

# Dissertation

## Dieselruß und seine Modelle – spektroskopische Untersuchungen zur Reaktion mit NO<sub>2</sub>

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der  
technischen Wissenschaften unter der Leitung von

o. Univ. Prof. Dr. Erich Knözinger

und

Dr. Hinrich Grothe

Inst. Nr. 165

Institut für Materialchemie

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Technische Chemie

von

Dipl.-Ing. Harald Muckenhuber

9625461

Rosensteingasse 45/3/14

A-1170 Wien

Wien, im März 2005.

*Harald Muckenhuber*

## Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung der heterogenen Reaktion von Ruß mit  $\text{NO}_2$  mit den Methoden der *Temperaturprogrammierten-Desorptions-Massenspektroskopie* (TPD-MS) und der *Diffusen-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie* (DRIFTS). Als Proben standen vier Modellruße, die Modellsubstanzen Hexabenzocoronen (HBC) und Graphit, sowie sechs verschiedene Dieselruße zur Verfügung. Folgende Fragestellungen wurden bearbeitet:

- Nach welchem Mechanismus verläuft die Reaktion zwischen Ruß und  $\text{NO}_2$  auf molekularer Ebene?
- Gibt es eine Modellsubstanz, die es ermöglicht, die mechanistischen und kinetischen Untersuchungen an verschiedenen Rußen auf eine gemeinsame Basis zu stellen?

Für die Ermittlung der funktionellen Gruppen, die auf den Rußen und Modellsubstanzen vorhanden sind, wurde eine systematische TPD-MS Methode entwickelt. Diese erlaubt es, alle funktionellen Gruppen, die sich in einem Temperaturbereich von  $100^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$  zersetzen, unter Anwendung experimenteller und mathematischer Verfahren zu bestimmen. Insgesamt sieben verschiedene Arten konnten so zugeordnet werden. Dies sind: Carbonsäuren, Lactone, Carbonsäureanhydride, Phenole und Ether, Carbonyle bzw. Quinone. Die Kenntnis dieser funktionellen Gruppen ermöglicht es, die Veränderungen der jeweiligen Probe durch die heterogene Reaktion mit  $\text{NO}_2$  exakt zu bestimmen.

Die heterogene Reaktion von Ruß mit  $\text{NO}_2$  führt zur Bildung einer *sauren funktionellen Gruppe*, die sich bei einer Temperatur von ca.  $150^\circ\text{C}$  unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}$  zersetzt. Dabei existieren jedoch Unterschiede zwischen den einzelnen Rußproben.

- Auf den Modellrußen findet die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* bei allen Reaktionstemperaturen (Raumtemperatur bis  $700^\circ\text{C}$ ) statt.

- Dieselruße zeigen eine starke Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Die Ursache dafür sind flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds – VOC), die an der Oberfläche adsorbiert sind.
- Auf HBC und Graphit findet die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* nur als Nebenreaktion bzw. gar nicht statt. Eine Eignung als Modellsubstanz für Ruß ist somit in beiden Fällen nicht gegeben.

Die Reaktion verläuft bei den Modellrußen und bei den Dieselrußen nach dem gleichen Mechanismus, für den zwei Varianten in Frage kommen.

- A) In einer zweistufigen Reaktion erfolgt die Bildung einer Acetylnitrit-Gruppe als Intermediat. Diese wird bei einer Temperatur von ca. 150°C in CO<sub>2</sub> und NO gespalten.
- B) Zwei NO<sub>2</sub>-Moleküle werden an ein Kohlenstoff-Atom gebunden. Bei Temperaturerhöhung auf ca. 150°C wird diese funktionelle Gruppe in 2 NO-Moleküle und CO<sub>2</sub> gespalten.

## Abstract

The heterogeneous reaction between soot and  $\text{NO}_2$  is the subject of this thesis. Research methods were the *Temperature-Programmed-Desorption-Mass-Spectroscopy* (TPD-MS) and the *Diffuse-Reflection-Infrared-Fourier-Transform-Spectroscopy* (DRIFTS). As samples four model soots, the model substances Hexabenzocoronene (HBC) and Graphite, as well as six Diesel soots were at our disposal. The two central questions are:

- What is the reaction mechanism between soot and  $\text{NO}_2$  on a molecular level?
- Does a model substance exist, which allows to put the mechanistic and kinetic studies on different soot samples on a common base?

For the determination of the functional groups, which are present on the surface of the soot samples and the model substances, a systematic TPD-MS method was developed. This allows to determine all groups, which decompose in a temperature range from  $100^\circ\text{C}$  to  $900^\circ\text{C}$ , by the use of experimental and mathematical methods. Thus, seven different types of functional groups could be assigned, namely carboxylic acids, lactones, carboxylic acid anhydrides, phenols and ethers, carbonyls and quinones respectively. The knowledge of these groups allows to determine the changes by the heterogeneous reaction with  $\text{NO}_2$  on the particular sample.

The heterogeneous reaction with  $\text{NO}_2$  causes the formation of an acidic functional group, which decomposes at a temperature of about  $150^\circ\text{C}$  upon release of  $\text{CO}_2$  and  $\text{NO}$ . However, differences between the individual soot samples exist.

- The formation of the acidic functional group on the model soots occurs at all reaction temperatures (room temperature to  $700^\circ\text{C}$ ).
- The reaction on Diesel soot sensitively depends on the reaction temperature, due to the adsorption and desorption of volatile organic compounds.

- The formation of the acidic functional group on HBC is only a side reaction. On graphite it doesn't take place at all. Therefore these two substances are not suitable as a model substance for soot.

The same reaction mechanism applies for both, the model- and the Diesel soots. Two models are discussed.

- A) In a two-step reaction the formation of an acetyl-nitrite group as an intermediate takes place. This group then decomposes into  $\text{CO}_2$  and  $\text{NO}$  at about  $150^\circ\text{C}$ .
- B) Two  $\text{NO}_2$ -molecules are bound to a single carbon atom. An increase of temperature ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) leads to the decomposition of this adsorbate complex into two  $\text{NO}$ -molecules and  $\text{CO}_2$ .

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Erich Knözinger für die Betreuung dieser Arbeit, für die wertvollen Anregungen und die Freiräume bei der Bearbeitung des Themas.

Herrn Dr. Hinrich Grothe möchte ich ebenfalls meinen besonderen Dank aussprechen, für die Unterstützung in allen experimentellen und theoretischen Belangen während dieser Doktorarbeit und für die vielen Anregungen und Diskussionen.

Allen Kollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit und für die wertvollen Gespräche und Hinweise, die mir eine große Hilfe waren.

Herrn Ing. Rainald Rosner und Herrn Ing. Johannes Frank danke ich für die bereitwillige Unterstützung bei der Planung, Realisierung und Instandhaltung experimenteller Aufbauten.

Ich danke dem FWF (Projekt P13289-CHE, Projekt P14731-CHE), der Max-Buchner Forschungsstiftung (Projekt 2486), dem Dekanat der TU Wien, dem Absolventenverband der TU Wien, dem Außeninstitut der TU Wien, der Gesellschaft Österreichischer Chemiker, sowie der Daimler-Chrysler AG und der MAN AG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Ulrich Pöschl, Herrn Dipl.-Ing., M.Sc. Armin Messerer und Herrn Dipl.-Ing. Christoph Adelhelm, Technische Universität München, Institut für Wasserchemie und chemische Balneologie, danke ich für die gute wissenschaftliche Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank geht an meine Eltern und an Gerlinde, deren Unterstützung ich mir zu jeder Zeit gewiß sein konnte. Ich möchte diese Arbeit meinem Vater widmen, der bereits den Abschluß meines Diplomstudiums leider nicht mehr miterleben durfte.

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1 Beschreibung der Rußproblematik .....	1
1.2 Entstehung von Ruß.....	3
1.3 Strategien der KfZ-Hersteller .....	7
1.4 Stand der Forschung .....	11
2. Methoden .....	16
2.1 Proben .....	16
2.1.1 Modellsubstanzen .....	16
2.1.2 Modellruß.....	17
2.1.3 Dieselfuß.....	18
2.2 BET-Messungen .....	19
2.2.1 Prinzip der BET-Messung.....	19
2.2.2 Versuchsaufbau.....	20
2.2.3 Versuchsdurchführung.....	20
2.2.4 Fehlerabschätzung.....	21
2.3 Temperaturprogrammierte Desorption .....	22
2.3.1 Prinzip der TPD-Messungen.....	22
2.3.2 Versuchsaufbau.....	25
2.3.3 Versuchsdurchführung.....	26
2.3.4 Betriebsparameter des Massenspektrometers .....	27
2.4 DRIFTS-Messungen .....	28
2.4.1 DRIFTS-Theorie.....	28
2.4.2 Versuchsaufbau.....	30
2.4.3 Die DRIFTS-Reaktionszelle .....	33
2.4.4 Versuchsdurchführung.....	34
2.5 Raman-Spektroskopie an Rußen.....	36
2.5.1 Raman-Theorie .....	37
2.5.2 Versuchsaufbau.....	38
2.5.3 Versuchsdurchführung.....	38

3. Charakterisierung der unbehandelten Proben .....	40
3.1 Bestimmung der funktionellen Gruppen auf den unbehandelten Proben mittels TPD-MS. ....	40
3.1.1 Informationsgehalt von TPD-MS-Messungen.....	43
3.1.2 Systematische Bestimmung der für die funktionellen Gruppen auf der Rußoberfläche charakteristischen Gausskurven .....	46
3.1.3 Charakterisierung der Modellruße .....	55
3.1.4 Charakterisierung der Modellsubstanzen.....	60
3.1.5 Charakterisierung der Dieselruße .....	63
3.2 Ramanspektroskopie an Rußen.....	72
3.3 Zusammenfassung der Charakterisierung der unbehandelten Proben .....	77
4. Die heterogene Reaktion von NO <sub>2</sub> an Rußen und seinen Modellsubstanzen .....	81
4.1 TPD-MS Untersuchung der heterogenen Reaktion mit NO <sub>2</sub> .....	81
4.1.1 Umsetzung der Modellruße mit NO <sub>2</sub> .....	81
4.1.2 Umsetzung der Modellsubstanzen mit NO <sub>2</sub> .....	90
4.1.3 Umsetzung der Dieselruße mit NO <sub>2</sub> .....	92
4.1.4 Zusammenfassung der Resultate der TPD-MS Messungen der heterogenen Reaktion mit NO <sub>2</sub> .....	100
4.2 DRIFTS-Untersuchung der heterogenen Reaktion mit NO <sub>2</sub> .....	103
4.2.1 Umsetzung der Modellruße mit NO <sub>2</sub> .....	105
4.2.2 Umsetzung der Modellsubstanzen mit NO <sub>2</sub> .....	109
4.2.3 Umsetzung der Dieselruße mit NO <sub>2</sub> .....	110
4.2.4 Zusammenfassung der Resultate der DRIFTS-Untersuchungen der heterogenen Reaktion mit NO <sub>2</sub> .....	113
5. Untersuchungen zum Mechanismus der heterogenen Reaktion mit NO <sub>2</sub> .....	118
6. Zusammenfassung.....	126
Literaturverzeichnis.....	129

# 1. Einleitung

## 1.1 Beschreibung der Rußproblematik

Die ständige Zunahme des Energieverbrauchs in den Industrieländern und die damit verbundene Verbrennung von organischen Substanzen, führen zu einem drastischen Anstieg der Emission von Ruß in die Atmosphäre. Die Hauptquelle für atmosphärischen Ruß ist der Straßenverkehr mit einer Emission von 12-24 Tg/ Jahr [Penner 1998]. Dieselmotoren zeichnen sich gegenüber Benzinmotoren zwar durch eine höhere Ökonomie aus, speziell LKW emittieren jedoch große Mengen an Ruß ( $0.12 \pm 0.006 \text{ g km}^{-1}$  [Weingartner 1996]). Die immer stärkere Zunahme der Zahl an Dieselfahrzeugen, vor allem im PKW-Bereich, hat die Gesetzgeber daher dazu bewogen strengere Grenzwerte zu erlassen. Diese Grenzwerte sind in den sogenannten *Euro-Normen* festgelegt und gelten EU-weit.

Tabelle 1.1: Europäische Emissions-Standards (in g/km) für PKW [www.dieselnet.com]

Norm	Jahr	HC-NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	CO	TPM
Euro I	1992	0.97	-	2.72	0.14
Euro II – IDI	1996	0.7	-	1.0	0.08
Euro II – DI	1996	0.9	-	1.0	0.10
Euro III	2000	0.56	0.50	0.64	0.05
Euro IV	2005	0.30	0.25	0.50	0.025
Euro V	2010	in Diskussion			0.005

TPM...Total particular matter, DI...normale Dieselfahrzeuge, IDI...Dieseldirekteinspritzung

Tabelle 1.2: Europäische Emissions-Standards (in g/kWh) für LKW

Norm	Jahr, Kategorie	Testzyklus	HC	NO <sub>x</sub>	CO	TPM
Euro I	1992, <85kW	ECE R-49	1.1	8.0	4.5	0.612
	1992, >85kW		1.1	8.0	4.5	0.36
Euro II	1996	ECE R-49	1.1	7.0	4.0	0.25
	1998		1.1	7.0	4.0	0.15
Euro III	2000	ESC und ELR	0.66	5.0	2.1	0.10
Euro IV	2005	ESC und ELR	0.46	3.5	1.5	0.02
Euro V	2008	ESC und ELR	0.46	2.0	1.5	0.02

ECE R-49, Test bei stationärem Betriebszustand für LKW; ESC, European stationary cycle;

ELR, European load response test;

Derzeit sind sowohl für PKW (siehe Tabelle 1.1), als auch für LKW (siehe Tabelle 1.2) die Euro-IV Normen gültig. Diese sind mit Beginn des Jahres 2005 in Kraft getreten und sehen für PKW eine Reduktion der  $\text{NO}_x$  Emissionen, sowie der Gesamtpartikelemissionen (TPM) um jeweils 50% im Vergleich zur Euro-III Norm vor. Bei LKW ist eine Reduktion der Partikelemissionen sogar um 80% von 0.10g/kWh auf 0.02g/kWh vorgesehen. Der Parameter *TPM* (*Total particulate matter*) bedarf einer genaueren Erläuterung. Gemessen wird dabei die Massenkonzentration und nicht die Anzahlkonzentration der Rußpartikel. Abbildung 1.1 zeigt die Verteilung der Anzahl der Rußpartikel (•••••), sowie die Massenverteilung (— — —) in Abhängigkeit vom Partikel-

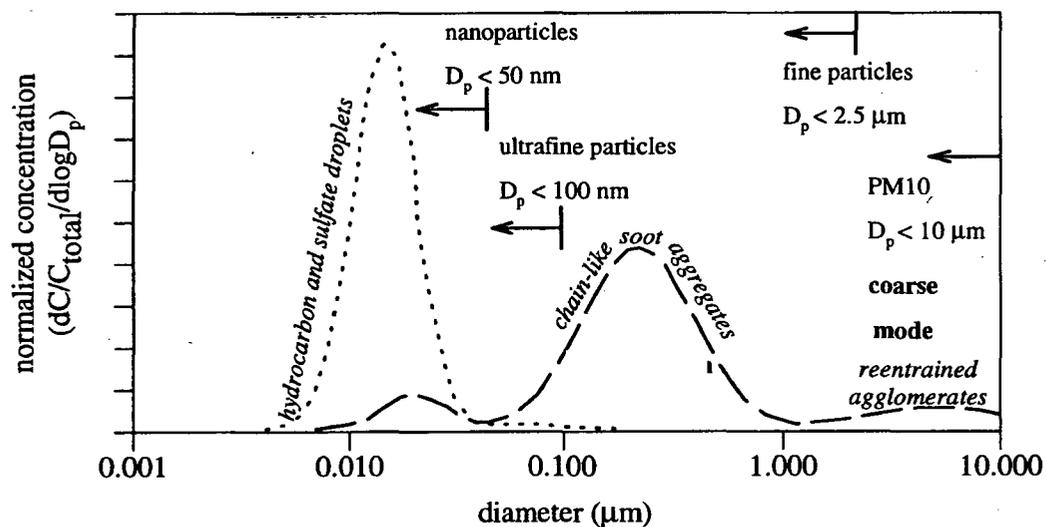


Abbildung 1.1: Teilchengrößenverteilung von Rußpartikeln – Vergleich der Anzahl- (•••••) und der Massenkonzentration (— — —) [Kittelson 1998]

durchmesser. Eine solche bimodale Verteilung für die Massen, aber eine einfache Verteilung für die Anzahl der emittierten Rußpartikel die kleiner als  $1\mu\text{m}$  sind, ist typisch für einen Euro-III Motor. Es wird eine hohe Zahl an feinen Teilchen mit  $0.01\mu\text{m}$  Durchmesser emittiert, die zur Gesamtmasse nur einen geringen Teil beitragen. Wenige große Partikel (Durchmesser  $\sim 0.5\mu\text{m}$ ) haben den Hauptanteil an der Gesamtmasse. Moderne Euro-IV Motoren emittieren jedoch kaum Rußanteile mit einem Durchmesser größer als  $0.1\mu\text{m}$ . Die Masse der emittierten Partikel ist daher gering und die TPM-Grenzwerte sind vergleichsweise einfach einzuhalten. Die Anzahl der emittierten, sehr feinen Teilchen ist jedoch deutlich höher als bei Euro III-Motoren. Daraus resultiert ein weiteres, keinesfalls zu vernachlässigendes Problem. Partikel mit solch geringem

Durchmesser können nicht mehr von den Filtersystemen der Nase, bzw. des Rachens zurückgehalten werden und gelangen so bis in die Lunge [Bérubé 1999]. Daher wird bereits von verschiedenen Seiten, wie zum Beispiel vom deutschen Umweltbundesamt [UBA 2004], vorgeschlagen, daß nicht die Massenkonzentration, sondern die Anzahlkonzentration reglementiert werden soll.

Ruß ist ein wesentlicher Faktor für die Entstehung von Krebserkrankungen. Es ist jedoch noch immer ein Diskussionspunkt, ob der Ruß selbst oder an seiner Oberfläche adsorbierte Substanzen (wie z.B. polyaromatische Kohlenwasserstoffe) dafür verantwortlich sind. Ruß wird derzeit von der Weltgesundheitsorganisation nur als *möglicherweise krebserregend* eingestuft (Gruppe 2B). Die Rußemissionen können nicht nur einzelne Individuen betreffen, sondern sie haben auch globale Auswirkungen auf die Atmosphäre und das Klima. Die emittierten Partikel können über mehrere hundert Kilometer transportiert werden und führen zur Veränderung der Albedo der Erde und damit zu Änderungen im globalen Klima [Menon 2002]. Ihr Beitrag zur Erwärmung der Erde wird mit  $0.55 \text{ W/m}^2$  angegeben [Andreae 2001]. Im Vergleich dazu beträgt der Beitrag des, in diesem Zusammenhang viel bekannteren,  $\text{CO}_2$  (Treibhauseffekt)  $1,56 \text{ W/m}^2$ . Eine Charakterisierung der Oberflächenzentren gekoppelt mit der Kenntnis der Herkunft der Partikel, sowie eine Simulation der Alterung durch heterogene Reaktionen, liefern wichtige Informationen, die zum Verständnis der Auswirkungen von Ruß auf die Umwelt und zur Reduzierung der Emissionen notwendig sind.

## 1.2 Entstehung von Ruß

Rußpartikel entstehen bei der *unvollständigen Verbrennung* von organischen Materialien (z.B. Holz, Kohle, Öl). Die entscheidenden Parameter für die Eigenschaften von Ruß aus Dieselmotoren sind die Zusammensetzung des verbrannten Kraftstoffs, die Geometrie der Verbrennungszone, sowie die Alterungsprozesse, die der Ruß nach der Verbrennung durchläuft. Abbildung 1.2 zeigt schematisch die Entstehung von Rußpartikeln.

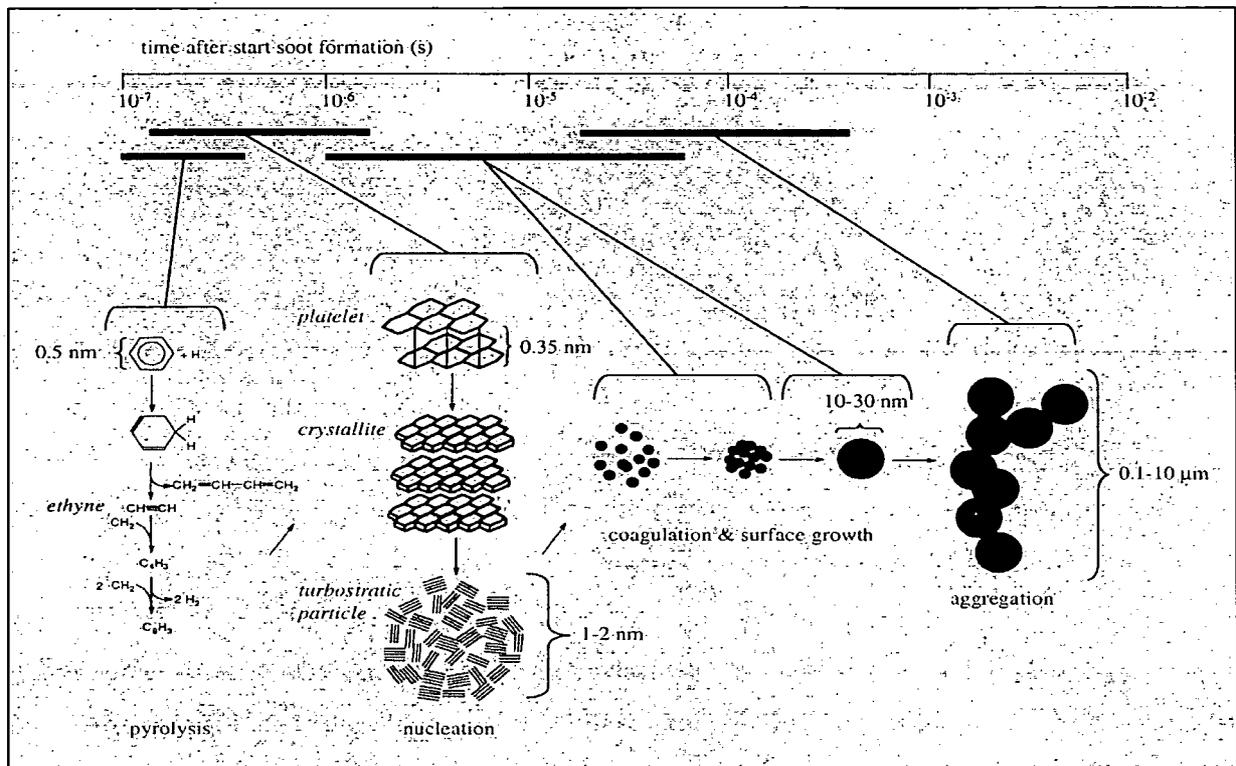


Abbildung 1.2: Entstehung von Rußpartikeln [Van Setten, PhD-Thesis, 2001]

Durch Pyrolyse entstehende Kohlenwasserstoffe lagern sich zu Rußkristalliten zusammen, wobei diese häufig Versetzungen und Unregelmäßigkeiten in den Abständen zur nächsten Schicht aufweisen (siehe Abbildung 1.3). Durch Nukleation entstehen aus den Kristalliten sphärische Partikel mit zwiebelartiger Struktur, die sogenannten *turbostratic particles* (siehe auch Abbildung 1.4). Aus diesen bilden sich durch Koagulation und Oberflächenwachstum 10-30nm große Primärpartikel. Durch weitere Aggregation der Primärpartikel entstehen die eigentlichen Rußpartikel, mit einer Größe von 0.1 bis 10 $\mu m$ . Abbildung 1.5 zeigt einen solchen Rußpartikel in einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme.

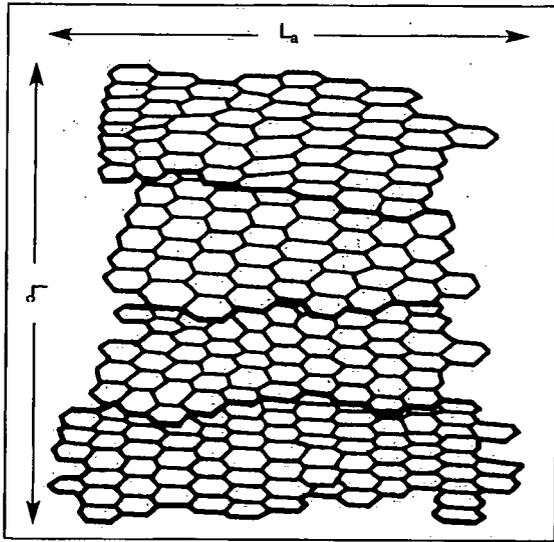


Abb. 1.3: Aufbau der Rußkristallite (Degussa AG)

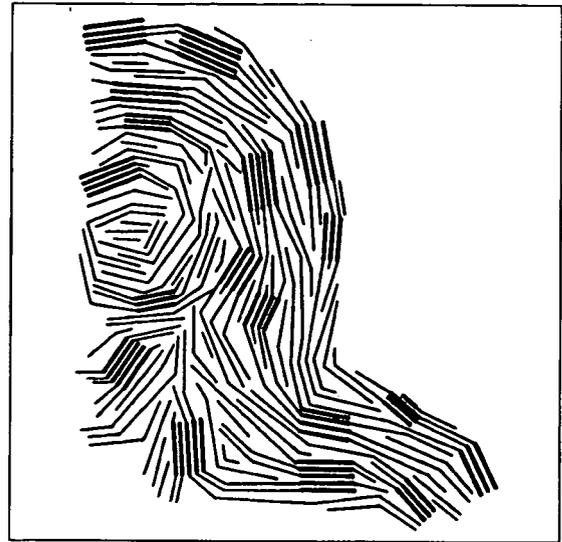


Abb. 1.4: turbostratischer Partikel (Degussa AG)

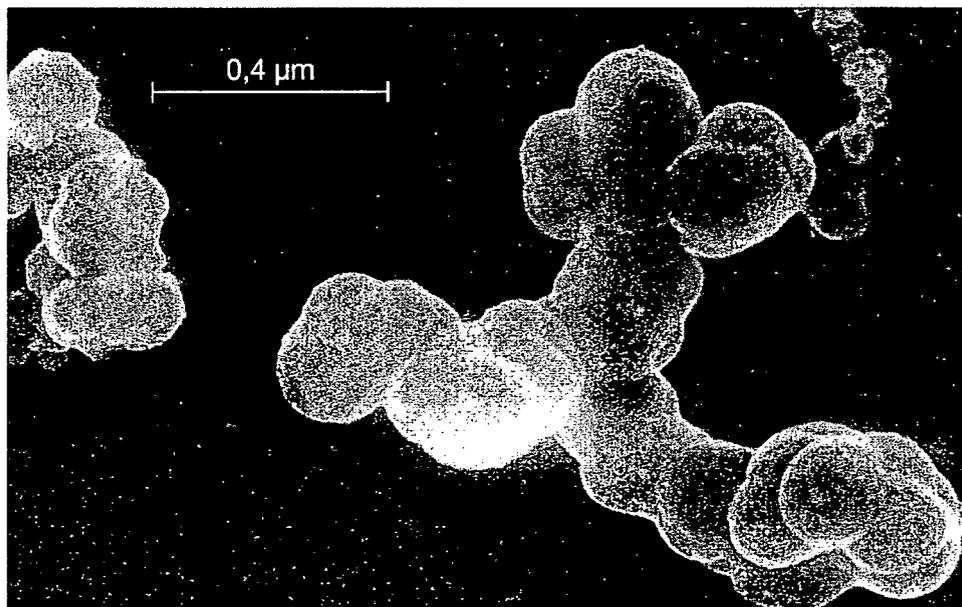


Abbildung 1.5: Rußpartikel im Rasterelektronenmikroskop (Degussa AG)

Auf der Oberfläche der Rußpartikel finden sich verschiedene funktionelle Gruppen, wie sie in Abbildung 1.6 dargestellt sind. Diese sind nach ihrer thermischen Stabilität gereiht. Die Azidität

gibt einen generellen Trend wider. Der Nachweis der Molekülstruktur dieser funktionellen Gruppen erfolgt unter Anwendung verschiedenster analytischer Methoden (z.B.: Titration, XPS, elektrokinetische Messungen) [Böhm 2002].

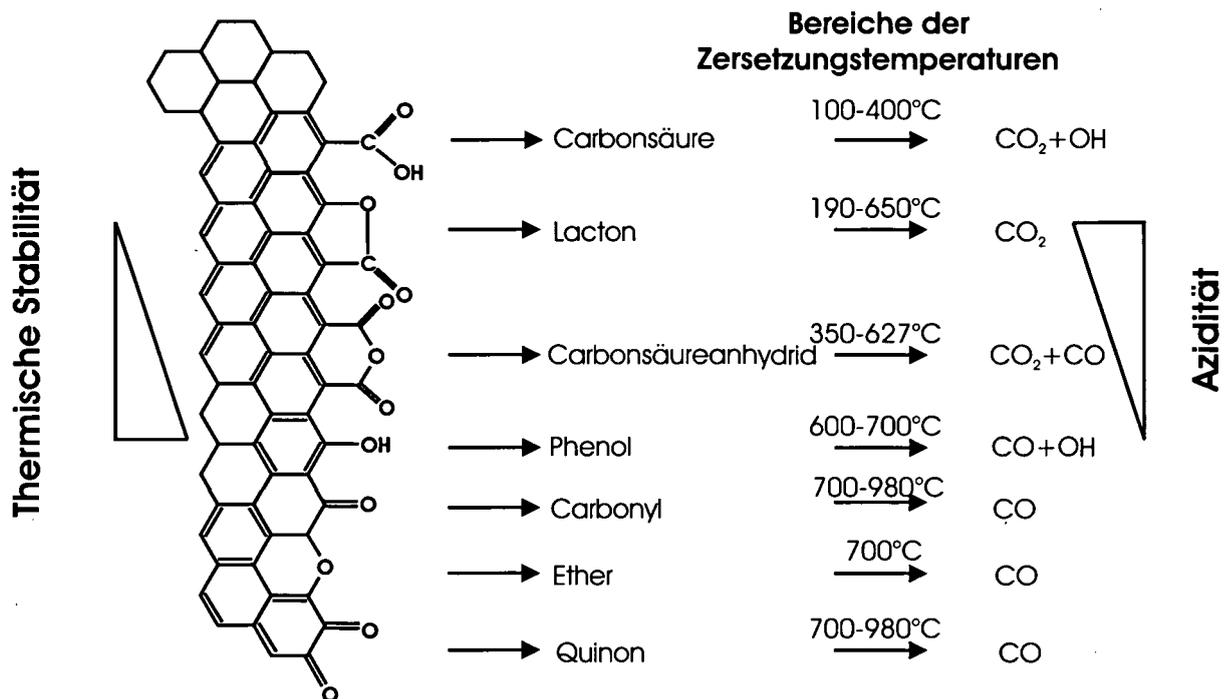


Abbildung 1.6: funktionelle Gruppen auf der Rußoberfläche

Die funktionellen Gruppen werden bevorzugt in Bereichen des amorphen Kohlenstoffs, bzw. an den Kanten der Kristallite gebildet [Kuznetsova 2000]. Generell kann über die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche von Rußen gesagt werden, daß mit Abnahme der Azidität der funktionellen Gruppe ihre thermische Stabilität zunimmt. Der wesentlichste Parameter für die Art und Anzahl der gebildeten Gruppen ist die Temperatur bei der die entstandenen Rußpartikel erstmals mit der umgebenden sauerstoffhaltigen Gasatmosphäre in Kontakt kommen. Je höher diese Temperatur ist, desto azider wird grundsätzlich der entstandene Ruß sein. Wie Abbildung 1.6 deutlich zeigt, kann jeder funktionellen Gruppe ein bestimmter Temperaturbereich zugeordnet werden, in dem sie thermisch stabil ist. Bei Erhöhung der Temperatur zersetzt sich die Gruppe in ihre charakteristischen Fragmente. So zerfällt zum Beispiel eine Carbonsäure unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> und OH, wohingegen ein Carbonsäureanhydrid CO und CO<sub>2</sub> freisetzt. Rückschlüsse auf funktionelle Gruppen können daher einerseits aus der Zersetzungstemperatur

und andererseits aus den entsprechenden charakteristischen Fragmenten gezogen werden, die bei dieser Temperatur desorbieren.

### **1.3 Strategien der KfZ-Hersteller**

Um alle in Abschnitt 1.1 beschriebenen Auswirkungen zu minimieren, und vor allem um die vorgeschriebenen Grenzwerte einzuhalten, unternimmt die Automobilindustrie große Anstrengungen, um Filter und Verfahren zur Reduktion der Rußpartikel-Emissionen zu entwickeln. Die ersten Forschungsarbeiten an katalytischen Systemen begannen bereits 1962. Der erste Katalysator wurde jedoch erst 1975 auch tatsächlich in ein Abgassystem eingebaut [Acres 2004]. Die Effizienz dieser Systeme war vergleichsweise gering, sodaß zu Beginn die Kfz-Hersteller noch durch Modifikationen an ihren Motoren eine viel einfachere Möglichkeit hatten, die damals vorgeschriebenen Grenzwerte einzuhalten. Die ersten diesbezüglichen Normen wurden in den USA, Kanada und Japan eingeführt. Die stetige Verschärfung führte zu einer hohen Notwendigkeit der Weiterentwicklung der Katalysatoren. 1985 führten Österreich und Deutschland die ersten Regelungen für die Emissionen von LKW's und PKW's ein, die EU folgte rund fünf Jahre später. Mit der Einführung des *Drei-Wege-Katalysators* für Ottomotoren, der unter optimalen Betriebsbedingungen die Abgasbelastung um 90% senken kann, wurde ein allgemeiner Durchbruch in der Katalysatortechnologie erreicht. Drei-Wege-Katalysatoren sind jedoch nicht für Dieselmotoren einsetzbar, da die Verbrennung in Dieselmotoren unter Luftüberschuß erfolgt. Die bis Ende 2004 gültige Euro-III Norm war immer noch durch Veränderungen an den Konzepten und Einstellungen der Dieselmotoren einzuhalten. Erst für die Einhaltung der Euro-IV Norm ist eine aktive Entfernung der entstehenden Rußpartikel notwendig. Die Rußpartikel werden dazu in einem sogenannten *wall-flow Diesel Particulate Filter (DPF)* abgeschieden. Dabei handelt es sich üblicherweise um einen Filter aus Cordierit (ein Ton-ähnliches Material) oder aus Siliciumcarbid [Walker 2004]. Auf der Oberfläche des Filters wird meist eine sogenannte *washcoat-Beschichtung* aufgebracht (Aluminiumoxid, Siliciumoxid und auch andere Metalloxide), um die spezifische Oberfläche zu vergrößern. Auf dieser washcoat-Beschichtung wird dann das eigentlich katalytisch aktive Metall (Pt, Pd, Rh)

deponiert. Die Rußabscheidung in diesen Systemen wird durch gezielte Strömungsumlenkung erreicht (siehe Abbildung 1.7 und 1.8).

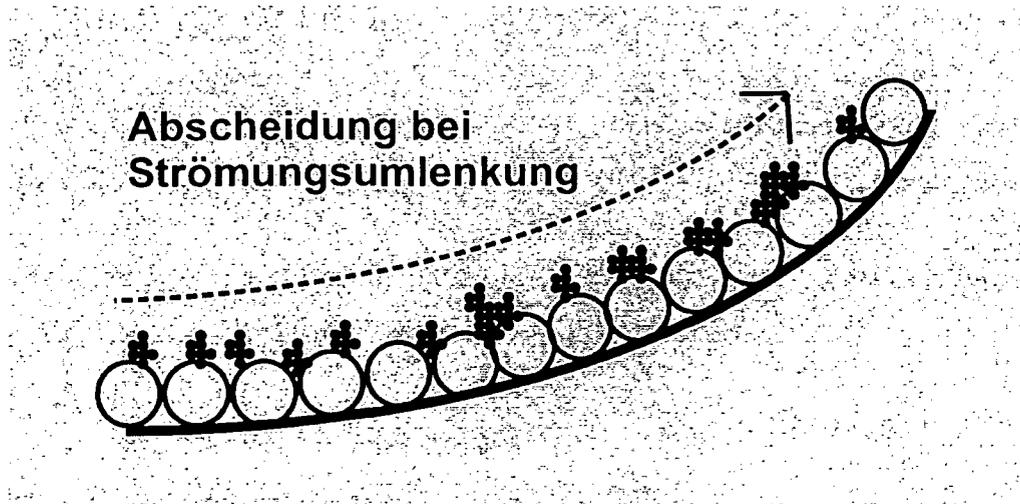


Abbildung 1.7: Abscheidung des Rußes auf der Beschichtung des Filters

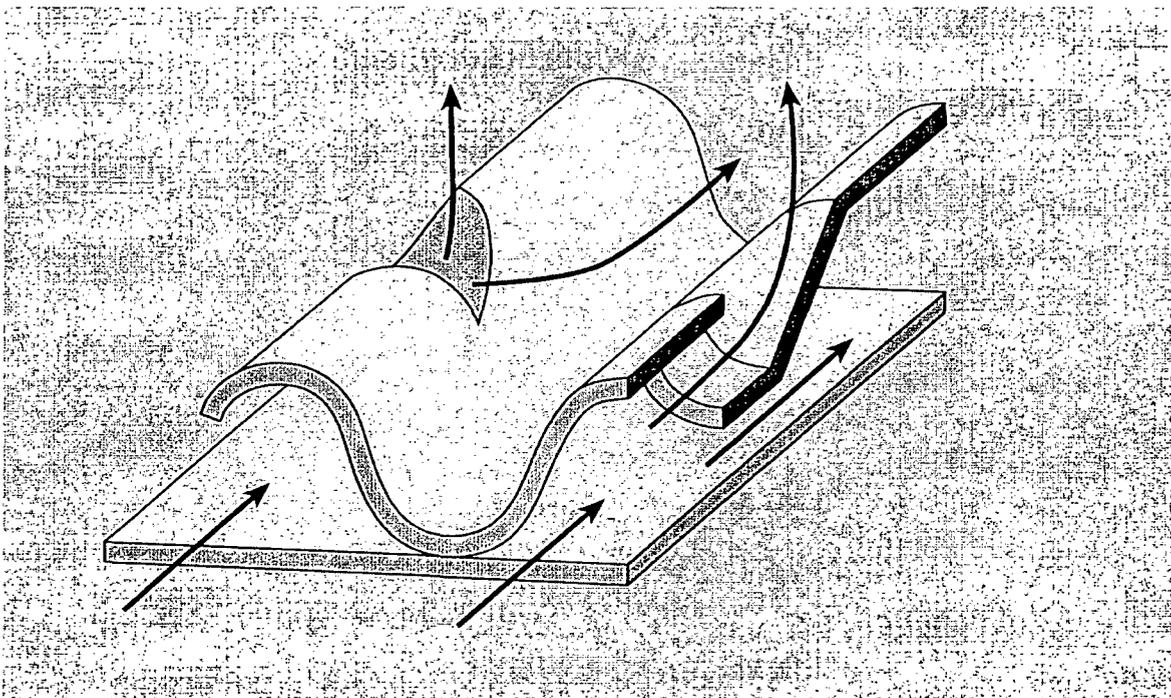


Abbildung 1.8: gezielte Strömungsumlenkung im DPF [Jacob 2002]

Im zweiten Schritt müssen die im Filter abgeschiedenen Partikel verbrannt werden, da ansonst die Kanäle des Filters innerhalb kürzester Zeit blockiert wären. Um dieses Problem zu lösen gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze: Bei der *passiven Regeneration* werden die Partikel

während des Betriebes des Motors kontinuierlich verbrannt, ohne das dafür eine eigene Steuerelektronik oder ein aktives Handeln des Fahrzeughalters notwendig wäre. Als Oxidans für diesen Prozeß kommen grundsätzlich zwei Gase in Frage. Sauerstoff bietet sich an, da dieser mit 5-10% im Abgas enthalten ist. Das Problem bei einem Abbrand mit Sauerstoff sind jedoch die dafür notwendigen hohen Reaktionstemperaturen von 550°C-600°C. Diese Temperaturen werden sowohl bei PKW-, als auch bei LKW-Motoren kaum erreicht. Als brauchbare Alternative bietet sich das im Abgas enthaltene NO<sub>2</sub> an. Stickstoffdioxid ist deutlich reaktiver als Sauerstoff und führt bereits bei 250°C-300°C zu einem Abbrand von Ruß mit technisch ausreichenden Reaktionsraten [Kandylas 2002]. Ein Problem dabei sind die geringen Konzentrationen an NO<sub>2</sub> im Abgas. Der Großteil des NO<sub>x</sub> liegt als NO vor und muß daher erst zu NO<sub>2</sub> aufoxidiert werden. Dies geschieht durch den Einbau eines *Vorkatalysators (Oxidation catalyst)* wie in Abbildung 1.9 dargestellt.

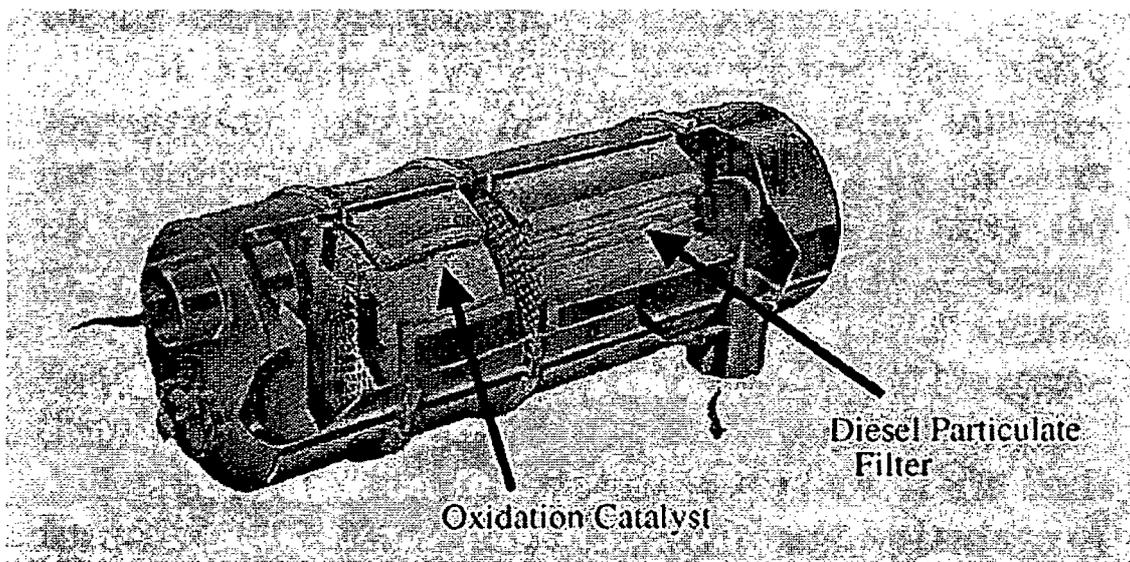


Abbildung 1.9: Schematischer Aufbau eines Continuous Regenerating Trap (CRT®)-Systems (© Johnson-Matthey)

Folgende Reaktionen laufen schrittweise ab:



Es wird somit kontinuierlich NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert und damit der im Diesel Particulate Filter zurückgehaltene Ruß abgebrannt.

Wenn passive Regeneration aus verschiedenen Gründen nicht möglich ist, dann muß eine *aktive Strategie zur Regeneration* des Partikelfilters angewendet werden. Probleme, die bei der passiven Regeneration auftreten können, sind zu niedrige Betriebstemperaturen (z.B. bei Bussen im Stadtverkehr) oder zu niedrige NO<sub>x</sub>-Konzentrationen, um genügend NO<sub>2</sub> zu erzeugen. Das erste kommerzielle aktive Regenerierungssystem wurde im Jahr 2000 von Peugeot-Citröen vorgestellt und basiert auf der Kombination der Oxidation der Rußpartikel durch NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>. Solche Systeme bestehen grundsätzlich aus 4 Komponenten:

- Oxidationskatalysator
- Dieselpartikelfilter
- Katalysator auf Basis einer Cer-Organischen Verbindung
- hochentwickeltes Motorsteuerungssystem

Der Oxidationskatalysator und der Partikelfilter sind jenen bei der passiven Regeneration vergleichbar. Sensoren messen ständig den Druckabfall im Dieselpartikelfilter. Überschreitet dieser einen vorgegebenen kritischen Wert, dann laufen folgende Schritte im Motor und im Abgassystem ab:

- Einspritzen von mehr Dieseltreibstoff in den Motor: Dadurch erhöht sich die Temperatur im Abgasstrom, sodaß CO und Kohlenwasserstoffe auch direkt im Oxidationskatalysator verbrannt werden können.
- Veränderung der Betriebsbedingungen des Motors: Es entsteht mehr Kohlenmonoxid und mehr Kohlenwasserstoffe, bei deren Verbrennung im Oxidationskatalysator die Temperatur weiter erhöht wird.
- Nutzung der im Oxidationskatalysator entstandenen Wärme im Dieselpartikelfilter: Ruß wird direkt mit Sauerstoff abgebrannt. Die Cer-organische Verbindung reduziert die dazu notwendige Temperatur auf 450°C-500°C.

Laut Angaben des Herstellers ist die Motorensteuerung bereits so ausgereift, daß der Fahrer des Autos in keiner Phase der Regeneration eine Verschlechterung der Motorleistung hinnehmen muß. Die Lebensdauer des Filters ist jedoch durch Aschebildung (Bildung von Cer-Oxid) auf ca. 80000km begrenzt. Zukünftige Systeme sollen daher mit einer katalytisch aktiven, metallischen Beschichtung im Partikelfilter ausgestattet werden.

## 1.4 Stand der Forschung

Ruß ist im Allgemeinen ein *Multikomponentensystem*, zusammengesetzt aus elementarem Kohlenstoff (EC) im Kern der Partikel, organischem Kohlenstoff (OC) als Hülle und Spuren von anderen Elementen (Metalle wie Wolfram, Vanadium usw.). Der elementare Kohlenstoff entsteht dabei direkt bei der unvollständigen Verbrennung und besteht aus verschiedenen Modifikationen von Kohlenstoff (Graphit, unvollständige Fullerene und amorpher Kohlenstoff). Der organische Kohlenstoff ist ein Gemisch aus verschiedenen festen und/ oder flüssigen Kohlenwasserstoffen, die entweder direkt emittiert werden oder durch die Deposition von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (volatile organic compounds – VOC) aus dem umgebenden Abgas entstehen [Kittelson 1998].

Der gesamte Prozess der Rußentstehung, beginnend mit der Selbstzündung im Dieselmotor, ist sehr komplex (siehe auch Abschnitt 1.2). Die Rußpartikel bilden sich innerhalb von ca.  $10^{-2}$ s. Dabei fällt die Temperatur von 2300K im Verbrennungsraum auf 700K bei Austritt aus dem Motor. Aufgrund dieser Bedingungen bei der Entstehung der Rußpartikel ist deren hoher Nicht-Gleichgewichts-Charakter verständlich. Es handelt sich bei Ruß somit um einen reaktiven Festkörper mit ausgeprägter physikalischer, chemischer und morphologischer Inhomogenität. Im Zeitraum von  $10^{-2}$  bis ca. 10 Sekunden nach der Zündung durchlaufen die Rußpartikel das Abgassystem des Fahrzeugs. Dabei finden vielfältige heterogene Reaktionen während der weiteren Abkühlung statt. Die Reaktivität der Rußpartikel nimmt ebenfalls drastisch ab. Wenn die Rußpartikel das Abgassystem nach ca. 10 Sekunden verlassen, weisen sie noch immer eine Temperatur von ca.  $100^{\circ}\text{C}$  auf. In der Atmosphäre werden flüchtige Verbindungen an ihrer Oberfläche adsorbiert, und durch Strahlungs- und Witterungseinflüsse altern die Partikel rasch. Nach ca. 1 Woche werden sie am Boden deponiert und stellen keine weitere Belastung mehr für

die Atmosphäre dar. Die Lebensdauer von 1 Woche führt auch dazu, daß sich Rußpartikel nur intrahemisphärisch, jedoch nicht interhemisphärisch ausbreiten können. Aus demselben Grund ist auch ein Übertritt von Rußpartikeln, die in Bodennähe gebildet werden, in die Stratosphäre nicht möglich. Abbildung 1.10 zeigt schematisch die Zeitskala der Lebensdauer eines Rußpartikels ab dem Zeitpunkt an dem es den Motor verläßt.

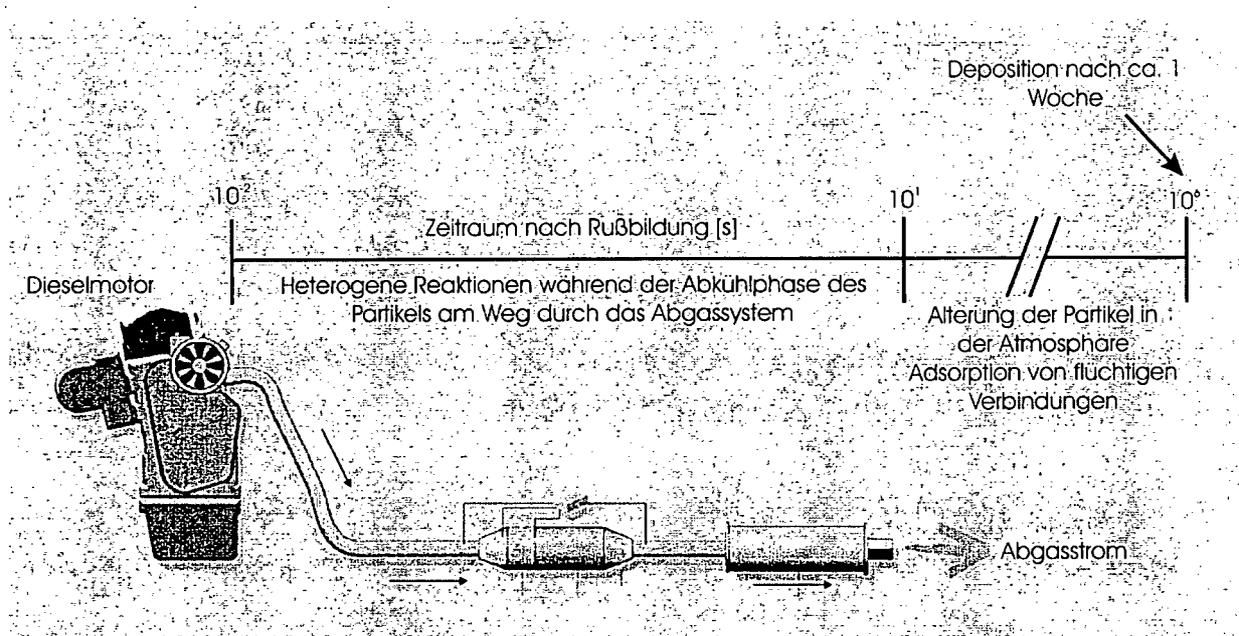


Abbildung 1.10: Die Alterung von Ruß: Zeitskala von der Bildung bis zur Deposition

### Methoden zur Charakterisierung von Rußpartikeln

Rußpartikel können grob über ihre physikalischen Eigenschaften charakterisiert werden. Adsorptions-/ Desorptionsexperimente (BET) geben Auskunft über die spezifische Oberfläche, die Fraktalität und die Porosität [Rodriguez-Reinoso 1987], wohingegen Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) sowohl die Teilchengrößenverteilung, als auch die Form und den Aufbau der Partikel zugänglich macht [Bérubé 1999, Su 2004]. Strukturelle Informationen werden über die Röntgendiffraktion (XRD) erhalten, woraus auch Aussagen über die Phasenzusammensetzung (Verhältnis kristallin/ amorph) und die durchschnittliche Kristallitgröße abgeleitet werden können [Darmstadt 2000, Schlögl 1994]. Mittels Raman-Spektroskopie kann der relative Anteil an aliphatischen und aromatischen Bestandteilen bestimmt werden

[*Jahwari 1995, Sze 2001, Sadezky 2004*]. ESR-Untersuchungen zeigen die Dichte der Radikale auf verschiedenen Rußen wie n-Hexan-Ruß, Dieselruß oder Funkengeneratorruß [*Chughtai 1998, Saathoff 2003*]. Bei den Radikalen auf diesen Proben handelt es sich um stabile polyaromatische  $\pi$ -Radikale, welche in der Rußmatrix isoliert sind, oder um hochreaktive  $\sigma$ -Radikale an den Kanten der graphitischen Ebenen. Durch Ausheizen der Ruße auf Temperaturen bis zu 1773K laufen Prozesse ab, die zum Entstehen zusätzlicher radikalischer Zentren führen [*Kawamura 1998, Chen 1999*]. Die Physisorption und/ oder Chemisorption verschiedener Gase wie z.B.  $\text{NO}_2$  führt dabei zu Veränderungen in den ESR-Signalen, die auf einer Zeitskala ablaufen, die der ESR-Spektroskopie zugänglich ist. Die Gesamtheit dieser Laborexperimente ist geeignet, um eine Rußprobe im Detail zu charakterisieren. Da es sich dabei jedoch um Methoden handelt, die die Bulkeigenschaften charakterisieren (mit Ausnahme der BET-Methode), können nur begrenzt Rückschlüsse auf den Ursprung und die Alterungsprozesse der Rußpartikel gezogen werden.

Je nachdem wie die Bildung der Rußpartikel erfolgte und welche Alterungsprozesse sie durchlaufen haben, befindet sich darauf eine unterschiedlich große Anzahl verschiedener funktioneller Gruppen und Adsorbate. Die Eigenschaften eines Rußes sind dabei ebenfalls vom Verhältnis der inneren (BET) zur äußeren (geometrischen) Oberfläche abhängig. Die funktionellen Gruppen an der Oberfläche, wie z.B. Carbonsäuren, Lactone, Carbonsäureanhydride, Carbonyle und Quinone (siehe auch Abschnitt 1.1), stammen aus der Umsetzung der Abgase mit reaktiven Zentren an der Oberfläche der Rußpartikel, welche unmittelbar nach dem Austritt aus dem Motor vorhanden sind. Eine Gesamtcharakterisation der so gebildeten funktionellen Gruppen auf Rußproben kann mit chromatographischen Techniken durchgeführt werden. Diese unterscheiden jedoch nicht zwischen gleichen Komponenten die an verschiedenen Reaktionszentren gebunden sind. Solch spezifische Informationen sind über die Infrarot-Spektroskopie zugänglich, welche die charakteristischen Schwingungsfrequenzen funktioneller Gruppen zeigt. Die genaue Lage dieser Absorptionsbanden ist nicht nur von der funktionellen Gruppe selbst, sondern auch von ihrer Wechselwirkung mit der Rußoberfläche abhängig. Relevante Daten dazu wurden durch Messungen in Transmission [*Akhter 1984, Smith 1988 u. 1995, Kirchner 2000, Zawadzki 2003*] und durch Messungen in diffuser Reflexion [*Fanning 1993, Zhuang 1994, Dandekar 1998*] erhalten. Über Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) können die Arten der chemischen Bindungen, die auf der Probe vorhanden sind, bestimmt werden [*Garcia 2004*]. Es ist jedoch nur die äußerste Oberfläche zugänglich.

