie zur Aufhebung der Richtlinien 80/1269/EWG, 2005/55/EG und 2005/78/EG. Abgerufen unter [www.europa.eu](http://www.europa.eu) am 19.09.2013.

Verordnung (EU) Nr. 566/2011 der Kommission vom 8. Juni 2011 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates und der Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge. Abgerufen unter [www.europa.eu](http://www.europa.eu) am 19.09.2013.

Verordnung (EU) Nr. 582/2011 der Kommission vom 25. Mai 2011 zur Durchführung und Änderung der Verordnung (EG) Nr. 595/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Emissionen von schweren Nutzfahrzeugen (Euro VI) und zur Änderung der Anhänge I und III der Richtlinie 2007/46/EG des Europäischen Parlaments und des Rates. Abgerufen unter [www.europa.eu](http://www.europa.eu) am 19.09.2013.

Verordnung (EU) Nr. 459/2012 der Kommission vom 29. Mai 2012 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). Abgerufen unter [www.europa.eu](http://www.europa.eu) am 19.09.2013.

Viana, M., Maenhaut, W., ten Brink, H.M., Chi, X., Weijers, E., Querol, X., Alastuey, A., Mikuška, P., Večeřa, Z. (2007) Comparative Analysis of Organic and Elemental Carbon Concentrations in Carbonaceous Aerosols in Three European Cities. *Atmospheric Environment*. **41**:5972-5983.

Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., Dos Santos, S.G., Hecce, M.D., Fernandez-Patier, R. (2009) Chemical Tracers of Particulate Emissions From Commercial Shipping. *Environmental Science and Technology*. **43**:7472-7477.

Vidano, R.P., Fischbach, D.B., Willis, L.J., Loehr, T.M. (1981) Observation of Raman Band Shifting With Excitation Wavelength for Carbons and Graphites. *Solid State Communications*. **39**:341-344.

Vollhardt, K.P.C., Schore, E. (2005) Organische Chemie. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KgaA, Weinheim.

Vouitsis, E., Pistikopoulos, P., Kalogirou, M., Samaras, Z. (2008) Evaluation of Metal Based Fuel-Borne Catalysts for Diesel Particulate Filter Regeneration. *International Journal of Vehicle Design*. **46**:294-308.

Wang, M., Xu, B., Zhao, H., Cao, J., Joswiak, D., Wu, G., Lin, S. (2012) The Influence of Dust on Quantitative Measurements of Black Carbon in Ice and Snow When Using a Thermal Optical Method. *Aerosol Science and Technology*. **46**:60-69.

Wang, Y., Alsmeyer, D.C., McCreery, R.L. (1990) Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra. *Chemistry of Materials*. **2**:557-563.

Wang, Y., Chung, A., Paulson, S.E. (2010) The Effect of Metal Salts on Quantification of Elemental and Organic Carbon in Diesel Exhaust Particles Using Thermal-Optical Evolved Gas Analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **10**:11447–11457.

Warren, S.G., Wiscombe, W.J. (1980) A Model for the Spectral Albedo of Snow. II: Snow Containing Atmospheric Aerosols. *Journal of the Atmospheric Sciences*. **37**:2734-2745.

Watson, J.G. (2002) Visibility: Science and Regulation. *Journal of the Air & Waste Management Association*. **52**:628-713.

Watson, J.G., Chow, J.C., Chen, L.-W.A. (2005) Summary of Organic and Elemental Carbon/Black Carbon Analysis Methods and Intercomparisons. *Aerosol and Air Quality Research*. **5**:65-102.

Welfle, H. (1996) Optische Spektroskopie. in Methoden der Proteinanalytik. Holtzhauer, M. (Hrsg.). Springer-Verlag, Berlin.

Weltgesundheitsorganisation, WHO (2013) Neu entdeckte gesundheitliche Auswirkungen von Luftverschmutzung machen größere Anstrengungen zur Reinhaltung der Luft in der Europäischen Union erforderlich. Mitteilung vom 31.01.2013. Abgerufen unter [www.euro.who.int](http://www.euro.who.int) am 09.11.2013.

[www.dieselnet.com](http://www.dieselnet.com), Abgerufen am 20.09.2013.

Xi, J., Zhong, B.-J. (2006) Review: Soot in Diesel Combustion. *Chemical Engineering and Technology*. **29**:665-673.

Xie, R.K., Seip, H.M., Leinum, J.R., Winje, T., Xiao, J.S. (2005) Chemical Characterization of Individual Particles (PM<sub>10</sub>) from Ambient Air in Guiyang City, China. *Science of the Total Environment*. **343**:261-272.

Yamada, H., Misawa, K., Suzuki, D., Tanaka, K., Matsumoto, J., Fujii, M., Tanaka, K. (2011) Detailed Analysis of Diesel Vehicle Exhaust Emissions: Nitrogen Oxides, Hydrocarbons and Particulate Size Distributions. *Proceedings of the Combustion Institute*. **33**:2895-2902.

Yamashita, T., Hayes, P. (2008) Analysis of XPS Spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> Ions in Oxide Materials. *Applied Surface Science*. **254**:2441-2449.

Yang, G., Teague, S., Pinkerton, K., Kennedy, I.M. (2001) Synthesis of an Ultrafine Iron and Soot Aerosol for the Evaluation of Particle Toxicity. *Aerosol Science and Technology*. **35**:759-766.

Yang, H., Yu, J.Z. (2002) Uncertainties in Charring Correction in the Analysis of Elemental and Organic Carbon in Atmospheric Particles by Thermal/Optical Methods. *Environmental Science and Technology*. **36**:5199-5204.

Yumoto, H., Nagamine, Y., Nagahama, J., Shimotomai, M. (2002) Corrosion and Stability of Cementite Films Prepared by Electron Shower. *Vacuum*. **65**:527-531.

Zawadzki, J., Wiśniewski, M., Skowróńska, K. (2003) Heterogeneous Reactions of NO and NO–O<sub>2</sub> on the Surface of Carbons. *Carbon*. **41**:235-246.

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