Zur Bestimmung der funktionellen Gruppen auf Rußen kann auch die Temperaturprogrammierte-Desorptions-Massenspektroskopie [TPD-MS] verwendet werden. Untersuchungen zur thermischen Stabilität von funktionellen Gruppen sind in der Literatur mehrfach beschrieben [Otake 1993, Zhuang 1994, Zielke 1996, Dandekar 1998]. Die verschiedenen Arbeiten zu den Oxidationsprozessen an Ruß wurden von Stanmore et al. [Stanmore 2001] in einem Übersichtsartikel nochmals zusammengefaßt.

Weitere Erkenntnisse zu den Oberflächenreaktionen von Ruß mit Spurengasen wurden, auf der Basis von kinetischen Daten, aus Studien in Aerosol flow tubes [Amman 1998, Pöschl 2001], aus Filterstudien [Kleffmann 1999, Arens 2001], aus Untersuchungen in einem fixed-bed Reaktor [Jacquot 2002] und aus Experimenten in einer Knudsen-Zelle [Keil 2000, Preszler-Prince 2002] erhalten.

Mit den bisher beschriebenen Methoden wird ein genereller Überblick über die Möglichkeiten zur physikalischen und chemischen Charakterisierung von Rußproben gegeben. Die Proben können so in Bezug auf die Bedingungen bei ihrer Entstehung, sowie auch hinsichtlich der unterschiedlichen Alterungsprozesse, unterschieden werden.

Ein allgemein akzeptierter Standardruß wurde jedoch bislang in der Literatur nicht beschrieben. Daher gibt es auch keine gemeinsame Basis, um die Vielzahl an Untersuchungen die an verschiedensten Rußen durchgeführt wurden miteinander zu vergleichen. Verlässliche Erkenntnisse zu Prozessen die an spezifischen Reaktionszentren ablaufen sind nur in geringer Zahl zugänglich.

Systematische Studien zur Reaktion von  $\text{NO}_2$  an der Oberfläche von Rußen bei hohen Temperaturen ( $>100^\circ\text{C}$ ) sind in der Literatur nicht zu finden. Einzelne Studien an Kohlenstoffmaterialien wurden bereits durchgeführt [Zawadzki 2003], zumeist jedoch nur unter Anwendung einer spektroskopischen Methode. In der hier durchgeführten Arbeit sollen daher Informationen über die Reaktion von  $\text{NO}_2$  an verschiedenen Rußen, vor allem auch an Dieselrußen und Modellsubstanzen bei hohen Temperaturen gewonnen werden. Das besondere Interesse an der Reaktion von  $\text{NO}_2$  an Dieselrußen ergibt sich daraus (siehe auch Abschnitt 1.3), daß diese Reaktion zur Regeneration von Dieselpartikelfiltern verwendet werden kann.

Folgende Fragestellungen bzgl. der Reaktion zwischen NO<sub>2</sub> und Ruß werden dabei im Vordergrund stehen:

- Wie wirken sich die Reaktionsbedingungen bei der Bildung der Ruße auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften aus?
- Welchen Einfluß haben die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Rußprobe auf die Reaktion mit NO<sub>2</sub>?
- Wie sieht der Mechanismus der Reaktion zwischen Ruß und NO<sub>2</sub> bei Erhöhung der Temperatur (>100°C) aus?
- Gibt es eine geeignete Modellsubstanz, um die vielfältigen Untersuchungen an Rußen auf eine gemeinsame Basis zu stellen?
- An welchen Zentren der Rußprobe findet die Reaktion mit NO<sub>2</sub> statt?

Zur Beantwortung dieser Fragestellungen eignen sich folgende Methoden:

- *Temperaturprogrammierte Desorption mit anschließender Massenspektroskopie (TPD-MS)*
- *Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)*
- *RAMAN-Spektroskopie*

Mit TPD-MS können die Fragmente funktioneller Gruppen direkt während deren thermischer Zersetzung detektiert werden. Es kann jedoch nicht immer eine eindeutige Zuordnung zur Art der zersetzten funktionellen Gruppe gegeben werden. Für die durch die Reaktion mit NO<sub>2</sub> gebildeten funktionellen Gruppen kann diese Zuordnung anhand der Infrarotspektroskopie über ihre charakteristischen Schwingungsfrequenzen erfolgen. Die Raman-Spektroskopie soll dazu dienen, strukturelle Unterschiede in den Rußproben vor der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> aufzuzeigen. Die Grundlagen und die experimentelle Anwendung dieser Methoden werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

## 2. Methoden

### 2.1 Proben

Die Proben können generell in 3 Kategorien eingeteilt werden:

- Modellsubstanzen
- Modellruße
- Dieselruße

Bei den Modellsubstanzen handelt es sich um Kohlenstoffverbindungen, deren Struktur und Aufbau genau definiert ist. Modellruße sind Ruße, die in großen Mengen für industrielle Zwecke oder wie bei Palas-Ruß für Laborzwecke, hergestellt werden. Bei den Dieselrußen handelt es sich um Proben, die unter verschiedensten Betriebsbedingungen aus den Abgassystemen von Motoren entnommen wurden. Ihre Variabilität ist daher entsprechend hoch.

#### 2.1.1 Modellsubstanzen

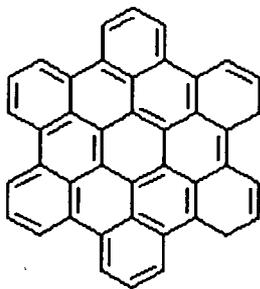


Abb. 2.1: Molekülstruktur von HBC

Als Modellsubstanzen finden hochreiner Graphit, sowie Hexabenzocoron (HBC) Verwendung. Der Vorteil der Verwendung von hochreinem Graphit ist, daß die Struktur genau bekannt ist. Mögliche Reaktionen können nur an definierten Reaktionszentren ablaufen. Deren Kenntnis ist wesentlich für die Bestimmung der Reaktionsmechanismen. Bei Hexabenzocoron handelt es sich um einen polyaromatischen Kohlenwasserstoff mit einer Molekülmasse von 522 atomaren Einheiten. Die chemische Formel lautet  $C_{42}H_{18}$ . Solche aromatischen Systeme werden aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu Graphit, aber auch wegen der nur geringen Ausdehnung der graphitischen Ebenen [Müller 1998] als Modellsubstanzen in Betracht gezogen. Da die reaktiven Zentren, wie in der Einleitung beschrieben, an den Kanten und nicht in den graphitischen Ebenen

liegen [Kuznetsova 2000], hat HBC möglicherweise eine ähnliche Reaktivität wie Ruß. Im Vergleich zu reinem Graphit sollte die Reaktivität jedenfalls deutlich höher sein. Der Nachteil von HBC und ähnlichen polyaromatischen Verbindungen ist ihre vergleichsweise geringe thermische Stabilität. HBC sublimiert bereits ab ca. 460°C [Müller 1998]. Die nicht sublimierten Teile der Probe bilden Oligomere.

### 2.1.2 Modellruße

Modellruße zeichnen sich dadurch aus, daß sie in großen Mengen mit reproduzierbaren Eigenschaften zur Verfügung stehen. Experimente können daher beliebig oft wiederholt werden, ohne Veränderungen in den Resultaten aufgrund von variierenden Probenparametern befürchten zu müssen. Vier verschiedene Ruße finden Verwendung. Es sind dies der Ruß Monarch 120, hergestellt von der Cabot Corporation, die Ruße Printex U und Printex 90, hergestellt von der Degussa AG, und Palas-Funkengenerator-Ruß. Monarch 120 (spezifische Oberfläche 34m<sup>2</sup>/g) wurde als Modellsubstanz zur Untersuchung der heterogenen Reaktionen mit NO<sub>2</sub> gewählt, weil dieser Ruß bereits von anderen Forschungsgruppen [Hitzenberger 1999, Disselkamp 2000] als Aerosolmodell verwendet wurde. Dabei handelt es sich um einen sogenannten Gas-Ruß, der nach seiner Entstehung bereits bei sehr hohen Temperaturen mit der frei zuströmenden Luft in Kontakt gekommen ist. Daraus resultiert eine relativ hohe Zahl an funktionellen Gruppen auf dieser Probe. In der Praxis wird Monarch 120 zur Herstellung von schwarzer Farbe für Druckanwendungen eingesetzt. Der hohe Dispersionsgrad macht seinen Einsatz bei verschiedensten Beschichtungsprozeduren, wie z.B. bei KfZ-Teilen an der Bodenplatte oder im Motorraum, möglich. Printex U ist ebenfalls ein Gas-Ruß und wird aufgrund seiner vergleichbaren Eigenschaften in der Praxis für ähnliche Zwecke wie Monarch 120 verwendet. Er weist jedoch mit 90m<sup>2</sup>/g eine rund dreimal höhere spezifische Oberfläche auf. Dieser Ruß wurde ebenfalls bereits in Laborstudien verwendet [Mul 1998, Setiabudi 2004]. Um weitere Erkenntnisse über den Einfluß der spezifischen Oberfläche auf die Reaktivität zu gewinnen, wurde der Ruß Printex 90 mit einem vergleichsweise hohen Wert von 406m<sup>2</sup>/g herangezogen. Im Gegensatz zu den beiden vorher beschriebenen Rußen, handelt es sich dabei jedoch um einen Furnace-Ruß. Solche Ruße werden durch die Verbrennung von Öl in einem Erdgas-Luft-

Gemisch erzeugt. Durch Eindüsen von Wasser werden der entstandene Ruß und das Prozeßgas schlagartig abgekühlt. Dadurch werden unerwünschte Nachreaktionen vermieden. Furnace-Ruße weisen daher vergleichsweise wenige funktionelle Gruppen (meist basischer Natur) an der Oberfläche auf. In verschiedenen Publikationen [Pöschl 2001, Saathoff 2003] wird auch Palas-Funkengenerator-Ruß als Modellsubstanz verwendet. Mit einem Funkengenerator (Palas GfG 1000) kann im Labormaßstab in einer Acetylen-Atmosphäre unter reproduzierbaren Bedingungen Ruß hergestellt werden. Dieser weist eine spezifische Oberfläche von  $300\text{m}^2/\text{g}$  [Kuznetsov 2003] auf.

### 2.1.3 Dieselruße

Wie bereits unter 2.1 erwähnt, wurden verschiedenste Dieselruße charakterisiert und zur Untersuchung der heterogenen Reaktion mit  $\text{NO}_2$  herangezogen. Dabei handelt es sich um insgesamt sechs Ruße, fünf davon stammen aus PKW-Motoren und ein Ruß aus einem Busmotor. Für die fünf Ruße aus PKW-Motoren werden folgende Bezeichnungen gewählt: TDI, A1, B1, A2 und B2, der Ruß aus dem Busmotor wird als P1 bezeichnet. Der TDI-Ruß stammt aus einem VW-Motor (4-Zylinder/ 90PS-TDI) und wird unter Niederlastbedingungen gesammelt. Niederlastbedingungen bedeuten geringe Drehzahlen und daraus resultierend vergleichsweise niedrige Strömungsgeschwindigkeiten und Temperaturen im Abgasstrom. Die Ruße A1 und B1 sind in Turbodieselmotoren entstanden, die unter wechselnden Lastbedingungen betrieben wurden. Ruß A2 stammt aus einem TDI-Motor, der die Euro-III Abgasnormen erfüllt und bei Niederlast betrieben wurde. Unter vergleichbaren Betriebsbedingungen wurde Ruß B2 gesammelt, dieser stammt jedoch im Gegensatz zu Ruß A2 aus einem Euro-IV Motor. Ruß P1 stammt aus einem Busmotor bei dem an einem Prüfstand ein 3-Halt/ km Zyklus simuliert wurde. Daraus folgt, daß Hochlast- und Niederlastphasen in relativ kurzer Abfolge gewechselt haben. Sämtliche Parameter dieser Dieselruße, sowie jene der Modellruße und der Modellsubstanzen, sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

Tabelle 2.1: Parameter der untersuchten Modellschubstanzen und Rußproben

Bezeichnung	Motorentyp	Anmerkungen	spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
Graphit (hochrein)	-	-	12
Hexabenzocoronen (HBC)	-	-	-
Monarch 120	-	Gas-Ruß	34
Printex U	-	Gas-Ruß	90
Printex 90	-	Furnace-Ruß	406
Palas	-	Funkengenerator-Ruß	300 [Kuznetsov 2003]
TDI	VW-TDI	Niederlast	100
A1	Euro-III TDI	vor Oxi-Kat	301
B1	Euro-III TDI	vor Oxi-Kat	109
P1	Bus	3 Halt/km Zyklus	195
A2	Euro-III TDI	Niederlast	17
B2	Euro-IV TDI	Niederlast	17

## 2.2 BET-Messungen

### 2.2.1 Prinzip der BET-Messung

Die spezifische Oberfläche einer porösen Substanz läßt sich mit Hilfe einer Stickstoffadsorptionsisotherme berechnen. Der Ansatz von Brunauer, Emmett und Teller (BET) [Brunauer 1938] zur Berechnung der Adsorptionsisotherme geht von der Annahme aus, daß alle Adsorptionsplätze äquivalent sind, und die Adsorptionswahrscheinlichkeit davon unabhängig ist, ob die Nachbarplätze frei oder belegt sind. In diesem Adsorptionsmodell wird auch berücksichtigt, daß die erste Adsorptionsschicht als Substrat für weitere Adsorptionen dienen kann. Es tritt daher in diesem Modell keine Sättigung bei hohen Drücken auf. Korrekte Ergebnisse liefert diese Isotherme in einem mittleren Druckbereich (50-300mbar Gleichgewichtsdruck). Bei niedrigen Drücken werden die ermittelten Resultate im Allgemeinen zu klein, bei hohen Drücken zu groß [Wedler 1987, Atkins 1988].

### 2.2.2 Versuchsaufbau

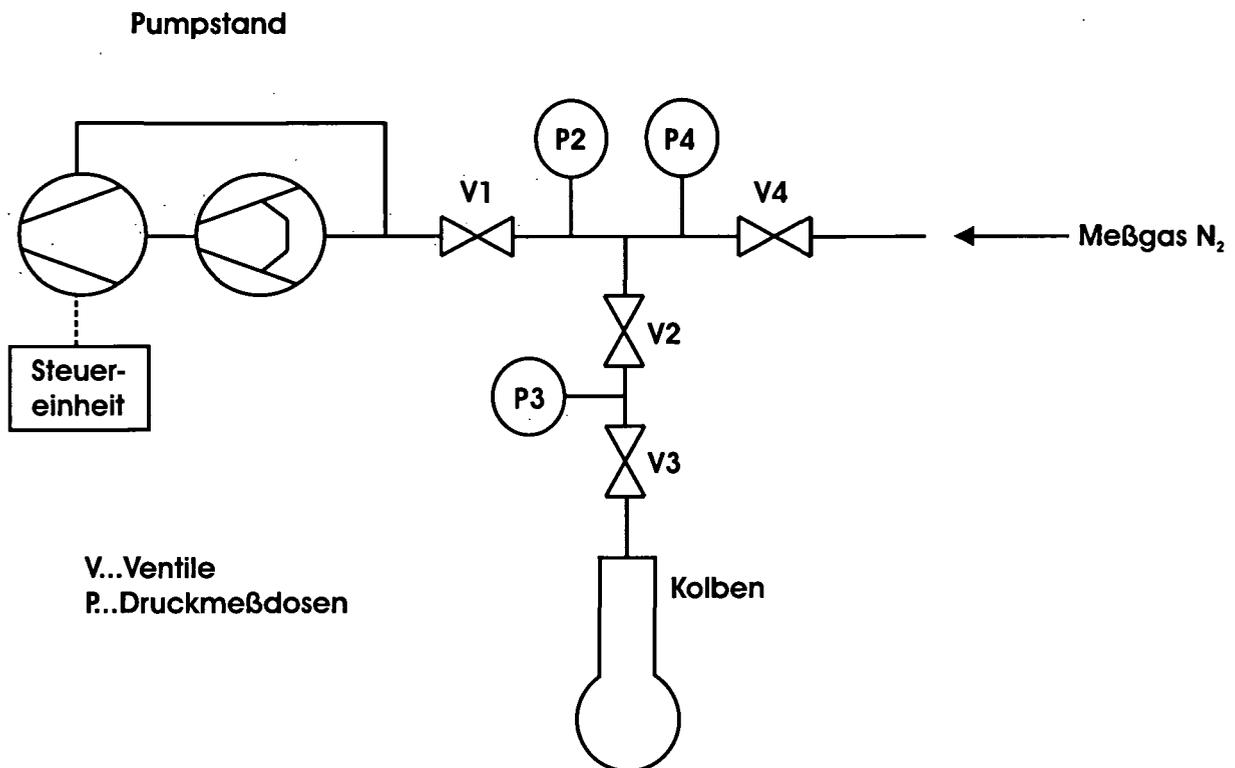


Abbildung 2.2: Versuchsaufbau BET-Apparatur

### 2.2.3 Versuchsdurchführung

Ca. 0,3 bis 0,4 g der Rußprobe werden in den Kolben an der Apparatur gefüllt und es wird Vakuum ( $< 10^{-5}$  mbar) angelegt. Nach dem Ausheizen bei einer Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  für 30 Minuten wird der Kolben mit der Probe auf 77K abgekühlt, bevor die eigentliche Messung beginnen kann. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der jeweiligen Rußprobe wird im Dosiervolumen zwischen Ventil 2 und 3 ein Vordruck von etwa 100mbar N<sub>2</sub> eingestellt. Durch Öffnen des Ventils 3 stellt sich der Gleichgewichtszustand mit der Probe ein. Der Vordruck wird dann in jedem Schritt um 20mbar erhöht und wiederum die Gleichgewichtseinstellung abgewartet. Durch Auftragen von  $\frac{p_n}{\sum n_a \cdot (p_0 - p_n)}$  gegen  $\frac{p}{p_0}$  ergibt sich die BET-Isotherme.

Dabei ist  $p_n$  der Druck nach der Einstellung des Gleichgewichts und  $p_0$  der Sättigungsdampfdruck von  $N_2$  bei 77K;  $n_a$  ist die adsorbierte Stoffmenge.

Aus der Steigung der BET-Isotherme kann  $n_{a,max}$  ermittelt und daraus die spezifische Oberfläche  $A_{spez}$  berechnet werden.

$$A_{spez} = \frac{n_{a,max} \cdot N_L \cdot o}{Auswaage}$$

$N_L$ ...Loschmidt Zahl:  $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

o... Platzbedarf für ein Molekül  $N_2$ :  $1,6 \times 10^{-19} \text{ m}^2$

Die Auswaage ist jene Probenmasse, die nach dem Ausheizen und der BET-Messung aus dem Meßkolben rückgewogen wird. Mit dieser Masse wird die Berechnung der spezifischen Oberfläche durchgeführt.

### 2.2.4 Fehlerabschätzung

Die Fehlerabschätzung des BET-Verfahrens erfolgt durch Kalibration mit Substanzen deren spezifische Oberfläche bekannt ist. Diese Substanzen waren im vorliegenden Fall zwei Proben Zirkondioxid ( $ZrO_2$ ) mit  $102 \text{ m}^2/\text{g}$  bzw.  $78 \text{ m}^2/\text{g}$ , Titandioxid ( $TiO_2$ ) mit einer spezifischen Oberfläche von  $8,23 \pm 0,21 \text{ m}^2/\text{g}$  und der Ruß Printex U dessen spezifische Oberfläche, nach Herstellerangaben,  $90 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt. Aus den Abweichungen von den Sollwerten wird eine systematische Abweichung von +10% ermittelt. Diese ergibt sich aus der Annahme, daß zwischen dem Volumen im Kolben und dem Totvolumen (Volumen zwischen dem Kolben und Ventil V3 - siehe Abbildung 2.2) ein unmittelbarer Übergang von 77K auf Raumtemperatur besteht. Da hier jedoch ein Temperaturgradient auftritt, wird zusätzlich auch ein Teil des Stickstoffs im Totvolumen auf der Probe adsorbiert. Aus dieser größeren Menge an adsorbiertem Stickstoff errechnet sich dann bei gegebenem Kolbenvolumen eine zu hohe spezifische Oberfläche. Die statistische Genauigkeit der BET-Messungen selbst liegt bei  $\pm 5\%$ .

## 2.3 Temperaturprogrammierte Desorption

### 2.3.1 Prinzip der TPD-Messungen

Das Prinzip, das den TPD-Messungen zugrunde liegt, ist die massenspektroskopische Detektion von Atom- und Molekülonen, die von der zu untersuchenden Probe durch Temperaturerhöhung desorbieren. Die detektierten Substanzen können Desorbate sein, die durch Physisorption bzw. Chemisorption an die Substratoberfläche gebunden waren. Es können aber auch Zersetzungsprodukte von thermolabilen Oberflächengruppen und chemischen Verbindungen im Substrat selbst sein. Die Temperatur wird während der Messung mit einer konstanten Rate erhöht, und die Massensignale werden in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit der Desorption liefert wichtige Informationen. Chemisorptions- und Physisorptionsprodukte lassen sich grob unterscheiden. Aber auch die Zersetzungsprodukte selbst können gemäß ihrer thermischen Stabilität gereiht und Verbindungsklassen zugeordnet werden.

#### Massenspektroskopie

Das Prinzip der Quadrupol-Massenspektroskopie beruht darauf, daß nur Ionen mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/e$ ) auf stabilen Bahnen ein definiertes elektrisches Feld durchlaufen können. Das Quadrupol-Massenspektrometer ist somit ein Bahnstabilitätsmassenspektrometer, es benötigt kein Magnetfeld [Kienitz 1968]. Die Massentrennung erfolgt durch Überlagerung eines elektrostatischen Gleichfeldes mit einem Hochfrequenzfeld. Das elektrische Trennfeld wird dabei durch vier hyperbelförmige Elektroden erzeugt (siehe Abbildung 2.3).

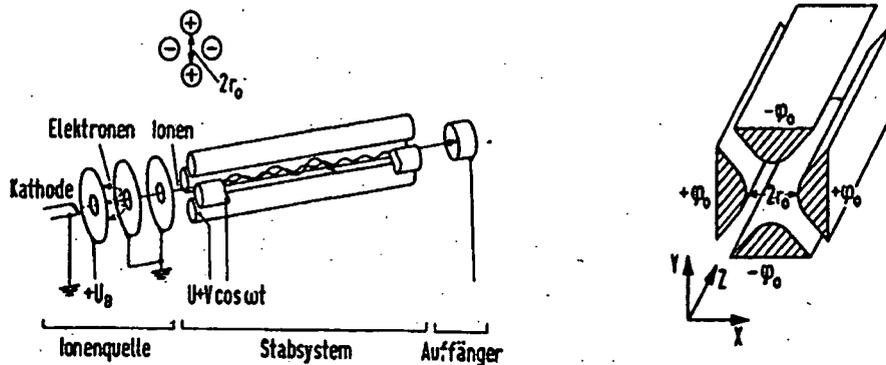


Abbildung 2.3: Quadrupol-Massenspektrometer [Kienitz 1968]

An die beiden Elektrodenpaare wird eine aus einer Gleichspannung  $U$  und einer Hochfrequenzspannung  $V$  zusammengesetzte Spannung  $\varphi = (U + V \cos(\omega t))$  angelegt. Ionen der Masse  $m$  und der Ladung  $e$ , die in Längsrichtung ( $z$ ) in das Elektrodensystem eingeschossen werden, haben dann unter dem Einfluß des hochfrequenten Feldes auch periodisch sich ändernde Bewegungskomponenten in  $x$ - und  $y$ -Richtung.

Mit den Abkürzungen

$$\omega t = 2\xi \quad a = \frac{8eU}{mr_0^2 \omega^2} \quad q = \frac{4eV}{mr_0^2 \omega^2}$$

werden die Bahngleichungen der Ionen in  $x$ - und  $y$ -Richtung durch Mathieu'sche Differentialgleichungen beschrieben:

$$x'' + (a + 2q \cdot \cos(2\xi)) \cdot x = 0$$

$$y'' - (a + 2q \cdot \cos(2\xi)) \cdot y = 0$$

Nur für bestimmte Werte von  $a$  und  $q$  können die Ionen durch das ganze System gelangen, ohne daß ihre Schwingungsamplitude quer zur Einschubrichtung so groß wird, daß sie auf die Stäbe des Quadrupol-Massenspektrometers prallen. Die Bewegungskomponente der Ionen in

z-Richtung ist von dem hochfrequenten elektrischen Feld hingegen nicht beeinflusst. Die für die Stabilität der Bahnen maßgeblichen Werte  $a$  und  $q$  werden im Stabilitätsdiagramm (Abbildung 2.4) zusammengefaßt.

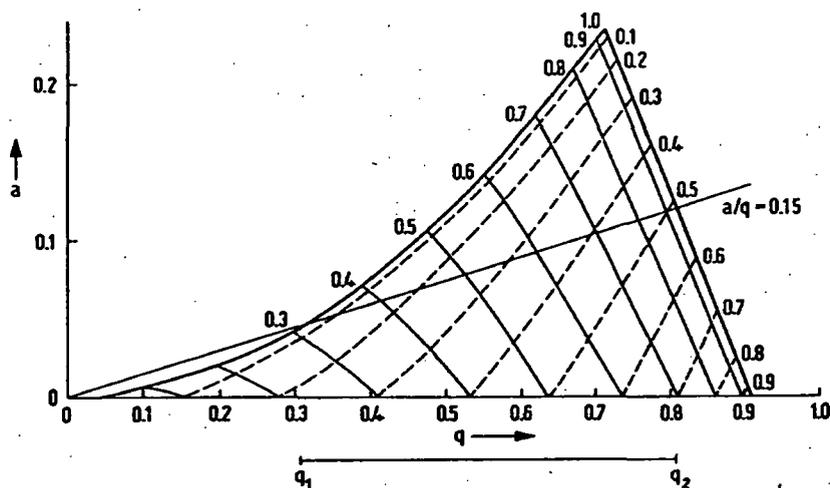


Abbildung 2.4: Stabilitätsdiagramm für Quadrupol-Massenspektrometer [Kienitz 1968]

Jeder durch das Elektrodensystem fliegenden Ionensorte entspricht dabei ein Punkt  $(a, q)$  innerhalb des Dreiecks. Alle Ionen gleicher Masse und Ladung haben denselben Arbeitspunkt.

Die Arbeitspunkte verschiedener Massen liegen auf einer Geraden, da das Verhältnis  $\frac{a}{q} = 2 \frac{U}{V}$

nicht von der Masse abhängt.

Eine Einengung des Massenbereiches läßt sich somit durch eine Vergrößerung des Verhältnisses  $a/q$  erreichen, bis nur mehr Ionen mit einem ganz bestimmten  $m/e$ -Verhältnis detektiert werden. Das Massenspektrum kann durch Variation der Frequenz oder durch Variation der Hochfrequenzspannung  $V$  erhalten werden. Bei Variation von  $V$  ist allerdings eine gleichzeitige Veränderung von  $U$  notwendig, um das Verhältnis  $a/q$  konstant zu halten und damit auch den ausgefilterten Massenbereich.

## 2.3.2 Versuchsaufbau

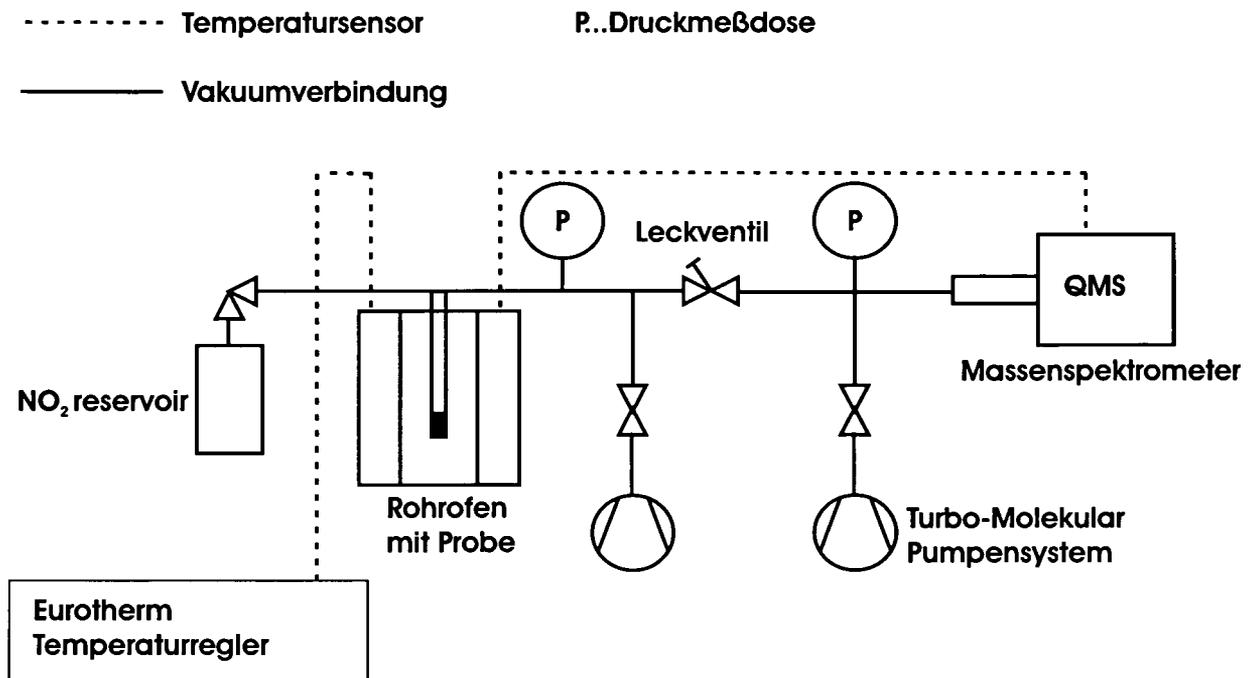


Abbildung 2.5: Aufbau der TPD-Apparatur

Die Apparatur ist in zwei Bereiche mit unterschiedlichen Drücken unterteilt. Diese werden durch ein Leckventil getrennt. Im linken Bereich befindet sich der Probenbereich, der über eine Turbo-Molekularpumpe unter Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) gehalten wird. Die Probe befindet sich in einem Quarzglasrohr im Rohröfen. Dieser Ofen enthält einen Metallkern, der direkt an der inneren Wand des Ofens und an der äußeren Wand des Quarzglasrohres anliegt. Dadurch wird sichergestellt, daß die Wärmeübertragung von den Heizdrähten des Ofens zur Probe mit möglichst geringem Verlust erfolgt. Im Eisenkern befinden sich zwei Bohrungen für die Thermoelemente (Thermocoax Type K), eines für den Temperaturregler und eines für die Meßwertaufzeichnung am Massenspektrometer (Balzers Prisma Typ 200 Quadrupolmassenspektrometer). Die Regelung der Temperatur des Rohröfens erfolgt über einen Eurotherm-Regler (Typ 2404). Für die Messung ist es von besonderer Wichtigkeit, daß die Aufheizrate konstant gehalten wird. Dazu verwendet der Regler einen Proportional-Integral Kontroll-Algorithmus [Busch 1999]. Die Verwendung eines einfacheren Proportional Algorithmus würde zu einer nicht konstanten Aufheizrate und in weiterer Folge zu einem

oszillierenden Massensignal führen, welches das eigentliche Signal überlagert.  $\text{NO}_2$  zur Probenbehandlung kann aus dem Reservoir durch ein Ventilsystem in die Apparatur eingelassen werden. Das Massenspektrometer befindet sich im Bereich rechts des Leckventils und wird ebenfalls durch die Verwendung einer Turbo-Molekularpumpe auf Ultrahochvakuum ( $<10^{-7}$  mbar) gehalten. Das Leckventil (Balzers UDV 40) stellt die Verbindung zwischen dem Probenteil und dem Massenspektrometer her. Gleichzeitig wird dadurch gewährleistet, daß das Druckverhältnis zwischen den beiden Apparaturteilen konstant gehalten werden kann. Das gesamte Pumpensystem stammt von den Firmen Pfeiffer-Balzers (PB) und Leybold-Heraeus (LH). Zur Erzeugung des Vakuums im Rezipienten dient eine LH Turbovac 360 Turbo-Molekularpumpe mit vorgeschalteter LH D25B/WS Drehschieberpumpe. Am Massenspektrometer wird eine PB TPU-060 Turbo-Molekularpumpe, in Kombination mit einer LH D25B Drehschieberpumpe verwendet. Die Steuerung dieser Pumpen erfolgt über eine Steuereinheit PB TCP 121, die Druckanzeige über einen PB TPG 300 Pressure Controller. Der Druck wird mit Kaltkathoden- und Pirani-Druckmeßdosen bestimmt.

### 2.3.3 Versuchsdurchführung

Ca. 10-50mg der zu untersuchenden Probe werden in ein Quarzglasrohr eingewogen und über eine Flanschverbindung an die Apparatur angeschlossen. Das Volumen, das die Probe im Glasrohr einnimmt, wird für alle Messungen möglichst gleich gewählt. Der Probenteil der Apparatur wird dann für 45 min unter Verwendung der Turbo-Molekularpumpe evakuiert. Kürzeres Evakuieren würde ungenügendes Vakuum bedeuten und zu Schwankungen im gemessenen Massensignal führen. Vor der eigentlichen Messung wird durch Öffnen des Leckventils die Verbindung zwischen dem Probenteil und dem Massenspektrometer hergestellt. Das Leckventil wird immer mit derselben Anzahl an Umdrehungen geöffnet. Dies gewährleistet die Vergleichbarkeit der Einzelexperimente. Im Massenspektrometer wird so ein Druck von etwa  $1 \times 10^{-6}$  mbar eingestellt. Ein Wert von über  $1 \times 10^{-5}$  mbar ist unbedingt zu vermeiden, da ansonsten die Glühkathode (siehe Abschnitt 2.3.4) Schaden nehmen könnte. Die Aufzeichnung der Massenspektren erfolgt zwischen Probentemperaturen von  $100^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$ , bei einer Aufheizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Folgende Masse- zu Ladungs- Verhältnisse (m/e) für einfach positiv geladene Molekülonen werden registriert und ausgewertet:

Tabelle 2.2: registrierte Massensignale bei TPD-MS

m/e	desorbierendes Molekül
17	OH
28	CO, N <sub>2</sub>
30	NO
44	CO <sub>2</sub>
46	NO <sub>2</sub>

Für die Behandlung der Rußproben mit NO<sub>2</sub> wird die Probe zuerst mit einer Rate von 20°C/min unter Vakuum auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufgeheizt und mit 50mbar NO<sub>2</sub> umgesetzt. Die Probe wird dann unter NO<sub>2</sub>-Atmosphäre für 30 min. belassen und gleichzeitig auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wird wieder für 45 min. Vakuum angelegt und danach die Messung gestartet.

### 2.3.4 Betriebsparameter des Massenspektrometers

Das Balzers Typ 200 Quadrupolmassenspektrometer wird mit folgenden Parametern betrieben: Die Ionisation erfolgt mittels den von einer Glühkathode thermisch emittierten Elektronen durch Elektronenstoßionisation. Der Emissionsstrom beträgt 2mA bei einer Betriebsspannung von 90V. An der Eintrittsblende für die Elektronen liegt eine Spannung von 8V an. Die Ziehspannung für die gebildeten Ionen beträgt -20V, die Scangeschwindigkeit beträgt 1 Massensignal/s und die Massenauflösung  $m/\Delta m=50$ . Die Spannung am Sekundärelektronenvervielfacher beträgt 1200V, die Detektion erfolgt mittels Faraday-Cup. Vor Beginn der Messung müssen sowohl die Glühkathode zur thermischen Ionisierung, als auch der Sekundärelektronenvervielfacher mit ausreichender Vorwärmzeit (15min.) in Betrieb sein.

## 2.4 DRIFTS-Messungen

### 2.4.1 DRIFTS-Theorie

Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) beruht auf der Auswertung diffus reflektierter Strahlung [Kortüm 1969]. Über eine spezielle Optik (siehe Abschnitt 2.4.2) wird ein IR-Strahl auf die Probe fokussiert. Das Licht dringt dabei in das Probeninnere ein und wird mehrfach reflektiert und gebrochen. Danach wird es als diffus gestreute Strahlung wieder freigesetzt und über ein Spiegelsystem zum Detektor geleitet. Das so erhaltene Diffuse-Reflexions-Spektrum R entspricht einem Transmissions-Spektrum mit im Regelfall schlechterer Auflösung [Schrader 1995].

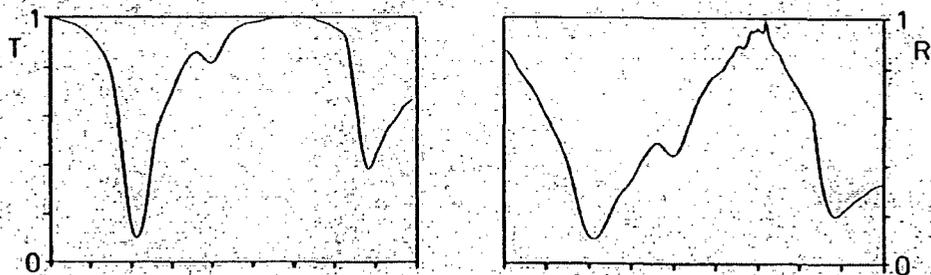


Abbildung 2.6: Transmissionsspektrum T und Diffuses-Reflexions-Spektrum R derselben Probe [Schrader 1995]

Ein wichtiger Parameter ist die Eindringtiefe der IR-Strahlung in die Probe. Es muß gewährleistet sein, daß die Schichtdicke stets größer ist als die Eindringtiefe, sodaß keine Strahlung vom Probenträger reflektiert wird. In der Praxis ist die Qualität von diffusen Reflexionsspektren stark von den Aufnahmebedingungen abhängig. Einfluß haben die Probenpräparation, die Partikelgrößenverteilung, die Probenkonzentration und die optische Geometrie. Die gemessenen diffusen-Reflexions-Spektren können dabei auch von Anteilen der regulären (spiegelnden) Reflexion überlagert sein (Christiansen-Effekt). Spiegelnde Reflexion bei einer Pulverprobe tritt dann auf, wenn die Größe der einzelnen Partikel größer ist als die Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Die Banden haben im Vergleich zu jenen bei diffuser Reflexion umgekehrtes Vorzeichen. Für die Form der Banden in spiegelnder Reflexion ist nicht nur der

Absorptionskoeffizient  $k$  (wie bei diffuser Reflexion), sondern auch der reale Brechungsindex  $n$  maßgeblich. Abbildung 2.7 zeigt die berechneten Spektren für spiegelnde Reflexion für einen schwachen (A) und einen starken Oszillator (B). Für einen schwachen Oszillator

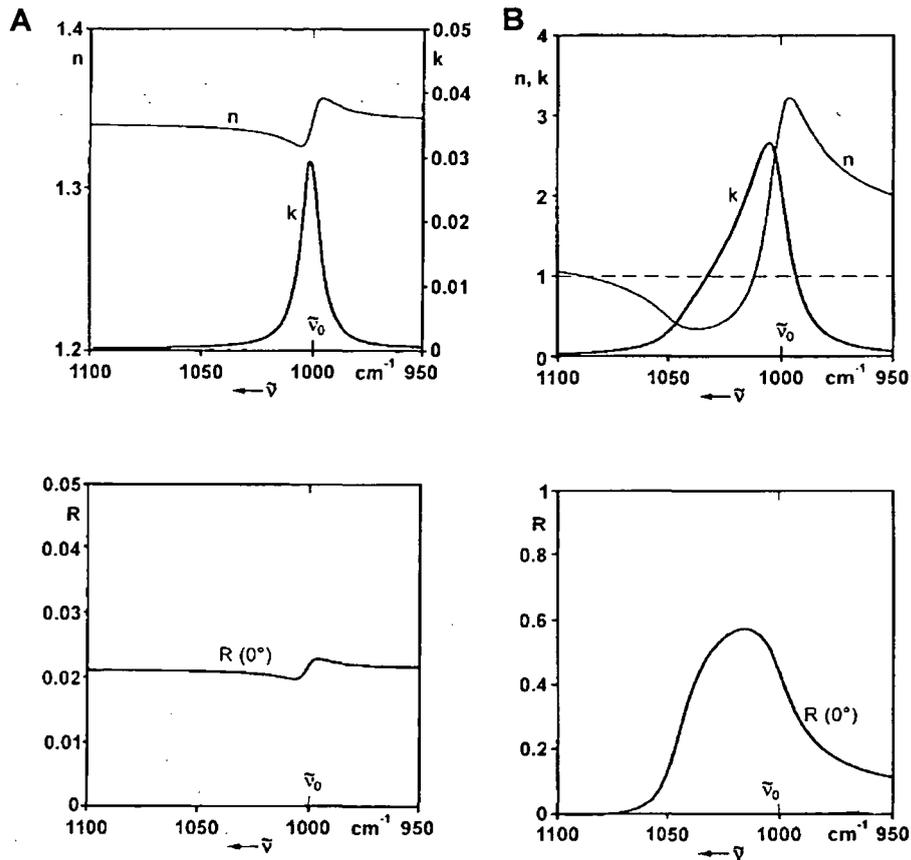


Abbildung 2.7: Berechnete Spektren für einen schwachen Oszillator (A) und einen starken Oszillator (B) jeweils mit einer Resonanz bei  $1000\text{cm}^{-1}$ .  $n$  ist der reale Brechungsindex,  $k$  der Absorptionskoeffizient.  $R$  bezeichnet das Spektrum in spiegelnder Reflexion bei senkrechtem Einfall des Lichtes [Schrader 1995]

resultiert aus dem Verlauf von  $n$  und  $k$  eine Reflexionsbande  $R(0^\circ)$ , die dem Verlauf des realen Brechungsindex entspricht. Beim starken Oszillator zeigt  $k$  eine Verschiebung weg von der Resonanzfrequenz von  $1000\text{cm}^{-1}$ . Die resultierende Bande im Reflexionsspektrum  $R(0^\circ)$  ist asymmetrisch. Eine aus diffuser und spiegelnder Reflexion resultierende Bande wird somit ebenfalls asymmetrisch sein. Ihre Intensität setzt sich aus der Summe beider Anteile zusammen. Es ist daher notwendig die Anteile der gerichteten Reflexion möglichst zu minimieren. Dazu werden die Proben mit nicht absorbierenden Materialien, mit geringem Partikeldurchmesser

(kleiner als die Wellenlänge der IR-Strahlung) gemischt. Für stark absorbierende Proben wie Ruß ist eine Verdünnung, in diesem Fall mit  $\text{CaF}_2$ , auch ungeachtet der Möglichkeit spiegelnder Reflexion notwendig. Die Verdünnung der Probe ermöglicht es der einfallenden Strahlung tiefer in die Probe einzudringen (ohne vollständig absorbiert zu werden). Ein höherer Anteil tritt so wieder aus der Probe aus und wird als diffus reflektierte Strahlung detektiert. Dabei gilt es das Maximum für das Signal-zu-Rausch (S/N)-Verhältnis in Abhängigkeit von der Konzentration der Probe zu finden (siehe Abschnitt 2.4.4).

#### 2.4.2 Versuchsaufbau

Die DRIFTS-Experimente wurden mit einem FTIR-Spektrometer der Firma Bruker (IFS 113 V) durchgeführt. Das Gerät ist mit einem Michelson-Interferometer in der Geometrie nach Genzel ausgestattet [Griffiths 1986]. Ein Globar wird als Strahlungsquelle verwendet. Die Detektion erfolgt über ein MCT-Halbleiterelement. Die DRIFTS-Messungen wurden mit einer Auflösung von  $4\text{cm}^{-1}$  im Bereich von  $4000\text{cm}^{-1}$  bis  $1000\text{cm}^{-1}$  durchgeführt. Abbildung 2.8 zeigt den Aufbau der gesamten DRIFTS Apparatur. **A** markiert dabei die den Probenträger und die Spiegeloptik enthaltende Kammer im FTIR-Gerät, **B** das FTIR-Spektrometer Bruker IFS 113 V selbst. Details zur DRIFTS-Zelle sind in den Abbildungen 2.9, 2.10 und 2.11 dargestellt. Die DRIFTS-Reaktionszelle ist über zwei bewegliche Schlauchverbindungen und eine Kapillare (siehe auch Abschnitt 2.4.3) mit dem Vakuumsystem verbunden. Der Versuchsaufbau wird über eine LH Turbovac 360 CSV Turbo-Molekularpumpe auf ein Endvakuum im unteren  $10^{-5}$  mbar Bereich evakuiert. Die Druckmessung erfolgt bis  $10^{-3}$  mbar über Wärmeleitfähigkeitssensoren, darunter mit einem Kalkathoden-Ionisations-Vakuummeter.

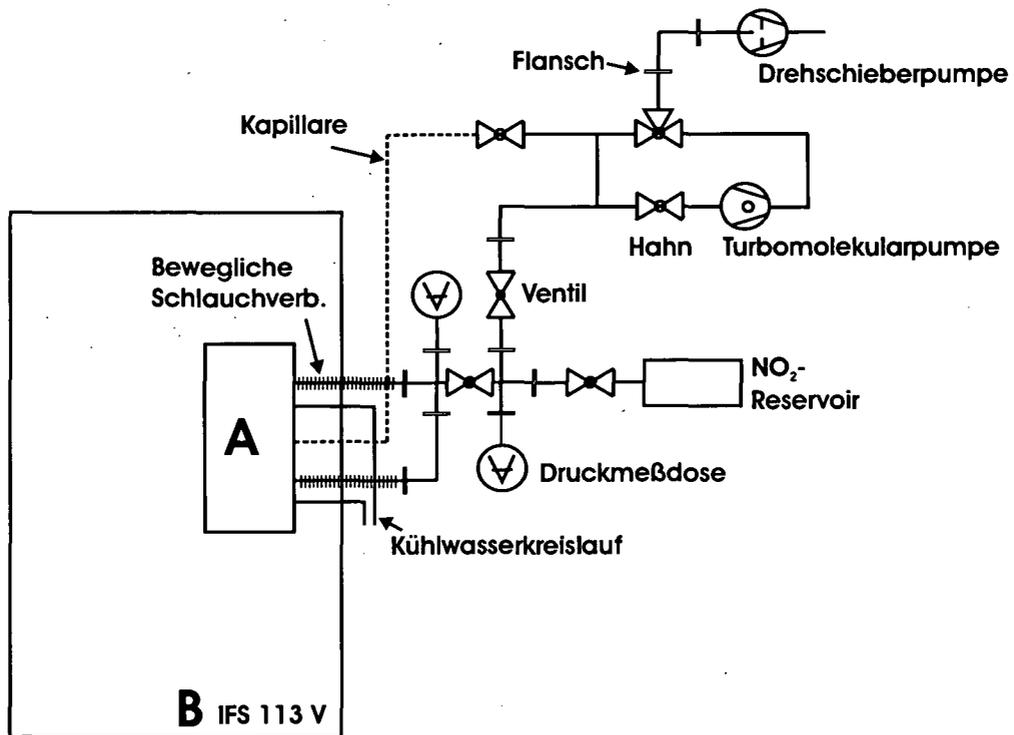


Abbildung 2.8: Versuchsaufbau der DRIFTS-Apparatur

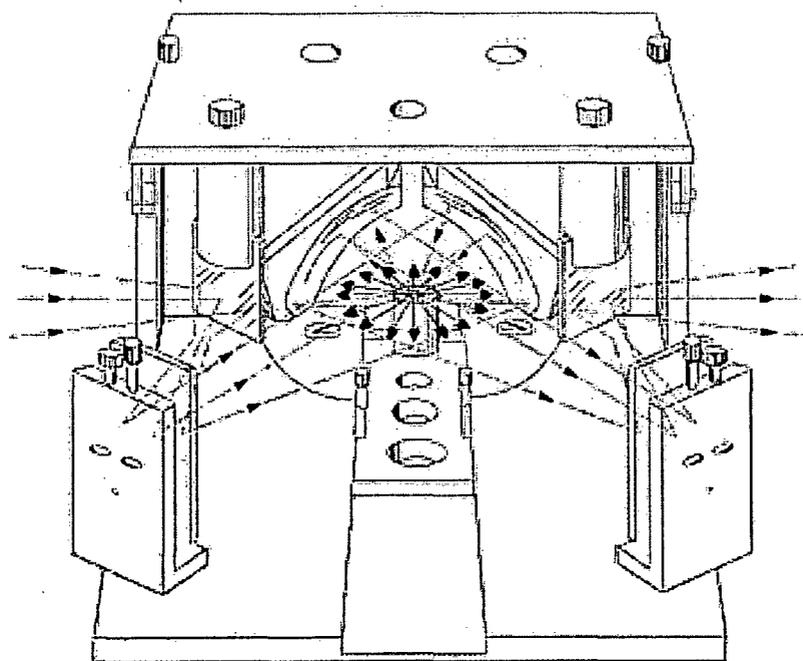
Die DRIFTS-Optik

Abbildung 2.9: Spiegelanordnung in der DRIFTS-Zelle

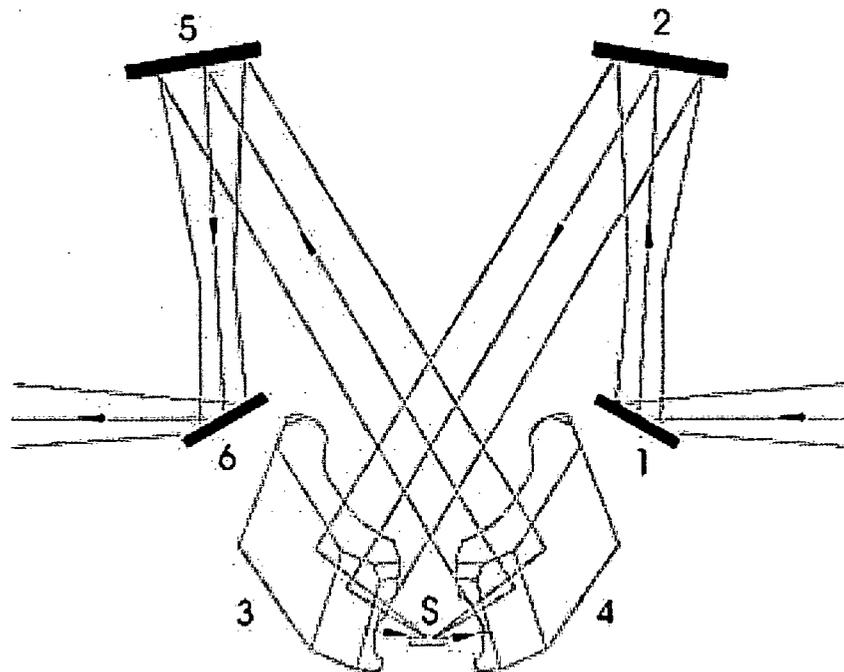


Abbildung 2.10: Strahlengang in der DRIFTS-Zelle (S...Probenträger)

Abbildung 2.9 zeigt die Spiegelanordnung der DRIFTS-Optik. Die Hochtemperaturvakuumeinheit (DRIFTS-Zelle, siehe Abbildung 2.11) befindet sich bei den Messungen anstelle des eingezeichneten Probenträgers unterhalb der beiden Ellipsoidspiegel. Der einfallende IR-Strahl in Abbildung 2.10 wird von rechts kommend über Spiegel 1, der um eine senkrechte Achse drehbar ist, zu Spiegel 2 gelenkt. Dieser ist sowohl um eine senkrechte Achse drehbar, als auch in seiner Neigung verstellbar. Von diesem Spiegel wird der Strahl in den Ellipsoidspiegel 3 gelenkt und von dort in die Hochtemperaturvakuumeinheit. Die von der Probe diffus reflektierte Strahlung wird vom Ellipsoidspiegel 4 erfasst und auf Spiegel 5 gelenkt. Dieser ist ebenfalls um eine senkrechte Achse drehbar und in seiner Neigung verstellbar. Von diesem Spiegel wird der IR-Strahl auf Spiegel 6 gelenkt und von dort zum Detektor. Bei den Spiegeln 3 und 4 handelt es sich um 6:1 90° off-axis Ellipsoidspiegel [Harrick 1993]. Eine Optimierung der Einstellung aller vier beweglichen Spiegel 1, 2, 5 und 6 ist notwendig, um ein Maximum des Signals am Detektor zu erreichen.

### 2.4.3 Die DRIFTS-Reaktionszelle

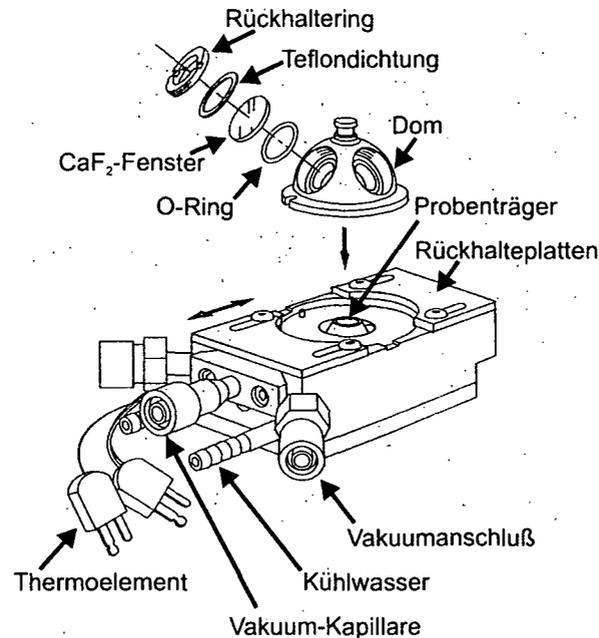


Abbildung 2.11: Konstruktion der Hochtemperaturvakuumeinheit Harrick HVC-DR2

Im Zentrum der DRIFTS-Zelle befindet sich der Probenträger in den die Probe, wie in Abschnitt 2.4.4 beschrieben, gefüllt wird. Darüber wird der sogenannte Dom aufgesetzt, der mit zwei IR-transparenten  $\text{CaF}_2$ -Fenstern ausgestattet ist. Das ermöglicht ein Messen der Probe unter Vakuum. Die reproduzierbare Positionierung des Doms wird durch zwei Rückhalteplatten gewährleistet. An der Vorderseite sind die Anschlüsse für die Vakuumverbindungen, das Kühlwasser und das Thermoelement. Weiters ist eine Kapillare an die Zelle angeschlossen, welche direkt unter dem Probenträger endet, und zur Evakuierung der Probe mit einer Druckabnahme von  $<0.1\text{mbar/s}$  dient. An der Rückseite befindet sich eine kreisrunde Öffnung, die zylinderförmig bis unter den Probenträger reicht. In diese Öffnung wird das Thermoelement (Thermocoax Type K) und die Heizpatrone (Watlow, Firerod 65W) eingeschoben, die ein Aufheizen der Probe in geringem Abstand mit niedrigem Wärmeverlust ermöglicht.

### Kalibrierung der Temperaturmessung

Um die Abweichung der Probestemperatur von der am Eurotherm-Regler angezeigten Temperatur der Heizpatrone festzustellen, wurde in Vorstudien [Muckenhuber 2002] die Temperatur direkt am Probenträger mittels Thermoelement gemessen. Zusätzlich wurden 3 Salze zur Kalibration verwendet, deren Schmelzpunkt genau bekannt war. Beim Erreichen des Schmelzpunktes trat eine eindeutige Veränderung in der Intensität des gemessenen DRIFTS-Signals auf. So konnte der Zusammenhang zwischen der Temperatur der Probe und der Temperatur an der Heizpatrone ermittelt werden.

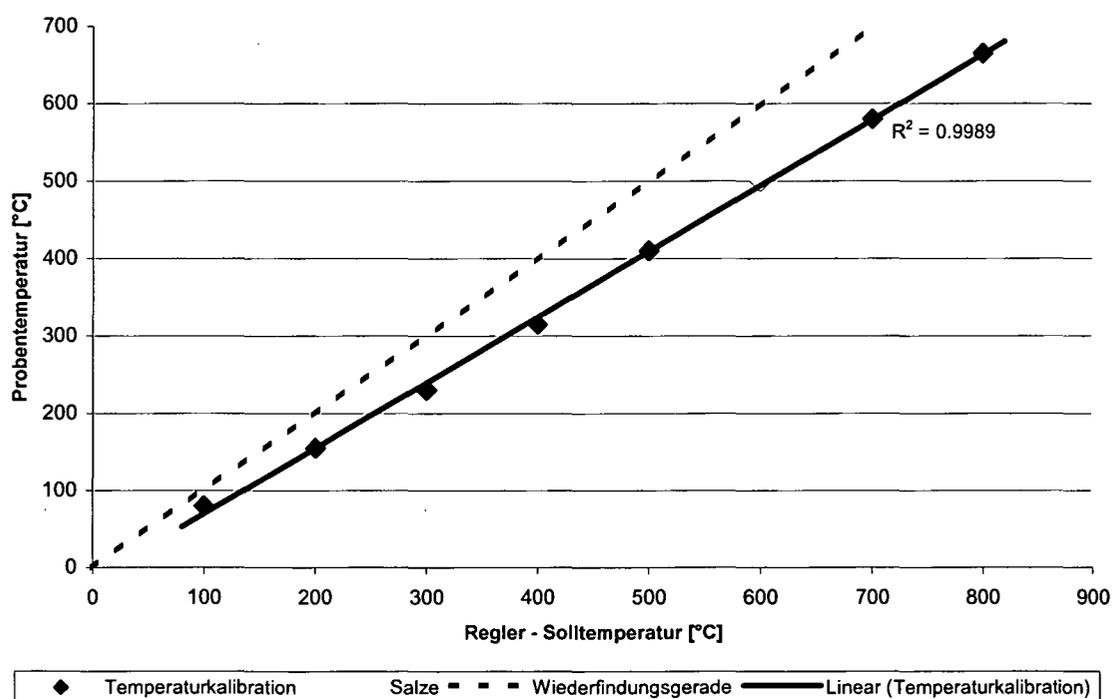


Abbildung 2.12: Kalibrierung der Temperaturmessung

#### 2.4.4 Versuchsdurchführung

Eine Verdünnung von 1:160 - Ruß:CaF<sub>2</sub> – ist geeignet, um ein optimales S/N-Verhältnis zu gewährleisten [Muckenhuber 2002] (siehe Abbildung 2.13). Das CaF<sub>2</sub> kann jedoch nicht direkt in der handelsüblichen Form verwendet werden, da IR-aktive Substanzen an der Oberfläche

adsorbiert sind. Diese desorbieren beim Ausheizen der Probe und führen zu zusätzlichen Banden im DRIFT-Spektrum. Um dies zu vermeiden, wird folgende Vorbehandlung [Dandekar 1998] gewählt: Das  $\text{CaF}_2$  wird an einem Pumpstand bei einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  unter Hochvakuum für 2 Stunden ausgeheizt und daran anschließend für jeweils 2h bei  $500^\circ\text{C}$  mit 500mbar  $\text{O}_2$  bzw.  $\text{H}_2$  umgesetzt. Durch diese oxidative und reduktive Behandlung werden sämtliche Adsorbate an der Oberfläche des  $\text{CaF}_2$  entfernt.

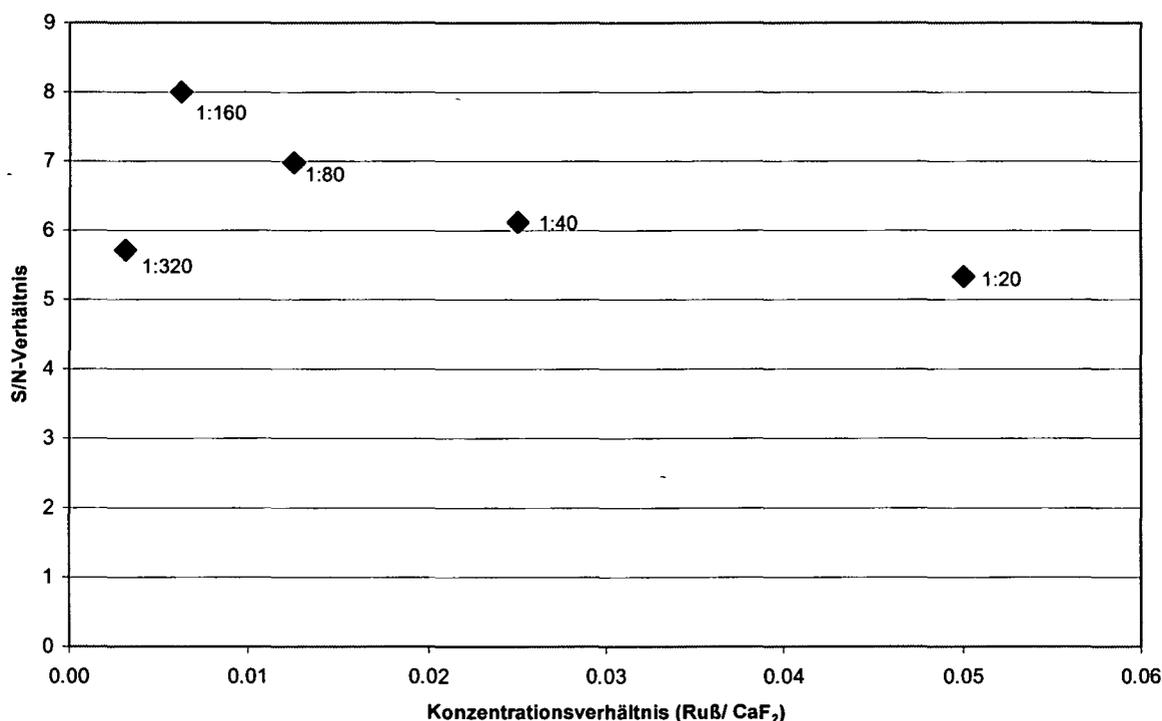


Abbildung 2.13: S/N-Verhältnis in Abhängigkeit der Verdünnung der Rußproben mit  $\text{CaF}_2$

Beim Ausheizen einer vorbehandelten  $\text{CaF}_2$ -Probe nach der Überführung in die DRIFTS-Zelle ergeben sich keine Unterschiede im Vergleich zum Spektrum vor dem Ausheizen. Während der Zeit, die der Verdünnungsprozess erfordert, findet somit keine Adsorption am  $\text{CaF}_2$  statt, die in den Spektren beobachtbar wäre. Das  $\text{CaF}_2$  kann in dieser Form zur Verdünnung der Rußproben verwendet und diese dann in den Probenträger der DRIFTS-Zelle gefüllt werden. Um ein Durchsaugen der Probe durch die darunterliegende Kapillare zu vermeiden, wird in den Probenträger zuerst Quarzwolle gegeben, auf die das Ruß- $\text{CaF}_2$ -Gemisch in leicht gehäufte Form aufgebracht wird. Diese Form wurde in Vorstudien [Muckenhuber 2002] als am besten geeignet ermittelt, um ein möglichst großes S/N-Verhältnis, bei gegebener Verdünnung, zu

erreichen. Das Anlegen des Vakuums erfolgt zuerst über die Kapillare unterhalb des Probenträgers, da so, wie bereits in Abschnitt 2.4.3 erwähnt, zu Beginn ein langsames Absenken des Drucks im System möglich ist. Ein zu rasches Evakuieren würde einen Sog in Richtung der Kapillare erzeugen, der die Oberflächenform der Probe und damit die Signalintensität am Detektor negativ beeinflusst. Schrittweise kann dann die Öffnung des Ventils zu den beweglichen Schlauchverbindungen (siehe Abbildung 2.8, Seite 31) erfolgen und so die gesamte Pumpleistung genutzt werden. Mit der Turbomolekularpumpe wird ein Enddruck von  $<2 \times 10^{-5}$  mbar erreicht. Die jeweilige Rußprobe kann nun mit der DRIFT-Spektroskopie vermessen werden. Für jedes Spektrum wurden 1800 Einzelinterferogramme (Meßdauer ca. 25 Minuten) der jeweiligen Probe mit, wie in Abschnitt 2.4.2 (Seite 30) bereits erwähnt, einer Auflösung von  $4\text{cm}^{-1}$  im Bereich von  $4000\text{cm}^{-1}$  bis  $1000\text{cm}^{-1}$  aufgenommen und akkumuliert. Um die funktionellen Gruppen und die Adsorbate zu charakterisieren, welche durch die Behandlung mit  $\text{NO}_2$  entstehen, wird die untersuchte Probe bei verschiedenen Reaktionstemperaturen mit  $\text{NO}_2$  umgesetzt. Dazu wird sie unter Verwendung der Heizpatrone mit einer Rate von  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufgeheizt, 50mbar  $\text{NO}_2$  werden zugegeben und die Temperatur für 30 min gehalten. Danach wird unter  $\text{NO}_2$ -Atmosphäre abgekühlt und das  $\text{NO}_2$  abgepumpt. Wie bei den TPD-MS Experimenten ist das Abkühlen unter  $\text{NO}_2$  notwendig, um eventuell vorhandene thermolabile Gruppen, deren thermische Stabilität unterhalb der Reaktionstemperatur liegt, ebenfalls detektieren zu können.

## **2.5 Raman-Spektroskopie an Rußen**

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, werden die funktionellen Gruppen bevorzugt in Bereichen amorphen Kohlenstoffs, bzw. an den Kanten der Kristallite gebildet [Kuznetsova 2000]. Das Vorliegen von, im Vergleich zu Graphit, ungeordneten bzw. defektartigen Strukturen scheint somit für die Reaktivität verantwortlich zu sein. Eine Charakterisierung dieser Defektstrukturen an Rußen kann mittels Raman-Spektroskopie erfolgen, da die Ramansignale von Graphitkristalliten sehr sensitiv gegenüber dem Grad der strukturellen Unordnung der Probe sind [Sadezky 2004].

### 2.5.1 Raman-Theorie

Wenn monochromatisches Licht auf ein Molekül trifft und seine Frequenz höher ist als jene, bei der das Molekül absorbiert, dann kommt es dennoch zu Wechselwirkungen. Ein geringer Teil der einfallenden Photonen wird an den Molekülen gestreut [Weidlein 1988, Schrader 1995]. Die Intensität  $I$  des Streusignals ist dabei proportional zur vierten Potenz der Frequenz des Anregungslichtes ( $I \sim \nu^4$ ). Der elastische Streuprozess (Rayleigh Streuung), bei der das gestreute Licht die gleiche Energie  $E = h\nu_E$  wie das eingestrahlte Licht hat, besitzt die höchste Wahrscheinlichkeit. Die inelastische Streuung, bei der Schwingungsenergie zwischen dem Lichtquant und dem Molekül übertragen wird, ist von weit geringerer Wahrscheinlichkeit (Intensität  $\sim 0,01\%$  des Rayleigh-Signals). Diesen Prozess bezeichnet man als Raman-Streuung. Dabei werden Lichtquanten mit einer Energie  $E = h(\nu_E \pm \nu_i)$  emittiert.

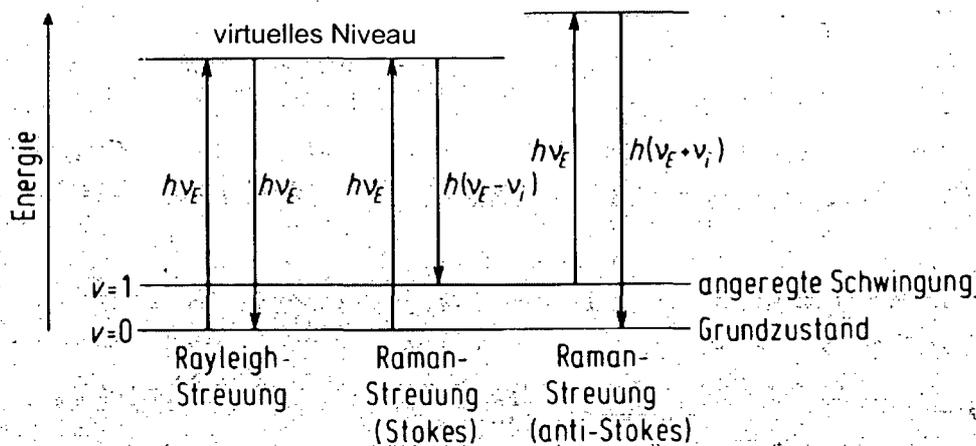


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Energiezustände bei Lichtstreuung;  $\nu_E$  = Frequenz des eingestrahnten Lichtes,  $\nu_i$  = Schwingungsfrequenz des Moleküls [Weidlein 1988]

Lichtquanten mit einer höheren Energie als das eingestrahlte Licht entstehen, wenn die Anregung aus einem bereits angeregten Zustand erfolgt. Das Molekül kehrt unter Emission eines Lichtquants mit höherer Energie ( $E = h(\nu_E + \nu_i)$ ) in den Schwingungsgrundzustand zurück. Die entsprechenden Emissionslinien werden als Anti-Stokes-Linien bezeichnet. Die Stokes-Linien entstehen, wenn ein Molekül aus dem Schwingungsgrundzustand angeregt wird und nach Emission eines Lichtquants im ersten angeregten Schwingungszustand ( $E = h(\nu_E \nu_i)$ ) verbleibt. Sie

treten mit höherer Intensität auf, da bei Raumtemperatur deutlich mehr Moleküle im Grundzustand als im angeregten Zustand sind. Im Raman-Spektrum werden die Wellenzahlen der Stokes-Linien in Differenz zur Wellenzahl der Rayleigh-Linien angegeben. Die Verschiebung zur Frequenz des anregenden Lichtes ist, wie auch Abbildung 2.14 zeigt, unabhängig von der Anregungswellenlänge.

### 2.5.2 Versuchsaufbau

Die Raman-Messungen wurden an zwei verschiedenen Raman-Spektrometern unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Zur Messung der Spektren diente einerseits ein Renishaw System-2000 Raman-Spektrometer mit einem Leica DL-LM Lichtmikroskop. Mehrere der Dieselrußproben (A1, B1, A2, B2; siehe Abschnitt 2.1.3) wurden mit einem Jobin-Yvon Raman-Spektrometer mit einem Olympus-BX Lichtmikroskop gemessen. Die Anregungswellenlänge des Lasers betrug bei beiden Geräten 632,8nm (He-Ne Laser). Beide Mikroskope waren mit 4 Objektiven mit 5-, 20-, 50- und 100-facher Vergrößerung ausgestattet. Die Optik der Mikroskope diente dazu die Laserstrahlung auf die Probe zu fokussieren. Das gestreute Licht wurde dann unter einem Winkel von  $180^\circ$  gesammelt. Die Ramanstrahlung wurde mit einem optischen Gitter dispergiert und von einer CCD Kamera (maximale Sensitivität bei einer Wellenlänge von 500-850nm) aufgezeichnet. Der Rayleigh Peak wurde mit einem Notch-Filter entfernt. Die Laserleistung konnte von 1% bis 100% relativer Intensität verändert werden. Der Durchmesser des Laserpunkts auf der Probe betrug  $1\mu\text{m}$  für den vollständig fokussierten Laserstrahl und  $40\mu\text{m}$  für den defokussierten Laserstrahl bei einer 50-fachen Vergrößerung.

### 2.5.3 Versuchsdurchführung

Vor Beginn der Messungen wurde das Raman-Spektrometer unter Verwendung der Stokes-Linie von reinem Si bei  $520,5\pm 1\text{cm}^{-1}$  kalibriert. Dazu wurde ein Si-Wafer verwendet. Zur Messung der Rußproben wurde eine ca. 1mm dicke Probe mit einem Spatel auf einen Si-Wafer gepreßt (makroskopisch glatte Oberfläche) und auf den Probenhalter des Raman-Spektrometers gegeben.

Unter Verwendung der Weißlichtquelle und der Linse mit 50-facher Vergrößerung wurde dann auf die Oberfläche der Probe fokussiert. Um den geeigneten Abstand zwischen der Probe und der Linse für ein optimales S/N-Verhältnis zu bestimmen, wurden im Bereich  $1500\text{cm}^{-1}$  bis  $1700\text{cm}^{-1}$ , bei einer fixen Einstellung des optischen Gitters, wiederholt Ramanspektren aufgenommen. Unter schrittweiser Verringerung des Abstandes der Probe von der Linse konnte das optimale S/N-Verhältnis ermittelt werden. Die Spektren wurden dann im Bereich von  $800\text{cm}^{-1}$ - $2000\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Anregungsleistung des Lasers ( $0.25$ - $25\text{mW}$ ), der Durchmesser des Laserpunktes auf der Probe und die Aufnahmezeit sind weitere Parameter, die für optimale Meßbedingungen angepaßt werden müssen. Routine-Spektren von Rußproben werden mit der höchsten Qualität und Reproduzierbarkeit bei einer Laserleistung von  $25\text{mW}$ ,  $25\%$  defokussiertem Laserstrahl und Aufnahmezeiten von  $30$  bis  $180\text{s}$  erhalten.

### 3. Charakterisierung der unbehandelten Proben

Die Charakterisierung der unbehandelten Proben erfolgt mit den Methoden der Temperaturprogrammierten-Desorptions-Massenspektroskopie und der Raman-Spektroskopie. Die funktionellen Gruppen, wie sie typischerweise auf Rußen vorkommen (siehe Abbildung 1.6, Seite 6), können mittels TPD-MS bestimmt werden. Wie bereits im experimentellen Teil (Abschnitt 2.3, Seite 22) erwähnt, werden die charakteristischen Molekülfragmente der sich zersetzenden funktionellen Gruppen (siehe ebenfalls Abbildung 1.6) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Der Begriff saure und basische funktionelle Gruppen wird in dieser Arbeit grundsätzlich zur Beschreibung der thermischen Stabilität von funktionellen Gruppen verwendet. Die tatsächlichen sauren bzw. basischen Eigenschaften einer Gruppe können aus dieser Begriffsdefinition nicht abgeleitet werden. Die Raman-Spektroskopie dient dazu strukturelle Unterschiede zwischen den Rußproben aufzuzeigen. Im Gegensatz zur Röntgendiffraktion, die zur Untersuchung der kristallinen Fernordnung einer Probe dient, werden Gitterschwingungen der Kohlenstoffkristallite (Nahordnung), welche Störungen und Defekte aufweisen, untersucht.

#### **3.1 Bestimmung der funktionellen Gruppen auf den unbehandelten Proben mittels TPD-MS**

TPD-MS wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen für die Charakterisierung von Rußen und Substanzen aus Kohlenstoff verwendet. Otake et al. [Otake 1993] beschreiben damit die Bildung von verschiedenen sauerstofffunktionellen Gruppen auf der Oberfläche von mikroporösem Kohlenstoff, der durch die Pyrolyse eines Phenol-Formaldehyd-Harzes hergestellt wurde. Die Oxidation erfolgte mit  $O_2$  oder  $HNO_3$ . Durch gezielte Neutralisationsexperimente wurden Rückschlüsse auf die Azidität der funktionellen Gruppen gezogen. Es wurde zwischen Gruppen unterschieden, die bei hoher bzw. niedriger Temperatur  $CO$  oder  $CO_2$  abspalten. Zhuang et al. [Zhuang 1994] verwendeten ebenfalls mikroporösen Kohlenstoff für ihre Versuche. Die Probe wurde bei 773K mit 5%  $O_2$  in He umgesetzt und danach mit TPD-MS anhand der  $CO$ - und  $CO_2$ -

Desorption untersucht. In Kombination mit der Infrarotspektroskopie wurde dabei bereits eine erste grundsätzliche Zuordnung der Desorptionssignale zu funktionellen Gruppen getroffen. Zielke et al. [Zielke 1996] haben vergleichbare Studien durchgeführt, bei denen vor allem der Grad der Oxidation von Kohlenstoffasern anhand von TPD-MS Messungen bestimmt wurde. Bei Dandekar et al. [Dandekar 1998] findet sich ein Vergleich von Experimenten an Kohlenstoffasern, an Ruß (aktivierter Kohlenstoff) und an synthetischem Diamantpulver. An den Fasern und am Diamantpulver wurden gezielte Reduktionsversuche mit  $H_2$  durchgeführt. Der Ruß wurde zusätzlich noch durch Kochen in  $HNO_3$  aufoxidiert und die Reaktionsprodukte anschließend mittels TPD-MS und DRIFTS gemessen. Die desorbierenden Mengen an  $CO_2$  und  $CO$  wurden bestimmt, um so Rückschlüsse auf die Anzahl der Sauerstoff enthaltenden funktionellen Gruppen zu ziehen. In allen bisher zitierten Arbeiten wurde nur eine grundsätzliche Unterscheidung in verschiedene Anteile an sauren und basischen Gruppen vorgenommen. Ein methodisch anderer Ansatz für eine TPD-MS Messung wurde von Haydar et al. [Haydar 2000] gewählt. Die dabei erzielten Resultate lassen ebenfalls auf das Vorhandensein unterschiedlicher funktioneller Gruppen auf der Oberfläche der Probe schließen. Es wurde eine Kohlenstoffprobe in  $HNO_3$  gekocht und danach die Methode der sogenannten *Intermittent Temperature Programmed Desorption (ITPD)* angewandt. Dabei wird ein sägezahnartiges Temperaturprogramm zur Messung der TPD-Spektren gefahren. Das bedeutet, daß die Probe unter Messung der  $CO_2$ -Desorptionsrate immer wieder aufgeheizt und abgekühlt wird. Die maximale Ausheiztemperatur wird dabei in jedem Schritt um  $25^\circ C$  erhöht. Daraus resultieren Desorptionskurven wie in Abbildung 3.1 dargestellt.

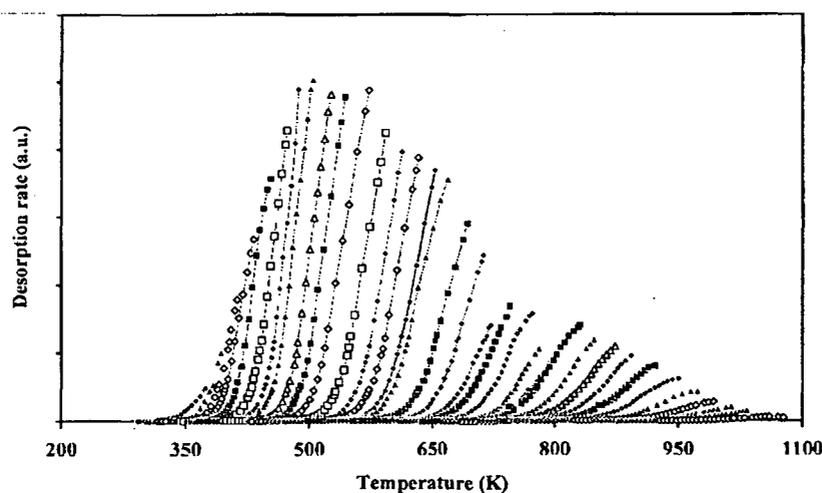


Abbildung 3.1: ITPD –  $CO_2$ -Signal von mit  $HNO_3$  oxidiertem Kohlenstoff [Haydar 2000]

Die Desorptionsrate ist gegen die Temperatur aufgetragen. Über die Arrheniusgleichung wird daraus die Aktivierungsenergie der Desorption  $E_d$  für jeden Schritt bestimmt und gegenüber der Menge an desorbiertem  $\text{CO}_2$  aufgetragen (siehe Abbildung 3.2).

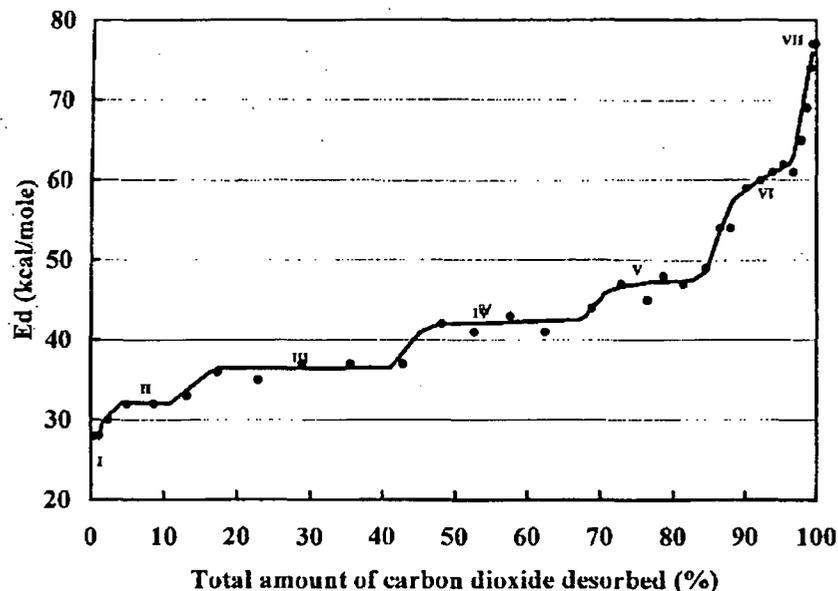


Abbildung 3.2: Variation von  $E_d$  in Abhängigkeit von der desorbierten  $\text{CO}_2$ -Menge [Haydar 2000]

Insgesamt lassen sich 7 Bereiche mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie für die Desorption unterscheiden. Besonders auffällig sind die Bereiche II-V in denen  $E_d$  über einen weiten Bereich der desorbierten  $\text{CO}_2$ -Menge konstant ist. Dieses Phänomen wird mit der Zersetzung von verschiedenen funktionellen Gruppen erklärt. Jeder Bereich mit konstanter Aktivierungsenergie wird der Desorption einer funktionellen Gruppe zugeordnet. Auch die Möglichkeit, daß mehrere gleiche funktionelle Gruppen, gebunden an verschiedene Oberflächenzentren, vorhanden sein können, wird diskutiert.

Aus diesen Arbeiten können generelle Schlußfolgerungen abgeleitet werden, die für die Bestimmung der funktionellen Gruppen auf Rußen und auch für die Charakterisierung der heterogenen Reaktion mit  $\text{NO}_2$  wesentlich sind. Daran anschließend sind in Tabelle 3.1 nochmals die in Abbildung 1.6 (Seite 6) dargestellten funktionellen Gruppen mit ihrer thermischen Stabilität und ihren charakteristischen Fragmenten aufgelistet.

- Die Oxidation von Rußproben führt zur Bildung von funktionellen Gruppen die Sauerstoff enthalten. Beim Ausheizen zersetzen sich diese unter CO- und/ oder CO<sub>2</sub>-Abspaltung.
- Oxidation in der flüssigen Phase, z.B. in HNO<sub>3</sub>, führt zur Bildung von stark sauren funktionellen Gruppen, die sich bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (unter 200°C) zersetzen.
- Oxidation mit O<sub>2</sub> in der Gasphase führt zur Bildung von schwach sauren Gruppen, die sich bei Temperaturen von ca. 200°C bis 500°C zersetzen.
- Die thermische Stabilität der funktionellen Gruppen steigt mit abnehmender Azidität.

Tabelle 3.1: funktionelle Gruppen auf der Rußoberfläche [Marchon 1988; Otake 1993; Zhuang 1994; Zielke 1996]

funktionelle Gruppe	thermische Stabilität	charakteristische Fragmente
Carbonsäure	100-400°C	CO <sub>2</sub> +OH
Lacton	190-650°C	CO <sub>2</sub>
Phenol	600-700°C	CO+OH
Carbonyl	700-980°C	CO
Carbonsäureanhydrid	350-627°C	CO+CO <sub>2</sub>
Ether	700°C	CO
Quinon	700-980°C	CO

### 3.1.1 Informationsgehalt von TPD-MS-Messungen

Unter Verwendung der TPD-MS Methode wurde der Modellruß Monarch 120 gemessen. Wie in Abschnitt 2.1.2 (Seite 17) beschrieben, wurde dieser Ruß bereits von anderen Forschungsgruppen verwendet [Hitzenberger 1999, Disselkamp 2000]. Abbildung 3.3 zeigt die entsprechenden, charakteristischen Desorptionskurven. Im Temperaturbereich von 100°C bis 900°C wurden dazu die Molekülfragmente OH (Kurve A), CO<sub>2</sub> (Kurve B), CO (Kurve C), NO (Kurve D) und NO<sub>2</sub>

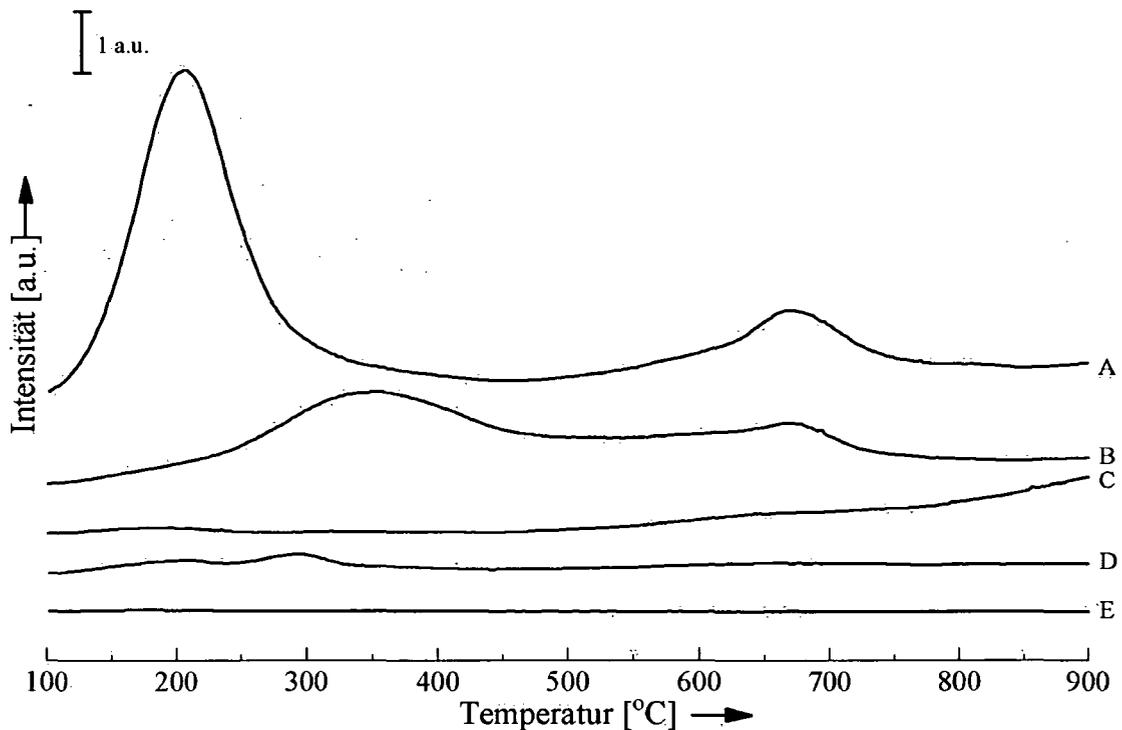


Abbildung 3.3: TPD-MS Kurven von Monarch 120, (A) OH-Signal, (B) CO<sub>2</sub>-Signal, (C) CO-Signal, (D) NO-Signal, (E) NO<sub>2</sub>-Signal

(Kurve E) aufgezeichnet. Das Intensitätssignal auf der y-Achse ist direkt proportional zum am Detektor des Massenspektrometers gemessenen Strom. Für das OH-Signal (Kurve A) sind zwei Maxima in der Desorptionskurve bei 200°C und 675°C zu erkennen. Das erste Maximum ist auf die Fragmentierung von desorbierenden Wassermolekülen zurückzuführen. Das zweite Maximum läßt auf die Zersetzung von Phenolen schließen, die als einzige funktionelle Gruppe bei entsprechend hohen Temperaturen OH abspalten [Zielke 1996]. Im Gegensatz zum OH-Signal zeigt das Desorptionssignal von Wasser nur ein Maximum bei 200°C (hier nicht dargestellt). Aufgrund des höheren Informationsgehalts wird daher das OH-Signal ausgewertet. Die CO<sub>2</sub>-Kurve (Kurve B) weist zwei Maxima bei 350°C und 675°C auf. Diese sind der Zersetzung von sauren bzw. schwach basischen funktionellen Gruppen zuzuordnen. Anhand dieser beiden Maxima kann jedoch nicht der gesamte Verlauf der Desorptionskurve interpretiert werden. Konstante Intensitäten, wie im Bereich von 450°C bis 600°C, die vom Untergrund eindeutig zu unterscheiden sind, sind durch die Überlagerung der Desorptionssignale weiterer sich zersetzender funktioneller Gruppen zu erklären. Um Informationen über ihre Art zu erhalten,

muß eine Möglichkeit gefunden werden, sie aus der gemessenen Kurve zu bestimmen. Jeder einzelnen funktionellen Gruppe wird dabei eine gaussförmige Desorptionskurve zugrunde gelegt. Die Summe dieser Kurven ergibt eine Anpassung der gemessenen TPD-MS Kurve. Die theoretischen Grundlagen dazu und die Vorgangsweise zur Bestimmung dieser Gausskurven, werden in Abschnitt 3.1.2 (Seite 46) diskutiert. Das CO-, das NO- und das NO<sub>2</sub>-Signal von Monarch 120 (Kurven C-E) zeigen keine deutlich erkennbaren Maxima und liefern somit für die Zuordnung der funktionellen Gruppen (siehe ebenfalls Abschnitt 3.1.2) keine weiteren Informationen. Monarch 120 stellt damit jedoch die Ausnahme dar. Die Informationen aus den Desorptionskurven anderer Molekülfragmente als CO<sub>2</sub> können bei allen weiteren untersuchten Rußproben mit den Resultaten aus der CO<sub>2</sub>-Desorptionskurve kombiniert werden. Abbildung 3.4 zeigt beispielhaft die Resultate der Messung des Modellruß Printex U. Die CO-Kurve (Kurve C) weist im Bereich von ca. 550°C bis 800°C ein breites Maximum auf, welches zur eindeutigen Bestimmung der funktionellen Gruppen herangezogen werden kann. Das OH-Signal (Kurve A) im Bereich von 100°C-350°C ist bei diesem Ruß durch die Überlagerung

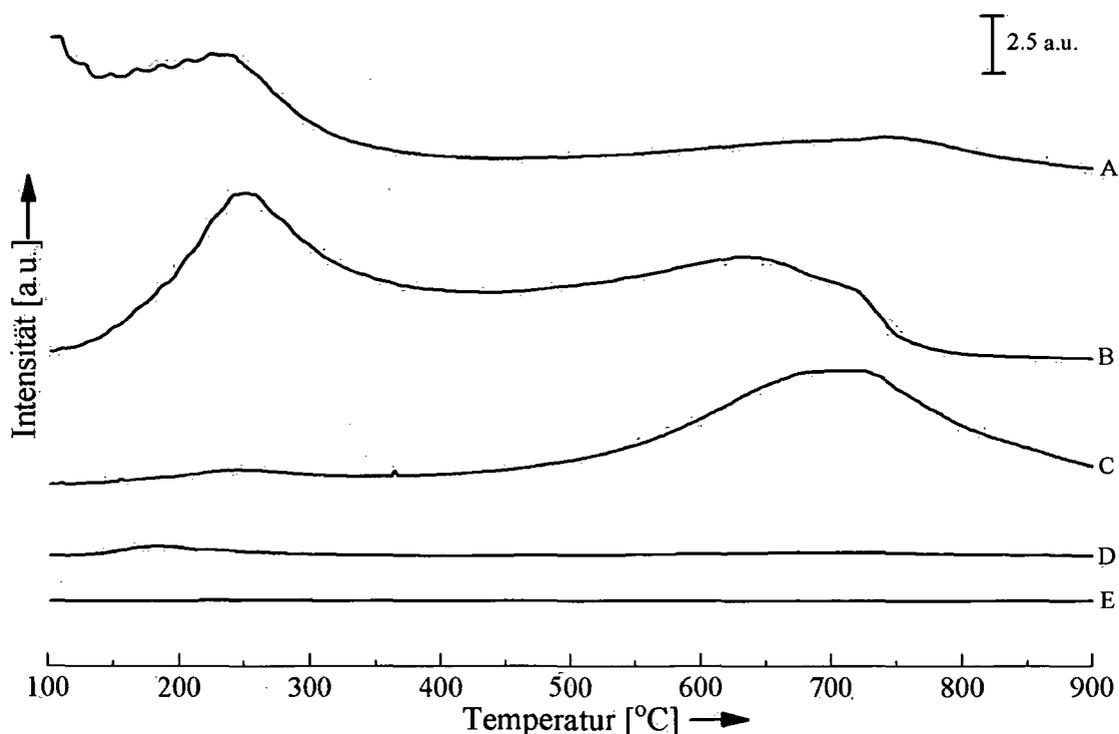


Abbildung 3.4: TPD-MS Kurven von Printex U, (A) OH-Signal, (B) CO<sub>2</sub>-Signal, (C) CO-Signal, (D) NO-Signal, (E) NO<sub>2</sub>-Signal

zweier Prozesse zu erklären. Dies ist einerseits die Desorption von Wasser, die während des Aufheizens in einem Temperaturbereich von 50°C bis 200°C erfolgt, und andererseits die Zersetzung einer funktionellen Gruppe mit sauren Eigenschaften, die durch das OH-Maximum bei 250°C angezeigt wird. Das einzige, eindeutig hervortretende CO<sub>2</sub>-Maximum (Kurve B) liegt ebenfalls bei 250°C. Für die sich bei dieser Temperatur zersetzende funktionelle Gruppe wird somit, aufgrund des gemeinsamen CO<sub>2</sub>- und OH-Desorptionssignals, eine Carbonsäure angenommen (siehe Abbildung 1.6, Seite 6 und Tabelle 3.1, Seite 43). Ein weiteres, breites CO<sub>2</sub>-Maximum, welches eine Schulter bei 720°C aufweist, ist bei einer Desorptionstemperatur von ca. 630°C zu beobachten. Wie bei Monarch 120, ist auch bei Printex U der gesamte Verlauf des CO<sub>2</sub>-Signals nicht anhand dieser wenigen Maxima erklärbar. Es sind die Desorptionssignale unterschiedlicher funktioneller Gruppen, die sich im Bereich von ca. 300°C bis 750°C zur TPD-MS Kurve überlagern. Diese können anhand von gaussförmigen Kurven angefitet und unterschieden werden (siehe Abschnitt 3.1.2). Das NO- und das NO<sub>2</sub>-Signal dieses Rußes (Kurve D und E) weisen keine verwertbaren Informationen auf. In weiterer Folge sind nur mehr die Desorptionskurven jener Massen in den Abbildungen enthalten, aus denen Rückschlüsse auf die funktionellen Gruppen auf der Probe gezogen werden können.

Es zeigt sich somit, daß eine eindeutige Bestimmung der funktionellen Gruppen, welche sich auf den Rußproben befinden, nicht direkt anhand der gemessenen Desorptionskurven erfolgen kann. Der Grund dafür ist, daß sich die einzelnen Signale teilweise erheblich überlagern. Ziel ist es daher eine Methode zu entwickeln, mit der die einzelnen funktionellen Gruppen aus der gemessenen Kurve bestimmt werden können. Jeder Gruppe wird, wie bereits erwähnt, bei ihrer Zersetzung ein gaussförmiges Desorptionssignal zugeordnet. Der höchste Informationsgehalt ist dabei durch die CO<sub>2</sub>-Kurve gegeben. Alle anderen gemessenen Massensignale können zusätzliche Informationen zur Bestimmung der funktionellen Gruppen beitragen.

### **3.1.2 Systematische Bestimmung der für die funktionellen Gruppen auf der Rußoberfläche charakteristischen Gausskurven**

Die grundlegende Idee ist, wie bereits in Abschnitt 3.1.1 (Seite 43) erwähnt, daß die Zersetzung einer funktionellen Gruppe zu einem charakteristischen Desorptionssignal mit gaussförmigem

Verlauf führt (Abbildung 3.5, Kurve A). Jede funktionelle Gruppe hat dabei eine vergleichsweise definierte Bindungsenergie. Wenn diese Bindungsenergie überschritten wird, dann kommt es zu einem Anstieg des Desorptionssignals. Da die zugeführte thermische Energie eine Verteilung mit lokal unterschiedlichen Energiewerten aufweist, verläuft dieser Anstieg jedoch nicht sprunghaft (wie in Abbildung 3.5, Kurve B). Auch bei einer für die Bindungsspaltung ausreichenden, konstanten Temperatur wird das Desorptionssignal immer eine gewisse Verteilung aufweisen. Eine Sprungfunktion kann bei TPD-MS Messungen experimentell dann annähernd beobachtet werden, wenn die Probe sehr schnell (das bedeutet Heizraten über 5°C/s) über die Zersetzungstemperatur der untersuchten funktionellen Gruppe aufgeheizt wird. Das sind sogenannte „Flash-Desorption“ Experimente. Diese werden zur Bestimmung der kinetischen Parameter für eine bestimmte funktionelle Gruppe oder Substanz verwendet [Taylor 1933, Ehrlich 1963].

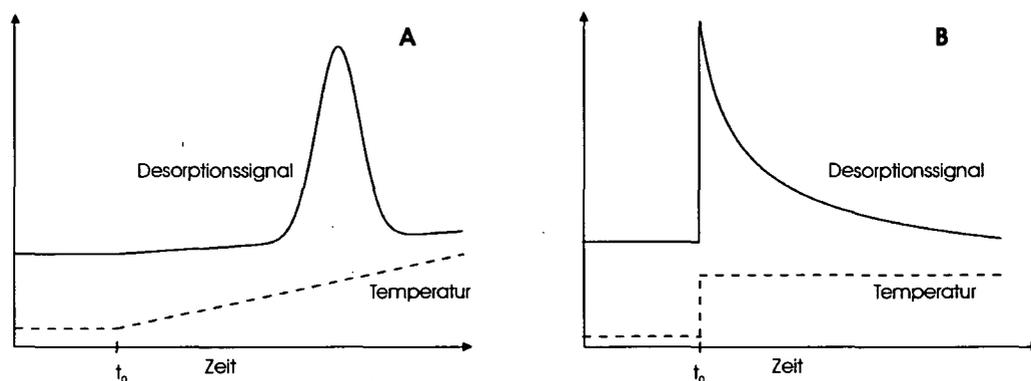


Abbildung 3.5: Kurvenverlauf der Desorptionssignale (A) bei konstanter Aufheizrate, (B) bei Temperatursprung

Die Desorption bei konstanter Aufheizrate (Abbildung 3.5, Kurve A) kann mit der Polanyi-Wigner Gleichung (Gleichung 3-1) [Kolasinski 2002] beschrieben werden. Die Desorptionsrate  $r_{des}$  eines chemischen Prozesses wird dabei als Funktion der Bedeckung  $\sigma$ , der Aktivierungsenergie für die Desorption  $E_{des}$  und der Probentemperatur  $T_s$  formuliert.

$$r_{des} = -\frac{\partial \sigma}{\partial t} = v_n \sigma^n e^{-\frac{E_{des}}{RT_s}} \quad (3-1)$$

$v_n$  ist dabei der präexponentielle Faktor,  $n$  ist die Ordnung der Desorption (exponentieller Faktor im Zusammenhang zwischen der Bedeckung und der Geschwindigkeit ihrer Abnahme). Der Verlauf der Gausskurve wird dabei maßgeblich von zwei gegenläufigen Effekten beeinflusst. Einerseits nimmt die Bedeckung der Probe und damit die Desorptionsrate ab. Andererseits nimmt die Temperatur und daraus folgend auch die Desorptionsrate zu. Die Summe dieser beiden Effekte führt, gemeinsam mit der Verteilung der zugeführten thermischen Energie, zu den beobachteten gaussförmigen Desorptionskurven. Deren Maximum liegt an jenem Punkt, bei dem ein Gleichgewicht zwischen der Abnahme der Desorptionsrate durch die Abnahme der Bedeckung und der Erhöhung der Desorptionsrate durch Temperaturerhöhung besteht.

Die Anpassung mittels Gausskurven wurde erstmals von Figueiredo et al. [Figueiredo 1999] beschrieben und zur Bestimmung der funktionellen Gruppen auf aktiviertem Kohlenstoff angewandt. Folgende Annahmen wurden dabei getroffen, die zum Teil durchaus kritisch gesehen werden müssen:

- Die Untersuchungen erfolgen nach dem Ausheizen der Proben auf 425°C. Alle funktionellen Gruppen mit einer geringeren thermischen Stabilität werden dadurch desorbiert. Informationen aus diesem Temperaturbereich sind somit nicht zugänglich.
- Breite CO<sub>2</sub>-Signale, die keine Schultern im Verlauf aufweisen, werden scheinbar willkürlich mittels zweier Gausskurven, deren Halbwertsbreite als gleich angenommen wird, gefittet. Diese Annahme ist jedoch nicht generell richtig, wie z.B. die systematische Anpassung von Printex U (Abbildung 3.7, Kurve B1, Seite 50) zeigt. Es wird ein Desorptionssignal beobachtet, das in seinem Verlauf keine Schulter aufweist. Die Halbwertsbreite der beiden Gausskurven, die diesem Signal zugrunde liegen, ist jedoch deutlich verschieden (90°C bzw. 80°C). Solche Unterschiede in der Halbwertsbreite sind durch Unterschiede in der Bindungsenergie  $E_{des}$  bedingt, wie aus Abbildung 3.9-C (Seite 53) ersichtlich ist. Auch der präexponentielle Faktor  $v_n$  (siehe auch Gleichung 3-1) hat Einfluß auf die Halbwertsbreite (Abbildung 3.9-D).
- Die Zuordnung der CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaxima zu funktionellen Gruppen erfolgt in der Reihenfolge der thermischen Stabilität als Carbonsäureanhydride, Phenole, Lactone und Carbonyle/ Ether/ Quinone. Das Vorhandensein all dieser funktioneller Gruppen wurde ohne zusätzliche Erläuterungen angenommen. Weitere Massensignale, wie z.B. OH,

wurden nicht berücksichtigt, und auch das Auftreten von mehreren thermisch unterschiedlich stabilen, aber chemisch gleichen Gruppen (z.B. Lactonen) wurde nicht als Möglichkeit in Betracht gezogen.

Die Methode von Figueiredo et al. stellt aber dennoch den bisher systematischsten Ansatz zur Bestimmung von funktionellen Gruppen auf Kohlenstoffproben dar.

Die gaussförmige Desorptionskurve in Abbildung 3.5, Kurve A (Seite 47) zeigt die thermisch stabilste Gruppe von Printex U. Alle anderen funktionellen Gruppen wurden zuvor durch Ausheizen von der Probe desorbiert. Dies ist der jeweils erste Schritt in den systematischen Ausheizexperimenten zur Bestimmung aller funktionellen Gruppen. In den nachfolgenden Experimenten wird die Ausheiztemperatur schrittweise gesenkt, um zu zeigen, wie die einzelnen Gaussfunktionen sich zur gemessenen TPD-MS Kurve zusammensetzen (Abbildung 3.6 für Monarch 120, Abbildung 3.7 für Printex U).

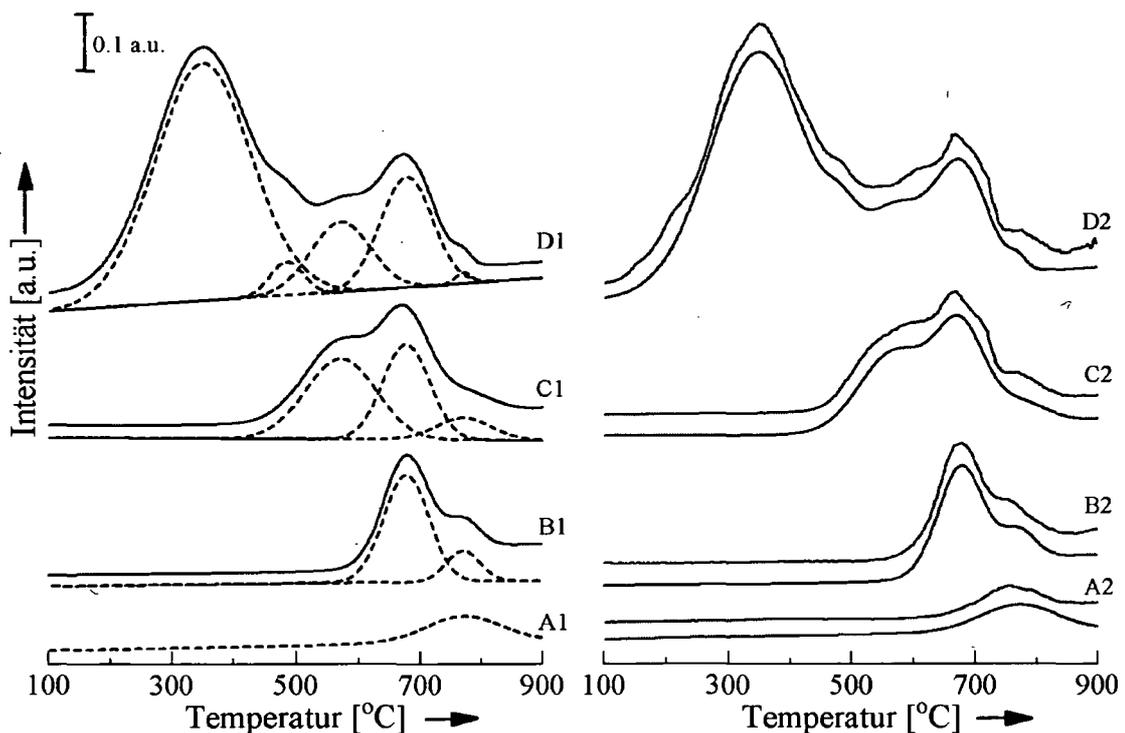


Abbildung 3.6: Systematische Bestimmung der funktionellen Gruppen von Monarch 120; A1-D1 einzelne Gausskurven (strichlierte Linien) und Fitkurven (durchgezogene Linien); Messungen nach Ausheizen bei (A) 680°C, (B) 630°C, (C) 480°C und (D) bei Raumtemperatur; A2-D2 Vergleich der Fitkurven mit den gemessenen Kurven

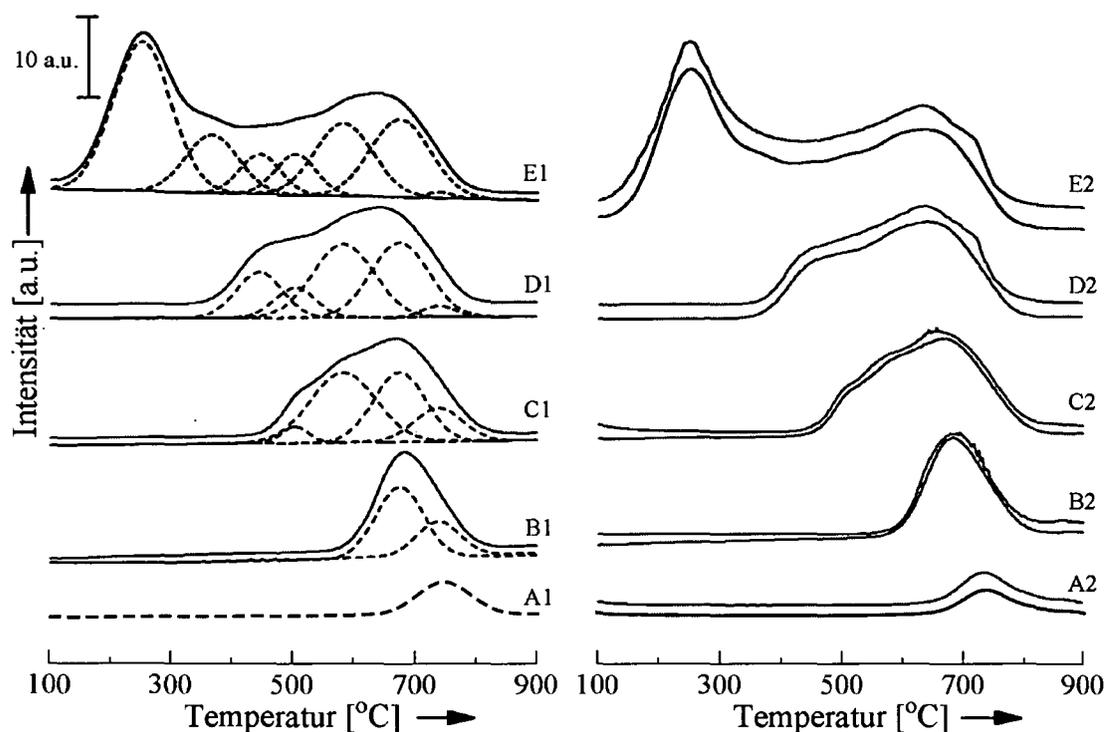


Abbildung 3.7: Systematische Bestimmung der funktionellen Gruppen von Printex U; A1-E1 einzelne Gausskurven (strichlierte Linien) und Fitkurven (durchgezogene Linien); Messungen nach Ausheizen bei (A) 700°C, (B) 550°C, (C) 430°C, (D) 375°C und (E) bei Raumtemperatur; A2-E2 Vergleich der Fitkurven mit den gemessenen Kurven

Jede Gausskurve ist dabei charakteristisch für eine funktionelle Gruppe. Die Kurven A2-D2 für Monarch 120, bzw. A2-E2 für Printex U, zeigen den Vergleich der jeweiligen Fitkurve mit der Meßkurve. Die generelle Übereinstimmung zwischen den Fitkurven und den gemessenen Kurven ist eindeutig zu erkennen. Die Anpassung der Parameter der einzelnen Gausskurven an die Messkurve erfolgt mittels der Software GRAMS/32. Diese Software verwendet den Levenberg-Marquardt-Algorithmus. Die Temperatur am Desorptionsmaximum, der in jedem Schritt bereits bestimmten Gausskurve(n) (siehe Tabelle 3.2, Seite 51), wird als fixer Parameter in der nächsten Anpassung herangezogen, während alle anderen Parameter (Halbwertsbreite und Höhe aller Signale, sowie die Zersetzungstemperatur des unbekanntes Signals) frei variieren können.

Bei Monarch 120 (Abbildung 3.6) können für das Desorptionssignal bei 770°C in den Kurven A1-D1 jedoch deutlich unterschiedliche Intensitäten beobachtet werden. Ein Vergleich der gemessenen Kurve mit der Fitkurve (Abbildung 3.6, A2-D2) zeigt, daß dieses Signal immer als deutlich sichtbare Schulter auf der Meßkurve vorhanden ist. Die mathematische Fitprozedur

erreicht hier die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit. Die daraus resultierende, nicht exakte Anpassung der gemessenen Kurve führt zu einem Intensitätsverlust des Signals bei 770°C (siehe Abbildung 3.6 – Vergleich von Kurve C1 und C2). Dieser Effekt tritt bei Printex U bei den Ausheiztemperaturen 375°C und Raumtemperatur ebenfalls auf (Abbildung 3.7 - D1 und E1). Wie bei Monarch 120, kann auch hier im Vergleich zwischen der Fitkurve und der Meßkurve (Kurven D2 und E2) das Desorptionssignal bei 740°C als Schulter direkt an der Kurve beobachtet werden. Eine Zuordnung der Temperaturen in den Desorptionsmaxima der Gausskurven zu funktionellen Gruppen findet sich in Tabelle 3.4 (Seite 78).

Tabelle 3.2: Systematische Bestimmung der funktionellen Gruppen

	Maximum der funktionellen Gruppe bestimmt bei: [°C]	Ausheiztemperatur [°C]	Abbildung
<i>Monarch 120</i>	770	680	3.6-A1
	675	630	3.6-B1
	580	500	3.6-C1
	330, 460	RT	3.6-D1
<i>Printex U</i>	740	700	3.7-A1
	675	550	3.7-B1
	500, 580	430	3.7-C1
	445	375	3.7-D1
	250, 370	RT	3.7-E1

Die Bestimmung der *korrekten Ausheiztemperatur* für jeden einzelnen Schritt (siehe Tabelle 3.2) ist die aufwendigste Prozedur. „Korrekt“ bedeutet, daß nach dem Ausheizen bei einer bestimmten Temperatur die für die Zersetzung der zu bestimmenden funktionellen Gruppe charakteristische Gausskurve vollständig aufgezeichnet wird (Abbildung 3.8, Kurve B). Die senkrechte strichlierte Linie zeigt für jede Kurve die Ausheiztemperatur an. Wird die Ausheiztemperatur zu hoch gewählt, dann wird die funktionelle Gruppe bereits zum Teil zersetzt (Abbildung 3.8, Kurve A). Es kommt dabei jedoch zu keiner Verschiebung der Lage des Desorptionsmaximums. Das läßt für diese funktionelle Gruppe auf eine Reaktion erster Ordnung schließen (siehe auch Abbildung 3.9, Kurve A, Seite 53) – bei einer Reaktion höherer Ordnung würde eine Verschiebung auftreten. Wird die Ausheiztemperatur für die Bestimmung einer

funktionellen Gruppe zu tief angesetzt, dann kann die nächste, thermisch weniger stabile Gruppe bereits als Schulter im Desorptionssignal beobachtet werden (Abbildung 3.8, Kurve C und D). Die *korrekte Ausheiztemperatur* zur Ermittlung der Parameter der Gausskurve einer bestimmten funktionellen Gruppe kann somit nur experimentell, durch wiederholte Messungen nach vorherigem Ausheizen bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden. Falls sich Desorptionssignale teilweise überlagern (ersichtlich aus Abbildung 3.8, Kurve C), dann wird bei der *korrekten Ausheiztemperatur*, in diesem Fall 480°C (Kurve B), bereits ein geringer Anteil der zu bestimmenden funktionellen Gruppe zersetzt. Geringe Konzentrationen der thermisch weniger stabilen Gruppe werden noch vorhanden sein, haben aber keinen Einfluß auf die ermittelte Gausskurve.

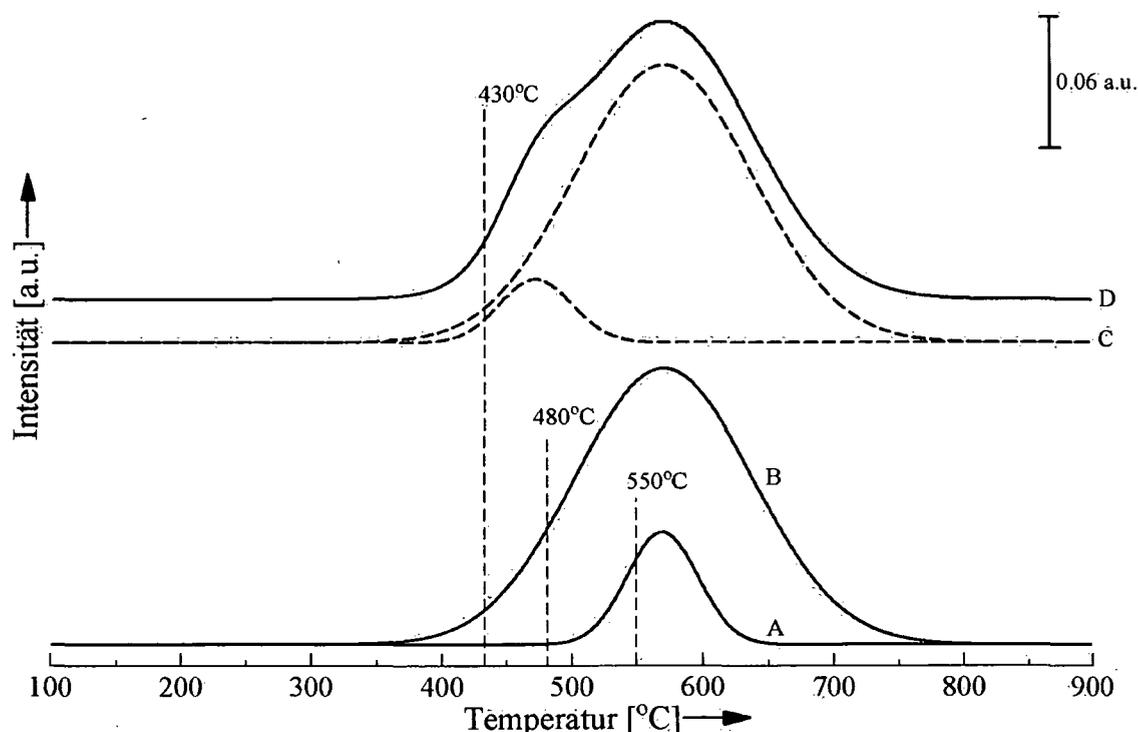


Abbildung 3.8: Erklärung der Bestimmung der geeigneten Ausheiztemperatur zur Ermittlung der Parameter einer Gausskurve mit einem Desorptionsmaximum bei 580°C, (A) Ausheiztemperatur 550°C, (B) Ausheiztemperatur 480°C, (C) Fitkurven bei Ausheiztemperatur 430°C, (D) gemessene Kurve bei Ausheiztemperatur 430°C

Abbildung 3.9 liefert, wie bereits erwähnt, genauere Informationen über den Einfluß der Desorptionsordnung, des präexponentiellen Faktors und der Aktivierungsenergie der

Bindungsspaltung auf die beobachteten Desorptionssignale (Parameter die in die Polanyi-Wigner Gleichung (Gleichung 3-1, Seite 47) eingehen).

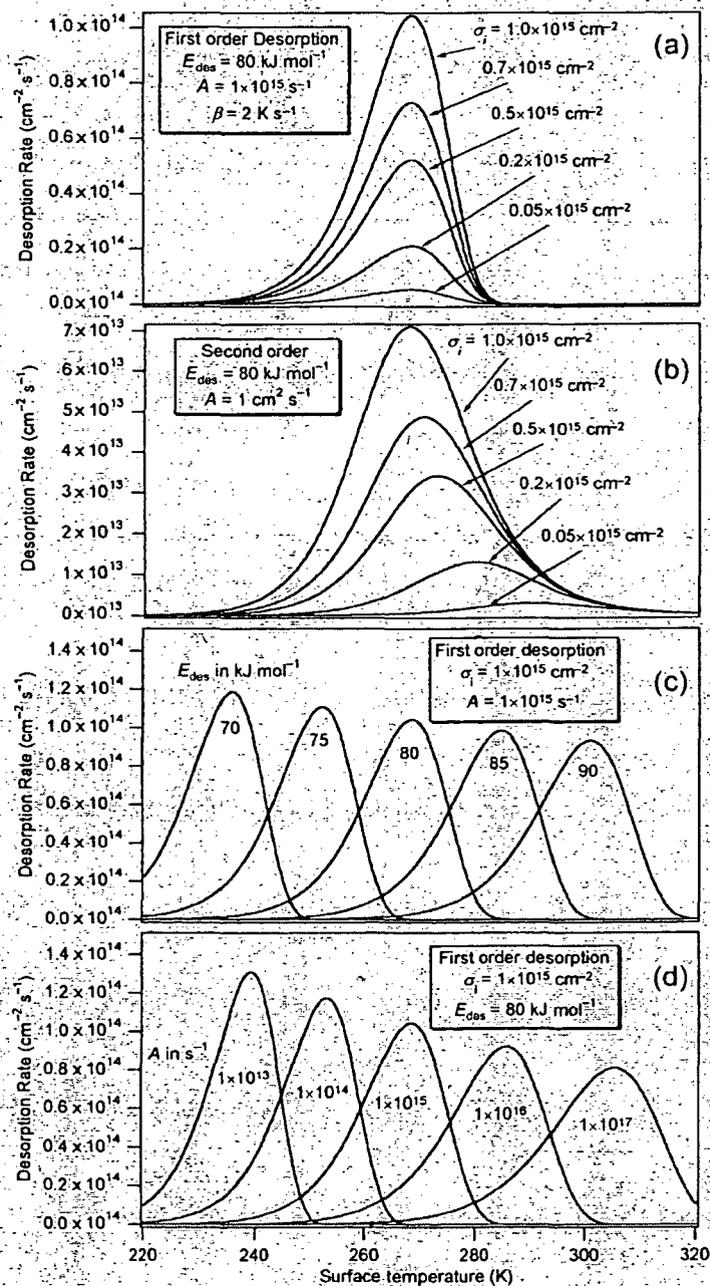


Abbildung 3.9: Simulierte thermische Desorptionsspektren. In allen Fällen ist die Aktivierungsenergie der Desorption  $E_{\text{des}}$  und der präexponentielle Faktor  $\nu_n$  von der Bedeckung  $\sigma$  unabhängig. (a) Desorption erster Ordnung für unterschiedliche Bedeckungen  $\sigma$ . (b) Desorption zweiter Ordnung für unterschiedliche Bedeckungen  $\sigma$ . (c) Einfluß der Veränderung von  $E_{\text{des}}$  um jeweils 5kJ/mol. (d) Einfluß der Veränderung des präexponentiellen Faktors  $\nu_n$ ;  $\sigma$  ist dabei die absolute Bedeckung in Molekülen/cm<sup>2</sup> [Kolasinski 2002]

Systematische Ausheizversuche sind somit die Methode der Wahl zur Bestimmung der Maxima der Gausskurven, die den gemessenen TPD-MS Kurven zugrunde liegen. Aufgrund der großen Anzahl der untersuchten Rußproben wurde überprüft ob es zulässig ist, die funktionellen Gruppen durch mathematisch iterative Kurvenanpassungen zu bestimmen, bei denen grundsätzlich alle Parameter der Gausskurven (inklusive der Temperatur am Maximum) frei variieren können. Dies vereinfacht die Vorgehensweise erheblich und stellt eine enorme Zeitersparnis dar. Für Monarch 120 (Abbildung 3.6, Seite 49) führt die Anpassung mittels fünf Gausskurven zu Abweichungen von maximal 5°C in der Position der Maxima, im Vergleich zu den systematischen Ausheizexperimenten. Bei Printex U werden die eindeutig hervortretenden Signale bei 250°C und 675°C (siehe Abbildung 3.7, Seite 50) bei exakt derselben Desorptionstemperatur wie bei den systematischen Experimenten angefitet. Für die weiteren fünf Desorptionsmaxima ergeben sich Abweichungen von der systematisch bestimmten Desorptionstemperatur von maximal 30°C, wenn die Informationen aus den anderen gemessenen Massensignalen noch nicht in die Auswertung miteinbezogen werden. Die CO-Desorptionskurven weisen bei fast allen Proben eindeutige Maxima auf. Diese Zusatzinformationen ermöglichen eine exaktere Bestimmung der Position der einzelnen Gausskurven, die der CO<sub>2</sub>-Desorptionskurve zugrunde liegen. Die Abweichung von den mit systematischen Ausheizexperimenten erhaltenen Resultaten ist dann deutlich geringer als die zuvor erwähnten 30°C.

Die einzige Vorgabe bei der Anpassung der gemessenen Kurven ist die Anzahl der Gausskurven. Ihre mindestens notwendige Zahl kann einfach ermittelt werden. Wird sie unterschritten, dann kann keine Übereinstimmung mit der gemessenen Kurve erzielt werden. Um sicherzustellen, daß nicht mehr Gausskurven zur Anpassung verwendet werden, als tatsächlich unterschiedliche Arten funktioneller Gruppen vorhanden sind, ist ein Mindestmaß an verwertbaren Informationen in den TPD-MS Messungen erforderlich. Das sind eindeutig hervortretende Desorptionsmaxima in den CO<sub>2</sub>-, CO- und den Desorptionskurven anderer Massen (wie z.B. OH) und auch als Schultern (wie in Abbildung 3.8, Kurve D, Seite 52 beispielhaft gezeigt) beobachtbare Desorptionssignale. Als Kriterium für die Zulässigkeit einer rein mathematischen Anpassung der gemessenen Kurve kann folgende Vorgangsweise dienen: Wird die Zahl der verwendeten Fitkurven schrittweise erhöht, dann wird für die Anpassung der gemessenen Kurve dennoch immer dieselbe Zahl an Fitkurven verwendet. Ist eine rein mathematische Lösung nicht möglich, dann kann durch eine

höhere Zahl an Fitkurven eine immer bessere Anpassung erreicht werden. Systematische Ausheizexperimente sind in diesem Fall die einzige Möglichkeit zur Bestimmung der für die funktionellen Gruppen charakteristischen Gausskurven.

### 3.1.3 Charakterisierung der Modellruße

Dabei handelt es sich um die bereits in Abschnitt 2.1.2 (Seite 17) erwähnten Proben Monarch 120, Printex U, Printex 90 und Palas-Funkengeneratorruß, die mittels TPD-MS charakterisiert werden.

#### Monarch 120

Fünf einzelne gaussförmige Kurven sind erforderlich, um die gemessene CO<sub>2</sub>-Desorptionskurve von Monarch 120 anzufitten (Abbildung 3.6, Seite 49). Eine Zuordnung dieser Signale zu funktionellen Gruppen erfolgt anhand der Daten in Tabelle 3.1 (Seite 43). Die CO<sub>2</sub>-Signale bei 350°C, 485°C und 570°C resultieren aus der Zersetzung funktioneller Gruppen mit schwach sauren bis neutralen Eigenschaften. Da bei diesen Temperaturen keine Desorptionsmaxima bei anderen Massensignalen beobachtet werden (siehe Abbildung 3.3, Seite 44), kann die Zuordnung dieser funktionellen Gruppen als Lactone erfolgen. Die Desorptionssignale in der OH-Kurve (siehe Abbildung 3.3, Kurve A) und der CO<sub>2</sub>-Kurve bei 675°C (siehe Abbildung 3.6) korrelieren mit keiner funktionellen Gruppe eindeutig. Das Auftreten eines OH-Maximums bei dieser Temperatur deutet auf die Spaltung von Phenolen hin, wobei dann gleichzeitig auch ein CO-Desorptionssignal zu erwarten wäre. Für das beobachtete CO<sub>2</sub>-Maximum sind zwei Erklärungen möglich: 1) Die Zersetzung von Carbonsäureanhydriden. Diese bedingt aber ebenfalls ein gleichzeitiges CO-Signal. Oder 2) die Zersetzung von thermisch sehr stabilen Lactonen gleichzeitig mit den Phenolen. Das Fehlen jeglichen CO-Maximums bei 675°C läßt die zweite Variante plausibler erscheinen. Das CO<sub>2</sub>-Signal bei 770°C ist eigentlich nur über die Zersetzung von Carbonsäureanhydriden zu erklären. Ein gleichzeitiges CO-Maximum (Abbildung 3.3, Seite 44) wird zwar nicht beobachtet, Carbonsäureanhydride sind jedoch die einzigen funktionellen

Gruppen die erst bei diesen Temperaturen zersetzt werden und die  $\text{CO}_2$  abspalten. Ein Überblick der funktionellen Gruppen auf diesem Ruß und auf allen anderen Rußen kann Tabelle 3.4 (Seite 78) entnommen werden.

### Printex U

Die Auswertung der  $\text{CO}_2$ -Meßkurve von Printex U ist, wie in Abschnitt 3.1.2 (Seite 46) beschrieben, zwar aufwendiger als jene von Monarch 120. Es kann jedoch aufgrund der vorhandenen CO-Maxima die Zuordnung der funktionellen Gruppen eindeutig durchgeführt werden. Abbildung 3.10 zeigt einen Vergleich des gefitteten  $\text{CO}_2$ -Signals mit der CO-Meßkurve. Letztere wird im Bereich von  $500^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  mittels zweier Gausskurven angepaßt. Der Vergleich der  $\text{CO}_2$ -Kurve mit den Desorptionskurven anderer Massen kann nur qualitativ

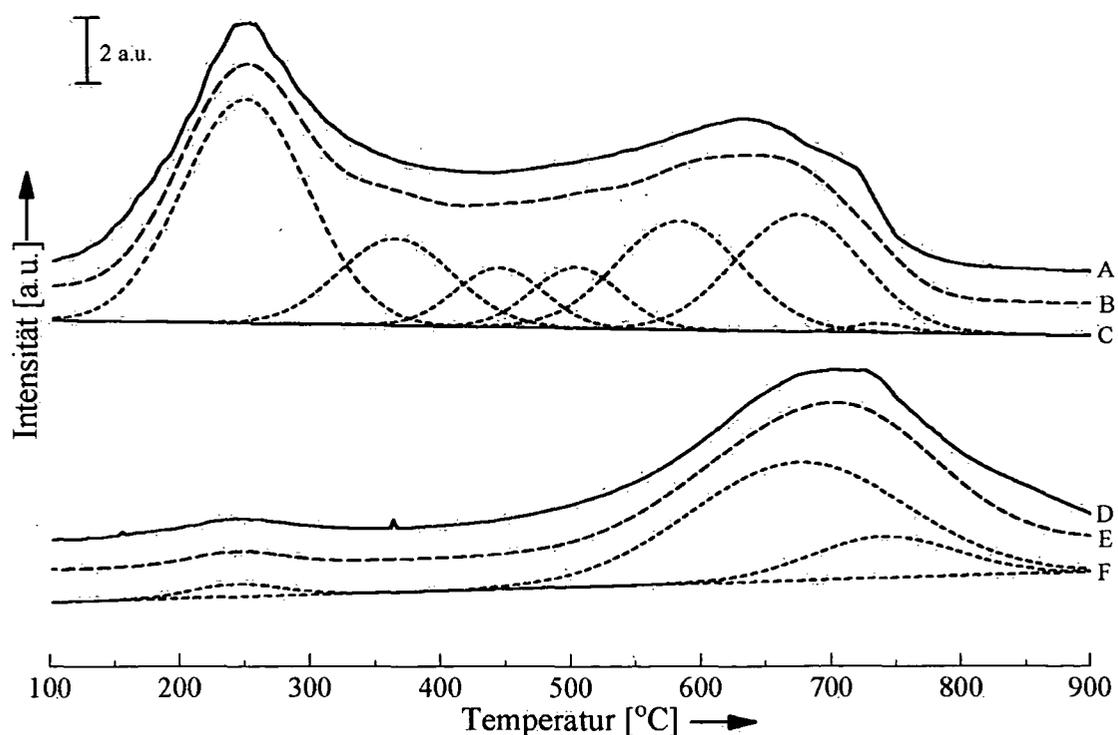


Abbildung 3.10: Printex U, (A) gemessene  $\text{CO}_2$ -Kurve, (B) Fitkurve, (C) einzelne Gausskurven, (D) gemessene CO-Kurve, (E) Fitkurve, (F) einzelne Gausskurven

erfolgen. Die Kenntnis der Ionisationswahrscheinlichkeiten und der charakteristischen Fragmentierung von Molekülen im Massenspektrometer ist für eine Quantifizierung nicht ausreichend. Dafür ist es notwendig die Verhältnisse der Partialdrücke der einzelnen Komponenten in der Gasphase zu kennen. Zu berücksichtigen sind auch die unterschiedlichen Pumpgeschwindigkeiten für verschiedene Gase, deren unterschiedlichen Haftkoeffizienten an den Wänden der Apparatur und die Gasflüsse von der Probe selbst. Eine Möglichkeit solch eine Kalibrierung durchzuführen, ist die thermische Zersetzung von Molekülen mit bekannter stoichiometrischer Zusammensetzung der Elemente. Dabei muß die Beschaffenheit der Matrix der Referenzprobe jener der untersuchten Probe entsprechen [Sun 1989, Yates 1998]. Eine solche Referenzprobe existiert für Ruß nicht.

Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 (Seite 43) beschrieben, wird das CO<sub>2</sub>-Maximum bei 250°C der Zersetzung einer Carbonsäure zugeordnet, da gleichzeitig auch ein OH-Maximum auftritt (Abbildung 3.4, Seite 45). Bei dieser Temperatur ist auch ein sehr schwaches Signal in der CO-Desorptionskurve zu erkennen. Die Ursache dafür ist, daß ein Teil des desorbierenden CO<sub>2</sub> weiter in CO und O fragmentiert [Kienitz 1968]. Die folgenden Maxima bei 370°C, 445°C, 500°C und 580°C sind mit der Zersetzung von Lactonen erklärbar, da keine Maxima im CO oder OH-Desorptionssignal vorhanden sind. Zwei weitere CO<sub>2</sub>-Maxima sind bei 675°C und 740°C zu beobachten. Die zugehörige CO-Meßkurve wird bei dieser Rußprobe mittels zweier Einzelsignale, ebenfalls bei 675°C und 740°C, angefitet. Bei beiden Temperaturen findet somit die Zersetzung von Carbonsäureanhydriden statt. Das CO<sub>2</sub>-Signal bei 740°C zeigt eine nur geringe Intensität. Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 (Seite 50) beschrieben, ist diese Tatsache auf die nicht exakte Anpassung der gemessenen Kurve durch die Fitkurve zurückzuführen.

### Printex 90

Bei Printex 90 handelt es sich um einen Furnace-Ruß (siehe auch Abschnitt 2.1.2, Seite 17), der erst nach dem schlagartigen Abkühlen mit der umgebenden Luft in Kontakt kommt. Dieser Ruß weist daher nur eine geringe Zahl an funktionellen Gruppen auf, die basische Eigenschaften haben. Abbildung 3.11 zeigt dies anhand der charakteristischen Fragmente eindeutig. Nur zwei funktionelle Gruppen werden bei der thermischen Zersetzung beobachtet. Aufgrund des gleichzeitigen Auftretens eines CO<sub>2</sub>- und eines CO-Signals bei 570°C und 675°C kann in beiden

Fällen die Zuordnung als Carbonsäureanhydrid erfolgen. Der Verlauf des CO-Signals (Kurve D) im Bereich um 570°C ist von jenem des CO<sub>2</sub>-Signals etwas verschieden. Eine mögliche Erklärung für den früher einsetzenden Anstieg ist die gleichzeitige Zersetzung von thermisch labilen Carbonylen, Ethern oder Quinonen, gemeinsam mit dem Carbonsäureanhydrid bei 570°C.

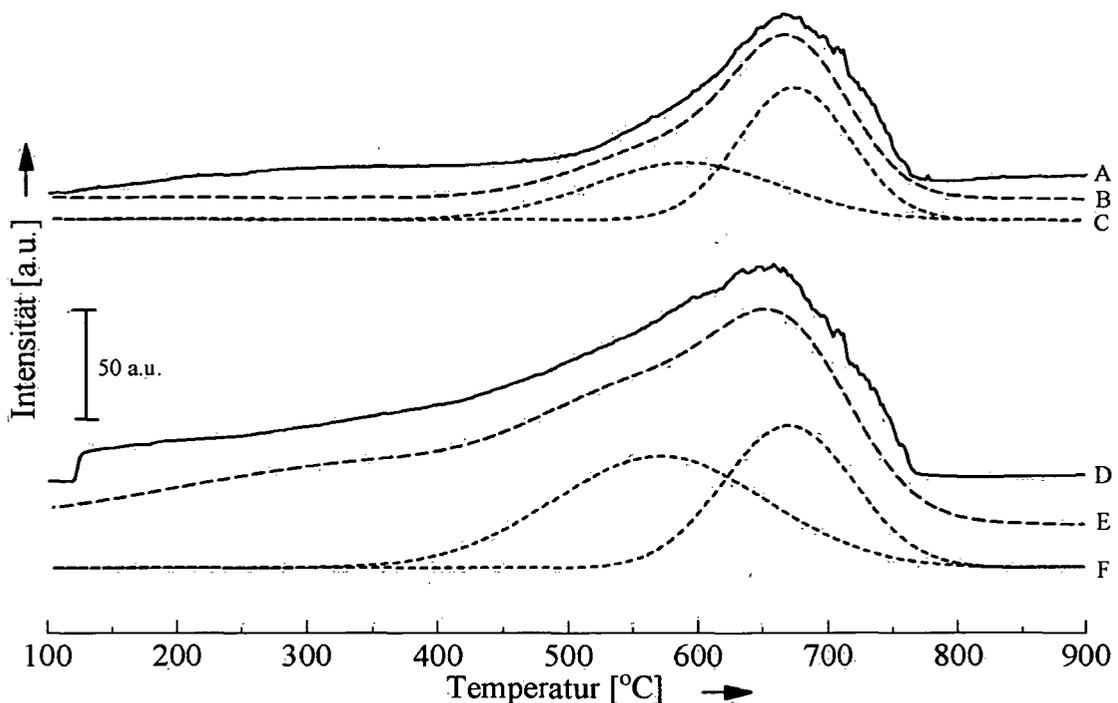


Abbildung 3.11: Printex 90, (A) gemessene CO<sub>2</sub>-Kurve, (B) Fitkurve, (C) einzelne Gaußkurven, (D) gemessene CO-Kurve, (E) Fitkurve, (F) einzelne Gaußkurven

### Palas – Funkengeneratorruß

Dieser Ruß unterscheidet sich in seinen funktionellen Gruppen von allen bisher gezeigten Rußen. Es können nur zwei funktionelle Gruppen anhand ihrer CO<sub>2</sub>-Signale bei 320°C und 440°C unterschieden werden (Abbildung 3.12). Diese werden Lactonen zugeordnet, da gleichzeitig kein OH-Signal beobachtet werden kann, das auf Carbonsäuren schließen lassen würde. Beide CO<sub>2</sub>-Signale würden eine für Carbonsäuren auch eher untypisch hohe Zersetzungstemperatur

(>250°C) aufweisen. Keine weiteren Maxima, weder für CO<sub>2</sub>-, noch für CO, sind vorhanden. Es existieren somit nur zwei schwach saure funktionelle Gruppen auf diesem Ruß.

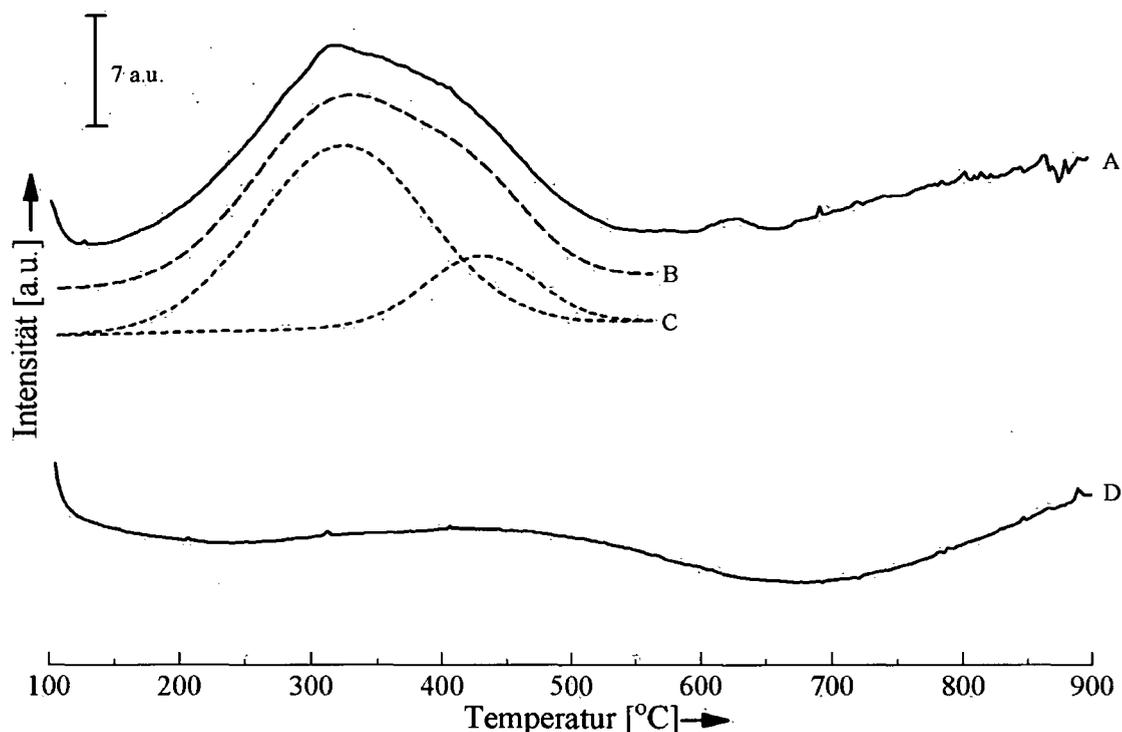


Abbildung 3.12: Palas-Funkengeneratorruß, (A) CO<sub>2</sub>-Meßkurve, (B) Fitkurve, (C) einzelne Meßkurven, (D) CO-Meßkurve

Die Grundcharakterisierung der Modellruße zeigt eine große Variabilität der funktionellen Gruppen – von nur zwei Arten auf Printex 90 bis hin zu sieben verschiedenen Arten funktioneller Gruppen auf Printex U. Dabei variiert auch die spezifische Oberfläche von 34m<sup>2</sup>/g (Monarch 120) bis 400m<sup>2</sup>/g (Printex 90). Die Entstehung der funktionellen Gruppen ist dabei systematisch mit jener Temperatur verknüpft, bei der die Probe erstmals mit Luft oder anderen reaktiven Gasen in Kontakt kommt. Bei niedriger Reaktionstemperatur bilden sich hauptsächlich basische Gruppen, höhere Temperaturen führen zu verstärkter Bildung saurer funktioneller Gruppen. Deutlich unterschiedlich zu den anderen drei Modellrußen verhält sich Palas-Funkengeneratorruß. Bei dieser Rußprobe werden keine basischen funktionellen Gruppen beobachtet. Palas-Ruß hätte jedoch, bei Eignung als Modellruß, einen entscheidenden Vorteil. Er

kann in jedem Labor direkt und unter reproduzierbaren Bedingungen mittels einer elektrischen Entladung in Acetylenatmosphäre in einem Funkengenerator hergestellt werden. Gleichzeitig muß an dieser Stelle aber auch ein schwerwiegender Nachteil von Funkengeneratorrußen genannt werden. Die Herstellung von Proben im mg-Bereich erfordert einen Zeitaufwand im Bereich von mehreren Stunden.

### 3.1.4 Charakterisierung der Modellsubstanzen

Dabei handelt es sich um die in Abschnitt 2.1.1 (Seite 16) beschriebenen Proben Graphit und Hexabenzocoronene (HBC).

#### Graphit

Für die Bestimmung der funktionellen Gruppen auf Graphit wurden dieselben Molekülfragmente wie bei den Rußen aufgezeichnet. Abbildung 3.13 zeigt die Resultate der TPD-MS Messungen. Dargestellt sind die CO<sub>2</sub>- und die CO-Kurve, wobei bei diesem Material nur die CO<sub>2</sub>-Kurve ein auswertbares Signal bei einer Desorptionstemperatur von 620°C zeigt (Kurve A). Im Vergleich zu den Signalen, die bei den verschiedenen Rußen als Maxima beobachtet, bzw. durch gaussförmige Kurven angefitet wurden, tritt dieses Desorptionsmaximum scharf auf. Die geringe Halbwertsbreite läßt auf einen Zusammenhang mit der hohen strukturellen Ordnung von Graphit schließen. Unter der Annahme, daß die funktionellen Gruppen auf Graphit vergleichbare thermische Stabilitäten wie auf Rußen aufweisen, kann die Zuordnung des CO<sub>2</sub>-Maximums bei 620°C zur Zersetzung eines thermisch relativ stabilen Lactons erfolgen.

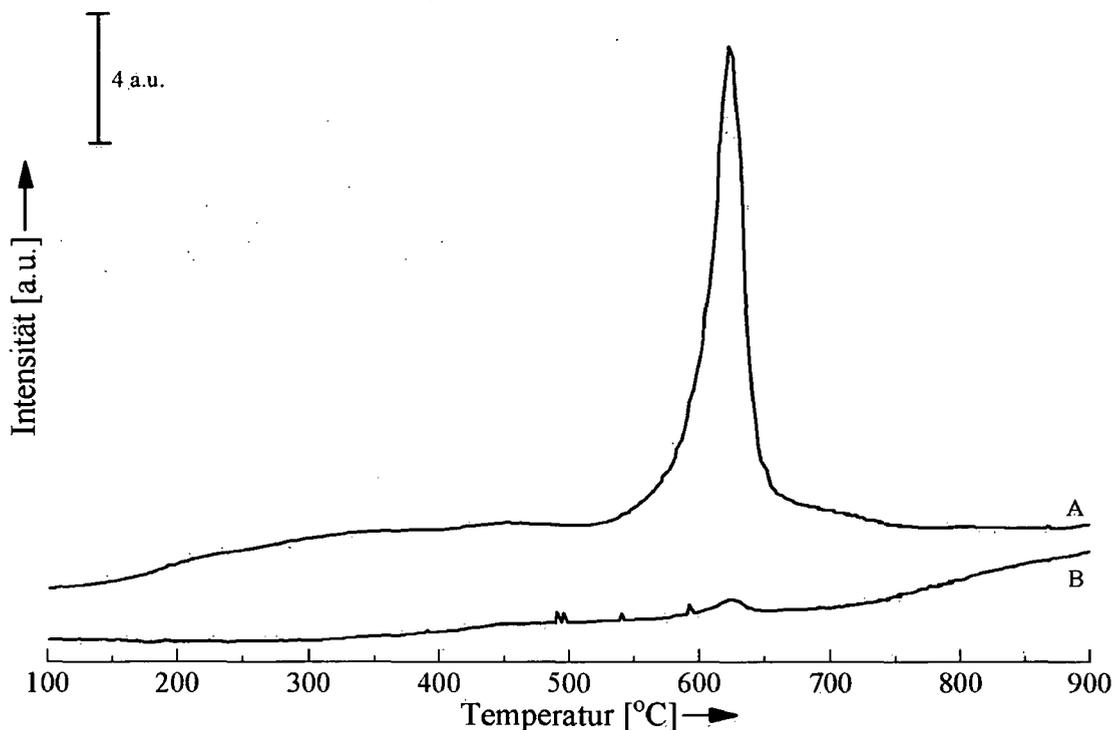


Abbildung 3.13: Graphit: (A) CO<sub>2</sub>-Signal, (B) CO-Signal

### Hexabenzocoronen (HBC)

Hier handelt es sich um einen aromatischen Kohlenwasserstoff mit der Summenformel C<sub>42</sub>H<sub>18</sub>, bestehend aus 13 C<sub>6</sub>-Ringen (siehe Abbildung 2.1, Seite 16). Da diese Substanz ein organisches Syntheseprodukt ist, war von vorne herein nicht abschätzbar welche funktionellen Gruppen auf dieser Probe zu erwarten sind. Abbildung 3.14 gibt darüber Aufschluß. Nach der Synthese des HBC befinden sich keine sauerstofffunktionellen Gruppen an den Kanten des Polyaromaten [Müller 1998]. Ihr Vorhandensein kann somit nur auf die Reaktion mit Luftsauerstoff während der Lagerung zurückgeführt werden. 4 CO<sub>2</sub>-Signale sind anhand ihrer Gausskurven identifizierbar. Die Desorptionsmaxima liegen bei 220°C, 350°C, 450°C und 550°C. Die beiden thermisch weniger stabilen funktionellen Gruppen können als Lactone zugeordnet werden.

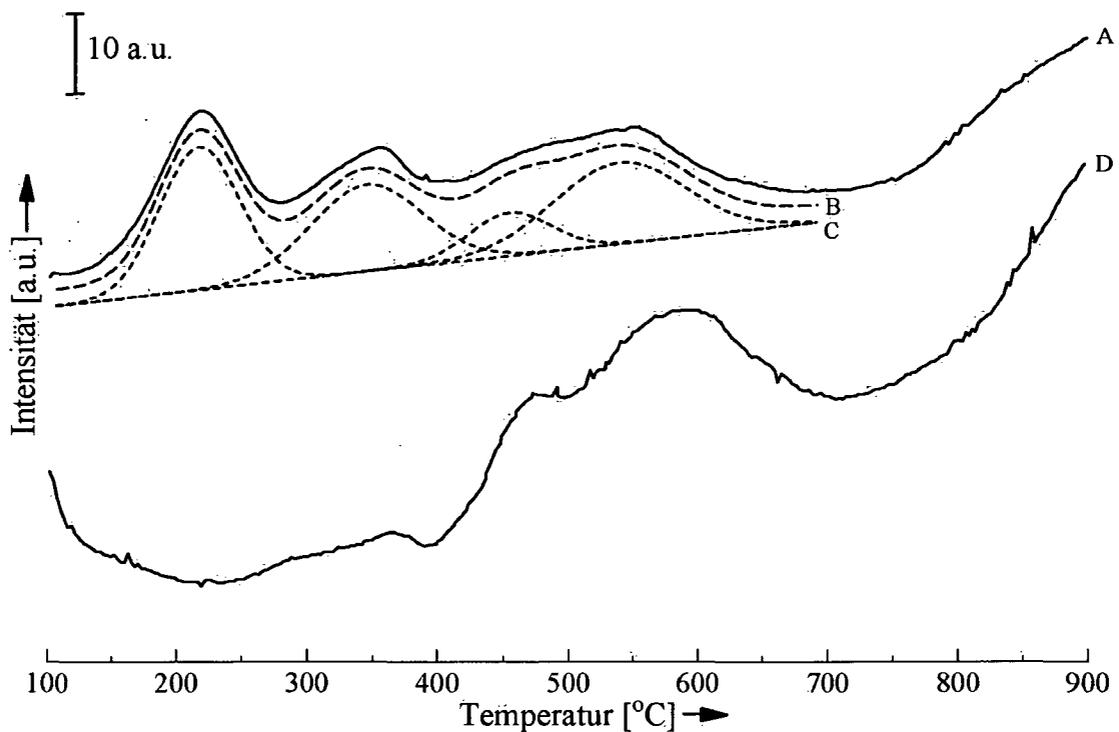


Abbildung 3.14: Hexabenzocoronene, (A) gemessene  $\text{CO}_2$ -Kurve, (B) Fitkurve, (C) einzelne Gaussskurven, (D) gemessene  $\text{CO}$ -Kurve

Dies jedoch nur unter der Voraussetzung, daß die funktionellen Gruppen auf HBC vergleichbare thermische Stabilitäten wie bei Rußen zeigen. Die Zersetzung einer Carbonsäure kommt nicht in Frage, da bei derselben Temperatur kein OH-Signal vorhanden ist. Es sei hier nochmals angemerkt, daß OH-Desorptionskurven in den Abbildungen grundsätzlich nur dann gezeigt sind, wenn aus ihnen auch zusätzliche Informationen entnommen werden können. Gemeinsam mit den Signalen bei  $450^\circ\text{C}$  und  $550^\circ\text{C}$  kann jeweils ein deutlich erkennbares  $\text{CO}$ -Desorptionsmaximum bei derselben Temperatur beobachtet werden. Das gemeinsame Auftreten von  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Maxima läßt auf die Zersetzung von zwei thermisch unterschiedlich stabilen Carbonsäureanhydriden schließen. Für das  $\text{CO}_2$ -Signal, ebenso wie für das  $\text{CO}$ -Signal, kann ein Anstieg beginnend bei ca.  $700^\circ\text{C}$  festgestellt werden. Die Ursache für den Anstieg der Signale ist mit der Sublimation der Probe zu begründen, und nicht mit der Zersetzung einer auf der Probe vorhandenen funktionellen Gruppe.

Die Resultate der Modellsubstanzen können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Graphit unterscheidet sich, in Bezug auf seine funktionellen Gruppen, von den vorher untersuchten Modellrußen deutlich. Nur eine funktionelle Gruppe wird anhand ihrer Zersetzungsprodukte beobachtet. Hexabenzocoronen ist zwar bezüglich seiner funktionellen Gruppen mit Rußen durchaus vergleichbar. Die geringe thermische Stabilität (siehe Abschnitt 2.1.1, Seite 16) schließt die Verwendung als Modellsubstanz aber bereits vor der in Abschnitt 3.1.5 beschriebenen Charakterisierung der Dieselruße weitgehend aus.

### **3.1.5 Charakterisierung der Dieselruße**

Es sind dies die Ruße TDI, A1, B1, P1, A2 und B2, die bereits in Abschnitt 2.1.3 (Seite 18) grundlegend beschrieben wurden.

#### *TDI-Ruß*

Bei diesem Ruß handelt es sich um eine Probe aus einem VW-TDI Motor, der unter Niederlastbedingungen betrieben wurde (siehe Abschnitt 2.1.3, Seite 18). Dieser Dieselruß wurde untersucht, da er im Gegensatz zu den anderen Dieselrußen nicht von einem Motorenprüfstand stammt. Die Probe wurde am Ende des Auspuffsystems eines VW-Transporters gesammelt, der im täglichen Betrieb zu Transportzwecken dient. Der Ruß ist daher geeignet, um mögliche signifikante Unterschiede in den funktionellen Gruppen im Vergleich zu den anderen Rußen, die von Motorenprüfständen stammen, aufzuzeigen. Solche Unterschiede sind jedoch nicht zu erwarten, da moderne Motoren- und Fahrzeugprüfstände auch Langzeitbelastungen simulieren können, bei denen die Betriebsparameter entsprechend den in der Realität zu erwartenden Spannen variiert werden. Abbildung 3.15 zeigt, daß 6 verschiedene funktionelle Gruppen auf dieser Probe anhand ihrer CO<sub>2</sub>-Signale unterschieden werden können. Die Fitprozedur erfolgt wie in Abschnitt 3.1.2 (Seite 46) beschrieben.

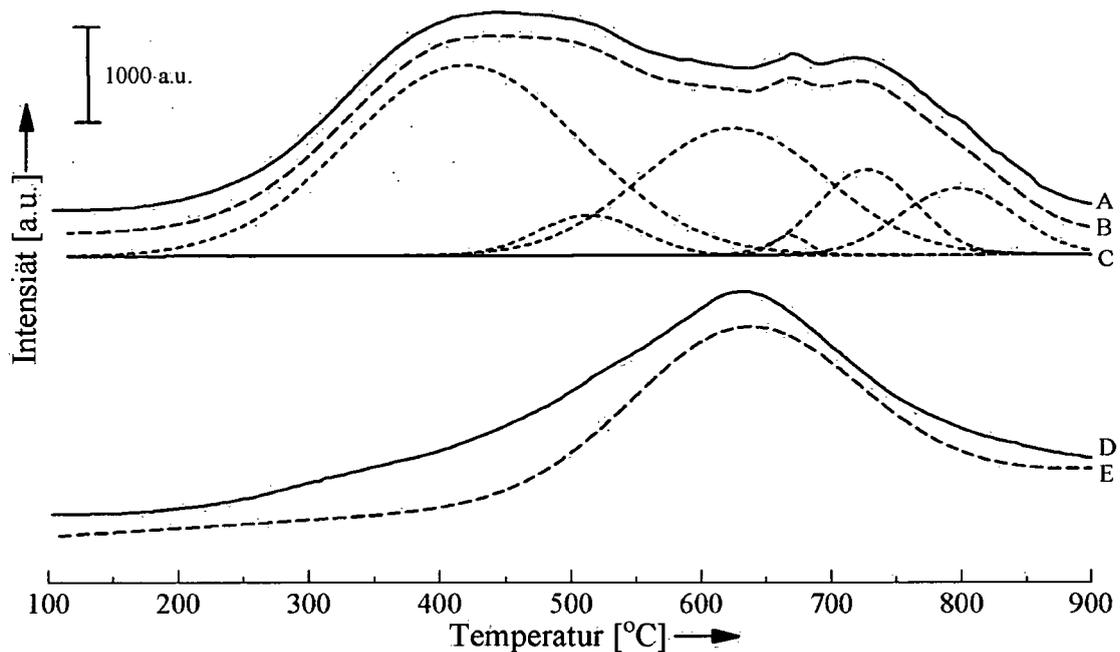


Abbildung 3.15: TDI-Ruß: (A) CO<sub>2</sub>-Meßkurve, (B) Fitkurve, (C) einzelne Gaussskurven, (D) CO-Meßkurve, (E) einzelne Fitkurve

Die CO<sub>2</sub>-Maxima bei 420°C und 510°C sind charakteristisch für die Zersetzung von Lactonen (Zuordnung anhand von Tabelle 3.1, Seite 43). Bei 630°C kann aufgrund des gleichzeitigen Auftretens eines CO-Signals auf die Zersetzung von Carbonsäureanhydriden geschlossen werden. Ein weiteres CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum, mit vergleichsweise geringer Intensität, ist bei 665°C zu beobachten. Dabei handelt es sich um ein Lacton, das eine für diese Verbindungsklasse vergleichsweise hohe thermische Stabilität aufweist. Zu beachten sind weiters Signale bei 730°C und 800°C. CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaxima bei solch hohen Zersetzungstemperaturen sind in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Auch wenn sie in Kombination mit einem CO-Signal auftreten würden, wäre eine solch hohe Zersetzungstemperatur für Carbonsäureanhydride ungewöhnlich.

Ruß A1

Wie in Abschnitt 2.1.3 (Seite 18) beschrieben, stammt der Ruß A1 aus einem Euro-III Dieselmotor, der bei wechselnden Lastbedingungen betrieben wurde. Diese Probe wurde am Anfang des Auspuffsystems, noch vor dem Oxidationskatalysator gesammelt, und kam daher nur bei hohen Temperaturen ( $>400^{\circ}\text{C}$ ) mit dem Abgas in Kontakt. Im Sammelsystem wurde der Ruß schlagartig abgekühlt. Dies geschieht in einem sogenannten Verdünnungstunnel, in dem die Probe und das mitgeführte Abgas mit großen Volumenmengen kalter Luft vermischt werden. Die Abscheidung erfolgte durch gezielte Strömungsumlenkung auf inertem Material. Abbildung 3.16 zeigt das zugehörige  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Desorptionssignal. Auffällig ist die geringe Zahl an funktionellen Gruppen, die anhand ihrer zugehörigen Gausskurven bestimmt werden.

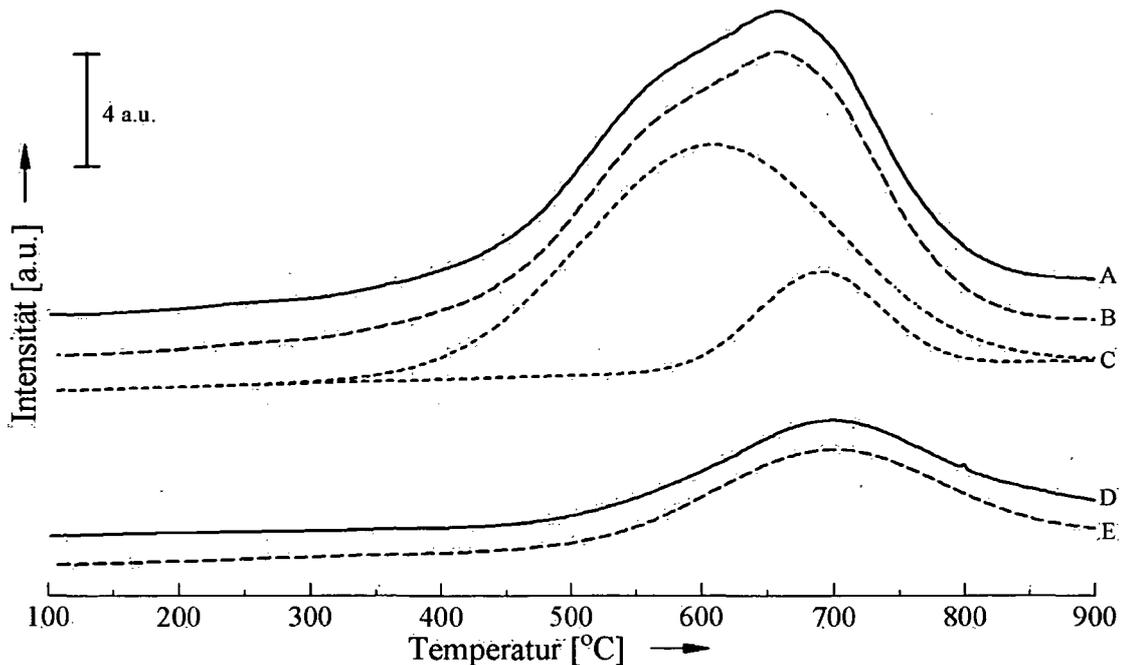


Abbildung 3.16: Ruß A1, (A)  $\text{CO}_2$ -Meßkurve, (B) Fitkurve, (C) einzelne Gausskurven, (D)  $\text{CO}$ -Meßkurve, (E) Fitkurve

Zwei  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignale werden bei  $600^{\circ}\text{C}$  und  $700^{\circ}\text{C}$ , ähnlich wie bei Printex 90 (siehe Abschnitt 3.1.3, Seite 57), beobachtet. Das erste Signal ist charakteristisch für die Zersetzung

eines Lactons und das Zweite, in Kombination mit einem CO-Maximum, für die Zersetzung eines Carbonsäureanhydrids. Dieser Ruß weist, ebenfalls wie Printex 90, mit  $301\text{m}^2/\text{g}$  eine für Ruße vergleichsweise hohe spezifische Oberfläche auf.

### Ruß B1

Ruß B1 wurde, wie auch Ruß A1, vor dem Oxidationskatalysator eines Euro-III-Motors gesammelt, der ebenfalls unter wechselnden Lastbedingungen betrieben wurde. Es kam jedoch ein anderes Probenentnahmesystem zum Einsatz. Diese Rußprobe wurde auf einem

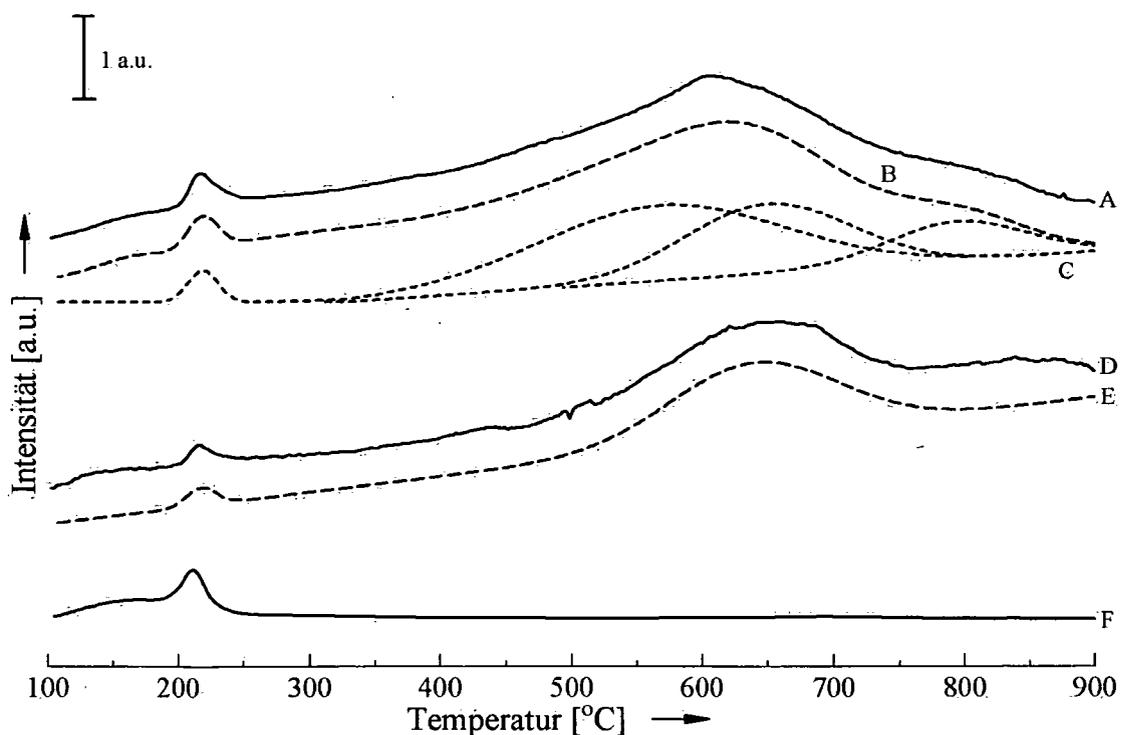


Abbildung 3.17: Ruß B1, (A)  $\text{CO}_2$ -Meßkurve, (B) Fitkurve, (C) einzelne Gaussskurven, (D) CO-Meßkurve, (E) Fitkurve, (F) NO-Signal

Cellulosenitratfilter abgeschieden, der auch als Verunreinigung in der Probe vorhanden ist. Bei der thermischen Zersetzung des Filters tritt ein Desorptionsmaximum bei  $220^\circ\text{C}$  in der  $\text{CO}_2$ -, der CO-, und der NO-Meßkurve auf (Abbildung 3.17 - Kurven A, D und F). Wie Ruß A1, weist auch

Ruß B1 nur funktionelle Gruppen mit neutralen bis basischen Eigenschaften auf. Dies ist typisch für Ruße, die zu Beginn des Abgassystems bei hohen Temperaturen gesammelt wurden. Die heterogenen Reaktionen an der Partikeloberfläche auf dem Weg durch das Abgassystem, während der gleichzeitigen Abkühlung, haben nicht stattgefunden.

Die Zersetzung eines Lactons wird durch ein CO<sub>2</sub>-Signal bei 560°C angezeigt, jene eines Carbonsäureanhydrids durch ein gemeinsames CO<sub>2</sub>- und CO-Maximum bei 650°C. Bei 800°C kann ein weiteres CO<sub>2</sub>-Desorptionssignal mit einer Gaußkurve angefügt werden. Wie bei TDI-Ruß und bei Monarch 120 (Abschnitt 3.1.3, Seite 55), kann die Frage nach der Art der entsprechenden funktionellen Gruppe nicht eindeutig beantwortet werden. Carbonsäureanhydride scheinen ausgeschlossen, da ein gleichzeitiges CO-Signal fehlt. Diese würden auch keine so hohe thermische Stabilität aufweisen. Quinone wären thermisch zwar ausreichend stabil, da sie erst bei 800°C zersetzt werden. Das Spaltprodukt wäre jedoch CO. Somit kommt eigentlich nur eine Lacton-Gruppe als Ausgangsverbindung in Frage. Die höchsten in der Literatur beschriebenen Zersetzungstemperaturen für Lactone liegen jedoch bei 650°C [Marchon 1988, Zhuang 1994]. Eine eindeutige Zuordnung zu einer funktionellen Gruppe ist somit letztendlich nicht möglich.

### Ruß P1

Bei dieser Probe handelt es sich um Ruß aus einem Busmotor (siehe Abschnitt 2.1.3 Seite 18), der auf einem Prüfstand gelaufen ist. Simuliert wurde ein 3-Halt/ km Zyklus. Es sind insgesamt 3 CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaxima zu beobachten. Die CO<sub>2</sub>-Signale bei 450°C und 530°C treten ohne ein gleichzeitiges CO-Maximum auf und sind daher thermisch unterschiedlich stabilen Lactonen zuzuordnen. Bei ca. 650°C kann das, für die Zersetzung von Carbonsäureanhydriden charakteristische, gleichzeitige Auftreten eines CO<sub>2</sub>- und CO-Signals beobachtet werden. Ein weiteres CO-Desorptionsmaximum bei 870°C zeigt, daß Carbonyle, Ether oder Quinone vorhanden sind. Diese Probe wurde zwar am Ende des Auspuffsystems gesammelt, von ihren funktionellen Gruppen her ähnelt sie jedoch jenen Proben, die vor dem Oxidationskatalysator gesammelt wurden (Ruß A1, Ruß B1), bzw. solchen die mit der Furnace-Rußmethode hergestellt wurden (Printex 90, Abschnitt 3.1.3, Seite 57). Das Fehlen saurer funktioneller Gruppen kann damit erklärt werden, daß die Betriebstemperatur durch das wiederholt simulierte Halten und Anfahren des Motors vergleichsweise niedrig bleibt.

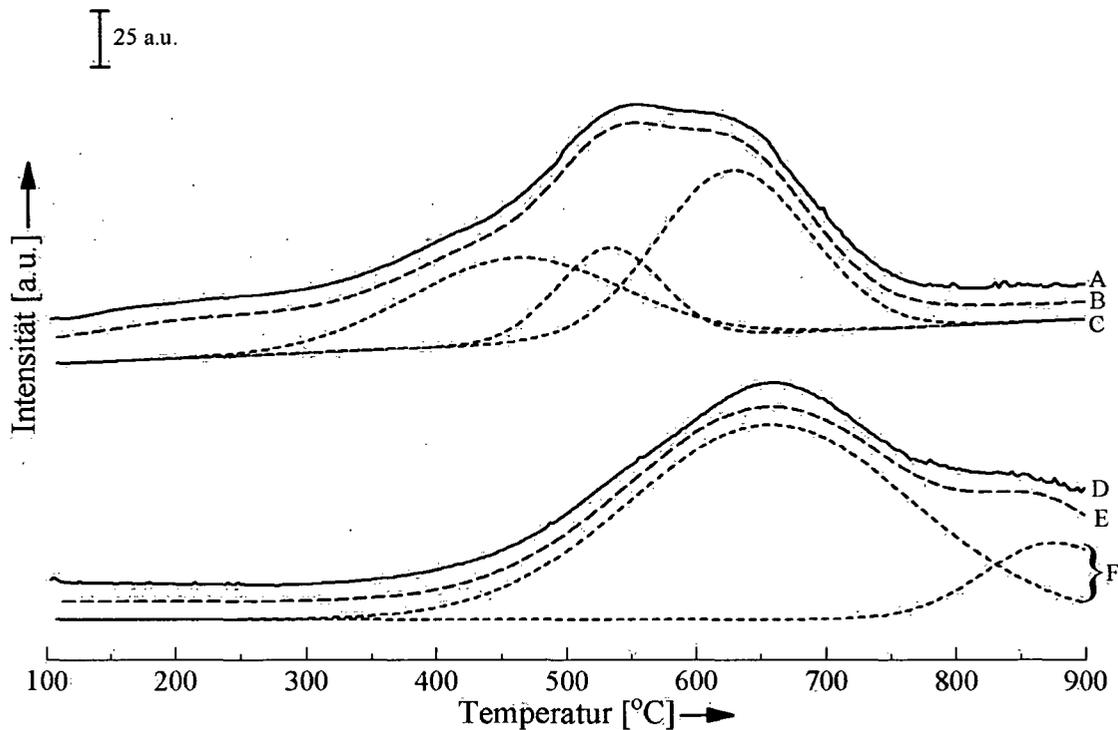


Abbildung 3.18: Ruß P1, (A) CO<sub>2</sub>-Meßkurve, (B) Fitkurve, (C) einzelne Gaussskurven, (D) CO-Meßkurve, (E) Fitkurve, (F) einzelne Gaussskurven

### Ruß A2

Ruß A2 wurde zwar unter definierten Bedingungen (Euro-III TDI-Motor bei Niederlast, Abschnitt 2.1.3, Seite 18) hergestellt, die Probe wurde im Gegensatz zu den Rußen A1 und B1 jedoch am Ende des Auspuffsystems gesammelt. Daraus resultiert eine Vielzahl von funktionellen Gruppen an der Oberfläche. Diese können wieder anhand ihrer durch Gaussskurven angefitzten CO<sub>2</sub>-Maxima unterschieden werden. Jenes bei 210°C ist charakteristisch für funktionelle Gruppen mit sauren Eigenschaften, jenes bei 350°C für Lactone.

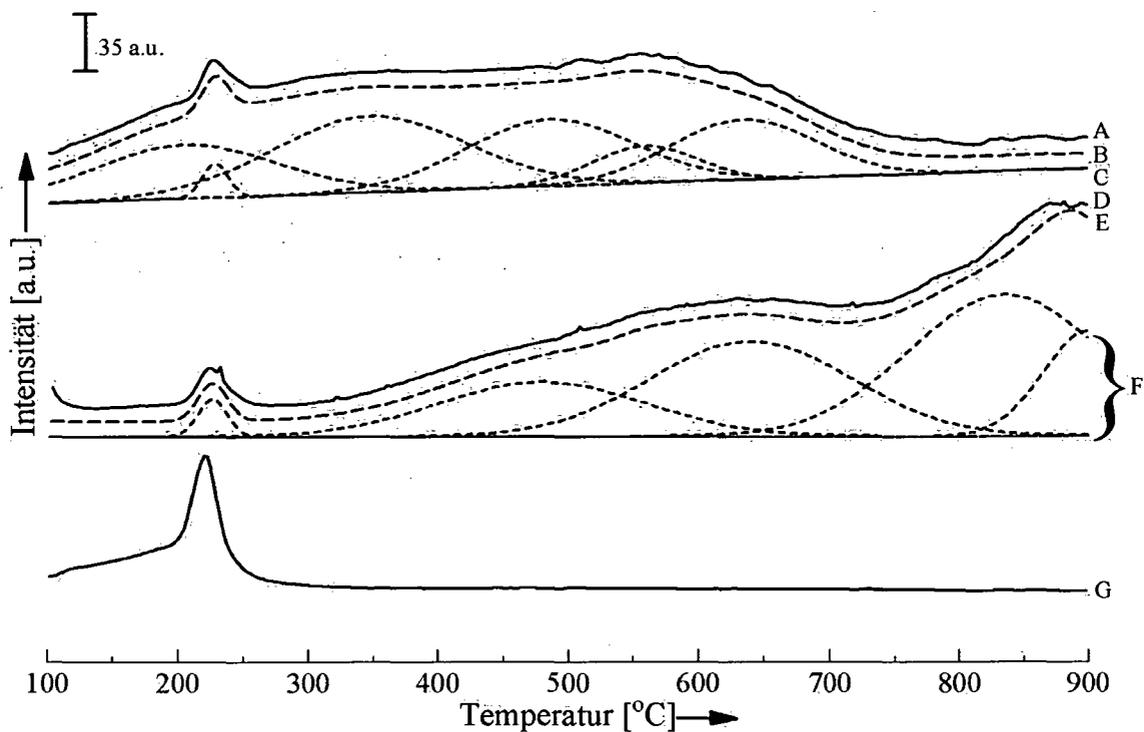


Abbildung 3.19: Ruß A2, (A) CO<sub>2</sub>-Meßkurve, (B) Fitkurve, (C) einzelne Gauskurven, (D) CO-Meßkurve, (E) Fitkurve, (F) einzelne Gauskurven, (G) NO-Signal

Bei 480°C ist ein gemeinsames Desorptionsmaximum im CO<sub>2</sub>- und CO-Signal zu beobachten. Daraus kann, wie auch bei einer Desorptionstemperatur von 640°C, auf die Zersetzung von Carbonsäureanhydriden geschlossen werden. Bei 560°C ist wiederum nur ein CO<sub>2</sub>-Maximum vorhanden, es handelt sich daher um ein Lacton. Besonders erwähnenswert ist, daß das Zersetzungssignal dieses Lactons zwischen den Signalen der beiden thermisch unterschiedlich stabilen Carbonsäureanhydride liegt. Bei 830°C und bei einer Temperatur über 900°C sind weitere CO-Maxima zu beobachten. Deren Auftreten kann mit der Zersetzung zweier relativ stabiler, unterschiedlicher Carbonyle, Ether oder Quinone erklärt werden. Das gemeinsame scharfe Maximum des CO<sub>2</sub>-, des CO- und des NO-Signals bei 220°C ist, wie auch bei Ruß B1, auf die Verunreinigung der Probe mit dem Filtermaterial Cellulosenitrat zurückzuführen.

Ruß B2

Bei Ruß B2 handelt es sich um Dieselruß aus einem Euro-IV Motor, der bei Niederlast (Abschnitt 2.1.3, Seite 18) betrieben wurde. Gesammelt wurde die Probe wiederum auf einem Cellulosenitratfilter am Ende des Auspuffsystems. Die vorhandenen funktionellen Gruppen können Abbildung 3.20 entnommen werden.

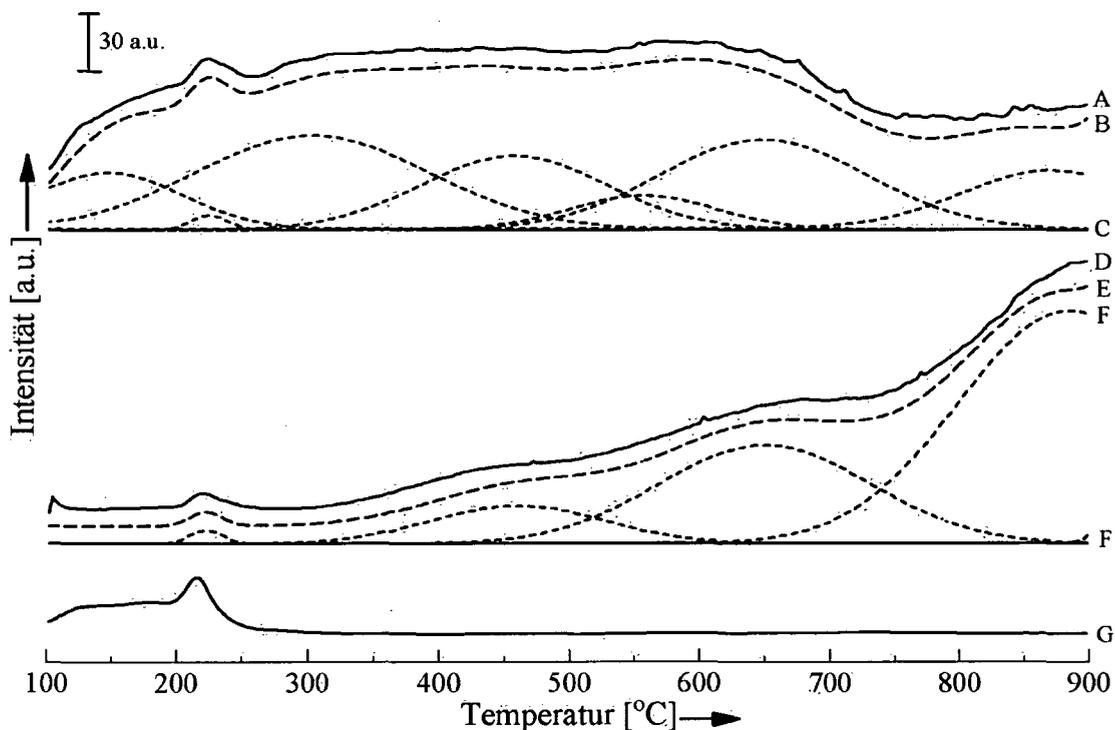


Abbildung 3.20: Ruß B2, (A) CO<sub>2</sub>-Meßkurve, (B) Fitkurve, (C) einzelne Gausskurven, (D) CO-Meßkurve, (E) Fitkurve, (F) einzelne Gausskurven, (G) NO-Signal

In seinen funktionellen Gruppen unterscheidet sich Ruß B2 von Ruß A2 nur durch die Position der beiden thermisch am wenigsten stabilen funktionellen Gruppen. Sie werden bei diesem Ruß bereits bei 150°C bzw. bei 300°C anhand ihrer CO<sub>2</sub>-Maxima beobachtet. Sämtliche anderen funktionellen Gruppen können anhand ihrer CO<sub>2</sub>- und CO-Signale entsprechend jenen auf Ruß A2 zugeordnet werden (siehe auch Tabelle 3.4, Seite 78). Auch das für die Zersetzung von Lactonen charakteristische CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum bei 560°C ist wiederum zu beobachten und liegt zwischen den Desorptionsmaxima zweier Carbonsäureanhydride (460°C und 650°C).

Im CO<sub>2</sub>- und CO-Signal zeigt sich ein weiteres, gemeinsames Desorptionsmaximum bei 860°C. Die deutlich höhere Intensität des CO-Signals ist ein möglicher Hinweis auf die Zersetzung eines Carbonsäureanhydrids gemeinsam mit Carbonylen, Ethern oder Quinonen.

Trotz der Ähnlichkeit in den funktionellen Gruppen, wie bei den Rußen A2 und B2, können sich die Strukturen einzelner Rußproben erheblich unterscheiden. Die TEM-Aufnahmen eines Euro-III und eines Euro-IV Rußes (Abbildung 3.21 und 3.22) zeigen dies deutlich.

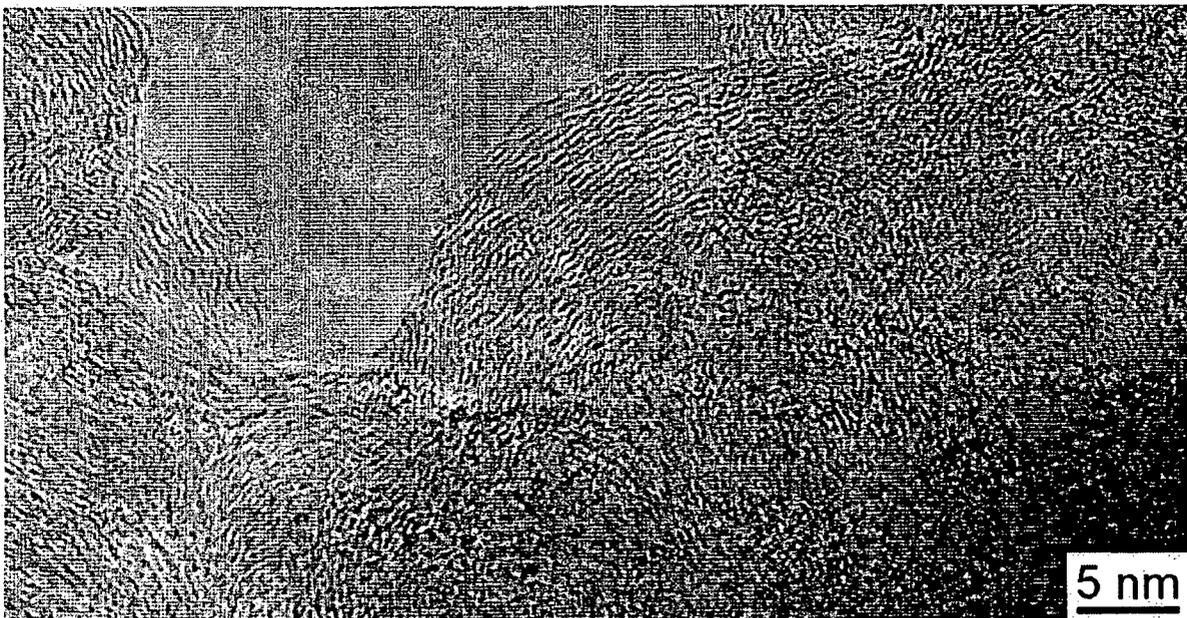


Abbildung 3.21: TEM Aufnahme von Euro III-Ruß [Su 2004]

Die einzelnen Rußkristallite sind, wie in Abbildung 3.22 auch schematisch dargestellt, deutlich zu erkennen. Euro-III Ruß (Abbildung 3.21) zeigt wenig gekrümmte, ausgedehnte graphitische Ebenen. Das steht in Einklang mit der, anhand von Abbildung 1.1 (Seite 2) beschriebenen, durchschnittlichen Partikelgröße von 0,5µm. Diese Teilchen machen den Großteil der Ruß-Gesamtmasse aus. Euro-IV Ruß, mit einem mittleren Partikeldurchmesser von ca. 0,01µm, weist eine deutlich stärkere Krümmung, mit geringerer Ausdehnung der graphitischen Ebenen, auf.

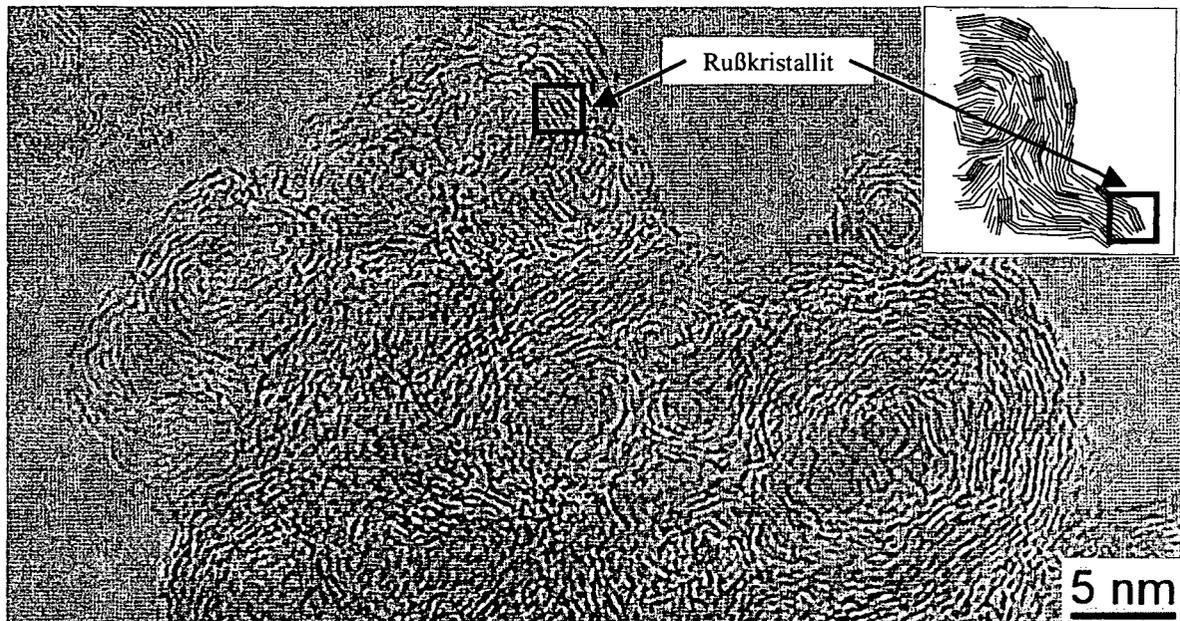


Abbildung 3.22: TEM-Aufnahme von Euro-IV Ruß [Su 2004]

Um Erkenntnisse über eventuelle Unterschiede in der Struktur der in dieser Arbeit verwendeten Ruße und Modellsubstanzen zu gewinnen, wurde die Ramanspektroskopie als Methode gewählt (siehe auch Abschnitt 2.5, Seite 36). C-C Schwingungen des Kohlenstoffgerüsts können untersucht werden. Diese liefern Informationen über Defektstrukturen in den Proben.

### **3.2 Ramanspektroskopie an Rußen**

Normalerweise werden für die strukturelle Charakterisierung von hochgeordneten Feststoffen (kristalline Fernordnung) Diffraktionstechniken eingesetzt. Solche Methoden sind bei Rußen aber nicht zielführend, wie Abbildung 3.23 deutlich zeigt.

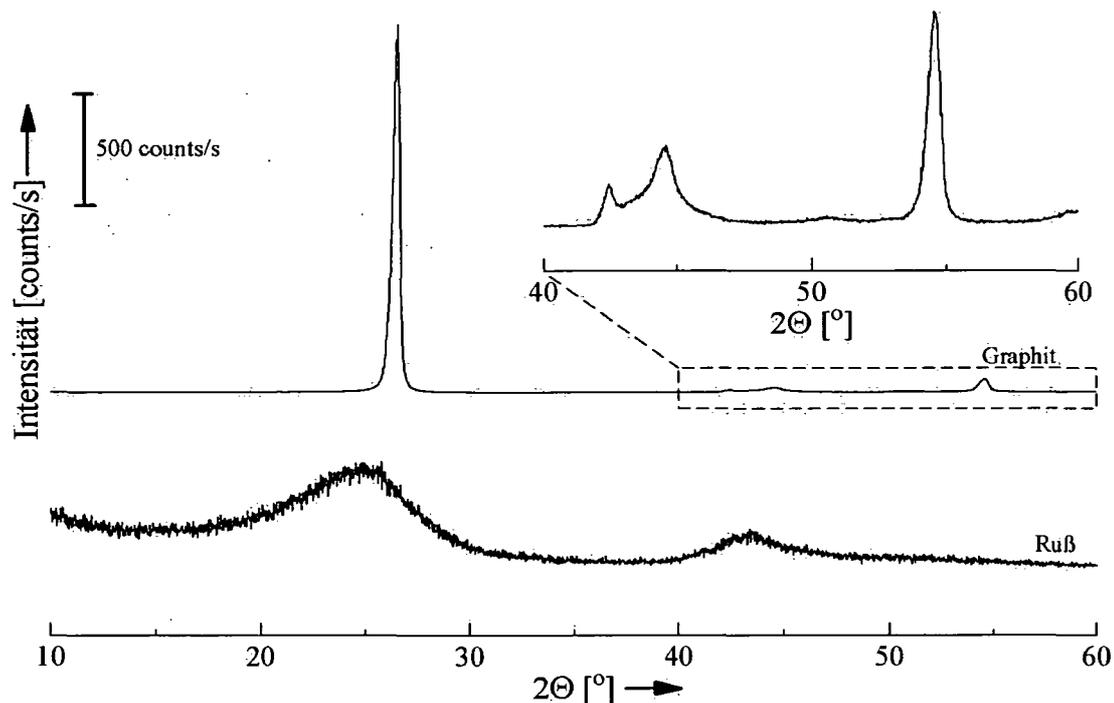


Abbildung 3.23: Röntgendiffraktogramme von Graphit und Ruß

Im Vergleich zu Graphit, der 4 scharfe Reflexe bei  $26,8^\circ$  (002-Ebene),  $42,3^\circ$  (100-Ebene),  $44,5^\circ$  (101-Ebene) und  $54,9^\circ$  (102-Ebene) zeigt, sind bei Ruß nur zwei sehr breite Reflexe mit ihren Intensitätsmaxima bei  $24,2^\circ$  und  $43,4^\circ$  zu beobachten. Dies liegt an den sehr kleinen Kristalliten und der schwach ausgeprägten Fernordnung. Dagegen kann die Nahordnung, die signifikanten Einfluß auf die Molekülstruktur hat, über die Ramanspektroskopie erfaßt werden. Die Ramansignale von Graphitkristalliten werden von Gitterschwingungen verursacht und sind, wie bereits im experimentellen Teil erwähnt (Abschnitt 2.5, Seite 36), sehr sensitiv gegenüber dem Grad der strukturellen Unordnung der Probe. Bei hochreinem Graphit tritt im Bereich von  $1000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$  nur ein scharfes Ramansignal auf (Abbildung 3.24 – Graphit SHER), dieses liegt bei  $1580\text{cm}^{-1}$ . Banden im Bereich von  $2000\text{-}4000\text{cm}^{-1}$  werden durch Ober- und Kombinationsschwingungen verursacht [Sadezky 2005].

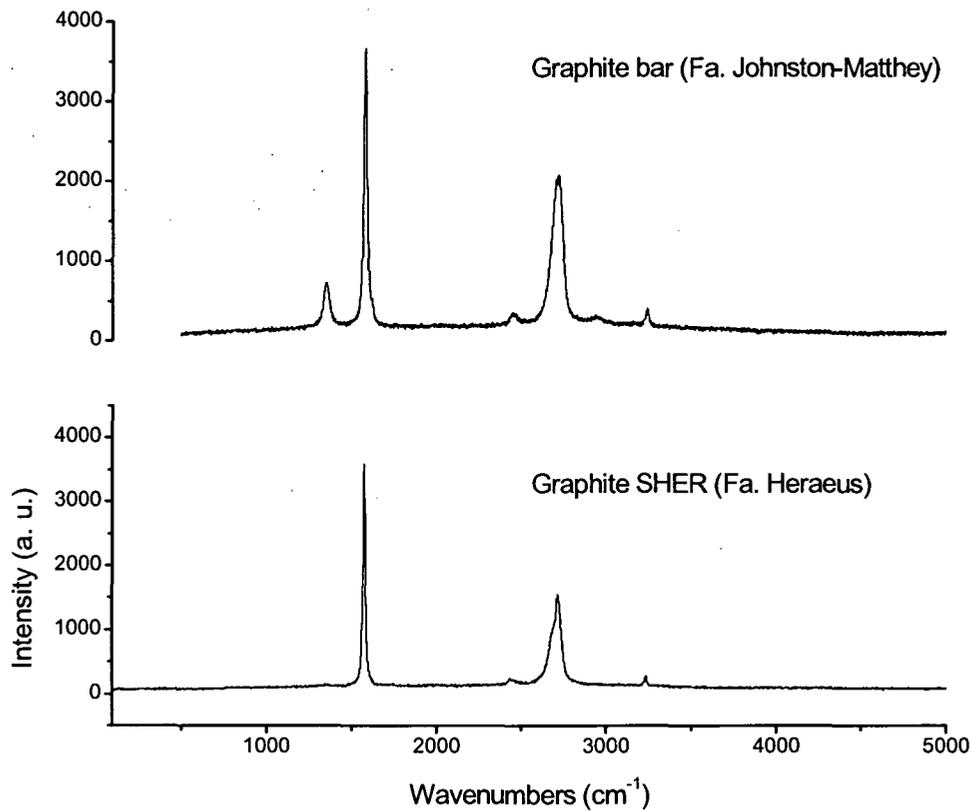


Abbildung 3.24: Ramanspektren von hochreinem Graphit (SHER) und eines Graphitstabes mit Verunreinigungen [Sadezky 2005]

Bereits ein geringer Grad an Verunreinigungen führt zu zusätzlichen Signalen (siehe z.B. das Ramanspektrum eines Graphitstabes mit Verunreinigungen durch Metalle, Abbildung 3.24 – oben), die bei  $1580\text{cm}^{-1}$  und  $1350\text{cm}^{-1}$  auftreten. Dieselben Banden werden in den Ramanspektren von Rußen beobachtet. Das Spektrum einer typischen Rußprobe ist in Abbildung 3.25 dargestellt.

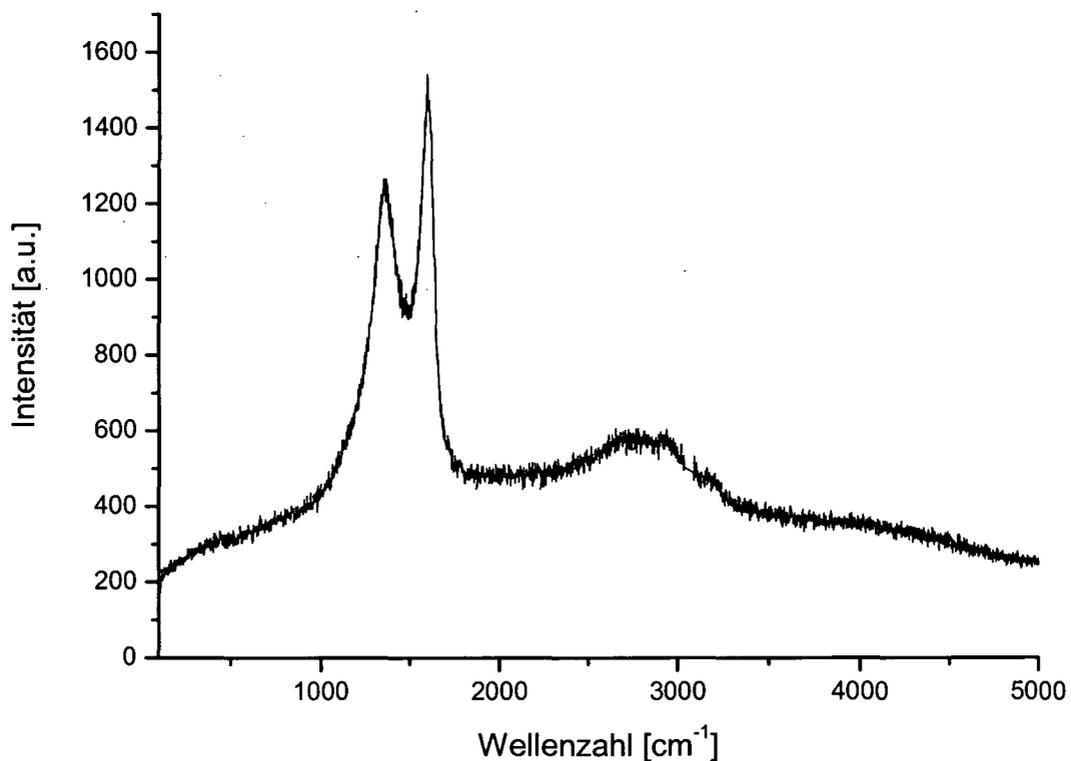


Abbildung 3.25: Ramanspektrum eines Dieselrußes

Im Vergleich zum Spektrum des hochreinen Graphits, werden deutlich höhere Halbwertsbreiten der Banden bei  $1580\text{cm}^{-1}$  und bei  $1350\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Das ist ein deutlicher Hinweis auf die strukturelle Unordnung der Rußproben. Diese beiden Banden setzen sich aus fünf experimentell nachgewiesenen Einzelsignalen zusammen [Sadezky 2005] (siehe Abbildung 3.26). In der Studie von Sadezky et al. wurden Untersuchungen an Graphit, sowie an Modell- und Dieselrußen durchgeführt. Es wurden die in der Literatur vorhandenen Einzelinformationen zur Ramanspektroskopie an Ruß systematisch zusammengeführt und diskutiert. Außerdem wurde erstmals eine systematische Untersuchung der Oberschwingungen von Ruß im Bereich von  $2000\text{cm}^{-1}$  bis  $4000\text{cm}^{-1}$  durchgeführt und mit einer mathematischen Fitprozedur evaluiert.

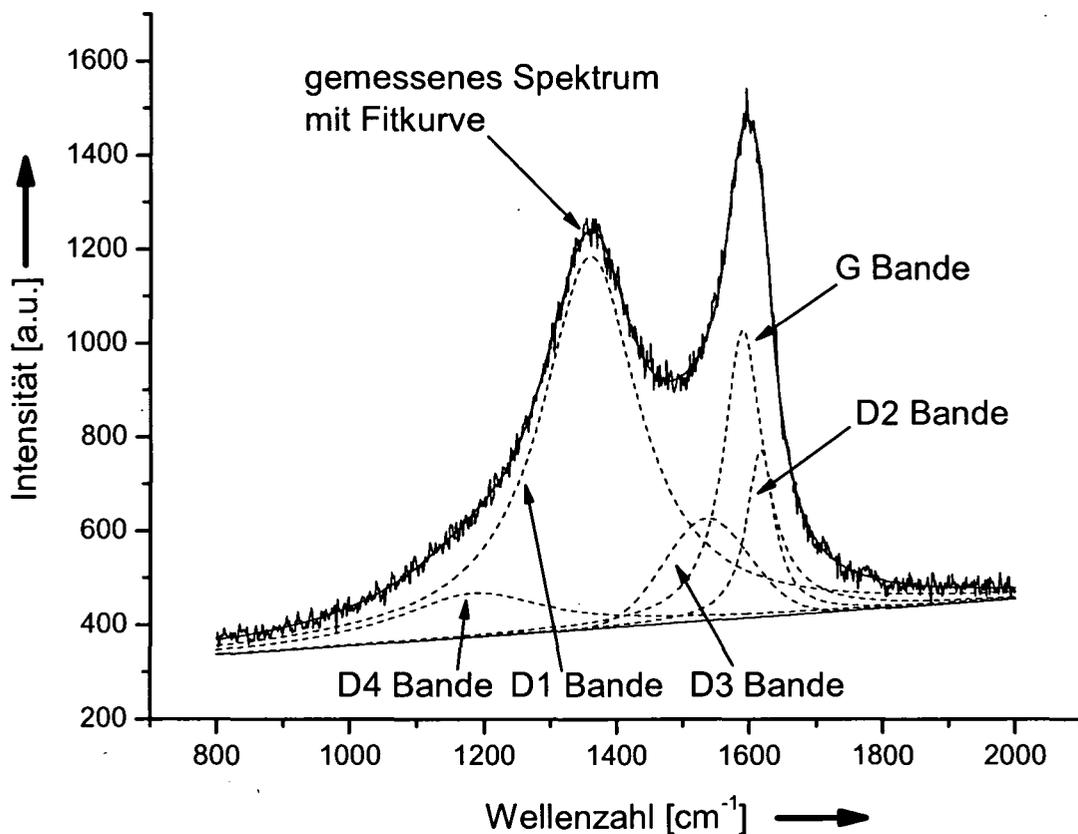


Abbildung 3.26: Ramanspektrum eines Dieselrußes mit Kurvenanpassung der individuellen Banden [Sadezky 2005]

Jedes der fünf bereits erwähnten Einzelsignale ist für eine bestimmte Schwingung charakteristisch (siehe Tabelle 3.3, Seite 77). Mit Ausnahme der Bande D3, bei der es sich um eine Gaußskurve handelt, haben alle iterativ angepassten Banden Lorentz-Form. Die Ramanspektren von Kohlenstoffproben liefern Erkenntnisse über die Größe der graphitischen Domänen [Sze 2001] und, wie bereits erwähnt, über die strukturelle Ordnung bzw. Unordnung der jeweiligen Probe [Sadezky 2005, Beyssac 2003]. Von speziellem Interesse ist dabei das Verhältnis der Intensität der Bande D3 ( $I_{D3}$ ) zur Intensität der G-Bande ( $I_G$ ), als Maß für den Anteil an amorphen Kohlenstoff. Das Verhältnis  $I_{D1}$  zu  $I_G$  stellt eine Kenngröße für die Anzahl der Kanten der graphitischen Ebenen dar. Die Unterschiede zwischen den Intensitätsverhältnissen  $I_{D3}$  zu  $I_G$ , bzw.  $I_{D1}$  zu  $I_G$  der einzelnen Rußproben sind jedoch nicht signifikant. Daher ist auch nur das Raman-Spektrum eines Dieselrußes exemplarisch gezeigt.

Die Raman-Spektroskopie liefert somit Informationen über den Grad der strukturellen Unordnung einer Kohlenstoffprobe. Zusätzlich kann der Anteil an amorphen Kohlenstoff bestimmt werden und Erkenntnisse über die Zahl der Kanten der graphitischen Ebenen in der Probe gewonnen werden. Die Methode erfüllt jedoch nicht die hohen Erwartungen bezüglich der Ermittlung von strukturellen Unterschieden zwischen den einzelnen Rußproben. Für Aussagen über die Reaktivität von Rußen gegenüber  $\text{NO}_2$  (siehe Abschnitt 4, Seite 81) ist sie ebenfalls nicht geeignet und wird daher nicht weiter verwendet.

Tabelle 3.3: Zuordnung der Raman-Banden für Ruß und Graphit

Bande	Ramanverschiebung [ $\text{cm}^{-1}$ ]			Schwingungsmodus*
	Ruß	Graphit (verunreinigt)	Graphit (hochrein)	
G	$\sim 1580\text{cm}^{-1}$	$\sim 1580\text{cm}^{-1}$	$\sim 1580\text{cm}^{-1}$	ideales Graphitgitter ( $E_{2g}$ -Symmetrie)
D1	$\sim 1350\text{cm}^{-1}$	$\sim 1350\text{cm}^{-1}$	-	gestörtes Graphitgitter (Kanten der Graphitebenen, $A_{1g}$ -Symmetrie)
D2	$\sim 1620\text{cm}^{-1}$	$\sim 1620\text{cm}^{-1}$	-	gestörtes Graphitgitter (Oberflächen-Graphitebenen, $A_{1g}$ -Symmetrie)
D3	$\sim 1500\text{cm}^{-1}$	-	-	amorpher Kohlenstoff
D4	$\sim 1200\text{cm}^{-1}$	-	-	gestörtes Graphitgitter ( $A_{1g}$ -Symmetrie, ionische Verunreinigungen)

\* [Tuinstra 1970, Al-Jishi 1982, Wang 1990, Cuesta 1994, Dippel 1999]

### 3.3 Zusammenfassung der Charakterisierung der unbehandelten Proben

In Tabelle 3.4 sind nochmals die funktionellen Gruppen aller untersuchten Proben, mit der Lage ihrer Desorptionsmaxima, aufgelistet. Dabei wird eine Einteilung in 4 Kategorien (saure funktionelle Gruppen, neutrale funktionelle Gruppen, Carbonsäureanhydride sowie Carbonyle, Ether und Quinone) getroffen.

Tabelle 3.4: Zuordnung der Desorptionsmaxima zu funktionellen Gruppen (Zahlenwerte in °C)

Probenbezeichnung	Massen-signal	saure funktionelle Gruppen		neutrale funktionelle Gruppen			Carbonsäure-anhydride		Carbonyl-, Ether, Quinone	
Monarch 120	CO <sub>2</sub>		350	485	570	675				770
	OH						675 <sup>a</sup>			
Printex U	CO <sub>2</sub>	250	370	445	500	580	675	740		
	CO						675	740		740
	OH	250								
Printex 90	CO <sub>2</sub>						570	675		
	CO						570	675		
Palas	CO <sub>2</sub>		320	440						
Graphit	CO <sub>2</sub>					620				
HBC	CO <sub>2</sub>	220	350				450	550		
	CO						450	550		
TDI	CO <sub>2</sub>			420	510		640	665	730	800
	CO						640			
A1	CO <sub>2</sub>					600		700		
	CO							700		
B1	CO <sub>2</sub>				560		650			800
	CO						650			
P1	CO <sub>2</sub>			450	530		650			870
	CO						650			
A2	CO <sub>2</sub>	210	350		560		480	640		
	CO						480	640	830	900
B2	CO <sub>2</sub>	150	300		560		460	650		
	CO						460	650	860	900

a...Zersetzung von Phenolen

Je nach den Bedingungen bei der Entstehung der Probe treten saure, basische, oder sowohl saure als auch basische funktionelle Gruppen auf. Für alle Proben stellt sich die Frage, ob und wie sich die Unterschiede in der spezifischen Oberfläche (siehe Tabelle 2.1, Seite 19) und in den funktionellen Gruppen auf die Reaktivität gegenüber NO<sub>2</sub> auswirken. Jeder Dieselruß hat dabei einen Modellruß, der ihm in seinen Eigenschaften vergleichbar ist. Printex 90 weist wie die

Dieseruß A1, B1 und P1 nur funktionelle Gruppen mit basischer Natur auf. Monarch 120 entspricht weitgehend TDI-Ruß. Die Ruße Printex U, A2 und B2 stellen die Gruppe jener Proben dar, die auch funktionelle Gruppen mit sauren Eigenschaften haben. Es können somit die Ergebnisse an Modell- und Dieserrußen direkt miteinander verglichen werden. Andere Verhältnisse wurden auf dem Funkengeneratorruß Palas gefunden. Dieser wird zwar unter definierten Bedingungen im Labormaßstab hergestellt, er weist jedoch als einziger Ruß nur saure bis neutrale funktionelle Gruppen auf. Wenn er dennoch als Modellruß in Frage kommen soll, dann muß nachgewiesen werden, daß die Reaktion mit  $\text{NO}_2$  nach dem gleichen Mechanismus wie auf Dieserrußen abläuft. Auch die Modellsbstanz Graphit und HBC haben im Vergleich zu Rußen unterschiedliche Voraussetzungen für die Umsetzung mit  $\text{NO}_2$ . Das Interesse an diesen Substanzen gilt jedoch in erster Linie ihrer definierten Molekülstruktur, die für die Reaktion mit  $\text{NO}_2$  nur bestimmte Reaktionszentren zur Verfügung stellt. Ein Vergleich mit den Erkenntnissen zu den heterogenen Reaktionen von  $\text{NO}_2$  an Modell- und an Dieserrußen ist von besonderem Interesse. Die Frage dabei ist, ob sich nur das Ausmaß der Reaktion oder auch die grundlegenden Resultate unterscheiden.

Die in der Einleitung formulierten Fragestellungen können ausgehend von den bisher erhaltenen Resultaten nochmals konkretisiert werden:

- Können für die heterogene Reaktion von  $\text{NO}_2$  an Modellrußen, Modellsbstanz und an Dieserrußen unterschiedliche Ergebnisse beobachtet werden oder ist der Reaktionsmechanismus identisch?
- Kann anhand der Resultate, die auf Modellsbstanz erzielt wurden, auf das Vorhandensein ähnlicher oder sogar gleicher Reaktionszentren auf allen Rußen geschlossen werden?
- Bestehen systematische Unterschiede in der Reaktivität gegenüber  $\text{NO}_2$  zwischen Rußen, die nur wenige unterschiedliche funktionelle Gruppen an der Oberfläche tragen (Printex 90, Palas, A1, B1, P1), und solchen bei denen die Zahl an verschiedenen funktionellen Gruppen hoch ist (Monarch 120, Printex U, TDI, A2, B2)? Im Speziellen soll anhand der Ruße A2 und B2 die Frage beantwortet werden, ob sich die strukturellen Unterschiede

zwischen Euro-III und Euro-IV Ruß, die in der Literatur [Su 2004] anhand von TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 3.21 und 3.22, Seite 71 und 72) belegt sind, auch signifikant auf die Reaktivität auswirken.

- Gibt es einen Einfluß der spezifischen Oberfläche auf die Reaktivität gegenüber  $\text{NO}_2$ , der mittels TPD-MS feststellbar ist?
- Welche Aussagen über den Mechanismus der heterogenen Reaktion zwischen Ruß und  $\text{NO}_2$  können aus den TPD-MS Messungen und den DRIFT-Spektren abgeleitet werden?

## 4. Die heterogene Reaktion von NO<sub>2</sub> an Rußen und seinen Modellsubstanzen

Ziel dieser Untersuchungen ist es, die heterogene Reaktion von NO<sub>2</sub> an Modellrußen, Modellsubstanzen und Dieselrußen qualitativ zu verstehen, und entstehende funktionelle Gruppen mittels TPD-MS (siehe Abschnitt 2.3, Seite 22) und DRIFTS (siehe Abschnitt 2.4, Seite 28) als Untersuchungsmethoden zu charakterisieren. Dabei soll der Einfluß probenspezifischer Parameter (siehe Fragestellungen, Ende Kapitel 3) geklärt werden. Von weiteren Experimenten wird Aufschluß über den Mechanismus der heterogenen Reaktion von NO<sub>2</sub> an Rußen auf molekularer Ebene erwartet. Durch den Vergleich der Ergebnisse die an verschiedensten Dieselrußen, sowie an den Modellrußen Monarch 120, Printex U und Printex 90 gewonnen wurden, wird der Frage nach einer geeigneten Modellsubstanz für die Charakterisierung der bei der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> wirksamen Reaktionszentren nachgegangen. Weiters soll die Möglichkeit diskutiert werden, ob eine solche Modellsubstanz für die mechanistischen und kinetischen Experimente verschiedener Arbeitsgruppen eine gemeinsame Basis bereitstellt.

### 4.1 TPD-MS Untersuchung der heterogenen Reaktion mit NO<sub>2</sub>

#### 4.1.1 Umsetzung der Modellruße mit NO<sub>2</sub>

Die Untersuchung der heterogenen Reaktion von NO<sub>2</sub> an der Oberfläche von Rußen erfolgte im ersten Schritt unter Verwendung der in Abschnitt 3.1.3 (Seite 55) charakterisierten Modellruße. Mit den Modellrußen statt mit den Dieselrußen zu beginnen mag auf den ersten Blick weniger sinnvoll erscheinen, da das eigentliche Ziel ist die Erkenntnisse von Dieselrußen für die Ermittlung einer geeigneten Modellsubstanz zu nutzen. Für die Entwicklung der Untersuchungsmethoden TPD-MS und DRIFTS wurde aus folgendem Grund dennoch diese Vorgangsweise gewählt: Die Modellruße stehen in praktisch unbegrenzter Menge mit

reproduzierbaren Eigenschaften zur Verfügung. Experimente können beliebig oft wiederholt werden. Darüber hinaus kann anhand der drei verwendeten Modellruße Monarch 120, Printex U und Printex 90 auch der Einfluß der spezifischen Oberfläche ( $A_{\text{spez}}$ ) auf die Reaktivität überprüft werden.  $A_{\text{spez}}$  steigt von  $34\text{m}^2/\text{g}$  für Monarch 120, über  $90\text{m}^2/\text{g}$  für Printex U, auf  $406\text{m}^2/\text{g}$  für Printex 90 an (siehe Tabelle 2.1, Seite 19).

### Monarch 120

Die TPD-MS Resultate der Reaktion von Monarch 120 mit  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

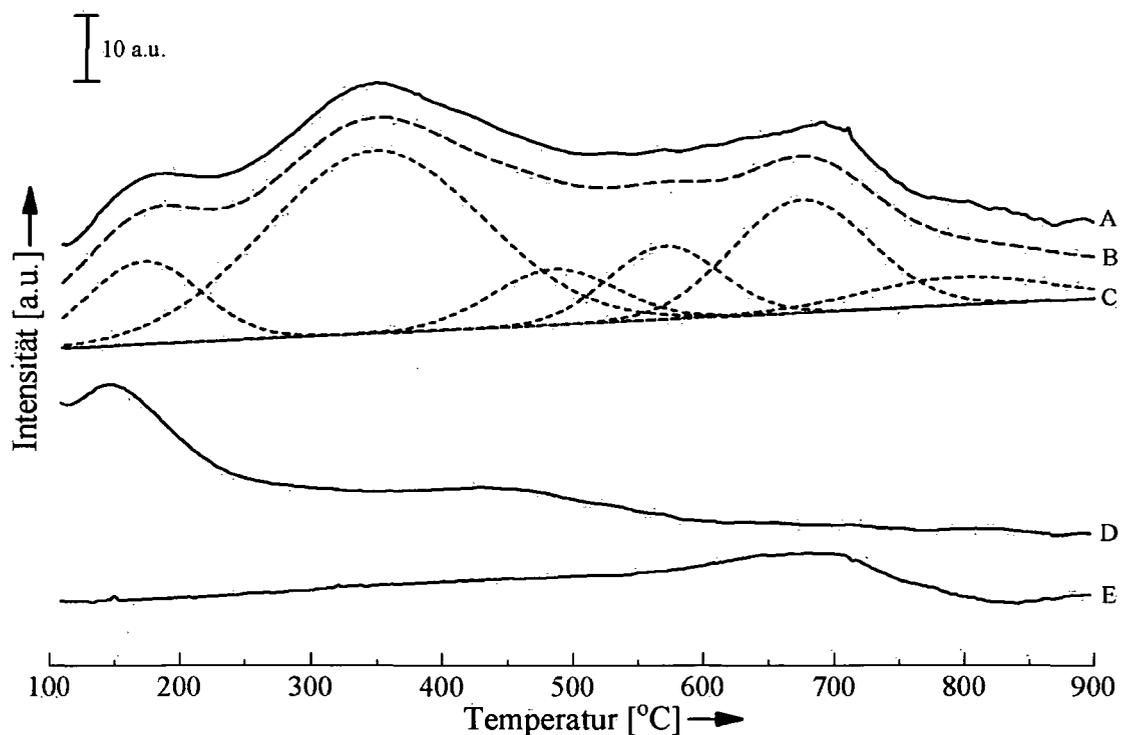


Abbildung 4.1: Monarch 120 nach Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur, (A)  $\text{CO}_2$ -Meßkurve, (B) Fitkurve, (C) einzelne Gausskurven, (D)  $\text{NO}$ -Meßkurve ( $\times 0.1$ ), (E)  $\text{CO}$ -Meßkurve

Nach der heterogenen Reaktion mit  $\text{NO}_2$  ist ein zusätzliches Maximum in der  $\text{CO}_2$ -Desorptionskurve (Kurve A) im Vergleich zur unbehandelten Probe (Abbildung 3.6, Seite 49) bei

160°C zu beobachten. Bei solch relativ tiefen Temperaturen zersetzen sich im Regelfall funktionelle Gruppen mit sauren Eigenschaften. Diese funktionelle Gruppe soll daher bis zur Klärung ihrer Molekülstruktur als *saure funktionelle Gruppe* bezeichnet werden. Desweiteren ist bei einer etwas niedrigeren Desorptionstemperatur (140°C) ein Maximum im NO-Signal zu beobachten (Kurve D – für eine bessere Darstellbarkeit wurden die Intensitätswerte dieser Kurve mit einem Faktor 0.1 multipliziert). Die Verschiebung des Maximums zu einer um 20°C geringeren Temperatur, als jene des zuvor erwähnten CO<sub>2</sub>-Maximums, wird durch die Überlagerung von zwei einzelnen Desorptionssignalen bedingt. Dabei handelt es sich um das NO-Signal resultierend aus der Desorption von reversibel adsorbiertem NO<sub>2</sub> und um jenes aus der Abspaltung von NO bei der Zersetzung der *sauren funktionellen Gruppe*. Bei der Desorption von reversibel adsorbiertem NO<sub>2</sub> wird ein vergleichsweise intensives NO-Signal beobachtet, da NO<sub>2</sub> im Massenspektrometer zum Großteil in NO und O fragmentiert [Kienitz 1968]. Die Überlagerung der beiden Desorptionsvorgänge wird in Abschnitt 5 (Seite 118) anhand von Experimenten mit systematischer Änderung des NO<sub>2</sub>-Drucks im Detail untersucht. Bei 670°C kann auch ein, im Vergleich zum unbehandelten Ruß (Abbildung 3.3, Seite 44), deutlich erhöhtes CO-Signal beobachtet werden (Abbildung 4.1, Kurve E). Dieses läßt auf die Bildung von Carbonsäureanhydriden bzw. von Carbonylen, Ethern oder Quinonen durch die Reaktion mit NO<sub>2</sub> schließen. DRIFT-Spektroskopie (Abschnitt 4.2.1, Seite 105) ermöglicht die genaue Identifikation dieser thermisch stabilen funktionellen Gruppen. Sämtliche weiteren Gruppen werden genauso wie auf der unbehandelten Probe beobachtet (siehe Abbildung 3.6, Seite 49; Tabelle 3.4, Seite 78).

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 400°C führt zu keinem grundlegend anderen Ergebnis (siehe Abbildung 4.2, Seite 84). Die funktionelle Gruppe mit einem Desorptionsmaximum bei 350°C, die auch auf unbehandeltem Ruß vorhanden ist, wird durch das Aufheizen auf 400°C zum Großteil thermisch desorbiert. Es kann nur mehr ein Restsignal mit deutlich verminderter Intensität beobachtet werden. Die Zersetzung der neugebildeten *sauren funktionellen Gruppe* ist anhand des CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximums bei 160°C zu erkennen. Im Vergleich zur unbehandelten Probe ist zusätzlich ein gemeinsames CO<sub>2</sub>- und NO-Maximum bei ca. 400°C vorhanden. Dieses Signal tritt auch bei anderen Rußen auf und

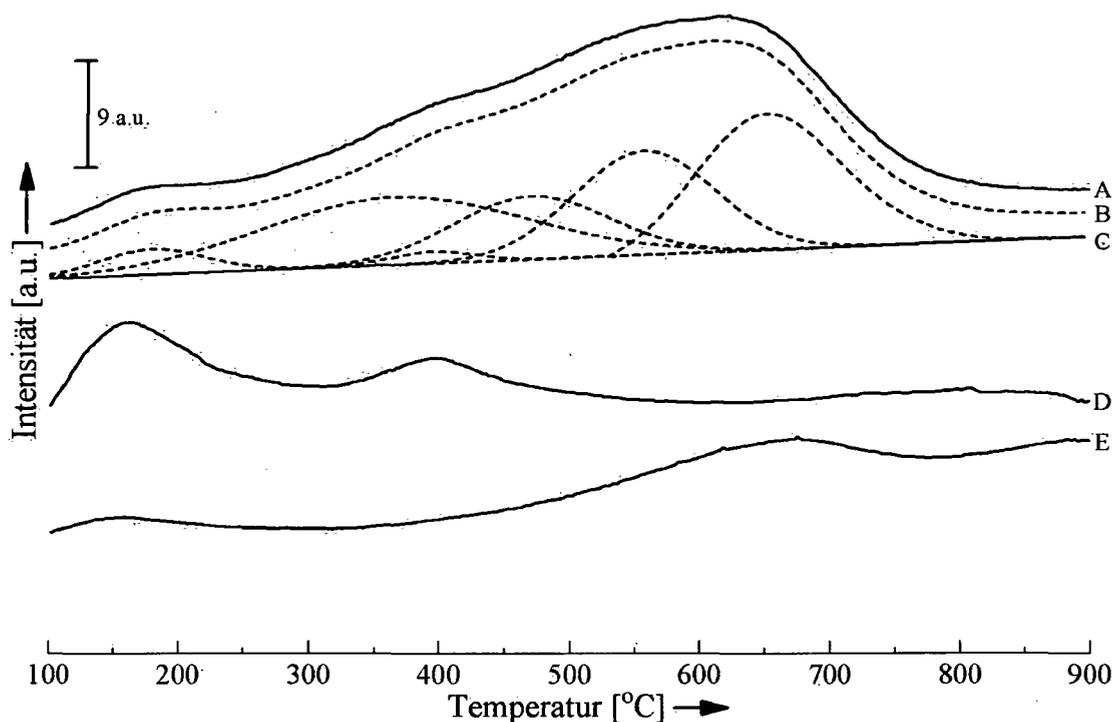


Abbildung 4.2: Monarch 120 nach Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei  $400^\circ\text{C}$ , (A)  $\text{CO}_2$ -Meßkurve, (B) Fitkurve, (C) einzelne Gaussskurven, (D)  $\text{NO}$ -Meßkurve ( $\times 0.1$ ), (E)  $\text{CO}$ -Meßkurve

wird bei der Diskussion des Reaktionsmechanismus genauer erläutert (Abschnitt 5, Seite 118). Bei dieser Reaktionstemperatur kommt es ebenfalls zur Bildung von Carbonsäureanhydriden oder von Carbonylen, Ethern bzw. von Quinonen, wie das  $\text{CO}$ -Maximum bei  $670^\circ\text{C}$  zeigt. Das  $\text{CO}_2$ -Signal bei  $770^\circ\text{C}$  ist wahrscheinlich (wie bei der unbehandelten Probe) weiter vorhanden, da die Reaktionstemperatur für eine thermische Zersetzung zu niedrig ist. Die Meßkurve zeigt jedoch in diesem Bereich keine Schulter, daher war es unmöglich diese funktionelle Gruppe mittels einer Gaussskurve anzufitten.

Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $700^\circ\text{C}$  führt nicht zu einem weiteren Anstieg der Reaktivität von Monarch 120 gegenüber  $\text{NO}_2$  (siehe Abbildung 4.3). Sämtliche funktionelle Gruppen mit einer thermischen Stabilität unterhalb der Reaktionstemperatur von  $700^\circ\text{C}$  werden beim Ausheizen zersetzt. Gleichzeitig werden durch die Umsetzung mit  $\text{NO}_2$  neue funktionelle Gruppen gebildet. Es handelt sich dabei um die bereits in den Experimenten bei Raumtemperatur und bei  $400^\circ\text{C}$  nachgewiesene *saure funktionelle Gruppe* mit ihrem  $\text{CO}_2$ -Desorptionsmaximum bei  $160^\circ\text{C}$  und um eine funktionelle Gruppe die durch ein  $\text{CO}_2$ -Maximum bei  $540^\circ\text{C}$

charakterisiert wird. Diese wird als Lacton zugeordnet, da kein gleichzeitiges  $\text{CO}$ -Signal zu beobachten ist. Das einzige  $\text{CO}$ -Desorptionsmaximum tritt, wie zuvor bei einer Reaktionstemperatur von  $400^\circ\text{C}$ , bei  $670^\circ\text{C}$  auf.

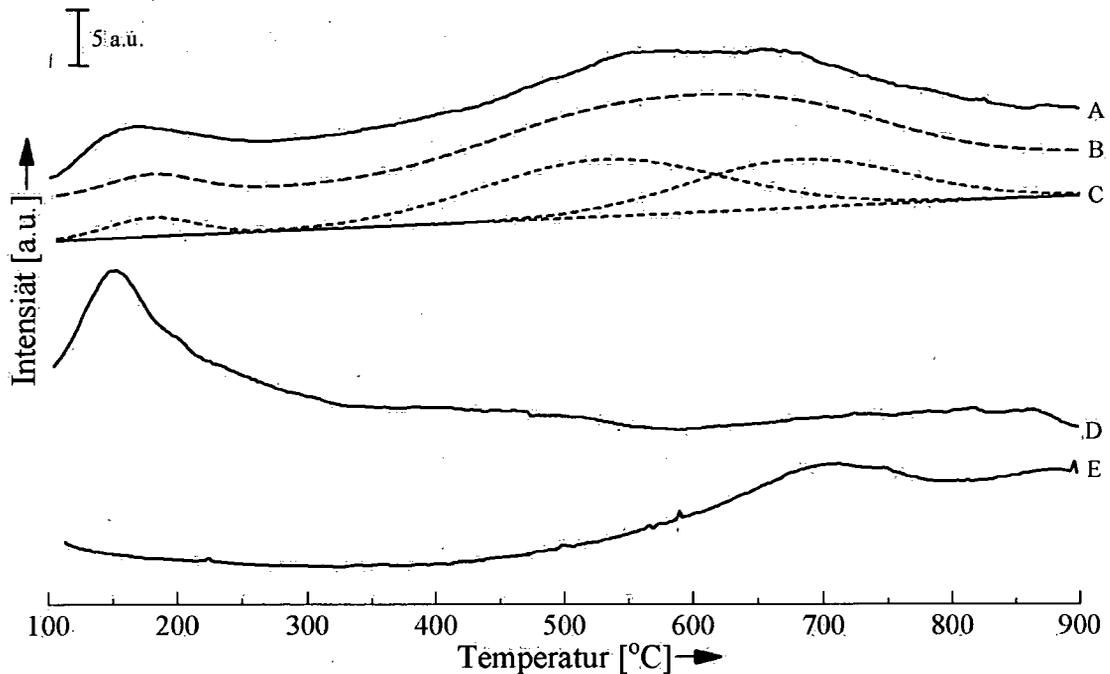


Abbildung 4.3: Monarch 120 nach Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei  $700^\circ\text{C}$ , (A)  $\text{CO}_2$ -Meßkurve, (B) Fitkurve, (C) einzelne Gausskurven, (D)  $\text{NO}$ -Meßkurve ( $\times 0.1$ ), (E)  $\text{CO}$ -Meßkurve

### Printex U

Mit einer spezifischen Oberfläche von  $90\text{m}^2/\text{g}$  weist der Ruß Printex U einen ca. 3 mal höheren Wert als Monarch 120 auf. Damit steigt auch die Stoßwahrscheinlichkeit von Molekülen mit der Oberfläche der Probe. Dies spiegelt sich in der Reaktivität gegenüber  $\text{NO}_2$  wider (Abbildung 4.4).

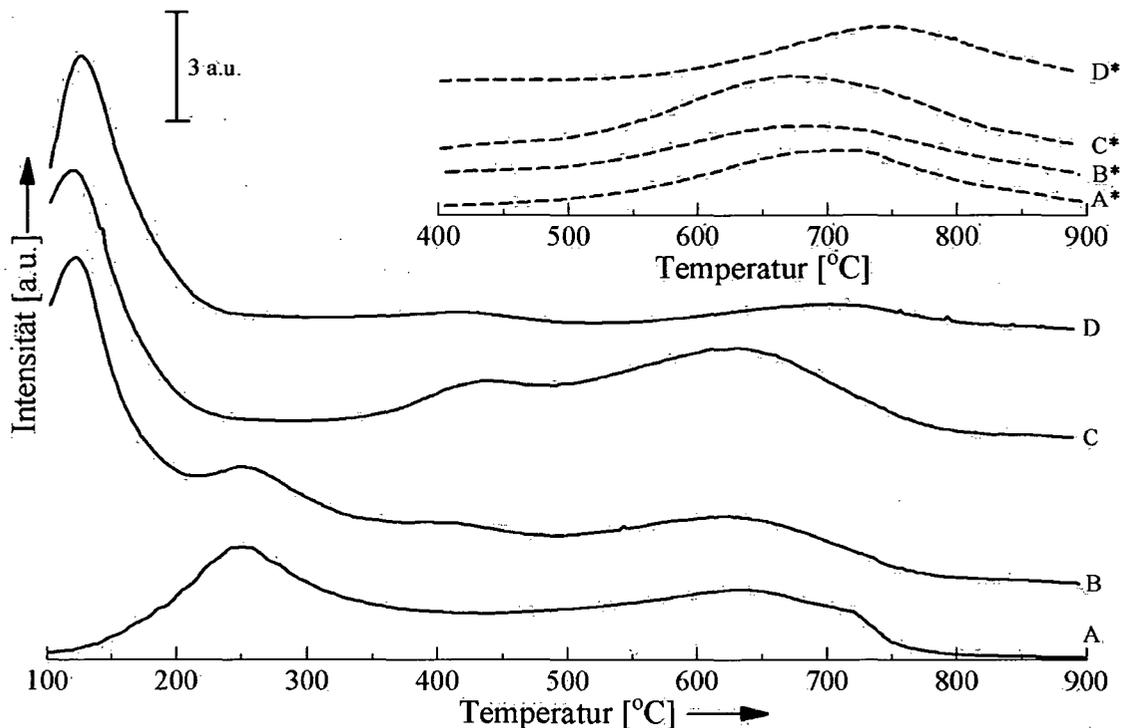


Abbildung 4.4: Printex U, Vergleich der CO<sub>2</sub>-Desorptionssignale (A) bei unbehandelter Probe, (B) nach Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur, (C) bei 400°C, (D) bei 700°C; (A\*)-(D\*) zugehörige CO-Signale

Die gebildete *saure funktionelle Gruppe* kann bei allen 3 Reaktionstemperaturen anhand ihres CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximums bei 140°C beobachtet werden. Die Intensität dieses Signals ist, im Vergleich zu Monarch 120 (siehe Abbildung 4.1 bis 4.3, Seite 82 bis 85), deutlich erhöht. Durch die Reaktion mit NO<sub>2</sub> werden somit, in Relation zu den bereits auf der Probe vorhandenen Gruppen, wesentlich mehr funktionelle Gruppen auf der Oberfläche von Printex U gebildet. Nach der Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur (Abbildung 4.4, Kurve B) zeigen sich keine Veränderungen in den Desorptionssignalen der ursprünglichen funktionellen Gruppen, wie ein Vergleich mit Kurve A zeigt. Die Umsetzung bei 400°C (Kurve C) führt dazu, daß das Desorptionsmaximum von Printex U bei 445°C deutlich zu erkennen ist (siehe Abbildung 3.10, Seite 56; Tabelle 3.4, Seite 78). Dies liegt an der bereits erfolgten Desorption der thermisch weniger stabilen funktionellen Gruppen. Im Bereich von 550°C bis 750°C ist eine Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Signals zu beobachten. Das CO-Signal kann in diesem Temperaturbereich ebenfalls mit einer höheren Intensität gemessen werden, wie ein Vergleich von Kurve C\* mit den Kurven A\* (unbehandelte Probe) und B\* (nach Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur) zeigt. Dies läßt auf

die Bildung von Carbonsäureanhydriden durch die Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei 400°C schließen. Bei einer Reaktionstemperatur von 700°C (Kurve D, D\*) kann dieser Effekt nicht mehr beobachtet werden. Es wird nur mehr die *saure funktionelle Gruppe* bei 140°C zersetzt. Die Bildung von Carbonsäureanhydriden ist somit auf ein Temperaturfenster um 400°C begrenzt. Das führt zur berechtigten Annahme, daß die Reaktion von NO<sub>2</sub> mit Zentren oder funktionellen Gruppen auf der Rußprobe erfolgt, welche nach dem Ausheizen auf 700°C nicht mehr vorhanden sind. Bei einer Desorptionstemperatur von 420°C ist nach der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur (Kurve B) und bei 700°C (Kurve D) weiters ein sehr schwaches CO<sub>2</sub>-Signal zu erkennen, wie es auch bereits auf Monarch 120 beobachtet wurde (Abbildung 4.2, Seite 84).

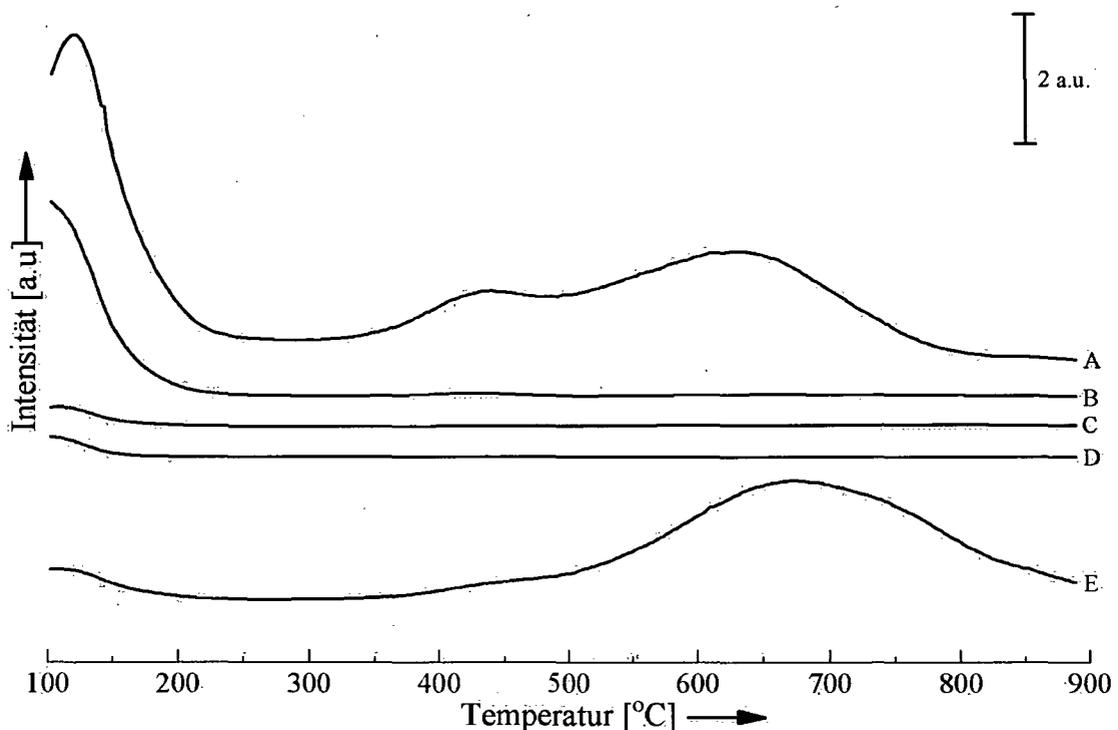


Abbildung 4.5: Printex U nach Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei 400°C, (A) CO<sub>2</sub>-Meßkurve, (B) NO-Meßkurve (x0.1), (C) OH-Meßkurve (D) NO<sub>2</sub>-Meßkurve, (E) CO-Meßkurve

Der Verlauf der NO-Desorptionskurve (Abbildung 4.5, Kurve B) ist auch bei Printex U durch die Überlagerung des NO-Signals resultierend aus der Fragmentierung von reversibel adsorbiertem NO<sub>2</sub> und des NO-Signals aus der Zersetzung der *sauren funktionellen Gruppe* zu erklären. Die CO-Desorptionskurve (Kurve E) zeigt zusätzlich noch eine erhöhte Intensität im Bereich von

100°C bis 150°C. Die Ursache dafür ist die weitere Fragmentierung von desorbierenden  $\text{CO}_2$ -Molekülen (siehe Abschnitt 3.1.3, Seite 56).

Es zeigt sich somit, daß das  $\text{CO}_2$ -Desorptionsmaximum bei ca. 140°C charakteristisch für die Zersetzung der *sauren funktionellen Gruppe* ist. Bei allen weiteren Experimenten wird daher nur mehr die  $\text{CO}_2$ -Desorptionskurve zur Auswertung herangezogen.

### Printex 90

Printex 90 weist eine, im Vergleich zu Printex U, nochmals um einen Faktor 4 höhere spezifische Oberfläche auf. Nach der Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur ist ein intensives  $\text{CO}_2$ -Desorptionsmaximum bei 130°C zu beobachten (Abbildung 4.6, Kurve B). Die *saure funktionelle Gruppe* ist somit auch auf diesem Ruß vorhanden.

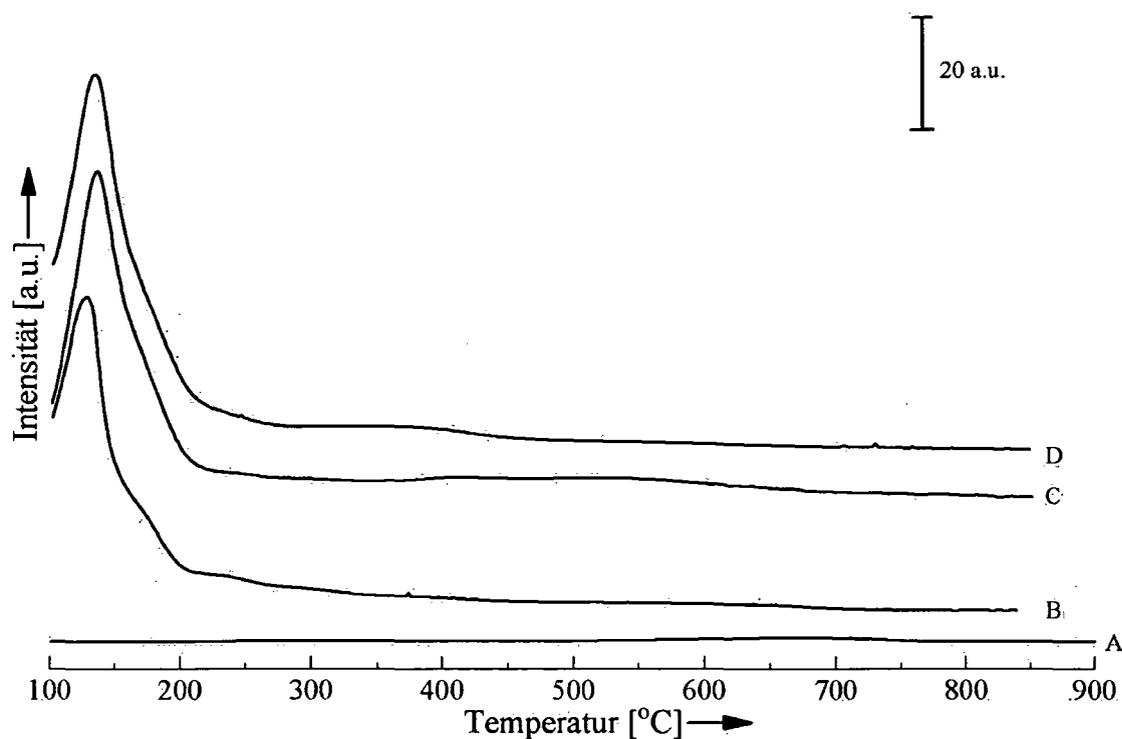


Abbildung 4.6: Printex 90, Vergleich der  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignale (A) bei un behandelter Probe, (B) nach Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur, (C) bei 400°C, (D) bei 700°C

Die in Abbildung 3.11 (unbehandelte Probe, Seite 58) beobachtbare CO<sub>2</sub>-Desorptionskurve ist in der obigen Abbildung durch Kurve A dargestellt. Beide CO<sub>2</sub>-Maxima bei 570°C und 675°C (siehe auch Tabelle 3.4, Seite 78) sind, im Vergleich zur *sauren funktionellen Gruppe*, in ihrer relativen Intensität um mehrere Größenordnungen niedriger und sind daher nicht mehr zu erkennen (Kurve A). Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 400°C (Kurve C) bzw. auf 700°C (Kurve D) ist eine vergleichbare Reaktivität der Probe gegenüber NO<sub>2</sub> festzustellen. Das zugehörige CO<sub>2</sub>-Signal ist um etwa 10°C zu höherer Temperatur verschoben.

#### Palas-Funkengeneratorruß

Palas-Funkengeneratorruß hätte mit gewisser Berechtigung ebenso bei den Modellsubstanzen eingeordnet werden können. Von der Struktur her handelt es sich zwar um eine Rußprobe, die Herstellung erfolgt jedoch aus reinem Acetylen unter den exakt definierten Bedingungen einer elektrischen Entladung. Mit 300m<sup>2</sup>/g [Kuznetsov 2003] weist Palas-Funkengeneratorruß, im Vergleich zu den meisten anderen Rußen, eine hohe spezifische Oberfläche auf. Abbildung 4.7 zeigt die Resultate der Umsetzung mit NO<sub>2</sub>. Es wurden zwei Experimente bei einer Reaktionstemperatur von 350°C bzw. 500°C durchgeführt. Diese Temperaturen wurden gewählt, da sie über der Zersetzungstemperatur einer, bzw. beider funktioneller Gruppen auf Palas-Ruß liegen. Diese geringe Zahl an Experimenten zeigt auch bereits eine generelle Problematik für diesen Ruß auf. Die Herstellung größerer Mengen, schon im Milligrammbereich, ist enorm zeitaufwendig. Weitere Umsetzungen bei Raumtemperatur, 400°C und 700°C, wie bei den anderen Modellrußen, konnten daher nicht mehr durchgeführt werden.

Bei der Umsetzung der Probe mit NO<sub>2</sub> bei 350°C (Kurve B) kann, im Vergleich zur unbehandelten Probe (Kurve A), bei einer Desorptionstemperatur von 150°C eine Schulter im CO<sub>2</sub>-Signal beobachtet werden. Die Probe reagiert also mit NO<sub>2</sub>, jedoch nur in geringem Ausmaß. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 500°C führt zu einem Anstieg der Reaktivität. Bei einer Desorptionstemperatur von 150°C (Kurve C) ist ein CO<sub>2</sub>-Maximum eindeutig zu erkennen. Unter Einbeziehung der Resultate der anderen drei Modellruße ist die Reaktivität des Funkengeneratorrußes, gemessen an seiner hohen spezifischen Oberfläche, als

gering zu bezeichnen. Dies gilt speziell in Relation zu Printex 90 (Abbildung 4.6, Seite 88), der eine von der Größenordnung her vergleichbare spezifische Oberfläche aufweist.

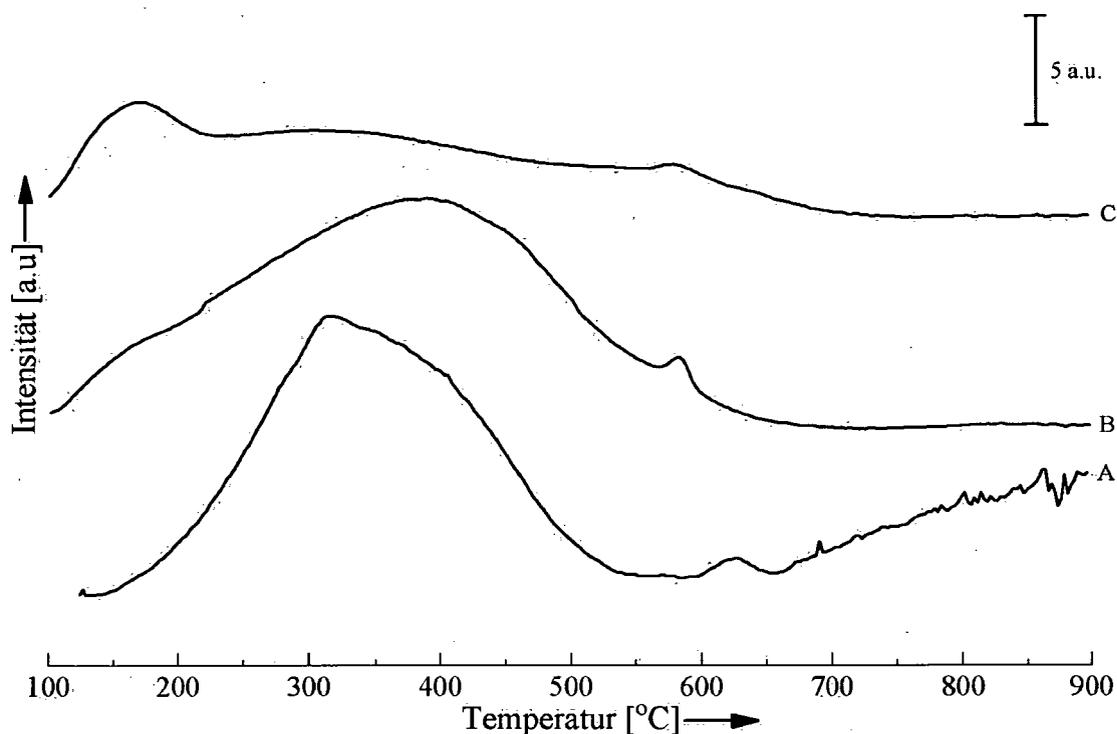


Abbildung 4.7: Palas-Funkengeneratorruß, Vergleich der  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignale (A) bei unbehandelter Probe, (B) nach Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei  $350^\circ\text{C}$ , (C) bei  $500^\circ\text{C}$

#### 4.1.2 Umsetzung der Modells-substanzen mit $\text{NO}_2$

Die Resultate der TPD-MS Messungen der Umsetzung der Modellruße mit  $\text{NO}_2$  haben gezeigt, daß diese Oxidationsreaktion im Allgemeinen zur Bildung einer *sauren funktionellen Gruppe* führt. Diese wird durch ein  $\text{CO}_2$ -Desorptionsmaximum bei ca.  $150^\circ\text{C}$  charakterisiert. Wenn die Substanzen Graphit und HBC als Modell für reale Rußproben dienen sollen, dann muß die Reaktion mit  $\text{NO}_2$  zu einem vergleichbaren Ergebnis führen.

Graphit

Nach der Reaktion von Graphit mit  $\text{NO}_2$  bei  $400^\circ\text{C}$  ist ein  $\text{CO}_2$ -Desorptionsmaximum bei ca.  $750^\circ\text{C}$  zu beobachten (Abbildung 4.8, Kurve B). Auf der unbehandelten Probe (Kurve A) bereits vorhandene,  $\text{CO}_2$ -abspaltende funktionelle Gruppen werden oxidiert. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $650^\circ\text{C}$  führt zu einem Intensitätsanstieg des Desorptionssignals bei  $750^\circ\text{C}$ . Die Oxidationsreaktion wird also durch Temperaturerhöhung verstärkt (Kurve C).

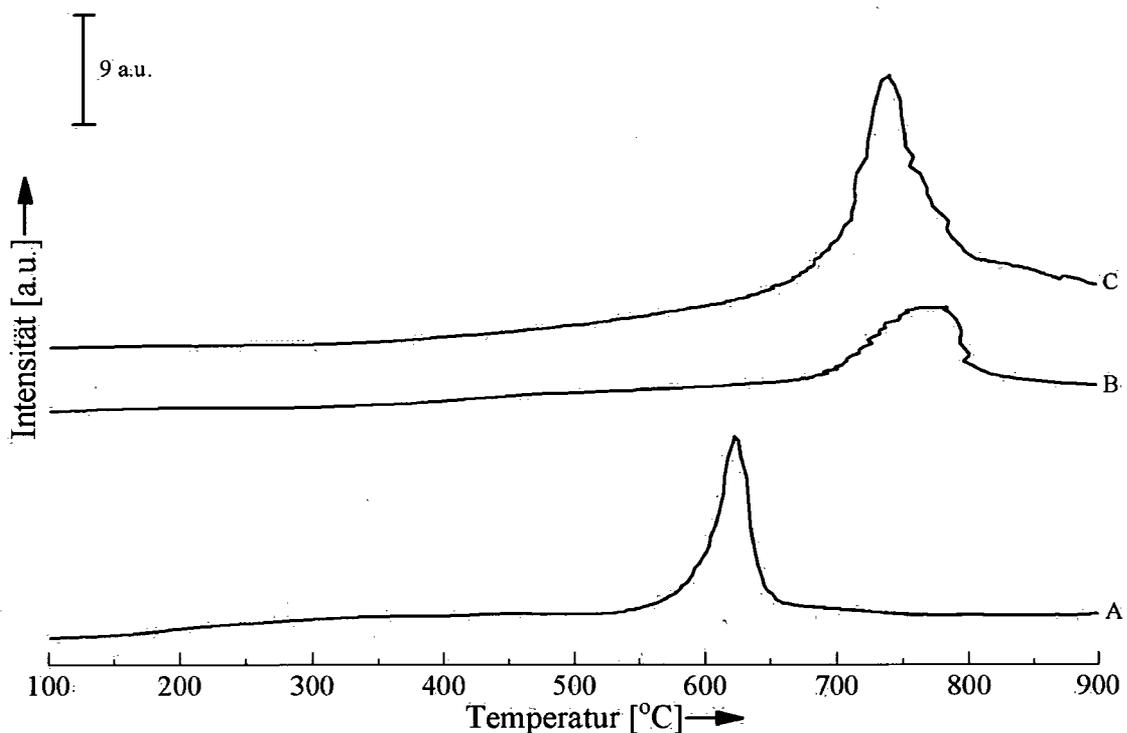


Abbildung 4.8: Graphit, (A) unbehandelte Probe; (B) nach Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei  $400^\circ\text{C}$ ; (C) bei  $650^\circ\text{C}$

HBC

Die Umsetzung von HBC mit  $\text{NO}_2$  wurde bei  $400^\circ\text{C}$  durchgeführt (siehe Abbildung 4.9). Die vorhandene Probenmenge war bei diesem Ruß noch begrenzter als bei Palas-Ruß, daher wurde die Reaktion nur bei dieser einen Temperatur durchgeführt. Der Bereich von  $100^\circ\text{C}$  bis  $400^\circ\text{C}$  Desorptionstemperatur wurde 15-fach vergrößert, nur so läßt sich ein schwaches Signal bei  $150^\circ\text{C}$  beobachten. Die von den Rußen bekannte Oxidationsreaktion findet somit auch auf HBC

statt. Bei  $400^\circ\text{C}$  ist ein weiteres, wesentlich intensiveres  $\text{CO}_2$ -Desorptionsmaximum zu beobachten. Als funktionelle Gruppe kommen dafür Lactone in Frage.

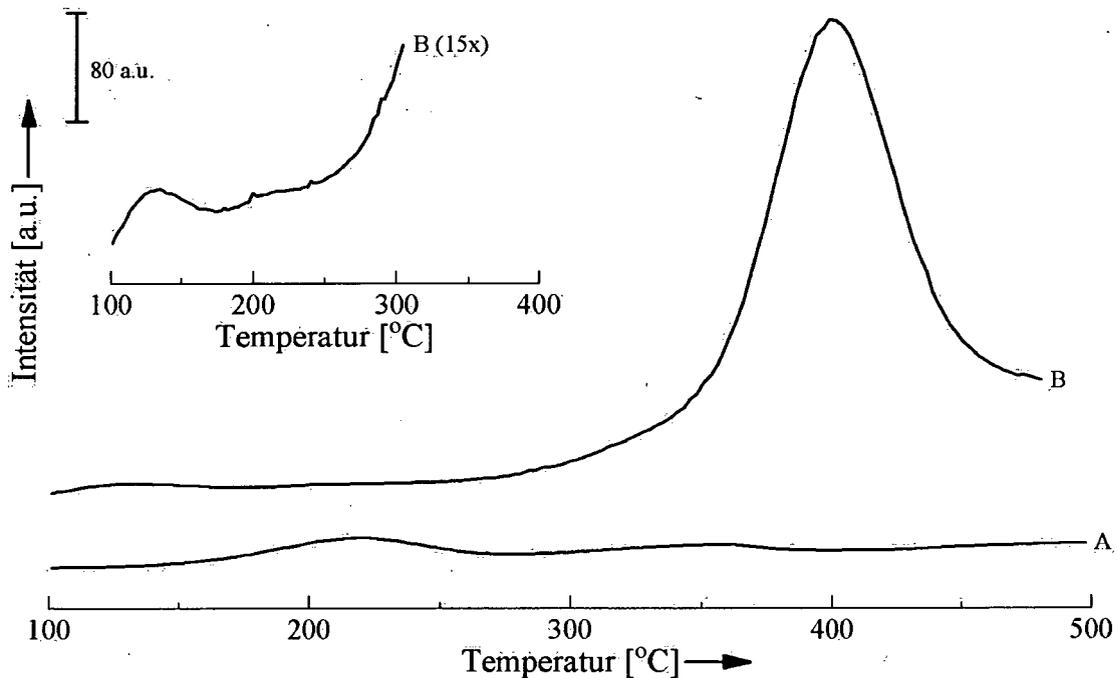


Abbildung 4.9: HBC, Vergleich der  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignale bei (A) unbehandelter Probe und (B) nach Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei  $400^\circ\text{C}$

#### 4.1.3 Umsetzung der Dieselruße mit $\text{NO}_2$

Für alle in Abschnitt 3.1.5 (Seite 63) charakterisierten Dieselruße wird die Reaktivität gegenüber  $\text{NO}_2$  untersucht. Ausgehend von Proben die nur wenige funktionelle Gruppen an der Oberfläche tragen, wie die Ruße A1 und B1, bis zu Rußen mit sehr vielen verschiedenen funktionellen Gruppen, wie die Ruße A2 und B2, soll die Abhängigkeit der Reaktion von a) bereits auf der Probe vorhandenen funktionellen Gruppen und b) von der Reaktionstemperatur untersucht werden. Als Reaktionstemperaturen wurden bei den Dieselrußen Raumtemperatur,  $220^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$  gewählt. Die beiden höheren Reaktionstemperaturen liegen bereits über der Zersetzungstemperatur des Filtermaterials Cellulosenitrat (siehe Ruß B1, Seite 66), auf dem

mehrere der Ruße gesammelt wurden. Eventuelle Reaktionen, die mit dem Filtermaterial stattfinden, können so durch den Vergleich mit den Resultaten der Reaktion bei Raumtemperatur bestimmt werden. Auf Versuche bei einer höheren Reaktionstemperatur (700°C) wurde verzichtet, da die Proben zum Teil nur in geringen Mengen zur Verfügung standen. Außerdem ist die Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei solch hohen Temperaturen nicht mehr praxisrelevant [Kandylas 2002].

Die Ruße TDI, A1 und B1 wurden unter wechselnden Lastbedingungen des jeweiligen Motors gesammelt. Die Grundcharakterisierung hat bereits deutlich die Unterschiede zwischen diesen Rußen gezeigt (siehe Abschnitt 3.1.5, Seite 63). Die Belegung der Rußoberfläche mit verschiedenen funktionellen Gruppen variiert stark, je nachdem wo im Abgassystem die Probennahme erfolgt ist.

#### TDI-Ruß

Die Reaktivität von TDI-Ruß gegenüber NO<sub>2</sub>, der im Vergleich zu den Rußen A1 und B1 auch funktionelle Gruppen mit sauren Eigenschaften aufweist (siehe auch Abbildung 3.15, Seite 64), kann anhand der zugehörigen TPD-MS Messungen bestimmt werden (Abbildung 4.10). Das schlechte Signal-zu-Rausch Verhältnis der Kurven B, C und D, im Vergleich zur unbehandelten Probe (Kurve A, dargestellt um einen Faktor 50 verkleinert), ist mit der verwendeten, geringen Probenmenge (~1mg) zu erklären. Darin ist wahrscheinlich auch die Ursache für die Verschiebung der Desorptionsmaxima zu niedrigeren Temperaturen, relativ zur Desorptionskurve der unbehandelten Probe (Kurve A), zu suchen. Bei ca. 150°C Desorptionstemperatur kann bei allen 3 Reaktionstemperaturen kein CO<sub>2</sub>-Maximum erkannt werden. Die Reaktion mit NO<sub>2</sub> erfolgt in einem so geringem Ausmaß, daß sie anhand von TPD-MS Messungen nicht mehr nachweisbar ist.

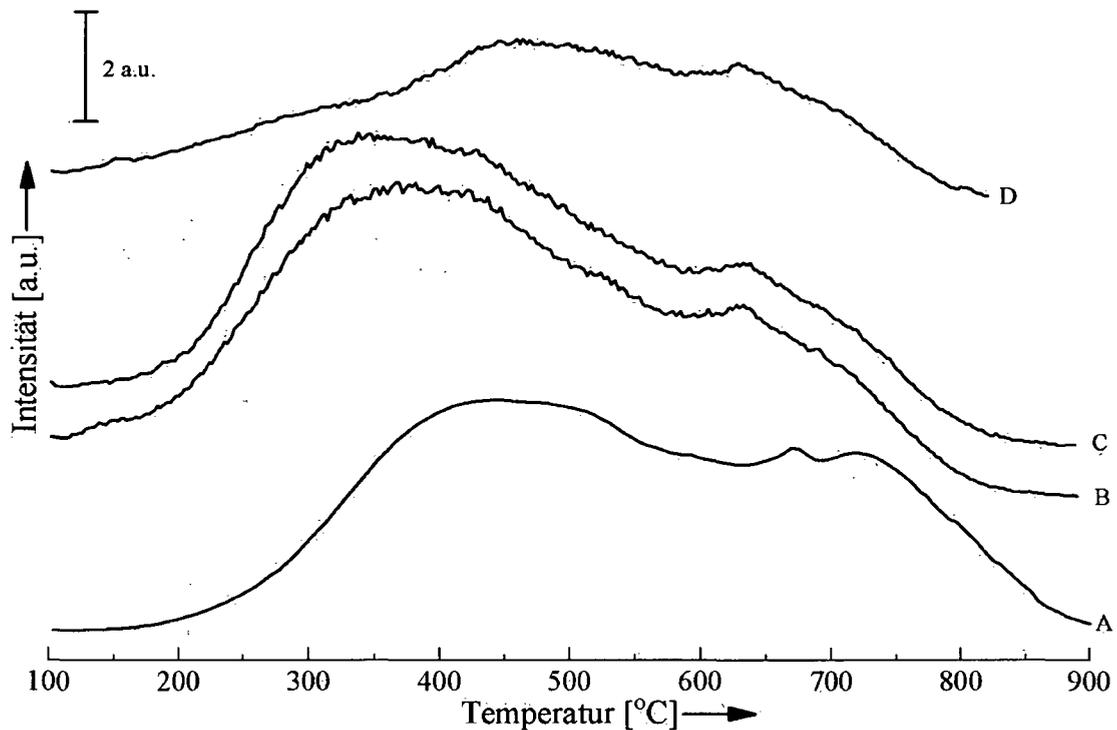


Abbildung 4.10: TDI-Ruß, Vergleich der  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignale (A) bei unbehandelter Probe ( $\times 0.02$ ), (B) nach Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur, (C) bei  $220^\circ\text{C}$ , (D) bei  $400^\circ\text{C}$

### Ruß A1

Die Reaktivität von Ruß A1, der eine spezifische Oberfläche von  $301\text{m}^2/\text{g}$  aufweist, ist Abbildung 4.11 zu entnehmen. Dieser Ruß entspricht in seinen Eigenschaften weitgehend dem Modellruß Printex 90 (siehe Abbildung 4.6, Seite 88). Nach der Reaktion bei Raumtemperatur ist ein bisher nicht auftretendes  $\text{CO}_2$ -Signal im Bereich von  $100^\circ\text{C}$  bis ca.  $150^\circ\text{C}$  Desorptionstemperatur zu erkennen. Dieses läßt sich auf die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit Verunreinigungen in, bzw. Adsorbaten auf der Probe zurückführen, da dieses Signal bei einer Reaktionstemperatur von  $220^\circ\text{C}$  nicht mehr vorhanden ist. Nach der Umsetzung bei  $220^\circ\text{C}$  (Kurve C) ist ein  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignal bei  $150^\circ\text{C}$  nur andeutungsweise zu erkennen. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $400^\circ\text{C}$  (Kurve D) ist erforderlich, um eine merkliche Zersetzung der sauren funktionellen Gruppe zu detektieren.

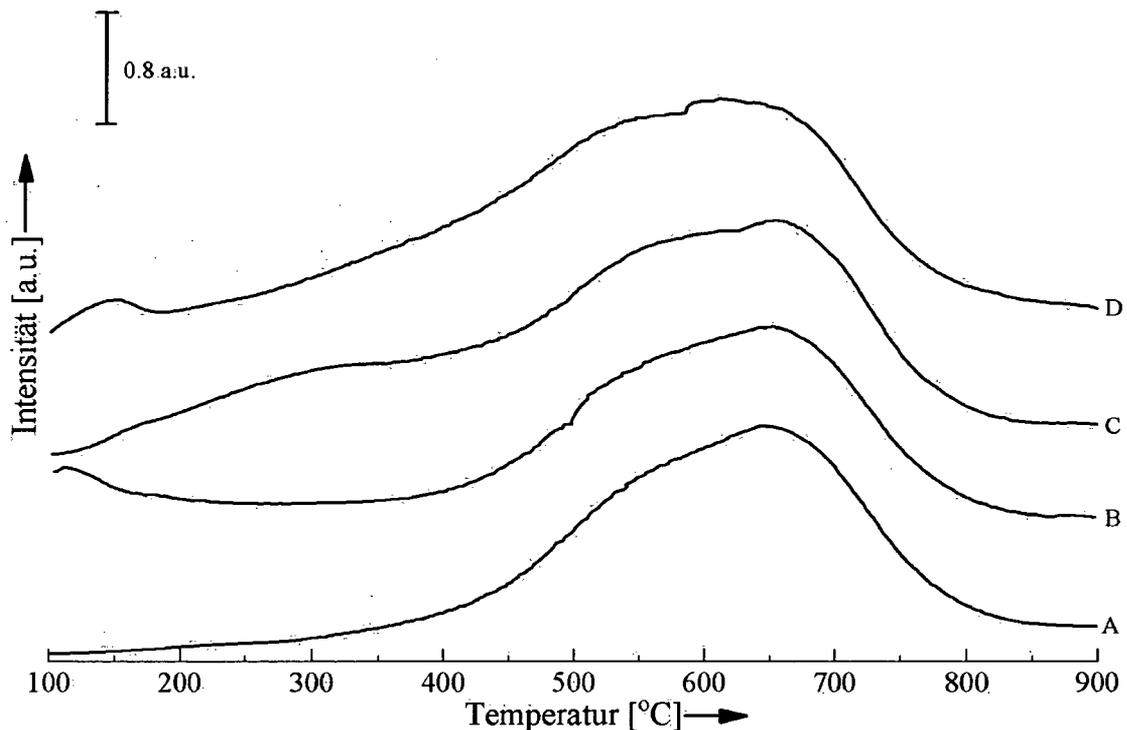


Abbildung 4.11: Ruß A1, Vergleich der  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignale (A) bei unbehandelter Probe, (B) nach Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur, (C) bei  $220^\circ\text{C}$ , (D) bei  $400^\circ\text{C}$

### Ruß B1

Nach der Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur ist auch bei Ruß B1 ein  $\text{CO}_2$ -Desorptionsmaximum im Bereich von  $100^\circ\text{C}$  bis  $150^\circ\text{C}$  zu beobachten (Abbildung 4.12, Kurve B). Das Maximum dieses Signals liegt bei  $130^\circ\text{C}$ . Da es bei höheren Reaktionstemperaturen nicht mehr auftritt, ist auch bei diesem Ruß die Reaktion mit Verunreinigungen bzw. Adsorbaten anzunehmen. Auch eine Reaktion mit dem Filtermaterial Cellulosenitrat (Abschnitt 3.1.5, Seite 66), auf dem diese Probe gesammelt wurde, kann als Ursache für das Auftreten dieses Signals nicht vollständig ausgeschlossen werden. Dem widerspricht allerdings die Tatsache, daß vergleichbare Resultate auch bei den Rußen A1 und P1 (Diskussion im Anschluß) beobachtet werden, welche nicht auf Cellulosenitratfiltern gesammelt wurden. Das  $\text{CO}_2$ -Desorptionsmaximum, das aufgrund der Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei ca.  $150^\circ\text{C}$  zu

erwarten ist, kann bei Ruß B1 auch bei den höheren Reaktionstemperaturen nur sehr schwach beobachtet werden.

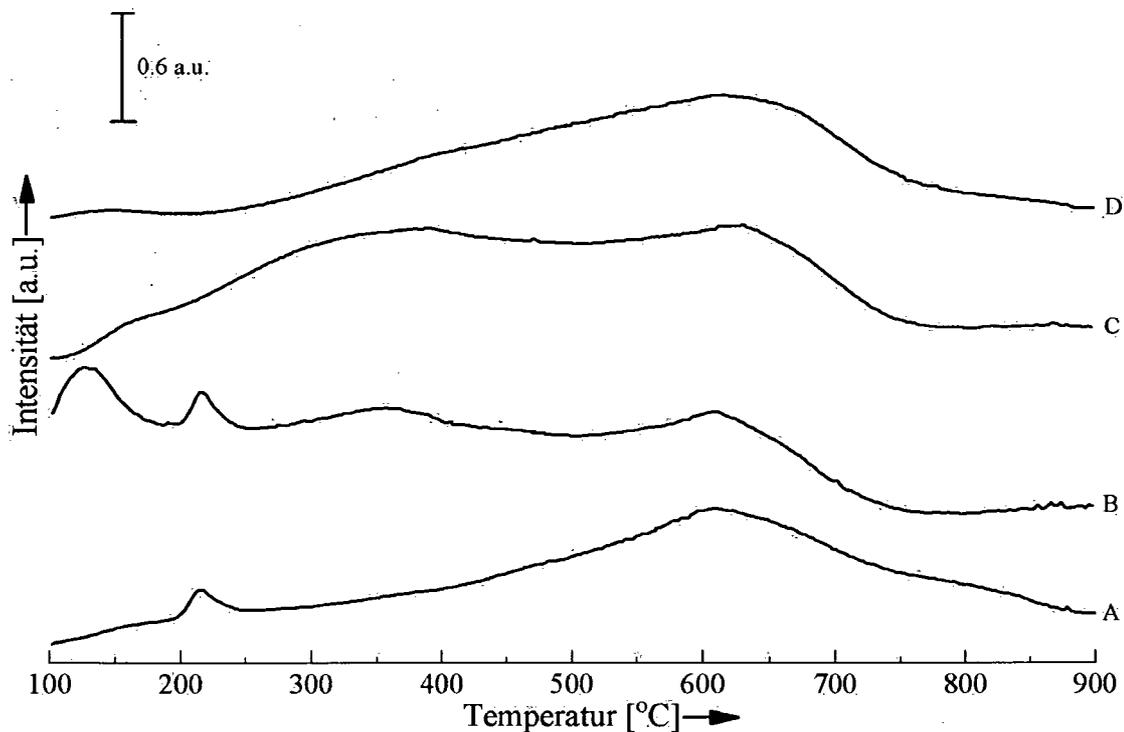


Abbildung 4.12: Ruß B1, Vergleich der  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignale (A) bei unbehandelter Probe, (B) nach Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur, (C) bei  $220^\circ\text{C}$ , (D) bei  $400^\circ\text{C}$

### Ruß P1

Ruß P1 stammt, wie bereits beschrieben (Abschnitt 2.1.3, Seite 18; Abschnitt 3.1.5, Seite 68), aus einem Busmotor bei dem ein 3-Halt/ km Zyklus simuliert wurde. Er weist, wie auch die Ruße A1 und B1, nur thermisch vergleichsweise stabile funktionelle Gruppen auf (siehe Tabelle 3.4, Seite 78). Nach der Umsetzung mit  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur (Kurve B) kann ein  $\text{CO}_2$ -Maximum bei einer Desorptionstemperatur von  $120^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Dieses Signal ist jenem vergleichbar, das auf Ruß B1 nach der Reaktion bei derselben Temperatur auftritt (siehe Abbildung 4.12, Kurve B). Eine Verunreinigung durch Cellulosenitrat, wie im Fall von Ruß B1 (Seite 66), ist bei Ruß P1 aus der  $\text{CO}_2$ -Desorptionskurve jedoch nicht zu erkennen.

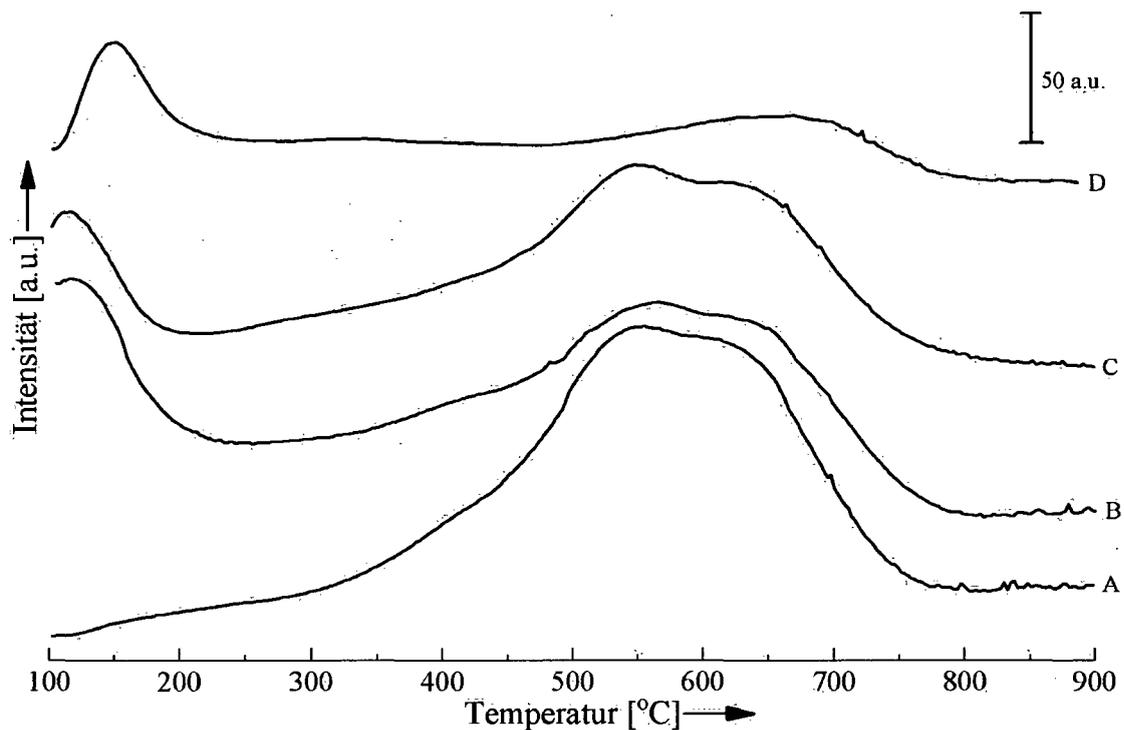


Abbildung 4.13: Ruß P1, Vergleich der  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignale (A) bei unbehandelter Probe, (B) nach Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur, (C) bei  $220^\circ\text{C}$ , (D) bei  $400^\circ\text{C}$

Ein Maximum im  $\text{CO}_2$ -Signal bei  $120^\circ\text{C}$  ist auch nach der Umsetzung mit  $\text{NO}_2$  bei  $220^\circ\text{C}$  vorhanden (Kurve C). Die Intensität ist aber geringer als in Kurve B. Erst bei einer Reaktionstemperatur von  $400^\circ\text{C}$  kann die Zersetzung der *sauren funktionellen Gruppe* anhand des Desorptionsmaximums bei  $150^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Ob das Maximum bei  $150^\circ\text{C}$  auch nach der Umsetzung mit  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur und bei einer Reaktionstemperatur von  $220^\circ\text{C}$  auftritt, ist aufgrund der hohen Intensität des Signals bei  $120^\circ\text{C}$  nicht eindeutig zu beantworten. Als Ursache für das  $\text{CO}_2$ -Signal bei  $120^\circ\text{C}$  ist wiederum die Reaktion mit auf der Probe vorhandenen Adsorbaten oder Verunreinigungen anzunehmen, da es ab einer Reaktionstemperatur von  $400^\circ\text{C}$  nicht mehr beobachtbar ist. Die chemische Identität dieser Adsorbate oder Verunreinigungen ist bislang unbekannt. Ein Zusammenhang mit den Bedingungen bei der Entstehung der Probe ist jedoch wahrscheinlich. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 4.1.4 unter Einbeziehung der Resultate aller Proben diskutiert.

Anhand der im folgenden beschriebenen Proben A2 und B2 kann eine weitere Frage (siehe Abschnitt 3.3, Seite 79) geklärt werden: Ist Ruß aus Euro-IV Motoren reaktiver als Ruß aus Euro-III Motoren?

Ruß aus Euro-IV Motoren wird generell als reaktiver gegenüber NO<sub>2</sub> und anderen Oxidantien angenommen [Jacob 2002]. Aufgrund der geänderten Verbrennungsbedingungen bei Euro-IV Motoren ist die Emission in g/km bzw. g/kWh (siehe Tabelle 1.1 und 1.2, Seite 1) deutlich niedriger als bei Euro-III Motoren. Es wird jedoch eine hohe Anzahl an kleinen Partikeln emittiert (Abbildung 1.1, Seite 2). Bei den untersuchten Rußen handelt es sich um, wie in Abschnitt 2.1.3 (Seite 18) beschrieben, einen Euro-III Ruß gewonnen bei Niederlast (Ruß A2, spezifische Oberfläche 17,3m<sup>2</sup>/g) und einen Euro-IV Ruß, ebenfalls gewonnen bei Niederlast (Ruß B2, 17,1m<sup>2</sup>/g). Die Umsetzung der Proben mit NO<sub>2</sub> erfolgte bei Raumtemperatur, 235°C und 400°C. Als Reaktionstemperatur wurden 235°C anstatt von 220°C, wie bei den vorherigen Dieselrußproben, gewählt, um das Filtermaterial Cellulosenitrat möglichst vollständig aus der Probe zu entfernen. Das Filtermaterial dürfte bei den beiden Proben A2 und B2 etwas anders beschaffen sein. Die Zersetzung findet somit bei geringfügig höherer Temperatur statt.

#### Ruß A2

Abbildung 4.14 zeigt die Verhältnisse die bei Ruß A2 beobachtet wurden. Nach der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur ist kein CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum bei 150°C vorhanden, der Ruß zeigt keine Reaktivität. Bei einer Reaktionstemperatur von 235°C ist die Zersetzung der *sauren funktionellen Gruppe* zu erkennen. Auch bei 400°C Reaktionstemperatur tritt dieses Maximum bei 150°C mit ähnlich hoher Intensität auf.

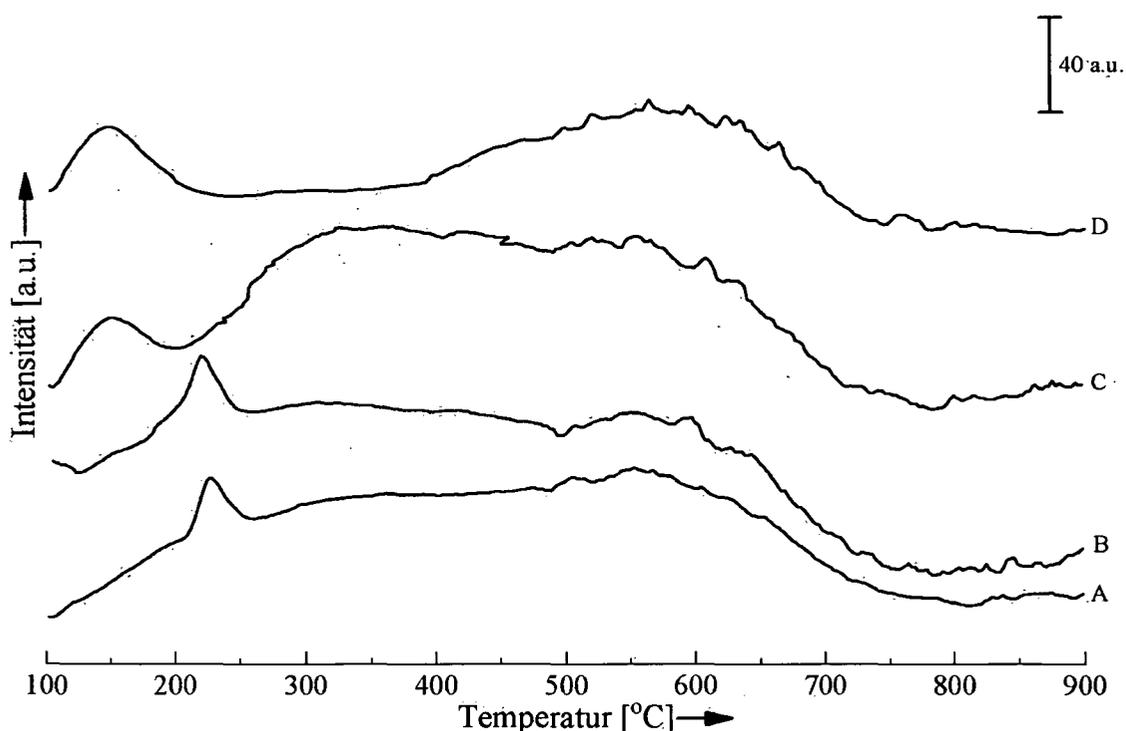


Abbildung 4.14: Ruß A2, Vergleich der  $\text{CO}_2$ -Desorptionssignale (A) bei unbehauelter Probe, (B) nach Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei Raumtemperatur, (C) bei 235°C, (D) bei 400°C

### Ruß B2

Ruß B2 ist wie Ruß A2 ebenfalls bei Niederlastbedingungen gebildet worden und weist, im Rahmen der Genauigkeit der BET-Methode, die gleiche spezifische Oberfläche auf. Ein Vergleich der Reaktivität von Euro-III zu Euro-IV Ruß kann somit direkt erfolgen. Die Umsetzung von Ruß B2 mit  $\text{NO}_2$  ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Im Unterschied zu Ruß A2 kann hier bei einer Reaktionstemperatur von 235°C (Kurve C) nur ein sehr schwaches  $\text{CO}_2$ -Maximum bei 150°C beobachtet werden. Erst bei 400°C Reaktionstemperatur (Kurve D) kann eine deutliche Reaktivität nachgewiesen werden. Es zeigt sich somit, daß der Euro-IV Ruß B2, bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche, nicht generell reaktiver als der Euro-III Ruß A2 ist. Bei diesen Versuchen wurde besonders auf die Vergleichbarkeit aller Parameter geachtet, um die Resultate einander direkt gegenüber stellen zu können.

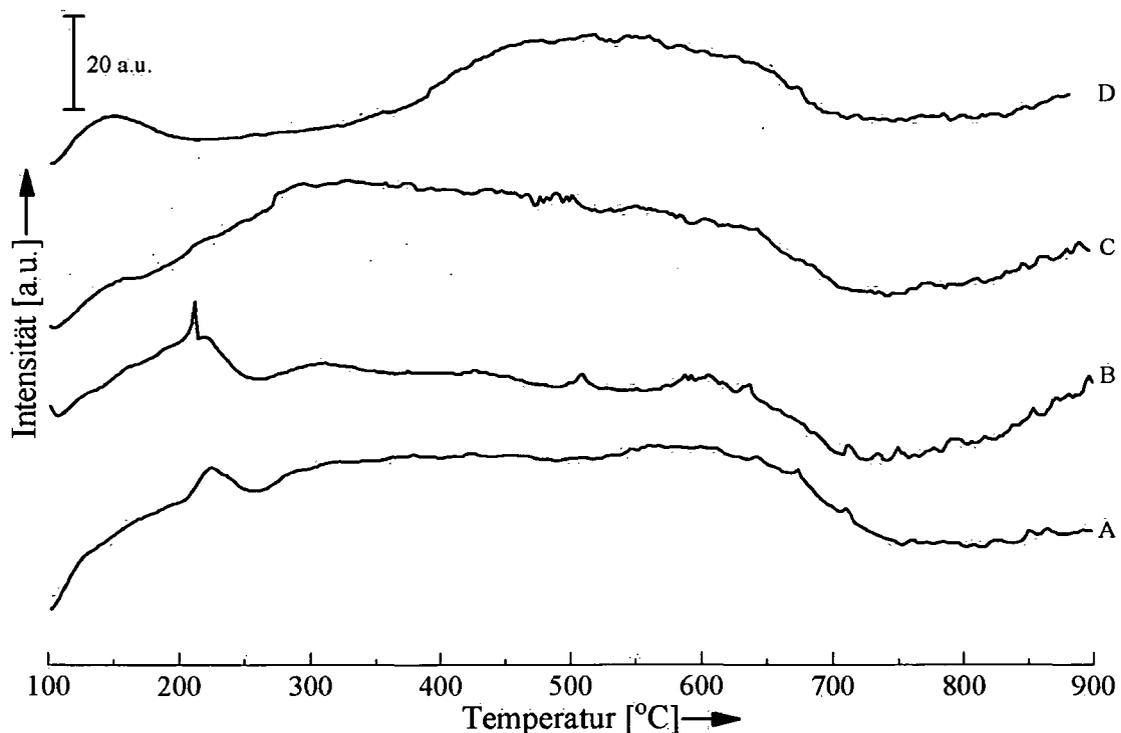


Abbildung 4.15: Ruß B2, Vergleich der CO<sub>2</sub>-Desorptionssignale (A) bei unbehandelter Probe, (B) nach Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur, (C) bei 235°C, (D) bei 400°C

#### 4.1.4 Zusammenfassung der Resultate der TPD-MS Messungen der heterogenen Reaktion mit NO<sub>2</sub>

Nach der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> kann auf allen 4 untersuchten Modellrußen (Abschnitt 4.1.1, Seite 81) die Zersetzung der *sauren funktionellen Gruppe* beobachtet werden. Der Vergleich der Resultate von Monarch 120, Printex U und Printex 90 legt nahe, daß die spezifische Oberfläche der Probe ein Kriterium für die Reaktivität darstellt. Dem widerspricht jedoch die Tatsache das Palas-Ruß trotz seiner hohen spezifischen Oberfläche von 300m<sup>2</sup>/g nur eine geringe Reaktivität aufweist. Die Experimente an Printex U (Abbildung 4.4, Seite 86) haben gezeigt, daß die Bildung von Carbonsäureanhydriden durch die Oxidation bereits vorhandener funktioneller Gruppen mit NO<sub>2</sub> erfolgt. Die DRIFT-Spektren der Modellruße (Abschnitt 4.2.1, Seite 105) werden hierüber genaueren Aufschluß geben. Ob die vorhandenen funktionellen Gruppen auch einen Einfluß auf

die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* ausüben, wird in einem speziellen Experiment in Abschnitt 5 (Seite 118) geklärt. Die vergleichbaren Resultate auf so unterschiedlichen Proben wie Printex U (Abbildung 4.4, Seite 86) und Printex 90 (Abbildung 4.6, Seite 88) schließen einen solchen Einfluß eher aus.

Auf Graphit wird die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* nicht beobachtet. Stattdessen tritt ein CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum bei 750°C auf (Abbildung 4.8, Seite 91). Graphit ist daher als Modells-substanz für Ruß ungeeignet. Auf Hexabenzocoronen (Abbildung 4.9, Seite 92) werden hauptsächlich funktionelle Gruppen gebildet, die auf Ruß nicht oder nur in geringer Zahl vorkommen (siehe Monarch 120, Abbildung 4.2, Seite 84, CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum bei 420°C). Die Oxidation von funktionellen Gruppen, die auf HBC bereits vorhanden sind, kann für die Bildung dieser funktionellen Gruppe nicht die Ursache sein. Wie Kurve A (Abbildung 4.9, Seite 92) zeigt, sind die ursprünglichen funktionellen Gruppen in weit geringerer Konzentration vorhanden. HBC scheidet somit aus folgenden Gründen als Modells-substanz für Ruß aus: Eine auf Ruß anhand des CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximums bei 420°C nicht, oder nur in geringem Ausmaß, beobachtbare Reaktion findet als Hauptreaktion statt. Die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* spielt nur eine untergeordnete Rolle. Weiters ist die thermische Stabilität dieses Polyaromaten mit jener von Rußen in keiner Weise vergleichbar.

Bei den Dieselrußen kann zwischen Proben unterschieden werden, die unter wechselnden (A1, B1, P1), bzw. unter konstanten Lastbedingungen (TDI, A2, B2) entstanden sind. Die Resultate zeigen jedoch, mit Ausnahme von Ruß P1, keine signifikanten Unterschiede die in Zusammenhang mit den Betriebsbedingungen bei der Entstehung der Ruße gebracht werden können (Abschnitt 4.1.3, Seite 92, Abbildungen 4.10 – 4.15). Zusammenfassend kann für die Dieselruße folgendes ausgesagt werden: In den TPD-MS Messungen wird, wie auch auf den Modellrußen, die Zersetzung der *sauren funktionellen Gruppe* mit ihrem CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum bei ca. 150°C beobachtet. Der Mechanismus der Reaktion ist somit als gleich anzunehmen. Die Intensität des Signals der *sauren funktionellen Gruppe* ist unter Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche der Ruße als gering zu bezeichnen. Das Ausmaß der Reaktion ist somit von weiteren Faktoren beeinflusst. Dieselruße zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit der Reaktivität. Bei keinem der 6 Dieselruße kann nach der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur ein CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum bei 150°C beobachtet werden, das

auf die Reaktion mit dem Ruß selbst zurückzuführen wäre. Erst bei einer Reaktionstemperatur von 220°C bzw. 235°C kann (mit Ausnahme von Ruß P1, Abbildung 4.13, Seite 97) eine, zumeist geringe, Reaktivität beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Modellrußen Monarch 120, Printex U und Printex 90 (Abschnitt 4.1.1, Seite 81) steigt diese bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 400°C weiter an. Für Euro-IV Ruß (Ruß B2) wurde dabei jedoch keine generell höhere Reaktivität als bei Euro-III Ruß (Ruß A2) festgestellt.

Diese Temperaturabhängigkeit der Reaktion ist ein deutlicher Hinweis auf die Belegung der Rußpartikel mit flüchtigen organischen Bestandteilen (Volatile organic compounds - VOC) [Fernandes 2003]. Die Reaktion mit NO<sub>2</sub> erfolgt offensichtlich direkt am Rußpartikel nach Desorption der VOC's. Bei Ruß P1 ist sowohl die Konzentration (Abbildung 4.13, Seite 97), als auch die thermische Stabilität der VOC's hoch, da ihre Reaktionsprodukte auch nach der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei 235°C beobachtet werden können. Die Adsorption solcher flüchtigen organischen Bestandteile kann erst am Ende des Auspuffsystems erfolgen, da sonst die Temperatur zu hoch wäre. Es ist daher ein wesentlicher Punkt für den Einsatz von Dieselpartikelfiltern, daß sie bei Temperaturen betrieben werden, bei denen die Adsorption von VOC's nicht möglich ist. Die oxidative Entfernung dieser in der Gasphase vorhandenen flüchtigen organischen Bestandteile sollte nach Möglichkeit bereits in einem vorgeschalteten Oxidationskatalysator erfolgen.

Die wesentlichsten Punkte der Untersuchung der heterogenen Reaktion mit NO<sub>2</sub> mittels TPD-MS sind somit:

- Auf allen Modell- und Dieselußen ist die Zersetzung der *sauren funktionellen Gruppe* anhand ihrer charakteristischen Zersetzungsprodukte zu beobachten.
- Ein Zusammenhang zwischen Reaktivität und spezifischer Oberfläche scheint für die Modellruße wahrscheinlich, kann jedoch für die Dieseluße nicht bestätigt werden.
- Bereits vorhandene funktionelle Gruppen werden durch die Reaktion mit NO<sub>2</sub> ebenfalls oxidiert. Dabei werden Carbonsäureanhydride gebildet.
- Dieseluße zeigen auch bei vergleichbar großer spezifischer Oberfläche eine deutlich geringere Reaktivität als die untersuchten Modellruße.
- Hexabenzocoronene und Graphit sind keine geeigneten Modellsstoffen für Ruße.

## 4.2 DRIFTS-Untersuchung der heterogenen Reaktion mit NO<sub>2</sub>

DRIFT-Spektroskopie (siehe Abschnitt 2.4, Seite 28) gibt anhand der charakteristischen Schwingungsfrequenzen von Molekülen Auskunft über deren Physisorption und Chemisorption an einer Oberfläche, so z.B. bei der heterogenen Reaktion von NO<sub>2</sub> an Ruß. Diese Umsetzung wird bei Raumtemperatur und bei 400°C durchgeführt. Damit ist es, unter Einbeziehung der TPD-MS Resultate, möglich, den Mechanismus der Reaktion zwischen Ruß und NO<sub>2</sub> im Detail besser zu verstehen.

Die Interpretation der DRIFT-Spektren und die Zuordnung der Banden, die nach der Umsetzung von Ruß mit NO<sub>2</sub> beobachtet wurden, erfolgt auf der Grundlage von Literaturdaten. Die wichtigste spektroskopische Arbeit auf diesem Gebiet stammt von Akhter et al. [Akhter 1984]. Folgende Signale wurden auf Ruß beschrieben, der durch die Verbrennung von n-Hexan hergestellt wurde: 1775cm<sup>-1</sup>, 1730cm<sup>-1</sup>, 1660cm<sup>-1</sup>, 1565cm<sup>-1</sup>, 1540cm<sup>-1</sup>, 1340cm<sup>-1</sup>, 1305cm<sup>-1</sup> und 1280cm<sup>-1</sup>. Bei der Verwendung von isotopensubstituiertem <sup>15</sup>NO<sub>2</sub> und N<sup>18</sup>O<sub>2</sub> ergeben sich charakteristische Verschiebungen dieser Frequenzen. Die Grundlage der Isotopenverschiebung läßt sich aus dem vereinfachten Modell des harmonischen Oszillators verstehen, in dem zwei Atome ungedämpft gegeneinander schwingen. Die Schwingungsfrequenz  $\nu$  kann über folgende Gleichung bestimmt werden:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$f$  ist die Kraftkonstante für die Bindung zwischen den beiden Atomen,  $m_1$  und  $m_2$  sind deren Massen und  $\mu$  ist die reduzierte Masse. Eine Erhöhung der Masse  $m_1$  oder  $m_2$  durch Isotopensubstitution führt zu einem Anstieg von  $\mu$  und damit zu einer Abnahme in der Absorptionsfrequenz. Bei mehratomigen Molekülen und Molekülgruppen, wie sie auf Rußen vorkommen, ist die Berechnung der Verschiebungen der Banden durch Isotopensubstitution mit einem solch einfachen Modell nicht möglich. Aufwendigere theoretische Berechnungen (Normalkoordinatenanalyse) sind erforderlich [Erley 1968].

Solche Experimente mit isotopensubstituierten Substanzen sichern die Zuordnung der Banden zu funktionellen Gruppen ab. Bei der Umsetzung mit <sup>15</sup>NO<sub>2</sub> wurde bei allen Signalen, mit Ausnahme der beiden bei 1775cm<sup>-1</sup> und 1730cm<sup>-1</sup>, eine Verschiebung der Frequenzen

beobachtet. Damit wurde nachgewiesen, daß die Absorptionen bei 1660cm<sup>-1</sup>, 1565cm<sup>-1</sup>, 1540cm<sup>-1</sup>, 1340cm<sup>-1</sup>, 1305cm<sup>-1</sup> und 1280cm<sup>-1</sup> für stickstoffhaltige funktionelle Gruppen charakteristisch sind. Bei den Experimenten mit N<sup>18</sup>O<sub>2</sub> zeigten auch die Banden bei 1775cm<sup>-1</sup> und 1730cm<sup>-1</sup> eine Verschiebung in ihren Frequenzen. Die Übereinstimmung mit den von Akhter et al. berechneten theoretischen Werten war bei den Experimenten mit N<sup>18</sup>O<sub>2</sub> jedoch weniger exakt als bei <sup>15</sup>NO<sub>2</sub>.

Die Signale bei 1660cm<sup>-1</sup> und bei 1280cm<sup>-1</sup> zeigten bei Verwendung von <sup>15</sup>NO<sub>2</sub> eine Verschiebung um 30cm<sup>-1</sup> zu niedrigeren Wellenzahlen. Die Zuordnung erfolgte zur N=O bzw. zur R-O Streckschwingung in R-O-N=O (siehe Tabelle 4.1, Seite 105). NO<sub>2</sub> kann dabei auch verbrückt gebunden sein (Bindung zu zwei Kohlenstoffatomen). Die Absorptionen bei 1540cm<sup>-1</sup> und 1340cm<sup>-1</sup> zeigten bei Verwendung von <sup>15</sup>NO<sub>2</sub> Verschiebungen von 35cm<sup>-1</sup> bzw. 30cm<sup>-1</sup> zu tieferen Wellenzahlen, wiederum in Übereinstimmung mit den theoretisch vorhergesagten Werten. Diese Banden sind auf das Vorhandensein einer C-NO<sub>2</sub> Bindung zurückzuführen (asymmetrische und symmetrische Streckschwingung von NO<sub>2</sub>). Die Signale bei 1565cm<sup>-1</sup> und bei 1305cm<sup>-1</sup> gehören ebenfalls zusammen und wurden der asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingung von NO<sub>2</sub> in R-N-NO<sub>2</sub> zugeordnet. Es wurde jedoch auch die Möglichkeit diskutiert, daß es sich dabei um eine C-NO<sub>2</sub> Gruppe in chemisch unterschiedlicher Umgebung im Vergleich zu den beiden Banden bei 1540cm<sup>-1</sup> und 1340cm<sup>-1</sup> handelt.

Kirchner et al. [Kirchner 2000] haben bei Raumtemperatur zeitabhängige NO<sub>2</sub>-Adsorptionsexperimente durchgeführt. Zwei Signale wurden bei 1565cm<sup>-1</sup> und 1320cm<sup>-1</sup> beobachtet und als charakteristisch für R-NO<sub>2</sub> angegeben. Für die Bindung über das Sauerstoffatom wurden in dieser Studie, wie bei Akhter et al., Absorptionen bei 1660cm<sup>-1</sup> und 1280cm<sup>-1</sup> bestimmt. Diese Frequenzen wurden jedoch einer funktionellen Gruppe R-O-NO<sub>2</sub> zugeschrieben.

Dandekar et al. [Dandekar 1998] haben verschiedene Materialien, wie z.B. thermisch aktivierten Ruß oder graphitisierte Kohlenstoffasern, mit HNO<sub>3</sub> oxidiert. Besonders erwähnenswert sind dabei die auf aktiviertem Kohlenstoff beobachteten Banden bei 1605cm<sup>-1</sup> und 1230cm<sup>-1</sup>. Sie werden in dieser Publikation als charakteristisch für eine saure funktionelle Gruppe angegeben. Diese Zuordnung wurde aus dem Vergleich mit der CO<sub>2</sub>-Desorptionskurve der durchgeführten TPD-MS Experimente getroffen.

Tabelle 4.1 faßt nochmals die in der Literatur für die Reaktion zwischen Ruß und NO<sub>2</sub> als charakteristisch beschriebenen Banden zusammen. Vergleichbare Signale wurden auch an den in

der hier vorliegenden Arbeit verwendeten Proben gemessen (siehe Abschnitt 4.2.1 bis 4.2.3). Diese sind ebenfalls in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: charakteristische Banden [cm<sup>-1</sup>] für die Umsetzung von Ruß mit NO<sub>2</sub>

Zuordnung	Akhter 1984	Smith 1995	Dandekar 1998	Kirchner 2000	diese Arbeit
v C=O, Carbonsäureanhydrid	1775	1775	1775	1775	1785
v C=O, Carboxyl-Gruppe	1730	1730	1730	1730	
v N=O in CON=O	1660	1660			1610
v N=O in R-O-N=O, R-O-NO <sub>2</sub>				1660	
v C=O saure funktionelle Gruppe			1605		
v <sub>as</sub> NO <sub>2</sub> in R-N-NO <sub>2</sub> oder R-NO <sub>2</sub>	1565	1565			1565
v <sub>as</sub> NO <sub>2</sub> in R-NO <sub>2</sub>	1540	1540		1565	
v <sub>as</sub> NO <sub>2</sub> in R*-NO <sub>2</sub>					1485
v <sub>s</sub> NO <sub>2</sub> in R-NO <sub>2</sub>	1340	1340		1320	
v <sub>s</sub> NO <sub>2</sub> in R*-NO <sub>2</sub>					1330
v <sub>s</sub> NO <sub>2</sub> in R-N-NO <sub>2</sub> oder R-NO <sub>2</sub>	1305	1305			1305
v C-O in C-ONO	1280	1280			
v C-O in C-ONO, C-ONO <sub>2</sub>				1280	1230
v C-O, saure funktionelle Gruppe			1230		

R\*...aromatisches System

#### 4.2.1 Umsetzung der Modellruße mit NO<sub>2</sub>

##### Monarch 120

Abbildung 4.16 zeigt das DRIFT-Spektrum von Monarch 120 nach der Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur und bei 400°C. Es zeigt sich, daß, trotz der Verdünnung mit CaF<sub>2</sub> im Verhältnis 1:160 (siehe Abschnitt 2.4.4, Seite 34), die Spektren aufgrund der hohen Untergrundabsorption von Ruß ein relativ schlechtes Signal-zu-Rausch Verhältnis aufweisen. Die Intensität des Signals am Detektor beträgt in der Regel nur 1-2% der eingestrahlten Lichtleistung. Im Vergleich zu den in der Literatur vorhandenen DRIFT-Spektren [Dandekar 1998, Figueiredo 1999] weisen die hier gezeigten eine signifikant bessere Qualität und einen höheren Informationsgehalt auf. Es ist nur

der Bereich von 1000cm<sup>-1</sup> bis 2000cm<sup>-1</sup> gezeigt, da bei höheren Wellenzahlen (die Messung erfolgte bis 4000cm<sup>-1</sup>) keine für die Umsetzung mit NO<sub>2</sub> wesentlichen Banden auftreten.

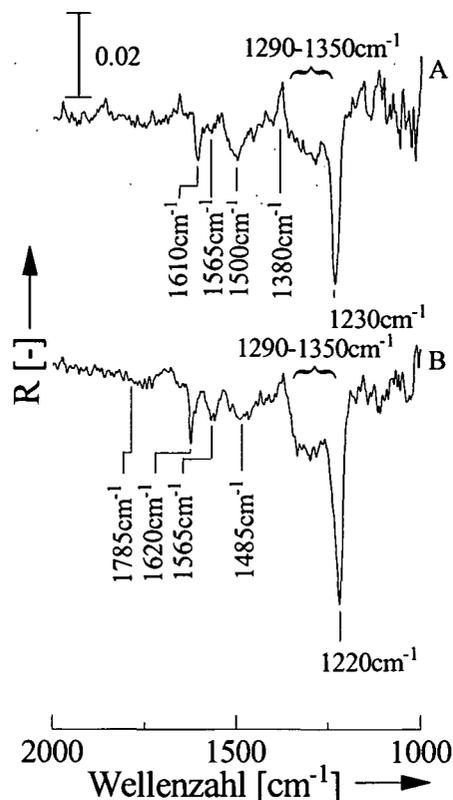


Abbildung 4.16: Monarch 120, DRIFT-Spektrum nach (A) Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei RT, (B) Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei 400°C

Nach der Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur können insgesamt 6 Banden im Bereich von 1000cm<sup>-1</sup> bis 2000cm<sup>-1</sup> beobachtet und anhand von Literaturdaten (siehe Tabelle 4.1, Seite 105) zugeordnet werden. Die Absorptionen bei 1610cm<sup>-1</sup> und 1230cm<sup>-1</sup> sind charakteristisch für die Bindung von NO<sub>2</sub> an die Kohlenstoffoberfläche über ein Sauerstoffatom. Dabei handelt es sich um die N=O Schwingung in CON=O ( $\nu(\text{CON}=\text{O})$ ), sowie die C-O Schwingung in C-ONO ( $\nu(\text{C-ONO})$ ). Bei n-Hexan Rußen wurden diese Signale bei etwa 50cm<sup>-1</sup> höheren Frequenzen beobachtet [Akhter 1984, Kirchner 2000]. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß die Frequenz dieser beiden Banden stark von der Größe des Kohlenstoffgerüsts abhängt, an das das NO<sub>2</sub> gebunden ist [Akhter 1984]. Systematisch gezeigt wurde dieser Zusammenhang von Tarte et al. [Tarte 1952]. In dieser Studie wurden insgesamt 15 Nitrite (R-ONO) mit steigender Molekülmasse untersucht. Je größer das Kohlenstoffgerüst R ist, umso niedriger sind die resultierenden Frequenzen der Absorptionsbanden.

Die Bande bei 1565cm<sup>-1</sup> und die vergleichsweise breite Absorption im Bereich von 1290cm<sup>-1</sup>-1350cm<sup>-1</sup> entstehen bei der Bindung von NO<sub>2</sub> über das Stickstoffatom. Das Signal bei 1565cm<sup>-1</sup> kann anhand der Literatur (siehe Tabelle 4.1) der asymmetrischen Streckschwingung von NO<sub>2</sub> zugeordnet werden ( $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$  in C-NO<sub>2</sub>). Die breite Absorption im Bereich von 1290cm<sup>-1</sup> bis 1350cm<sup>-1</sup> ist durch die Überlagerung von zwei Banden bei 1330cm<sup>-1</sup> und bei 1305cm<sup>-1</sup> zu erklären [Akhter 1984, Smith 1995]. Dabei handelt es sich um die symmetrischen Streckschwingungen von chemisch unterschiedlich gebundenem NO<sub>2</sub>. Für das Signal bei 1305cm<sup>-1</sup> kommt auch die Zuordnung zur  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$  in R-N-NO<sub>2</sub> in Frage. Die zugehörigen asymmetrischen Streckschwingungen werden auf n-Hexan Ruß [Akhter 1984, Smith 1995] bei

1565cm<sup>-1</sup> (v<sub>s</sub>(NO<sub>2</sub>) bei 1305cm<sup>-1</sup>) und 1540cm<sup>-1</sup> (v<sub>s</sub>(NO<sub>2</sub>) bei 1330cm<sup>-1</sup>) beobachtet. Es stellt sich daher die Frage, warum bei Monarch 120 nur eine Bande bei 1565cm<sup>-1</sup> vorhanden ist.

Weitere Absorptionen treten bei 1500cm<sup>-1</sup> und bei 1380cm<sup>-1</sup> auf. Diese sind jedoch nicht der Reaktion mit NO<sub>2</sub> an der Rußoberfläche zuzuordnen. Das Signal bei 1500cm<sup>-1</sup> ist auf Verunreinigungen in der Probe zurückzuführen, da es bei einer Reaktionstemperatur von 400°C nicht mehr auftritt. Die Bande bei 1380cm<sup>-1</sup> kann aufgrund ihres Vorzeichens dem Abbau einer IR-aktiven funktionellen Gruppe zugeordnet werden. Es handelt sich dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit um die thermische Abspaltung von C-H Gruppen, bzw. deren Umsetzung mit NO<sub>2</sub> [Schrader 1995].

Nach der Reaktion von Monarch 120 mit NO<sub>2</sub> bei 400°C (Abbildung 4.16, Spektrum B) ist zusätzlich eine schwache Absorption bei 1485cm<sup>-1</sup> zu erkennen, welche in der Literatur bislang nicht beschrieben wurde. Die Bande bei 1330cm<sup>-1</sup> zeigt zugleich einen Anstieg in ihrer Intensität. Ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Signalen scheint somit wahrscheinlich. Für eine Zuordnung ist die Diskussion gemeinsam mit den auf Graphit beobachteten Resultaten (siehe Abschnitt 4.2.2, Seite 109) erforderlich. Alle anderen Banden können wie auch nach der

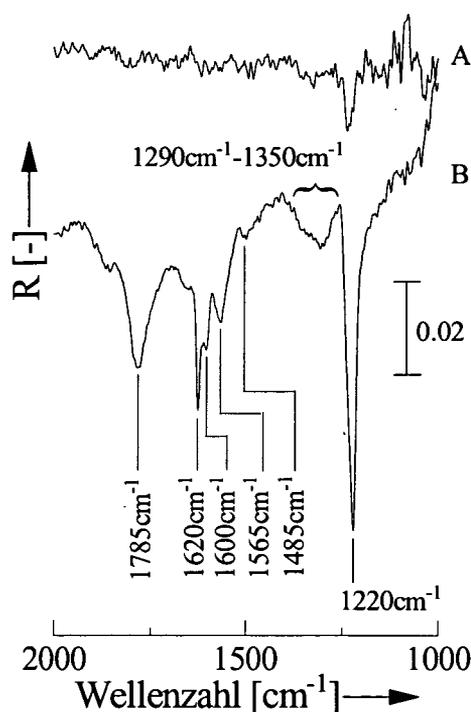


Abbildung 4.17: Printex U, DRIFT-Spektrum nach (A) Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei RT, (B) Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei 400°C

Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur beobachtet werden und sind in Tabelle 4.2 (Seite 117) zusammengefaßt. Diese Tabelle enthält eine Auflistung der Absorptionsbanden aller Ruße.

#### Printex U

Abbildung 4.17 zeigt die DRIFT-Spektren nach der Reaktion von Printex U mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur und bei 400°C. Sämtliche Banden können anhand von Tabelle 4.1 (wie auf Monarch 120) zugeordnet werden. Gesondert zu erwähnen sind die Absorptionen bei 1620cm<sup>-1</sup> und bei 1785cm<sup>-1</sup>, die nach der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei 400°C (Spektrum B) zu beobachten sind. Das Signal bei 1620cm<sup>-1</sup> weist noch eine Schulter auf seiner niederfrequenten Seite auf. Dies ist auf die verbrückte bzw. unverbrückte Bindung von NO<sub>2</sub> über das

Sauerstoffatom an die Kohlenstoffoberfläche zurückzuführen [Akhter 1984]. Die Bande bei 1785cm<sup>-1</sup> bestätigt die Bildung von Carbonsäureanhydriden, auf die bereits aus den TPD-MS-Messungen (Abbildung 4.4, Seite 86) geschlossen wurde.

### Printex 90

Bei dieser Probe (Abbildung 4.18) handelt es sich, im Vergleich zu Printex U, um einen Ruß der vor der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> nur funktionelle Gruppen mit basischen Eigenschaften aufweist (Abbildung 3.11, Seite 58). Signifikante Unterschiede zwischen den Spektren der beiden Ruße sind trotzdem nicht zu beobachten.

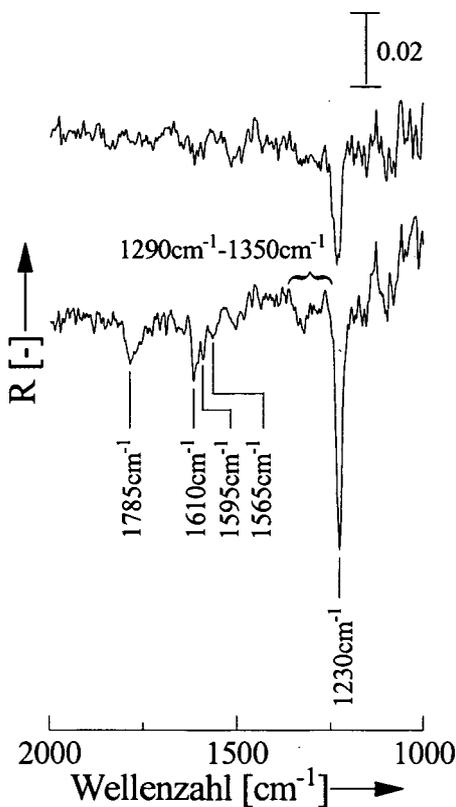


Abbildung 4.18: Printex 90, DRIFT-Spektrum nach (A) Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei RT, (B) Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei 400°C

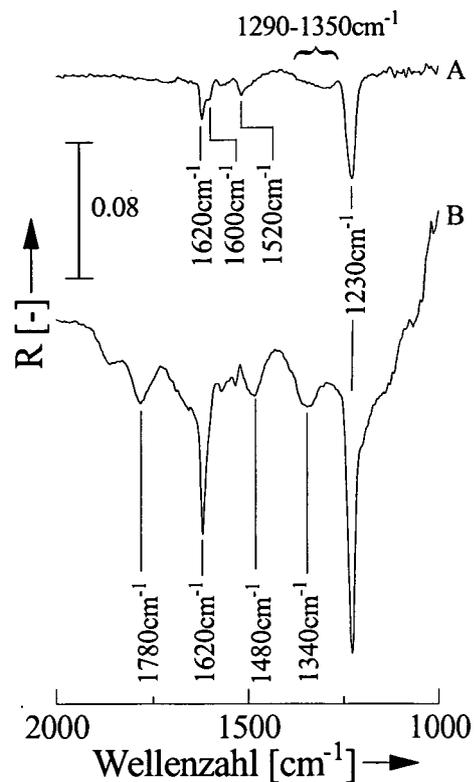


Abbildung 4.19: Palas Funken-generatorruß, DRIFT-Spektrum nach (A) Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei RT, (B) Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei 400°C

Palas - Funkengeneratorruß

Auf Palas-Funkengeneratorruß (Abbildung 4.19) finden sich ursprünglich nur saure funktionelle Gruppen, wie mittels TPD-MS gezeigt wurde (Abbildung 3.12, Seite 59). Grundlegende Unterschiede im Vergleich zu den Spektren der anderen Modellruße ergeben sich daraus ebenfalls nicht. Eine Besonderheit dieses Rußes ist seine geringe Untergrundabsorption. Daraus resultiert ein vorteilhaftes, hohes Signal-zu-Rausch Verhältnis. Bei  $1520\text{cm}^{-1}$  ist eine zusätzliche Bande zu beobachten. Diese weist auf Verunreinigungen auf der Probe hin, da sie bei einer Reaktionstemperatur von  $400^\circ\text{C}$  nicht mehr auftritt. Sämtliche anderen Banden sind, wie bei den zuvor untersuchten Rußen, anhand von Tabelle 4.1 zuzuordnen (Auflistung in Tabelle 4.2, Seite 117).

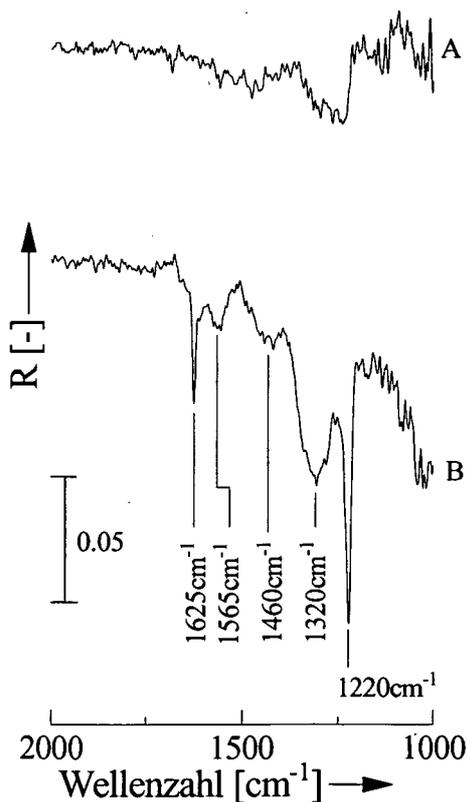
**4.2.2 Umsetzung der Modellsubstanzen mit  $\text{NO}_2$** 

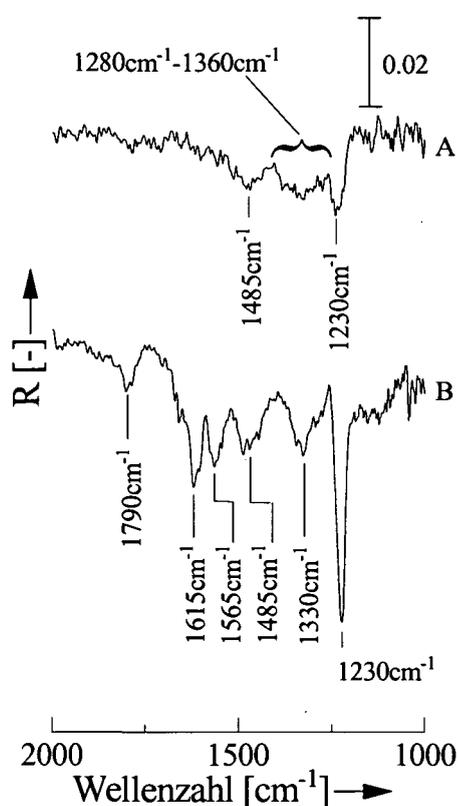
Abbildung 4.20: Graphit, DRIFT-Spektrum nach (A) Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei RT, (B) Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei  $400^\circ\text{C}$

Graphit und HBC sind, wie bereits explizit festgestellt wurde (siehe Abschnitt 4.1.4, Seite 100), als Modellsubstanzen für Ruß nicht geeignet. Das DRIFT-Spektrum von Graphit liefert jedoch wertvolle Informationen für die Zuordnung der Banden, die auf Rußen beobachtet werden. HBC kann nicht infrarotspektroskopisch untersucht werden, da es ab  $460^\circ\text{C}$  sublimiert (siehe Abschnitt 2.1.1, Seite 16). Beim Ausheizen würde sich das HBC auf den Fenstern der DRIFTS-Zelle (Abbildung 2.8, Seite 31) niederschlagen. Bei Graphit tritt gleichzeitig mit dem Signal bei  $1320\text{cm}^{-1}$  eine breite Absorption um  $1460\text{cm}^{-1}$  auf. Vergleichbare Banden sind bei Rußen bei  $1485\text{cm}^{-1}$  und bei  $1330\text{cm}^{-1}$  zu beobachten (siehe Tabelle 4.2, Seite 117). Das läßt den Schluß zu, daß diese Signale für die Adsorption von  $\text{NO}_2$  an polyaromatischen Systemen

charakteristisch sind. Eine Verschiebung der Frequenz der asymmetrischen und der symmetrischen Streckschwingung zu tieferen Werten, beim Übergang zu Systemen mit ausgeprägterem graphitischem Charakter, ist auch in der Literatur beschrieben [Colthup 1964]. NO<sub>2</sub> bildet dabei mit Aromaten konjugierte  $\pi$ -Elektronen-Systeme.

### 4.2.3 Umsetzung der Dieselruße mit NO<sub>2</sub>

Die Ruße TDI, A1, B1, P1, A2 und B2 wurden, wie auch die zuvor untersuchten Modellruße, bei Raumtemperatur und 400°C mit NO<sub>2</sub> umgesetzt.



#### TDI-Ruß

Auf TDI-Ruß finden sich, wie bei Monarch 120 und Printex U, vor der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> sowohl saure als auch basische funktionelle Gruppen (Abbildung 3.15, Seite 64). In Spektrum B ist die für Carbonsäureanhydride charakteristische Absorption bei 1790  $cm^{-1}$  zu beobachten. Ihre Bildung findet somit auch auf Dieselrußen statt. Die Zuordnung der anderen Signale kann anhand von Tabelle 4.1 (Seite 105) erfolgen und zeigt, daß sich die DRIFT-Spektren von TDI-Ruß nicht signifikant von jenen der Modellruße unterscheiden (Auflistung der Banden in Tabelle 4.2, Seite 117).

Abbildung 4.21: Ruß TDI, DRIFT-Spektrum nach (A) Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei RT, (B) Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei 400°C

Ruß A1

Bei Ruß A1 (Abbildung 4.22) handelt es sich um ein Material, daß, wie Printex 90, nur funktionelle Gruppen mit basischen Eigenschaften aufweist (siehe Abbildung 3.16, Seite 65). In Analogie zu dem zwischen den Rußen Printex U und Printex 90 angestellten Vergleich, sind bei Ruß A1 ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zu den Spektren von TDI-Ruß zu erkennen. Ein Einfluß der auf der Probe vorhandenen funktionellen Gruppen auf die Reaktion mit  $\text{NO}_2$  ist somit auch bei Dieselrußen aus den Spektren nicht zu entnehmen.

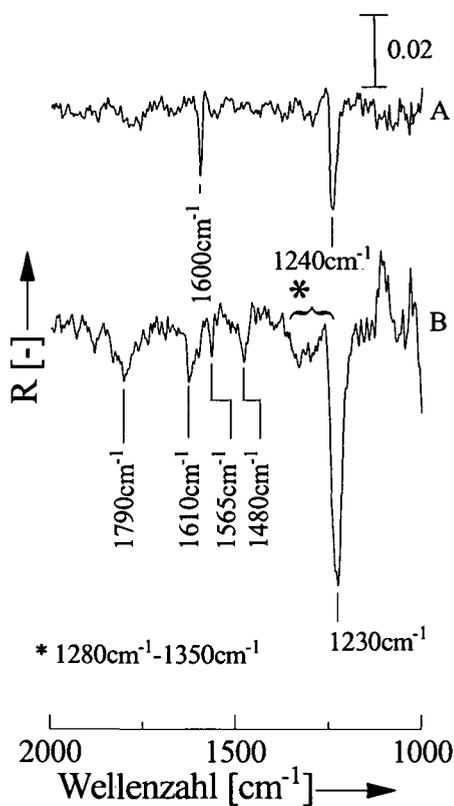


Abbildung 4.22: Ruß A1, DRIFT-Spektrum nach (A) Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei RT, (B) Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei  $400^\circ\text{C}$

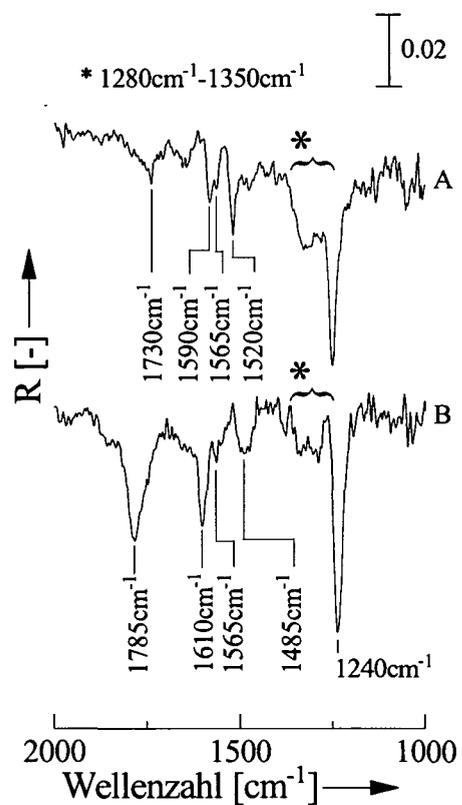


Abbildung 4.23: Ruß B1, DRIFT-Spektrum nach (A) Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei RT, (B) Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei  $400^\circ\text{C}$

Ruß B1

Ruß B1 (Abbildung 4.23) zeigt zu Ruß A1 vergleichbare DRIFT-Spektren. Der Unterschied liegt darin, daß diese Probe auf einem Cellulosenitratfilter (siehe Abschnitt 3.1.5, Seite 66) gesammelt wurde. Daraus resultieren zusätzliche Banden, die nach der Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur bei 1730cm<sup>-1</sup> und 1520cm<sup>-1</sup> auftreten. Bei einer Reaktionstemperatur von 400°C werden diese Absorptionen nicht mehr beobachtet, da Cellulosenitrat bereits vor der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> thermisch zersetzt wird. Wenn diese Zuordnung korrekt ist, dann müssen diese Signale auch bei der Reaktion der Proben A2 und B2 mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur vorhanden sein. Diese beiden Ruße wurden ebenfalls auf Cellulosenitratfiltern gesammelt.

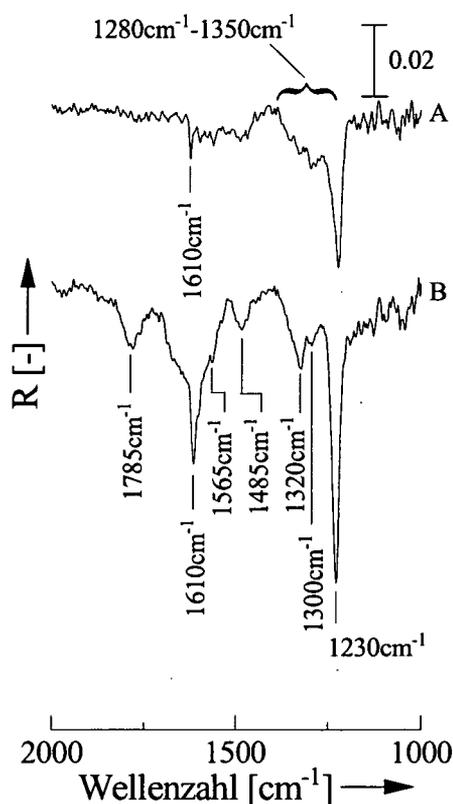


Abbildung 4.24: Ruß P1, DRIFT-Spektrum nach (A) Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei RT, (B) Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei 400°C

Ruß P1

Abbildung 4.24 zeigt die DRIFT-Spektren von Ruß P1 nach Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur und bei 400°C. Dabei handelt es sich um Ruß aus einem Busmotor (siehe Abschnitt 2.1.3 Seite 18), welcher ursprünglich nur thermisch vergleichsweise stabile funktionelle Gruppen aufweist (Abbildung 3.18, Seite 68), obwohl er am Ende des Auspuffsystems gesammelt wurde. Auch bei diesem Ruß gilt: Ein Einfluß der vorhandenen funktionellen Gruppen auf die Reaktion mit NO<sub>2</sub> ist nicht erkennbar.

Ruß A2 und Ruß B2

Bei diesen Proben sind die auftretenden Banden jenen der bisher untersuchten Ruße ebenfalls vergleichbar (siehe Tabelle 4.2, Seite 117). Nach der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur werden Absorptionen bei 1520cm<sup>-1</sup> und

bei  $1730\text{cm}^{-1}$ , wie auch bei Ruß B1, beobachtet. Ein Zusammenhang dieser Signale mit der Reaktion zwischen Cellulosenitrat und  $\text{NO}_2$  ist damit bestätigt.

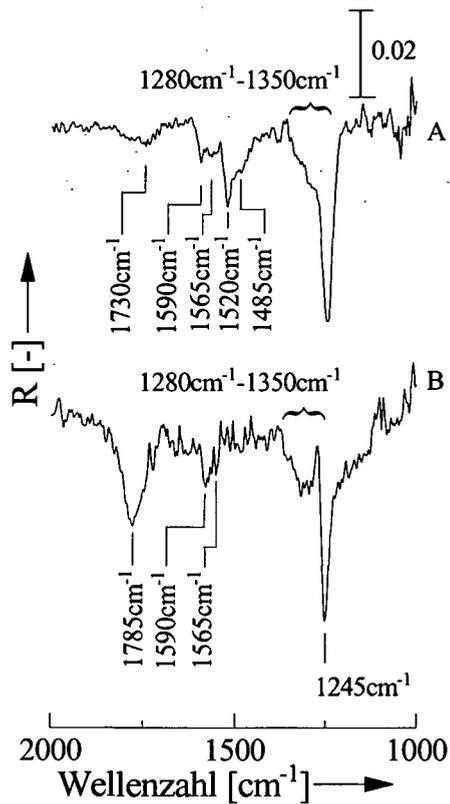


Abbildung 4.25: Ruß A2, DRIFT-Spektrum nach (A) Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei RT, (B) Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei  $400^\circ\text{C}$

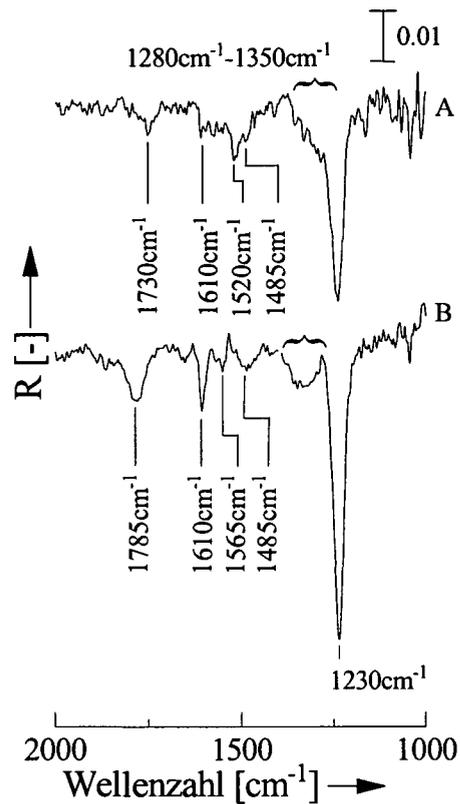


Abbildung 4.26: Ruß B2, DRIFT-Spektrum nach (A) Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei RT, (B) Reaktion mit  $\text{NO}_2$  bei  $400^\circ\text{C}$

#### 4.2.4 Zusammenfassung der Resultate der DRIFTS-Untersuchungen der heterogenen Reaktion mit $\text{NO}_2$

Die Messungen zeigen, daß die DRIFT-Spektren von Modell- und Dieselrußen sich nicht signifikant unterscheiden. Die relative Intensität der Banden variiert jedoch von Probe zu Probe, bzw. mit der Reaktionstemperatur, stark. Printex U z.B. zeigt anhand seiner TPD-MS Resultate nach der Umsetzung mit  $\text{NO}_2$  bei allen Reaktionstemperaturen vergleichbare Reaktivitäten (siehe

Abbildung 4.4, Seite 86). Die großen Abweichungen in den Intensitäten der IR-Absorptionen nach der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur und bei 400°C (Abbildung 4.17, Seite 107) können mit den Unterschieden in den Methoden TPD-MS und DRIFTS erklärt werden. Bei DRIFTS ist, vor allem bei stark absorbierenden Proben wie Ruß, die Eindringtiefe der IR-Strahlung gering. Es ist nur die äußere, geometrische Oberfläche der einzelnen Rußpartikel zugänglich, um spektroskopische Informationen zu erhalten. Dort befinden sich jedoch Adsorbate (VOC, siehe Seite 102), deren Umsetzung mit NO<sub>2</sub> zu keinen zusätzlichen Signalen führt. Nach deren Entfernung bei 400°C kann die Reaktion direkt am Rußpartikel (siehe ebenfalls Seite 102) erfolgen, und die Banden werden daher mit höherer Intensität beobachtet. Mit TPD-MS sind sowohl Informationen von der äußeren, geometrischen Oberfläche, als auch von der inneren Oberfläche in den Poren zugänglich. Die Reaktion zwischen dem Rußpartikel und NO<sub>2</sub> kann daher auch bei der Umsetzung bei Raumtemperatur detektiert werden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß die innere Oberfläche für Gase nicht zugänglich ist, wie die Resultate der Dieselruße nach der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur gezeigt haben (siehe Abschnitt 4.1.3, Seite 92, Abbildungen 4.10-4.15).

Die beiden Banden bei 1620cm<sup>-1</sup> und bei 1230cm<sup>-1</sup> bestätigen die Bindung von NO<sub>2</sub> über ein Sauerstoffatom. Für die Bindung über das Stickstoffatom sind die Banden bei 1305cm<sup>-1</sup> und bei 1565cm<sup>-1</sup> charakteristisch. Es handelt sich dabei um die symmetrische und die asymmetrische Streck-schwingung von NO<sub>2</sub>. In der Literatur sind unterschiedliche Zuordnungen dafür zu finden, ob NO<sub>2</sub> direkt an den Kohlenstoff (C-NO<sub>2</sub>) oder über ein weiteres Stickstoffatom (C-N-NO<sub>2</sub>) gebunden ist (siehe Tabelle 4.1, Seite 105).

Der Zusammenhang zwischen den Banden bei 1330cm<sup>-1</sup> und bei 1485cm<sup>-1</sup>, welcher in der Literatur nicht beschrieben wird, soll anhand von Abbildung 4.27 nochmals systematisch aufgezeigt werden. Diese Signale sind charakteristisch für die symmetrische und asymmetrische Streck-schwingung von an aromatischen Systemen adsorbiertem NO<sub>2</sub> (siehe Abschnitt 4.2.2, Seite 109). Die Absorptionsbereiche dieser beiden Banden sind in den Spektren A-F durch helle Bereiche markiert. Bei den Rußen B1, Palas und P1 (Spektren A-C) treten sie nach der Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei 400°C vergleichsweise intensiv auf. Die Absorptionen entsprechen einander in ihrer Kontur und Intensität. Nach der Umsetzung von Ruß A1 mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur (Kurve D) wird kein Signal bei 1330cm<sup>-1</sup> beobachtet. Analog dazu tritt auch keine Bande bei 1485cm<sup>-1</sup> auf. In den Spektren E und F (Ruße Palas und A2 nach Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur) ist das

Signal bei 1330cm<sup>-1</sup> nur als Schulter des niederfrequenteren Signals bei 1305cm<sup>-1</sup> vorhanden. Bei 1485cm<sup>-1</sup> ist ebenfalls nur eine Schulter an einer Bande bei 1520cm<sup>-1</sup> zu beobachten.

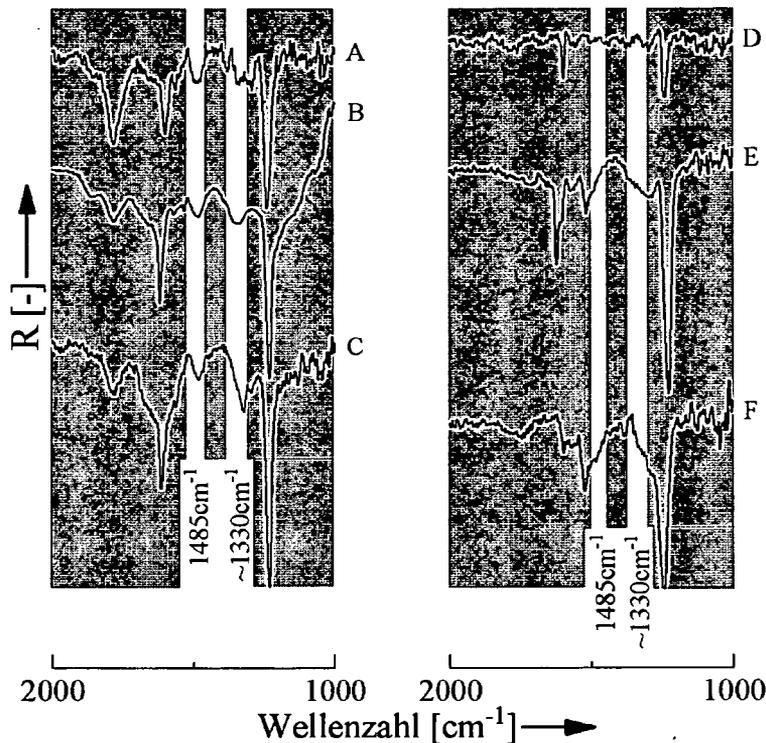


Abbildung 4.27: DRIFT-Spektren nach der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei 400°C von (A) Ruß B1, (B) Palas-Ruß, (C) Ruß P1; mit NO<sub>2</sub> bei RT von (D) Ruß A1, (E) Palas-Ruß, (F) Ruß A2

Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 400°C wird, im Vergleich zur Reaktion bei Raumtemperatur, eine zusätzliche Bande bei 1785cm<sup>-1</sup> (mit Ausnahme des Ruß Monarch 120) beobachtet. Diese ist charakteristisch die Bildung von Carbonsäureanhydriden.

Für eine *saure funktionelle Gruppe*, wie sie anhand der TPD-MS Resultate nachgewiesen wurde (siehe z.B. Abbildung 4.2, Seite 84), ist das Vorhandensein einer Carboxylgruppe anzunehmen (Abbildung 1.6, Seite 6). Dafür müßte aber ein für die C=O Bindung charakteristisches Signal im Bereich von 1700cm<sup>-1</sup> bis 1750cm<sup>-1</sup> zu beobachten sein. Das ist nicht der Fall. Dafür gibt es vier mögliche Begründungen:

- Die für die gebildete *säure funktionelle Gruppe* charakteristischen Banden liegen bei 1610cm<sup>-1</sup> und 1230cm<sup>-1</sup>, wie auch von Dandekar et al. [Dandekar 1998] beschrieben.
- Die Absorption ist in ihrer Intensität so schwach, daß sie nicht vom Rauschen zu unterscheiden ist.
- Die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* erfolgt nur als Intermediat.
- Es wird keine Carboxyl-Gruppe gebildet.

Die erste Möglichkeit ist auszuschließen, da dabei eine Verschiebung der typischen C=O Absorptionsfrequenz um 120cm<sup>-1</sup> zu tieferen Werten notwendig wäre. Derartig große Veränderungen in der Frequenz dieser Bande sind in der Literatur [Schrader 1995] nicht beschrieben. Weiters ist die Absorption bei 1610cm<sup>-1</sup> übereinstimmend der N=O Schwingung in CON=O zugeordnet [Akhter 1984, Smith 1995, Kirchner 2000].

Die Begründung, daß das Signal in seiner Intensität so schwach ist, daß es nicht beobachtet werden kann, ist ebenfalls nicht haltbar. Carbonylbanden treten generell sehr intensiv auf [Schrader 1995]. Im DRIFT-Spektrum von Printex U (Abbildung 4.17, Kurve B, Seite 107) ist eine Bande bei 1785cm<sup>-1</sup> eindeutig zu beobachten. Diese ist charakteristisch für die Bildung von Carbonsäureanhydriden, die auch mittels TPD-MS nachgewiesen wurde (Abbildung 4.2, Seite 84). Eine Carbonylbande bei ca. 1730cm<sup>-1</sup> müßte mit vergleichbar hoher Intensität auftreten, wenn eine C=O Bindung in der *sauren funktionellen Gruppe* enthalten wäre.

Somit bleiben noch die Punkte drei und vier als mögliche Erklärungen für das Fehlen einer Carbonylbande bei ca. 1730cm<sup>-1</sup>. Diese werden, unter zusätzlicher Berücksichtigung der Resultate aus den TPD-MS Experimenten, im folgenden Abschnitt diskutiert.

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der beobachteten Banden [in cm<sup>-1</sup>] (Die Absorptionsfrequenzen der beiden Banden die sich zur breiten Bande im Bereich von 1280cm<sup>-1</sup> bis 1350cm<sup>-1</sup> zusammensetzen stellen, mit Ausnahme der Ruße TDI und P1 nach der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei 400°C, einen ungefähren Wert dar)

Ruß									
Monarch 120									
+NO <sub>2</sub> - RT		1610	1565	1500		1380	1330	1305	1230
+NO <sub>2</sub> - 400°C	1785	1620	1565		1485		1330	1305	1220
Printex U									
+NO <sub>2</sub> - RT									1220
+NO <sub>2</sub> - 400°C	1785	1620	1565				1330	1305	1220
Printex 90									
+NO <sub>2</sub> - RT									1230
+NO <sub>2</sub> - 400°C	1785	1610	1565				1330	1305	1230
Graphit									
+NO <sub>2</sub> - RT									1350 bis 1210
+NO <sub>2</sub> - 400°C		1625	1565		1460		1320		1220
Palas-Ruß									
+NO <sub>2</sub> - RT		1620		1520			1330	1305	1230
+NO <sub>2</sub> - 400°C	1780	1620			1480		1340	1305	1230
TDI									
+NO <sub>2</sub> - RT					1485		1330	1305	1230
+NO <sub>2</sub> - 400°C	1790	1615	1565		1485		1330	1305	1230
A1									
+NO <sub>2</sub> - RT		1600							1240
+NO <sub>2</sub> - 400°C	1790	1610	1565		1480		1330	1305	1230
B1									
+NO <sub>2</sub> - RT		1730*	1590	1565	1520*		1330	1305	1250
+NO <sub>2</sub> - 400°C	1785	1610	1565		1485		1330	1305	1240
P1									
+NO <sub>2</sub> - RT		1610					1330	1305	1230
+NO <sub>2</sub> - 400°C	1785	1610	1565		1485		1330	1300	1230
A2									
+NO <sub>2</sub> - RT		1730*	1590	1565	1520*			1305	1245
+NO <sub>2</sub> - 400°C	1785		1590	1565				1305	1245
B2									
+NO <sub>2</sub> - RT		1730*	1610		1520*	1485	1330	1305	1230
+NO <sub>2</sub> - 400°C	1785		1610	1565	1485		1330	1305	1230

\* Cellulosenitrat

## 5. Untersuchungen zum Mechanismus der heterogenen Reaktion mit NO<sub>2</sub>

Sowohl TPD-MS, als auch DRIFT-Spektroskopie, werden für diese Untersuchungen eingesetzt. Für beide Methoden wurde in den vorigen Abschnitten der Nachweis erbracht, daß sie Informationen über die heterogene Reaktion von NO<sub>2</sub> an Rußen und seinen Modellschubstanzen liefern können (siehe Abschnitt 4.1, Seite 81, bzw. Abschnitt 4.2, Seite 103). Aus der Kombination beider Methoden lassen sich parallel die Veränderungen in der Gasphase und an der Probenoberfläche untersuchen.

Um zusätzliche Informationen über den Reaktionsmechanismus der Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* zu erhalten, wurde ein spezielles TPD-MS Experiment durchgeführt. Die Probe wurde zuerst im Vakuum auf 900°C ausgeheizt, um so alle funktionellen Gruppen zu entfernen. Abbildung 5.1, Kurve A zeigt anhand der nachfolgenden TPD-MS Messung das eine Desorption von CO<sub>2</sub> im gesamten Bereich von 100°C bis 900°C nicht mehr zu beobachten ist. Auf der so vorbereiteten Probe wurde dann die heterogene Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei 200°C durchgeführt. NO<sub>2</sub> kann nur mit der unbelegten Kohlenstoffoberfläche reagieren. Bei der TPD-MS Messung wird die Zersetzung einer *sauren funktionellen Gruppe* mit einem CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum bei 140°C beobachtet (Kurve B). Eine weitere funktionelle Gruppe wird anhand eines schwachen Maximums bei 420°C angezeigt. Während der Messung wurden durch das Aufheizen im Vakuum bis 900°C wiederum alle funktionellen Gruppen von der Probe entfernt, was durch das Fehlen jeglicher CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaxima in Kurve C klar ersichtlich ist. Die wiederholte Durchführung der Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei 200°C (Kurve D) führt zum selben Resultat wie zuvor bei Kurve B. Die Umsetzung mit NO<sub>2</sub> kann auch bei Reaktionstemperaturen unterhalb bzw. überhalb von 200°C erfolgen. Es wird immer das gleiche Resultat beobachtet: Eine *saure funktionelle Gruppe* mit einem CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum bei 140°C.

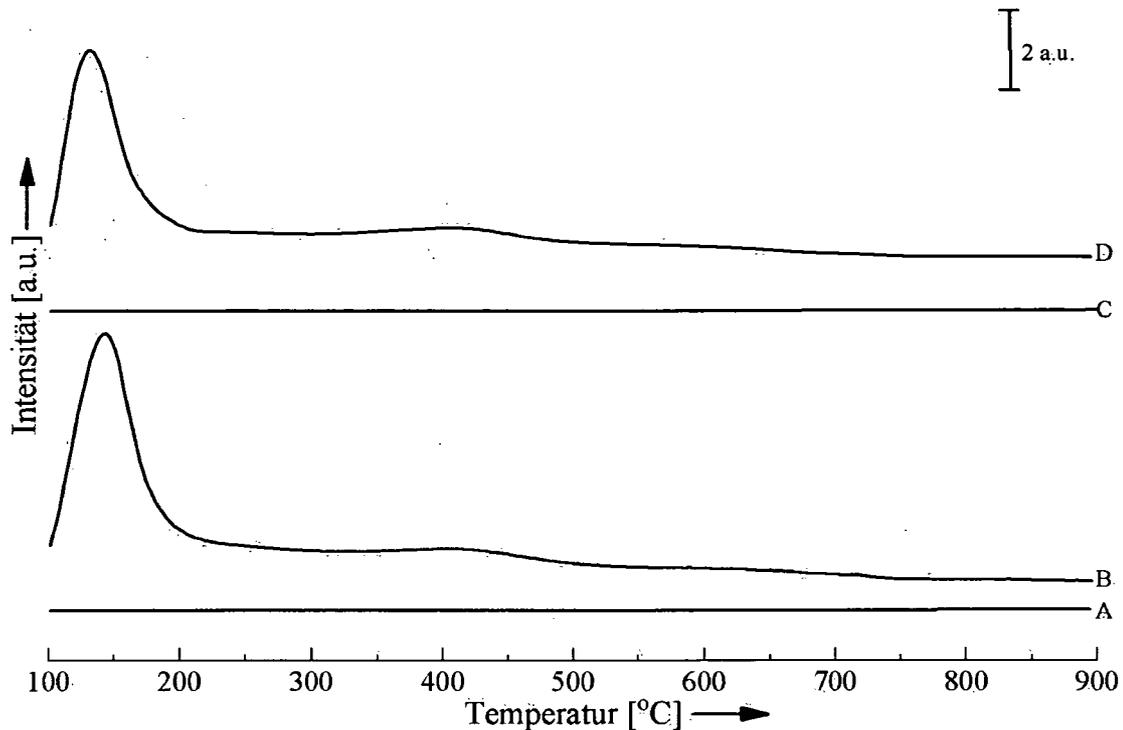


Abbildung 5.1: Wiederholbarkeit der Reaktion zwischen Printex U und NO<sub>2</sub>, (A) CO<sub>2</sub>-Signal nach Ausheizen auf 900°C; (B) CO<sub>2</sub>, nach Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei 200°C; (C) CO<sub>2</sub>, nach Ausheizen auf 900°C; (D) CO<sub>2</sub>, nach Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei 200°C

Ein Vergleich des CO<sub>2</sub>-Signals nach Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei 200°C (nach Ausheizen auf 900°C) mit dem zugehörigen NO- und CO-Signal ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Gemeinsam mit dem CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum bei 140°C (Kurve C) kann ein Maximum der NO-Desorption beobachtet werden. Dieses ist zu etwas niedrigeren Desorptionstemperaturen verschoben. Die Ursache liegt in der, schon mehrfach angesprochenen (siehe Abschnitt 4.1.1, Seite 83 und 87, Ruße Monarch 120 und Printex U), Überlagerung des NO-Signals das bei der Desorption und Fragmentierung von reversibel adsorbiertem NO<sub>2</sub> entsteht, mit dem NO-Signal aus der Zersetzung der *sauren funktionellen Gruppe* (siehe dazu Abbildung 5.4, Seite 124). Die CO-Desorptionskurve (Kurve A) zeigt eine erhöhte Intensität im Bereich von 500°C bis 900°C. Die Vergrößerung der Kurve um den Faktor 10 läßt das Signal nochmals deutlicher erkennen. Da gleichzeitig kein CO<sub>2</sub>-Maximum vorhanden ist, kann die Bildung von Carbonsäureanhydriden auf der reinen Kohlenstoffoberfläche ausgeschlossen werden. Es handelt sich somit um Carbonyle, Ether oder Quinone (siehe Abbildung 1.6, Seite 6), die sich in diesem

Temperaturbereich zersetzen. Eine Überprüfung dieses Experiments mittels DRIFT-Spektroskopie ist aus apparativen Gründen nicht möglich, da in der DRIFTS-Zelle (Abbildung 2.11, Seite 33) Ausheiztemperaturen von 900°C nicht erreicht werden können.

Die Bildung von Carbonsäureanhydriden findet jedoch auf Rußproben statt, die vor der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei 400°C nicht auf 900°C ausgeheizt wurden (siehe zugehörige DRIFT-Spektren, Abschnitt 4.2, Seite 103). Sie entstehen somit bei der Reaktion von NO<sub>2</sub> mit auf der Rußprobe vorhandenen funktionellen Gruppen, was aufgrund der TPD-MS Resultate von Printex U nach der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei 700°C (siehe Abbildung 4.4, Kurve D, Seite 86) bereits angenommen wurde. Monarch 120 stellt dabei eine Ausnahme dar. Die auf diesem Ruß erhaltenen Resultate sind nicht eindeutig zu interpretieren (Abbildung 4.2, Seite 84; Abbildung 4.16, Seite 106).

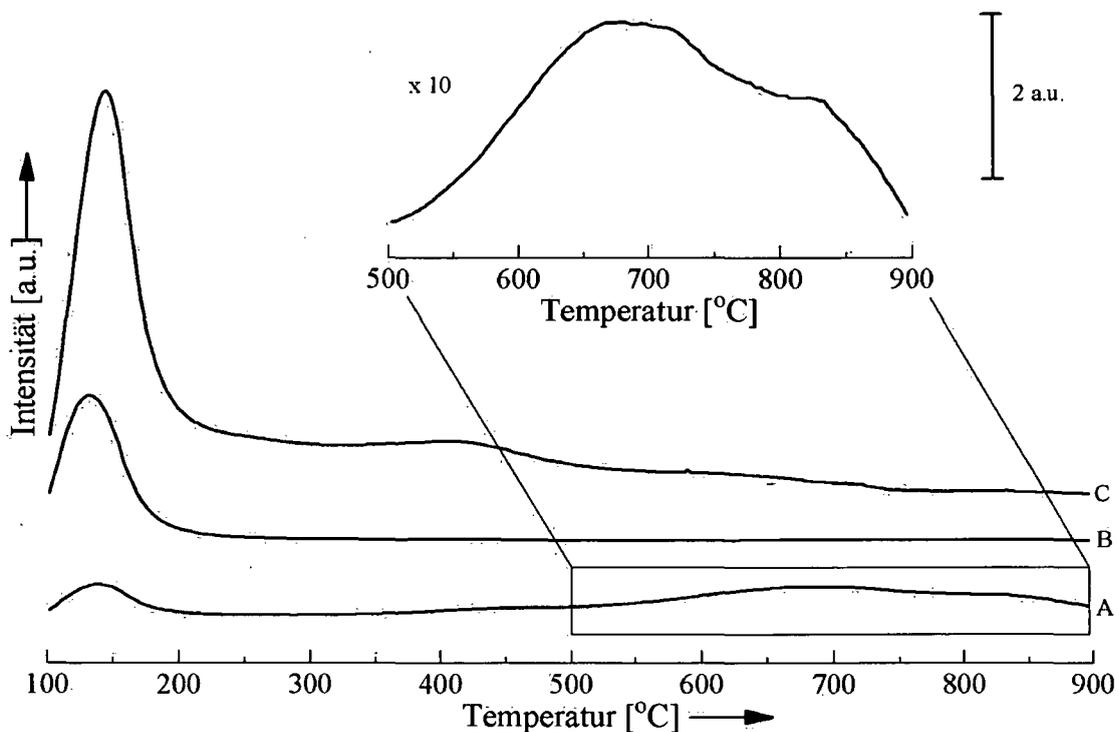


Abbildung 5.2: Printex U nach NO<sub>2</sub> Behandlung bei 200°C (nach Ausheizen auf 900°C), (A) CO-Signal; (B) NO (x0.1); (C) CO<sub>2</sub>

Zusätzliche Informationen aus den DRIFT-Spektren wurden durch ein Ausheizexperiment gewonnen. Von Printex U wurde, nach der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei 400°C, bei Raumtemperatur ein Spektrum aufgenommen. Diese Probe wurde dann bei 100°C, 200°C und 300°C ausgeheizt und nach jedem Ausheizschritt, jeweils bei Raumtemperatur, ein Spektrum aufgenommen. In Spektrum A werden die schon anhand von Abbildung 4.17 (Seite 107) diskutierten Banden bei 1785cm<sup>-1</sup>, 1620cm<sup>-1</sup>, 1600cm<sup>-1</sup>, 1565cm<sup>-1</sup>, 1330cm<sup>-1</sup>, 1305cm<sup>-1</sup> und bei 1220cm<sup>-1</sup> beobachtet. Beim Ausheizen der Probe auf 100°C (Spektrum B) zeigt sich, daß die Intensität der Absorptionen bei 1620cm<sup>-1</sup> (verbrückt gebundenes NO<sub>2</sub>) und bei 1600cm<sup>-1</sup> (unverbrückt gebundenes NO<sub>2</sub>) zurückgeht und die Intensitätsverhältnisse quasi umgekehrt werden. Die verbrückte Bindung ist somit thermisch weniger stabil. Gleichzeitig geht auch die für die C-O Bindung charakteristische Bande bei 1220cm<sup>-1</sup> deutlich zurück. Dieser Trend setzt sich bei einer

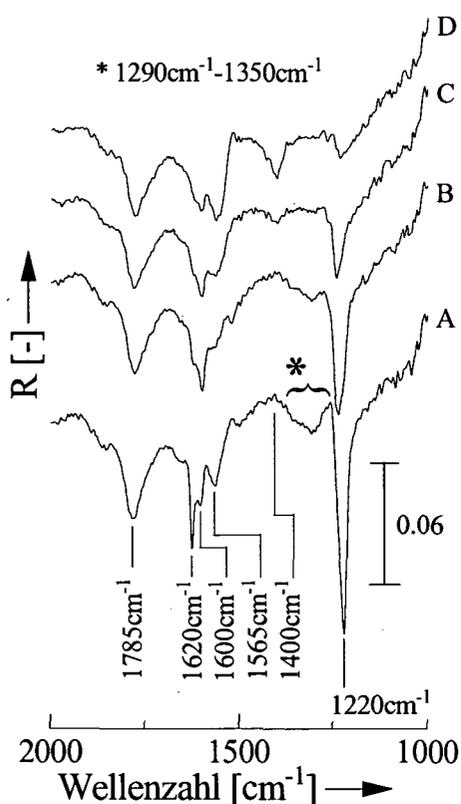


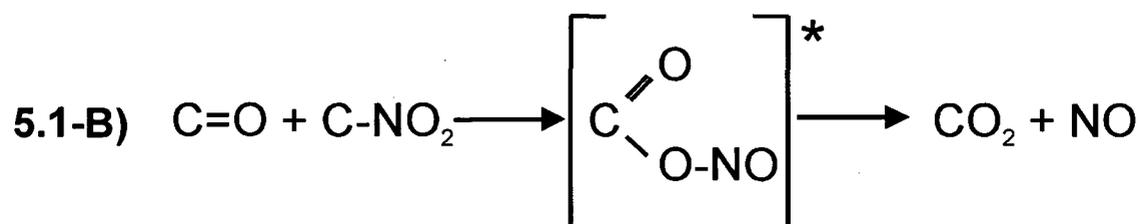
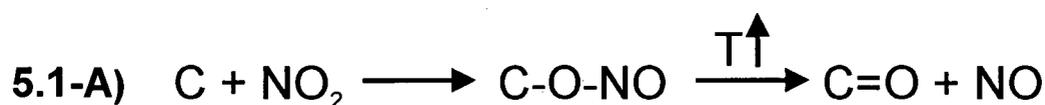
Abbildung 5.3: Printex U nach Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bei 400°C; (A) Spektrum der unausgeheizten Probe, (B) nach Ausheizen bei 100°C, (C) bei 200°C, (D) bei 300°C

weiteren Erhöhung der Temperatur fort (Spektren C und D). Das Signal bei 1785cm<sup>-1</sup>, welches dem Carbonsäureanhydrid zuzuordnen ist, zeigt während des Ausheizens keine Veränderung. Das bestätigt die getroffene Zuordnung, da Carbonsäureanhydride vergleichsweise temperaturstabile funktionelle Gruppen sind (Tabelle 3.1, Seite 43). Sollte sich eine Absorption charakteristisch für die *saure funktionelle Gruppe* mit der Anhydridbande überlagern, dann müßten während des Ausheizens Veränderungen im Signal bei 1785cm<sup>-1</sup> auftreten. Das ist jedoch nicht der Fall. Die Asymmetrie der Bande ist wahrscheinlich auf den Christiansen-Effekt zurückzuführen (siehe Abschnitt 2.4.1, Seite 28). Mit steigender Ausheiztemperatur ist weiters auch das Herauswachsen zweier Banden bei 1565cm<sup>-1</sup> und bei 1400cm<sup>-1</sup> zu beobachten.

Die experimentell ermittelten Befunde für die *saure funktionelle Gruppe* lassen sich somit folgendermaßen zusammenfassen:

- Bei einer Temperatur von 150°C wird ein gemeinsames CO<sub>2</sub>- und NO-Desorptionsmaximum beobachtet. Dies geschieht auch nach Reaktion des NO<sub>2</sub> mit der reinen Kohlenstoffoberfläche.
- Bei ca. 1730cm<sup>-1</sup> wird in den DRIFT-Spektren keine Carbonylbande beobachtet, die der *sauren funktionellen Gruppe* zugeordnet werden kann. Dafür sind zwei Begründungen möglich:
  - Die Carbonylfunktion wird nur als Intermediat gebildet.
  - Die zersetzte *saure funktionelle Gruppe* enthält keine Carbonylfunktion.

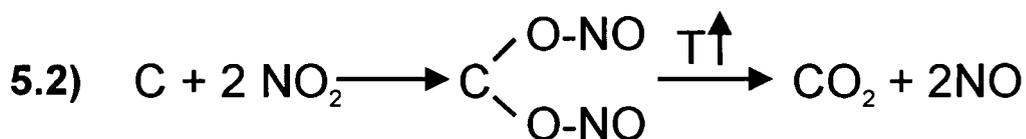
Der Reaktionsmechanismus der all diese experimentellen Befunde, inklusive der Bildung der Carbonylfunktion als Intermediat (\*), beinhaltet, kann daher wie folgt aussehen:



Im ersten Schritt wird NO<sub>2</sub> über ein Sauerstoffatom an die Kohlenstoffoberfläche gebunden. Bei Temperaturerhöhung auf ca. 150°C wird aus dieser funktionellen Gruppe NO abgespalten und es bleibt eine C=O Gruppe zurück. Diese wird von einem weiteren auf der Rußoberfläche gebundenem NO<sub>2</sub> oxidiert (Gleichung 5.1-B). Dabei entsteht als Intermediat die Acetylnitrit-Gruppe C(=O)ONO, die bei der vorliegenden Temperatur von 150°C unmittelbar wieder thermisch zersetzt wird. Reaktionsmechanismus 5.1-A erklärt auch, warum nach der Reaktion von NO<sub>2</sub> mit der reinen Kohlenstoffoberfläche ein CO-Desorptionssignal im Bereich von 500°C bis 900°C (Abbildung 5.2, Kurve A, Seite 120) beobachtet wird. Es resultiert aus der Zersetzung

von Carbonylen, die im 2. Schritt nach der Abspaltung von NO aus C-ONO in geringer Konzentration ebenfalls vorliegen.

Als erster Schritt für die Reaktion ist auch die Bindung von zwei NO<sub>2</sub>-Molekülen, über jeweils eines ihrer Sauerstoffatome, an ein gemeinsames Kohlenstoffatom denkbar. Anhand dieses Mechanismus lassen sich ebenfalls sämtliche experimentellen Befunde verstehen.



Die durch die Reaktion mit NO<sub>2</sub> gebildete funktionelle Gruppe enthält keine Carbonyl-Gruppe. Das Fehlen der zugehörigen Bande in den Infrarot-Spektren bei 1730cm<sup>-1</sup> kann damit erklärt werden. Beim Ausheizen der Probe werden CO<sub>2</sub> und 2 NO abgespalten. Die Entstehung des CO-Signals im Bereich von 500°C bis 900°C Desorptionstemperatur kann auf eine Parallelreaktion zurückgeführt werden, bei der, wie in Gleichung 5.1-A, zuerst NO aus C-ONO abgespalten wird.

Aus beiden Reaktionsmechanismen können auch die beim Ausheizen entstehenden Absorptionsbanden bei 1565cm<sup>-1</sup> und bei 1400cm<sup>-1</sup> (Abbildung 5.3, Kurve D, Seite 121) erklärt werden. Diese sind charakteristisch für die Schwingungsfrequenzen des Carboxylat-Radikals (C(O)O•), das nach Abspaltung von NO entsteht [Schrader 1995].

Eine genauere Betrachtung des CO<sub>2</sub>- und NO-Desorptionssignals liefert zusätzliche Erkenntnisse. Hierfür soll noch einmal die Ausgangssituation, wie sie aus den TPD-Messungen bekannt ist, rekapituliert werden: Gleichzeitig mit dem CO<sub>2</sub>-Desorptionssignal der *sauren funktionellen Gruppe*, die durch die Reaktion mit NO<sub>2</sub> gebildet wird, kann ein NO-Desorptionssignal beobachtet werden. Diese stimmt jedoch in der Signalform und der Lage des Maximums nicht mit dem CO<sub>2</sub>-Desorptionssignal überein. Besonders deutlich wird dies bei Ruß Printex U (Abbildung 4.5, Seite 87). Das CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum wird bei ca. 140°C beobachtet, wohingegen das NO-Signal eine konstante Abnahme ab Beginn der Messung zeigt. Dieser Unterschied wurde damit erklärt, daß sich beim NO-Signal jenes aus der Fragmentierung von

reversibel adsorbiertem NO<sub>2</sub> und das NO-Signal, welches bei der Zersetzung der *sauren funktionellen Gruppe* entsteht, überlagern. Der Nachweis kann anhand von druckabhängigen Messungen bei einer Reaktionstemperatur von 400°C erfolgen.

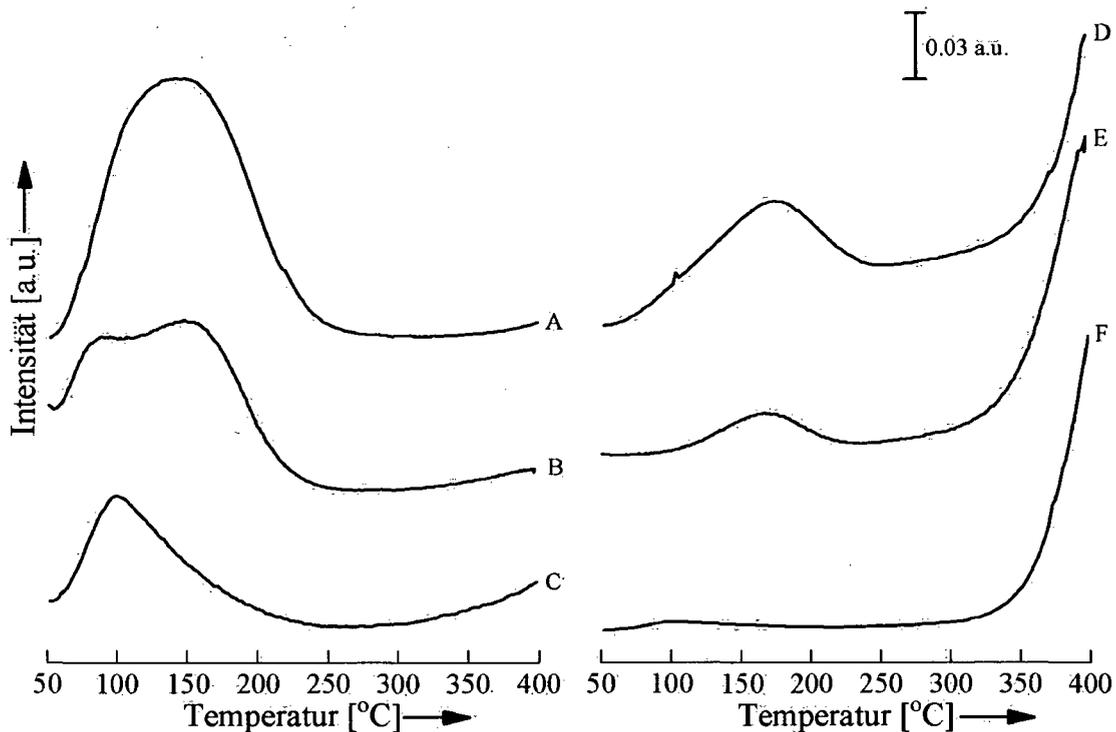


Abbildung 5.4: Druckabhängige Messung der Wechselwirkungen zwischen NO<sub>2</sub> und Printex U bei 400°C – Massenfragment / NO<sub>2</sub>-Druck während der Reaktion: (A) NO / 10mbar, (B) NO / 5mbar, (C) NO / 1mbar, (D) CO<sub>2</sub> / 10mbar, (E) CO<sub>2</sub> / 5mbar, (F) CO<sub>2</sub> / 1mbar

Die Reduktion des NO<sub>2</sub>-Drucks führt zur Verminderung der Menge an reversibel adsorbiertem (physisorbiertem) NO<sub>2</sub> [Kolasinski 2002]. Das durch Fragmentierung von NO<sub>2</sub> resultierende NO-Signal und jenes aus der Zersetzung der *sauren funktionellen Gruppe*, sind dann ab einem bestimmten Druck getrennt zu beobachten. Weiters wurde die Aufheizrate auf 5K/ min gesenkt, um die einzelnen Desorptionsmaxima besser auflösen zu können. Das NO-Signal nach der Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei einem Druck von 10mbar zeigt noch ein breites Maximum (Kurve A) Das gleiche Ergebnis wurde auch nach der Reaktion bei 50mbar erhalten (siehe Abbildung 4.5, Seite 87). Die Reduzierung des NO<sub>2</sub>-Druckes auf 5mbar führt zu einer weiteren Verringerung der Menge an reversibel adsorbiertem NO<sub>2</sub>, sodaß getrennt davon das aus der

*sauren funktionellen Gruppe* abgespaltene NO bei einer Desorptionstemperatur von 160°C beobachtet werden kann (Kurve B). Das CO<sub>2</sub>-Signal (Kurve E) zeigt bei derselben Temperatur ein Desorptionsmaximum. Im Gegensatz zu jenen Experimenten, die mit 50mbar NO<sub>2</sub> und einer Aufheizrate von 10K/min durchgeführt wurden, ist das CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum von 140°C zu 160°C verschoben. Eine mögliche Erklärung dafür kann aus der geringeren Bedeckung der Probe mit der *sauren funktionellen Gruppe* abgeleitet werden. Geringere Bedeckung führt zu verringerter lateraler Wechselwirkung der chemisorbierten Moleküle, woraus eine stärkere Bindung zur Probenoberfläche resultiert [Adams 1974]. Bei weiterer Absenkung des Druckes auf 1mbar (Kurve C) findet diese Abspaltung von NO aus der *sauren funktionellen Gruppe* nicht mehr statt. Gleichzeitig tritt auch keine CO<sub>2</sub>-Desorption mehr auf (Kurve F), d.h. die *saure funktionelle Gruppe* wird nicht mehr gebildet. Das NO-Signal resultierend aus der reversiblen Adsorption von NO<sub>2</sub> wird alleine beobachtet (Kurve C).

Für den ersten möglichen Reaktionsmechanismus ist es erforderlich, daß auf der Rußoberfläche eine C-ONO und eine weitere NO<sub>2</sub>-Gruppe in ausreichender Nähe zueinander vorliegen. Bei einem NO<sub>2</sub>-Druck von 1mbar ist dies nicht mehr der Fall und es kann keine Oxidation zum Acetylnitrit erfolgen. Das CO<sub>2</sub>-Desorptionssignal bei 160°C fehlt daher. Beim zweiten denkbaren Reaktionsmechanismus werden zwei NO<sub>2</sub>-Moleküle an ein Kohlenstoffatom gebunden. Das Fehlen des CO<sub>2</sub>-Signals bei einem NO<sub>2</sub>-Druck von 1mbar (Abbildung 5.4, Kurve F) ist damit zu erklären, daß aufgrund der geringen NO<sub>2</sub>-Konzentration die Oberflächenbedeckung sinkt und nicht mehr zwei NO<sub>2</sub>-Moleküle pro Kohlenstoffatom gebunden werden. NO<sub>2</sub> wird nur mehr an der geometrischen Oberfläche der Probe reversibel adsorbiert.

## 6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung der heterogenen Reaktion von Ruß mit  $\text{NO}_2$ . Als Proben standen vier Modellruße, die Modellsubstanzen Hexabenzocoronen (HBC) und Graphit, sowie sechs verschiedene Dieselruße zur Verfügung. Mit der *Temperaturprogrammierten-Desorptions-Massenspektroskopie* (TPD-MS) wurde eine Grundcharakterisierung der Proben durchgeführt. Unter zusätzlicher Verwendung der *Diffusen-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie* (DRIFTS) wurden die Unterschiede in der Reaktivität gegenüber  $\text{NO}_2$  aufgezeigt und diskutiert. Diese Erkenntnisse wurden am Ende der Arbeit genutzt, um in speziellen Experimenten den Reaktionsmechanismus auf molekularer Ebene aufzuklären.

Für die Ermittlung der funktionellen Gruppen, die auf den Rußen und Modellsubstanzen vorhanden sind, wurde eine systematische TPD-MS Methode entwickelt. Diese erlaubt es, alle funktionellen Gruppen, die sich in einem Temperaturbereich von  $100^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$  zersetzen, unter Anwendung experimenteller und mathematischer Verfahren zu bestimmen. Vorkenntnisse über die Proben, wie in allen bisher durchgeführten Studien, sind hierfür nicht erforderlich. Jeder funktionellen Gruppe wird bei ihrer Zersetzung eine gaussförmige Desorptionskurve zugrunde gelegt. Die Bestimmung der Parameter dieser Gausskurven erfolgt durch systematische Ausheizexperimente. Insgesamt 7 verschiedene Arten funktioneller Gruppen konnten so zugeordnet werden. Dies sind: Carbonsäuren, Lactone, Carbonsäureanhydride, Phenole und Ether, Carbonyle bzw. Quinone. Es konnte gezeigt werden, daß die Art der funktionellen Gruppe, die auf einem Ruß gebildet wird, ganz entscheidend von den Reaktionsbedingungen bei seiner Entstehung abhängt. Auf der Grundlage dieser Untersuchungen können die Veränderungen der jeweiligen Probe durch die Reaktion mit  $\text{NO}_2$  exakt bestimmt und verstanden werden.

Die heterogene Reaktion von Ruß mit  $\text{NO}_2$  führt zur Bildung einer *sauren funktionellen Gruppe*, die sich bei einer Temperatur von  $150^\circ\text{C}$  unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}$  zersetzt. Dabei existieren jedoch Unterschiede zwischen den einzelnen Rußproben.

- Auf den Modellrußen findet die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* bei allen Reaktionstemperaturen (von Raumtemperatur bis 700°C) statt. Das Ausmaß der Reaktion steht in Korrelation mit der spezifischen Oberfläche der Probe.
- Hexabenzocoronene und Graphit wurden auf ihre Eignung als Modellsubstanz für Ruß überprüft. Solche Substanzen, mit bekannter Struktur und definierten Reaktionszentren, wären eine gemeinsame Basis für die mechanistischen und kinetischen Experimente, die von anderen Forschungsgruppen an unterschiedlichsten Rußen durchgeführt wurden. Beide Proben sind hierfür jedoch nicht geeignet.
  - Auf Hexabenzocoronene erfolgt die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* in einem sehr geringem Ausmaß. Als Hauptprodukt entsteht eine thermisch deutlich stabilere funktionelle Gruppe (420°C). HBC ist Ruß auch in seiner thermischen Gesamtstabilität in keiner Weise vergleichbar, da es bereits ab 460°C sublimiert.
  - Auf Graphit findet die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* nicht statt. Gerade diese ist für Ruß aber besonders charakteristisch.
- Auf Dieselrußen ist die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* stark von der Reaktionstemperatur abhängig. Bei Raumtemperatur ist auf keiner der Proben Reaktivität gegenüber NO<sub>2</sub> nachzuweisen. Erst bei 220°C kann die Umsetzung anhand der charakteristischen Zersetzungsprodukte der *sauren funktionellen Gruppe* mittels TPD-MS beobachtet werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 400°C führt zu einem weiteren Anstieg der Reaktivität. Das Ausmaß der Reaktion korreliert bei den Dieselrußproben jedoch nicht mit deren spezifischer Oberfläche. Eine Erklärung für die Temperaturabhängigkeit der Reaktivität sind flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds – VOC), die an der Oberfläche von Rußen adsorbiert sind. In realen Abgassystemen von Dieselmotoren muß eine optimale Position (d.h. Temperatur) des Rußfilters gefunden werden, bei der die VOC's noch in der Gasphase sind. VOC's können aber auch oxidativ aus dem Abgas entfernt werden bevor es in den Rußfilter einströmt.

Weitere Erkenntnisse konnten mit der DRIFT-Spektroskopie erhalten werden. Die Qualität der Spektren und ihr Informationsgehalt heben sich dabei deutlich von allen bisher bekannten Literaturdaten ab. Physisorption von  $\text{NO}_2$  erfolgt an zwei unterschiedlichen Arten von Zentren an der Oberfläche von Rußen. Dabei handelt es sich um aliphatische Bereiche und um graphitische Domänen. Die Reaktion mit  $\text{NO}_2$  führt auch zur Oxidation bereits vorhandener funktioneller Gruppen, wobei Carbonsäureanhydride gebildet werden.

Zur Klärung der Frage, ob die vor der Umsetzung mit  $\text{NO}_2$  bereits vorhandenen funktionellen Gruppen auch einen Einfluß auf die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* haben, wurde ein spezielles TPD-MS Experiment durchgeführt. Auf einer ausgewählten Rußprobe wurden durch Ausheizen auf  $900^\circ\text{C}$  alle funktionellen Gruppen von der Oberfläche desorbiert. Die Reaktion mit  $\text{NO}_2$  konnte somit nur auf der reinen Kohlenstoffoberfläche stattfinden. Dabei zeigt sich, daß die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* unabhängig von den bereits vorhandenen funktionellen Gruppen erfolgt.

Die Reaktion verläuft bei den Modellrußen und bei den Dieselrußen nach dem gleichen Mechanismus. Für diesen ergeben sich zwei mögliche Varianten:

- A)  $\text{NO}_2$  wird an die Kohlenstoffoberfläche gebunden. Bei einer Temperatur von ca.  $150^\circ\text{C}$  wird  $\text{NO}$  abgespalten und es bleibt eine Carbonyl-Gruppe zurück. Diese wird durch ein weiteres auf der Rußoberfläche adsorbiertes  $\text{NO}_2$ -Molekül zum Acetylnitrit umgesetzt. Acetylnitrit entsteht jedoch nur als Intermediat und wird unmittelbar wieder in  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}$  zersetzt.
- B) Zwei  $\text{NO}_2$ -Moleküle werden an einen Kohlenstoff gebunden. Bei Erhöhung der Temperatur auf ca.  $150^\circ\text{C}$  wird diese funktionelle Gruppe in 2  $\text{NO}$ -Moleküle und  $\text{CO}_2$  gespalten.

Beide Reaktionsmechanismen sind in der Lage die Abhängigkeit vom  $\text{NO}_2$ -Partialdruck zu erklären, die für diese Reaktion gefunden wurde.

#### Ausblick:

Ähnliche Experimente sollen in Zukunft auch zur heterogenen Reaktion von Ruß mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  durchgeführt werden. Von besonderem Interesse ist dabei die Frage, ob es eine Wechselwirkung zwischen gasförmigem  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  gibt, die die Reaktion nachhaltig beeinflusst.

**Literaturverzeichnis:**

Adams D. L.; Consequences of adsorbate-adsorbate interactions for thermal desorption and LEED (low energy electron diffraction) measurements; *Surface Science*, **1974**, 42(1), 12-36;

Akhter M. S., Chughtai A. R., Smith D. M.; Reaction of hexane soot with NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 5334-5342;

Al-Jishi R., Dresselhaus G.; Lattice-dynamical model for graphite; *Phys. Rev. B*, **1982**, 26, 4514-4522;

Ammann M., Kalberer M., Jost D. T., Tobler L., Rössler E., Piguet D., Gäggeler H. W., Baltensperger U.; Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses; *Nature*, **1998**, 395, 157-160;

Andreae M. O.; The dark side of aerosols; *Nature*, 2001, 409, 671-672;

Arens F., Gutzwiller L., Baltensperger U., Gäggeler H. W., Ammann M.; Heterogeneous reaction of NO<sub>2</sub> on Diesel soot particles; *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 2191-2199;

Atkins P. W.; *Physikalische Chemie*; VCH-Verlagsgesellschaft, **1988**;

Bérubé K. A., Jones T. P., Williamson B. J., Winters C., Morgan A. J., Richards R. J.; Physicochemical characterization of diesel exhaust particles: factors for assessing biological activity; *Atmospheric Environment*, **1999**, 33, 1599-1614;

Beyssac O., Goffé B., Petitet J. P., Froigneux E., Moreau M., Rouzaud J. N.; On the characterization of disordered and-heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy; *Spectrochimica Acta Part A*, **2003**, 59, 2267-2276;

Böhm H.P.; Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment; *Carbon*, 2002, 40, 145-149;

Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.; Adsorption of gases in multimolecular layers; *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60, 309-319;

Busch P.; Elementare Regelungstechnik; Verlag Vogel – Würzburg, 1999;

Chughtai A. R., Atteya M. M. O., Kim J., Konowalchuk B. K., Smith D. M.; Adsorption and adsorbate interaction at soot particle surfaces; *Carbon*, 1998, 36/ 11, 1573-1589;

Colthup N.B., Daly L. H., Wiberley St. E.; Introduction to Infrared and Raman-Spectroscopy; Academic Press – New York, London, 1964;

Cuesta A. P., Dhamelincourt J., Laureyns A., Martinez-Alonso J., Tascon M. D.; Raman microprobe studies on carbon materials; *Carbon*, 1994, 32, 1523-1532;

Dandekar A., Baker R. T. K., Vannice M. A.; Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS; *Carbon*, 1998, 36/12, 1821-1831;

Darmstadt H., Roy Ch., Kaliaguine S., Xu G., Auger M., Tuel A., Ramaswamy V.; Solid state <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy and XRD-studies of commercial and pyrolytic carbon blacks; *Carbon* 2000, 38, 1279-1287;

Dippel B., Heintzenberg J.; Soot characterisation in atmospheric particles from different sources by NIR-FT Raman spectroscopy; *J. Aerosol Sci.*, 1999, 30, 907-908

Dippel B., Jander H., Heintzenberg J.; NIR-FT Raman spectroscopic study of flame soot; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, 4707-4712;

Disselkamp R. S., Carpenter M. A., Cowin J. P.; A chamber investigation of nitric-acid soot aerosol chemistry at 298K; *Journal of Atmospheric Chemistry*, **2000**, 37(2), 113-123;

Ehrlich G.; Modern methods in surface kinetics; In: Eley D. D., Pines H., Weisz P. B., editors; *Adv. Catal.*, **1963**, 14, 255-427;

Erley D. S.; *Analytical Chemistry*, **1968**, 40, 894;

Fanning P. E., Vannice M. A.; A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation; *Carbon*, **1993**, 31, 5, 721-730;

Fernandes M. B., Skjemstad J. O., Johnson B. B., Wells J. D., Brooks B.; Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features, *Chemosphere*, **2003**, 51, 785-795;

Figueiredo J.L., Pereira M. F. R., Freitas M. M. A., Orfao J. J. M.; Modification of the surface chemistry of activated carbons; *Carbon*, **1999**, 37, 1379-1389;

Garcia P., Espinal J. F., de Lecea C. S. M.; Experimental characterisation and molecular simulation of nitrogen complexes formed upon NO-char reaction at 270°C in the presence of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>; *Carbon*, **2004**, 42, 1507-1515;

Griffiths P. A., de Haseth J. A.; FTIR-Spectroscopy; *Chemical Analyses*, **1986**, 83;

Harrick Scientific Corp.; Reaction chambers for the praying mantis diffuse reflection attachment; **1993**;

Hitzenberger R., Jennings S. G., Larson S. M., Dillner A., Cachier H., Galambos Z., Rouc A., Spain T. G.; Intercomparison of measurement methods for black carbon aerosols; *Atmospheric Environment*, **1999**, 33, 2823-2833;

- Jacob E., D'Alfonso N., Döring A., Reisch S., Rothe D., Brück R., Treiber P.; PM-KAT: Nichtblockierende Lösung zur Minderung von Dieselruß für Euro IV Nutzfahrzeugmotoren; *Internationales Wiener Motorensymposium - Fortschrittsberichte*, 2002, 196-212;
- Jacquot F., Logie V., Brillhac J. F., Gilot P.; Kinetics of the oxidation of carbon black by NO<sub>2</sub> – Influence of the presence of water and oxygen; *Carbon*, 2002, 40, 335-343;
- Jahwari T., Roid A., Casado J.; Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials; *Carbon*, 1995, 33/11, 1561-1565;
- Kandylas I. P., Koltsakis G. C.; NO<sub>2</sub> assisted regeneration of Diesel particulate filters: a modelling study; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41, 2115-2123;
- Kawamura K.; Electron spin resonance behaviour of pitch based carbons in the heat treatment temperature range of 1100-2000°C; *Carbon*, 1998, 36/ 7-8, 1227-1230;
- Keil T., Seisel S., Zellner R.; Laboratory studies of the interaction of HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O with soot surfaces, European Workshop "Aviation, aerosols, contrails and cirrus clouds" - *Proceedings*, 2000, Seeheim;
- Kienitz [Hrsg.]; *Massenspektrometrie*; VCH-Verlagsgesellschaft, 1968;
- Kittelsohn D. B.; Engines and nanoparticles – a review; *J. Aerosol Sci.*, 1998, 29, 5/6, 575-588;
- Kleffmann J., Becker K. H., Lackhoff M., Wiesen P.; Heterogeneous conversion of NO<sub>2</sub> on carbonaceous surfaces; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, 5443-5450;
- Kolasinski K. W.; *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*; Wiley, 2002, 163-206;
- Kortüm G.; *Reflexionsspektroskopie*; Springer Verlag, 1969;

- Kuznetsov B. V., Rakhmanova T. A., Popovicheva O. B., Shonija N. K.; Water adsorption and energetic properties of spark discharge soot: specific features of hydrophilicity; *Journal of Aerosol Science*, 2003, 34 (10), 1465-1479;
- Kuznetsova A., Mawhinney D. B., Naumenko V., Yates J. T. Jr., Liu J., Smalley R. E.; Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports; *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 321, 292-296;
- Marchon B. Carrazza J., Heinemann H., Somorjai G. A.; TPD and XPS-studies of oxygen, carbon dioxide and water adsorption on clean polycrystalline graphite; *Carbon*, 1988, 26 (4), 507-514;
- Menon S., Hansen J., Nazarenko L., Luo Y.; Climate effects of black carbon aerosol in China and India, *Science*, 2002, 297, 2250-2253;
- Muckenhuber H.; Labormodelle zu den heterogenen Reaktionen von NO<sub>2</sub> an Rußoberflächen; *Diplomarbeit*, TU-Wien, 2002;
- Mul G., Neeft J. P. A., Kapteijn F., Moulijn J. A.; The formation of carbon surface oxygen complexes by oxygen and ozone. The effect of transition metal oxides; *Carbon*, 1998, 36, 1269-1276;
- Müller M., Kübel C., Müllen K.; Giant polycyclic aromatic hydrocarbons; *Chemistry – A European Journal*, 1998, 2099-2109;
- Penner J. E., Eddleman H.; Towards the development of a global inventory for black carbon emissions; *Atmospheric Environment*, 1993, 27A/8, 1277-1295;
- Pöschl U., Letzel T., Schauer Ch., Niessner R.; Interaction of ozone and water vapour with spark discharge soot aerosol particles coated with Benzo[a]pyrene: O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O adsorption, Benzo[a]pyrene degradation and atmospheric implications; *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105, 4029-4042;

Preszler-Prince A., Wade J. L., Grassian V. H., Kleiber P. D., Young M. A.; Heterogeneous reactions of soot aerosols with nitrogen dioxide and nitric acid: atmospheric chamber and Knudsen cell studies; *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 5729-5740;

Rodriguez-Reinoso F., Martin-Martinez J. M., Prado-Burguete C., McEnaney B.; A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 515-516;

Saathoff H., Moehler O., Schurath U., Kamm S., Dippel B., Mihelcic D.; The AIDA soot aerosol characterisation campaign 1999; *Aerosol Science*, **2003**, 34, 1277-1296;

Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U.; Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information; *Carbon*, **2005**, akzeptiert;

Schlögl R.; Zum Mechanismus der Oxidation von elementarem Kohlenstoff mit Sauerstoff; *Chemie in unserer Zeit*, **1994**, 28/4, 166-179

Setiabudi A., Makkee M., Moulijn J. A.; 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*, **2004**, 50, 185-194;

Smith D. M., Welch W. F., Jassim J. A., Chughtai A. R., Stedman D. H.; Soot-Ozone reaction kinetics: spectroscopic and gravimetric studies; *Applied Spectroscopy*, **1988**, 42/8, 1473-1482;

Smith D. M., Welch W. F., Graham S. M., Chughtai A. R., Wicke B. G., Grady K. A.; Reaction of nitrogen oxides with black carbon: an FT-IR study; *Applied Spectroscopy*, **1988**, 42/4, 674-680;

Smith D. M., Akhter M. S., Jassim J. A., Sergides C. A., Welch W. F., Chughtai A. R.; Studies of the structure and reactivity of soot; *Aerosol Science and Technology*, **1989**, 10, 311-325;

Smith D. M., Chughtai A. R.; The surface structure and reactivity of black carbon; *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, **1995**, 105, 47-77;

Stanmore B. R., Brilhac J. F., Gilot P.; The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models; *Carbon*, **2001**, 39, 2247-2268;

Su D. S., Müller J. O., Jentoft R. E., Rothe D., Jacob E., Schlögl R.; Fulleren-like soot from Euro IV diesel engine: Consequences for catalytic automotive pollution control; *Topics in Catalysis*, **2004**, 30/31 (1-4), 241-245;

Sun Y. K., Weinberg W. H.; An accurate and simple method of measuring relative mass spectrometric sensitivities; *Journal of Vacuum Science and Technology*, **1989**, 7(5), 3121-3122;

Sze S. K., Siddique N., Sloan J. J., Escribano R.; Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols; *Atmospheric Environment*, **2001**, 35, 561-568;

Tarte P.; Rotational isomerism as a general property of alkyl nitrites; *J. Chem. Phys.*, **1952**, 20, 1570-1575;

Taylor J. B., Langmuir I.; The evaporation of atoms, ions and electrons from caesium films on tungsten; *Phys. Rev.*, **1933**, 44, 423-458;

Tuinstra F., Koenig J. L.; Raman spectra of graphite; *J. Chem. Phys.*, **1970**, 53, 1126-1130;

Umweltbundesamt Deutschland; Feststellung und Bewertung von Immissionen - Leitfaden zur Immissionsüberwachung in Deutschland; <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/mysql-media-detail.php3?Kennnummer=2701>, **2004**;

Van Setten B. A. A. L.; Development of a liquid catalyst for diesel soot oxidation; Doktorarbeit an der Universität Delft (NL), **2001**;

Walker A. P.; Controlling particulate emissions from diesel vehicles; *Topics in Catalysis*, **2004**, 28, 165-170;

Wang Y., Alsmeyer D. C., McCreery R. L.; Raman spectroscopy of carbon materials: Structural basis of observed spectra; *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 557-563;

Wedler G.; Lehrbuch der Physikalischen Chemie; VCH-Verlagsgesellschaft, **1987**;

Weidlein J., Müller U., Dehnicke K.; Schwingungsspektroskopie; Georg Thieme Verlag, **1988**;

Weingartner E., Keller C., Stahel W. A., Burtscher H., Baltensperger U.; Aerosol emission in a road tunnel, *Atmospheric Environment*, **1997**, 31/3, 451-462;

[www.dieselnet.com/standards.html](http://www.dieselnet.com/standards.html), Emission standards;

Yates J. T. Jr.; Experimental innovations in surface science; Springer New York Inc., **1998**;

Zawadzki J., Wisniewski M., Skowronska K.; Heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub> and NO-O<sub>2</sub> on the surface of carbons; *Carbon*, **2003**, 41 (2), 235-246;

Zhuang Q. L., Kyotani T., Tomita A.; DRIFT and TK/TPD analyses of surface oxygen complexes formed during carbon gasification; *Energy & Fuels*, **1994**, 8, 714-718;

### **Schriftenverzeichnis**

Muckenhuber H., Grothe H.; The reaction between soot and NO<sub>2</sub> – investigation on functional groups using TPD-MS; *Topics in Catalysis*, **2004**, 30/31, 287-291;

Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U.; Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials; *Carbon*, **2005**, akzeptiert zur Publikation;

Muckenhuber H., Grothe H.; The heterogeneous reaction between soot and NO<sub>2</sub> at elevated temperature, *Carbon*, **2005**, in Begutachtung;

## Curriculum Vitae von Harald Muckenhuber

### Zur Person:

Geburtsdatum: 23.08.1977  
Geburtsort: Eggenburg, NÖ  
Staatsbürgerschaft: Österreich  
Familienstand: ledig

### Ausbildung:

- September 1987 bis Juni 1995: **Realgymnasium Horn**  
Matura abgelegt am 22. Juni 1995
- Oktober 1995 bis Mai 1996 Präsenzdienst beim österreichischen Bundesheer
- Oktober 1996 bis Jänner 2002: **Studium der Technischen Chemie** an der TU Wien,  
Studienzweig: Analytische und Physikalische Chemie  
Diplomarbeit: *Labormodelle zu den heterogenen Reaktionen von NO<sub>2</sub> an Rußoberflächen*,  
ausgeführt am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Wien (o. Univ.  
Prof. Dr. E. Knözinger)  
Ausgezeichnet mit dem **TGB Wissenschaftspreis 2003**
- Jänner 2002: Abschluß des Studiums mit *ausgezeichnetem Erfolg*
- Februar 2002 bis April 2005: **Doktoratsstudium** der technischen Naturwissenschaften,  
TU Wien  
Dissertationsthema: *Dieselruß und seine Modelle – spektroskopische Untersuchungen zur  
Reaktion mit NO<sub>2</sub>*, ausgeführt am Institut für Materialchemie der TU Wien (o. Univ. Prof.  
Dr. E. Knözinger)

Berufliche Tätigkeit:

- März bis November 2001: **wissenschaftlicher Mitarbeiter** im Rahmen eines FWF-Projektes am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
- Jänner 2002 bis April 2003: **Doktorandenstelle** im Rahmen eines FWF-Projektes am Institut für Materialchemie
- Mai 2003 bis November 2003: **Projektmitarbeiter** am Institut für Materialchemie
- seit Dezember 2003: **wissenschaftlicher Mitarbeiter in Ausbildung** an der TU Wien, Institut für Materialchemie

Auslandsaufenthalt:

April 2003 bis Juni 2003: Forschungsaufenthalt am **Institut für Wasserchemie und chemische Balneologie, TU München** (Prof. Dr. R. Niessner, Dr. U. Pöschl)

ehrenamtliche Tätigkeit:

**Notfallsanitäter** und Sanitätseinsatzfahrer beim Österreichischen Roten Kreuz, Landesverband Niederösterreich